

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Technologie

Polycopié de cours

- Structure de la matière -

Niveau : 1^{er} année LMD

Présenté par :

Hassiba TIGHIDET

2022-2023

Sommaire

Avant-propos

Chapitre I : Notions fondamentales

I.1. Introduction	1
I.2. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière	1
➤ Solide	1
➤ Liquide	2
➤ Gaz	2
I.3. Changements d'états de la matière	2
I.4. Notions d'atomes, molécules, mole et nombre d'Avogadro	2
I.4.1. Historique	2
I.4.2. Notions d'atomes et de molécules	3
I.4.3. Mole et nombre d'Avogadro	4
I.5. Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire	4
I.5.1. Unité de masse atomique	4
I.5.2. Masse molaire atomique et moléculaire	5
I.5.3. Atome-gramme, molécule-gramme et volume molaire	6
I.6. Réaction chimique et loi pondérale de conservation de la masse (LAVOISIER)	8
I.6.1. Réaction chimique	8
I.6.2. Loi pondérale : Conservation de la masse (LAVOISIER)	8
I.7. Aspect qualitatif de la matière	9
I.7.1. Corps purs et mélanges	9
a. Corps purs	9
b. Mélanges	9
I.7.2. Solutions, dilution et saturation	9
a. Solution	9
b. Dilution	10
c. Saturation	10
I.8. Aspects quantitatifs de la matière	10
I.8.1. Quantité de matière ou nombre de moles	10
I.8.2. Concentration molaire ou molarité	10
I.8.3. Molalité ou concentration molale	10

I.8.4. Concentration pondérale ou massique	11
I.8.5. Fraction pondérale ou massique	11
I.8.6. Titre	11
I.8.7. Fraction molaire	11
I.8.8. Concentration normale ou normalité	11
I.8.9. Masse volumique et densité	13
a. Masse volumique	13
b. Densité	13
➤ Densité des corps solide-liquide	13
➤ Densité des gaz	14
I.8.10. Loi de Raoult	15

Chapitre II : Principaux constituants de la matière

II.1. Introduction	16
II.2. Expérience de Faraday : Relation entre la matière et l'électricité	16
II.3. Mise en évidence des constituants de la matière	17
II.3.1. Electron	17
II.3.1.1. Expérience de CROOKES (1879) et caractéristiques des rayonnements Cathodiques	17
II.3.1.2. Expérience de J. J. THOMSON : Détermination du rapport e/m	17
II.3.1.3. Expérience de Millikan	19
II.3.2. Proton de Goldstein : Mise en évidence de la charge positive du noyau	21
II.3.3. Neutron : Expérience de Chadwick : Mise en évidence du neutron existant dans le noyau	22
II.4. Modèle planétaire de Rutherford	23
II.5. Présentation et caractéristiques de l'atome	24
II.6. Isotopes et abondances relatives des différents isotopes	25
II.7. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome	26
➤ Spectromètre de masse : Spectrographe de Bainbridge	26
II.8. Energie de liaison (de cohésion) des noyaux	27
II.9. Stabilité des noyaux	30
II.9.1. Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : Courbe d'Aston	30
II.9.2. Stabilité et nombre de nucléons	30

Chapitre III : Radioactivité – Réactions nucléaires

III.1. Introduction	31
III.2. Radioactivité naturelle (Rayonnement α , β et γ)	31
III.2.1. Emission α	31
III.2.2. Emission β	32
III.2.2.1. Rayonnement β^-	32
III.2.2.2. Rayonnement β^+	32
III.2.3. Rayonnement γ	32
III.2.4. Familles radioactives naturelles	33
III.3. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires	34
III.3.1. Transmutation nucléaire	34
III.3.2. Fission nucléaire	35
III.3.3. Fusion nucléaire	35
III.4. Cinétique de la désintégration radioactive	35
III.4.1. Aspect énergétique	35
III.4.2 Aspect cinétique (Loi de décroissance radioactive)	36
III.4.2.1. Activité radioactive	37
III.4.2.2. Période radioactive ou « demi-vie radioactive »	37
III.5. Application de la radioactivité	38
III.5.1. Traceurs	38
III.5.2. Armes nucléaires	39
III.5.3. Source d'énergie	39
III.5.4. Datation d'échantillons anciens	39

Chapitre IV : Structure électronique de l'atome

IV.1. Introduction	40
IV.2. Dualité onde-corpuscule	40
IV.2.1. Aspect ondulatoire de la lumière : onde électromagnétique	40
IV.2.2. Aspect corpusculaire de la matière : Effet photoélectrique	42
IV.3. Interaction entre la lumière et la matière	43
IV.3.1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	44
IV.3.2. Relation empirique de Balmer-Rydberg	46
IV.3.3. Notion de série de raies	47

IV.4. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène	47
IV.4.1. Postulats de Bohr	49
IV.4.2. Rayon des orbites stationnaires	50
IV.4.3. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire	50
IV.4.4. Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie	51
IV.4.5. Application aux hydrogénoïdes	51
IV.4.6. Insuffisance du modèle de Bohr	52
IV.5. Atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire	52
IV.5.1. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie	52
IV.5.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg	53
IV.5.3. Fonction d'onde et équation de Schrödinger : Probabilité de présence	54
IV.5.4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger	57
IV.5.5. Nombres quantiques et notion d'orbitale atomique	57
IV.5.5.1. Nombres quantiques	57
IV.5.5.2. Orbitales atomiques	59
IV.6. Atomes polyélectroniques en mécanique ondulatoire	61
IV.6.1. Classement énergétique des orbitales : règle de KLECHKOWSKI	61
IV.6.2. Exception à la règle de KLECHKOWSKI	61
IV.6.3. Règles de remplissage des orbitales atomiques	62
➤ Principe de stabilité	62
➤ Principe de Pauli ou principe d'exclusion de Pauli	62
➤ Règle de Hund	62
IV.6.4. Configuration électronique simplifiée	63
IV.6.4.1. Couche de valence	63
IV.6.4.2. Electrons de valence	63
IV.6.5. Effet écran : Approximation de Slater	63
IV.6.5.1. Règle de Slater	64
IV.6.5.2. Rayon orbitalaire et énergie	65

Chapitre V : Classification périodique des éléments

V.1. Classification périodique de D. Mendeleïev	66
V.2. Classification périodique moderne	66
V.3. Principe de construction du tableau périodique	67
V.3.1. Période	67

V.3.2. Bloc	70
V.3.3. Groupe	70
V.3.4. Famille chimique	72
V.3.5. Métaux et non métaux	73
V.4. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments	74
V.4.1. Rayon atomique	74
V.4.2. Rayon ionique	75
V.4.3. Energie d'ionisation	75
V.4.4. Affinité électronique	76
V.4.5. Electronegativité	77
V.4.5.1. Echelle de Mulliken	77
V.4.5.2. Echelle de Pauling	77
V.4.5.3. Echelle d'Allred et Rochew	78

Chapitre VI : Liaisons chimiques

VI.1. Introduction	79
VI.2. Liaison covalente dans la théorie de Lewis	79
VI.2.1. Couche de valence	79
VI.2.2. Différents types de liaisons	80
VI.2.2.1. Liaison covalente	80
VI.2.2.2. Liaison dative (coordination)	80
VI.2.2.3. Liaison ionique	80
VI.2.2.4. Liaison polaire	80
VI.2.3. Diagramme de Lewis des molécules et ions moléculaires	81
VI.2.3.1. Règle de l'octet	82
VI.2.3.2. Diagramme de Lewis des molécules	82
VI.2.3.3. Diagramme de Lewis des ions moléculaires	83
VI.2.3.4. Notion de valence – Excitation des atomes	83
VI.2.4. Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partiel de la liaison	85
VI.3. Géométrie des molécules : Théorie de Gillespie ou VSRPR	88
VI.4. Liaison chimique dans le modèle quantique	90
VI.4.1. Théorie des orbitales moléculaire (Méthode LCAO)	90
➤ Etude de l'ion H_2^+ par la méthode LCAO	90

VI.4.1.1. Formation et nature des liaisons	91
VI.4.1.2. Aspect énergétique	92
VI.4.2. Généralisation aux molécules diatomiques et hétéro-nucléaires	94
VI.4.2.1. Ordre de liaison (OL)	94
VI.4.2.2. Diagramme énergétique des molécules	94
➤ Molécules diatomiques homo-nucléaires	95
➤ Molécules diatomiques hétéro- nucléaires	97
VI.4.3. Molécules polyatomiques ou théorie d'hybridation des orbitales atomiques ..	98
VI.4.3.1. Hybridation sp	99
VI.4.3.2. Hybridation sp^2	100
VI.4.3.3. Hybridation sp^3	102

Avant – propos

Ce polycopié de cours portant sur le module de structure de la matière s'adresse aux étudiants de 1^{ère} année Technologie (Sciences Techniques ST), Sciences de la matière (SM), Sciences de la Nature et de la Vie (SNV), ...etc qui reçoivent un apprentissage en chimie. C'est aussi un support pour les chercheurs en laboratoire confrontés à des questions relatives à la chimie fondamentale au cours de leurs travaux.

Ce travail pédagogique s'appuie sur un texte simple, clair et concis, contenant de nombreux schémas explicatifs et didactiques. Différentes notions théoriques sont présentées de manière logique et progressive au fil des chapitres. C'est l'aboutissement d'une expérience personnelle en tant que chargée de cours du module de structure de la matière à travers laquelle une synthèse globale des connaissances acquises a été effectuée.

Ce polycopié de cours est constitué de six chapitres :

Le premier chapitre est un rappel des notions fondamentales de la chimie nécessaire pour la compréhension de la suite du programme de cours par l'étudiant (états de la matière, notions d'atome, molécules, mole, concentration,...etc).

Le second chapitre traite les principaux constituants de la matière où seront données des réponses quant à la définition du proton, neutron et électron et comment ces particules s'organisent pour donner naissance à un atome. Le volet de l'isotopie, de l'abondance relative ainsi que de la séparation des isotopes sera aussi détaillé.

Le troisième chapitre porte essentiellement sur la radioactivité et les réactions nucléaires (type de radioactivité, stabilité des noyaux et cinétique de désintégration des éléments).

Le quatrième chapitre décrit de façon simple la structure électronique de l'atome et traite la quantification de l'énergie dans le modèle semi-atomique (dualité onde – corpuscule de la lumière, spectre optique de l'hydrogène, modèles classiques de l'atome et les spectres des ions hydrogénoïdes). Ce chapitre aborde aussi la transition vers le modèle quantique de l'atome où est introduite la mécanique ondulatoire (Hypothèse de De Broglie, principe d'incertitude d'Heisenberg, l'équation de Schrödinger et les différentes règles de construction).

Le Cinquième chapitre est consacré à la classification périodique des éléments dans lequel une description des principes de répartition des éléments dans le tableau périodique moderne sera détaillé (période, groupe, bloc, colonne, famille chimique et caractère métallique).

L'évolution et la périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments (rayon atomique et ionique, énergie d'ionisation, affinité électronique et électronégativité) seront aussi abordées.

Le sixième chapitre est réservé aux liaisons chimiques, dans lequel les différents types de liaisons (covalente, dative, ionique et polaire), la représentation de Lewis, le moment dipolaire et le caractère ionique partiel de la liaison, la géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR, la théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO), et le diagramme énergétique des molécules seront traités. La notion d'hybridation des orbitales atomiques sera aussi présentée.

Les différents concepts donnés à travers tous les chapitres seront illustrés par des exemples.

Dr. TIGHIDET Hassiba

Chapitre I

Notions fondamentales

I.1. Introduction

La chimie est une science de la nature qui s'intéresse à la composition de toutes les substances qui forment notre univers, à leurs propriétés et à leurs transformations. Cette science est subdivisée en plusieurs disciplines qui sont complémentaires. Elles possèdent des points communs tout en traitant différents sujets d'études. Nous pouvons citer entre autres : la chimie analytique, la chimie organique, la chimie physique,...etc.

La chimie est née par l'observation et le désir de comprendre. Le chimiste remarque, s'interroge, effectue des expériences dans lesquelles il analyse le résultat. A travers ces expériences, il découvre le comportement de la matière qu'il cherchera à expliquer en dégagant des lois et en émettant des hypothèses qui aboutissent à une théorie.

La chimie est omniprésente. Elle permet d'analyser et de répondre à toutes les questions relatives à tout ce qui nous entoure.

Exemple

1. Qu'est ce qui se passe lorsque vous faites chauffer de l'eau ? Quel phénomène observez vous en atteignant 100 °C ? De quelles transformations s'agit-il ?
2. La puissance nécessaire pour faire démarrer une voiture est fournie par une batterie. Comment fonctionne cette batterie ? Que contient-elle ?

La connaissance de la chimie fournit une réponse à toutes ces questions.

I.2. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière

Tout ce qui possède une masse et occupe un volume dans l'espace est considéré comme de la matière, ce qui inclut tout ce qui est matériel autour de nous (le sol sur lequel nous marchons, la craie avec laquelle nous écrivons, la voiture avec laquelle nous circulons, l'air que nous respirons,...etc). Ces matières (ou corps) peuvent exister sous différents aspects appelés « états physiques » : solide, liquide et gaz.

❖ **Solide** : La matière solide possède un volume et une forme définie. Trois propriétés caractérisent cet état :

- ✓ Le volume : invariable à température constante, donc incompressible.
- ✓ La forme : bien définie. La matière n'épouse pas la forme du contenant.

✓ Les molécules sont très ordonnées, très rapprochées et liées.

❖ **Liquide** : Les propriétés du liquide sont :

✓ Le volume : reste invariable.

✓ La forme : n'est pas définie. La matière épouse la forme du contenant.

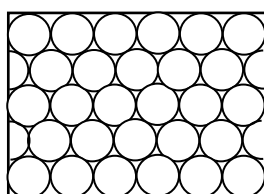
✓ Les molécules sont désordonnées, espacées et agitées.

❖ **Gaz** : Les propriétés du gaz sont :

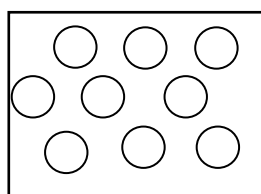
✓ Le volume : reste invariable. Le gaz occupe tout l'espace qui lui est offert.

✓ La forme : n'est pas définie. La matière épouse la forme du contenant.

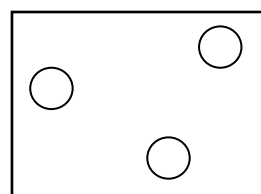
✓ Les molécules sont désordonnées, très espacées et très agitées.



Solide



Liquide

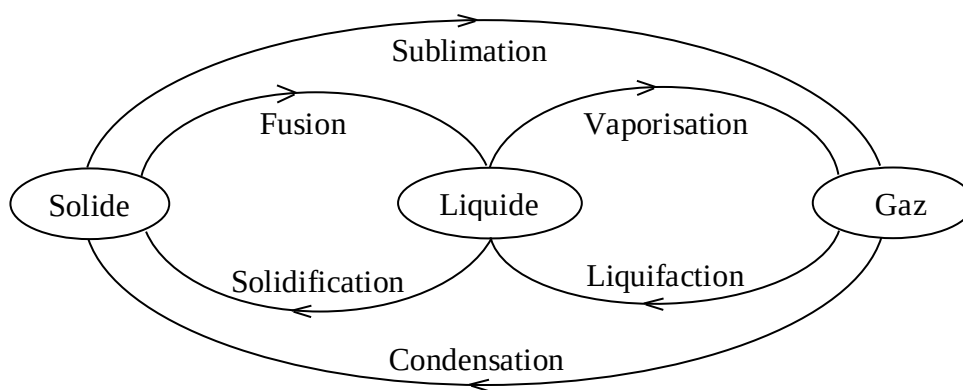


Gaz

I.3. Changements d'états de la matière

Le changement d'état de la matière est un processus qui permet de faire passer un corps d'un état à un autre sous l'influence de la température ou de la pression, voir les deux.

Le passage entre les états est représenté sur le schéma ci-dessous :



I.4. Notions d'atomes, molécules, mole et nombre d'Avogadro

I.4.1. Historique

Le problème de la constitution de la matière a été un sujet à controverse dès l'antiquité. Les philosophes grecs développèrent une théorie selon laquelle, tout les corps sont formés exclusivement de quatre éléments : l'eau, la terre, le feu et l'air.

La première idée de la constitution de la matière par des petites particules indivisibles appelées atomes (insécable en grec) a été émise par Démocrite et cela 400 ans avant J.C.. Cependant, ce n'est qu'en 19^{ème} siècle que les premières expériences ont pu prouver cette théorie par les travaux de Dalton. Au cours du 20^{ème} siècle, des modèles de l'atome ont été proposés par des scientifiques au fur et à mesure que les connaissances évoluées :

- J. J. Thomson découvre l'électron.
- E. Rutherford postule que l'atome est constitué d'un élément central : noyau et d'un nuage électronique.
- N. Bohr propose le premier modèle atomique. Pour ce savant, les électrons se déplacent autour du noyau sur des orbites (couches) bien définies.
- G. N. Lewis développe une théorie qualitative de la liaison chimique.
- Schrödinger et Heisenberg formulent la théorie de la mécanique quantique ou ondulatoire.
- J. Chadwick confirme l'existence d'une troisième particule atomique appelée neutron.

I.4.2. Notions d'atomes et de molécules

L'atome est le constituant fondamental de la matière. C'est la plus petite particule d'un élément, de part, son aspect indivisible et insécable selon l'étymologie grecque. Il existe 118 éléments à ce jour, qui diffèrent les uns aux autres par leurs masses, leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques.

L'atome est constitué de deux parties :

- Le noyau contenant des neutrons (électriquement neutres) et des protons (chargés positivement). Le noyau est donc globalement chargé positivement.
- Le nuage électronique formé d'électrons (chargés négativement) en mouvement autour du noyau.

L'atome est électriquement neutre. Cette neutralité est obtenue par l'égalité des charges entre les protons et les électrons $\Rightarrow |-e| = |+e| = 1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb.

La charge du proton est $+e$.

La charge de l'électron est $-e$.

La charge du noyau est $+Ze$.

La charge des électrons est $-Ze$.

La charge des neutrons est nulle.

La masse du proton est environ égale à celle du neutron. En contre partie, la masse de l'électron est largement très inférieure. On note : $m_p = 1,672 \times 10^{-27}$ Kg, $m_n = 1,674 \times 10^{-27}$ Kg, $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$ Kg.

Chaque élément ou « atome » possède un nom et un symbole propre à lui. On note : ${}_Z^AX$ où :

X : le nom de l'élément. Il est donné en 1, 2 ou 3 lettres. La première lettre du symbole est toujours en majuscule et la deuxième (et s'il y a lieu la troisième) en minuscule.

Exemples

C : carbone, O : oxygène, Na : sodium, Cl : Chlore,...etc.

Z : nombre de charge ou numéro atomique = nombre de protons = nombre d'électrons.

A: Nombre de masse tel que $A = Z + N$ avec N est le nombre de neutrons.

L'association de deux ou plusieurs atomes donne naissance à une molécule.

Exemples

O₂, Cl₂, NaCl, H₂SO₄, ...etc.

Cette molécule est caractérisée par sa formule moléculaire et sa masse molaire moléculaire.

I.4.3. Mole et nombre d'Avogadro

La mole est l'unité de quantité de matière. La quantité de matière est définie comme étant proportionnelle au nombre d'entités élémentaires d'un échantillon. Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être spécifiées et peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons,...etc.

En d'autres termes, 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 12g de carbone ¹²C, communément appelé **le nombre d'Avogadro**. Ce nombre a pour valeur $6,023 \times 10^{23}$ par mole.

De ce fait : 1 mole d'atomes $\rightarrow N_A$ atomes

1 mole de molécules contient $6,023 \times 10^{23}$ molécules

1 mole d'électrons contient $6,023 \times 10^{23}$ électrons.

I.5. Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire

I.5.1. Unité de masse atomique

La masse des particules à l'échelle microscopique est très faible et pour éviter leur utilisation dans les calculs et les raisonnements, l'unité de masse atomique a été établie.

Cette convention est définie comme étant la masse de $\frac{1}{12}$ de l'atome de carbone ^{12}C .

De ce fait : $1 \text{ uma} \rightarrow \frac{1}{12} m_{^{12}\text{C}} \dots\dots\dots (*)$

On a : $1 \text{ mole de C contient } 12\text{g. } 1 \text{ mole} \rightarrow 12\text{g} \rightarrow N_A \text{ atomes de C}$
 $m_{^{12}\text{C}} \rightarrow 1 \text{ atome de C} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ mole de C contient } 12\text{g.} \\ 1 \text{ mole} \rightarrow 12\text{g} \end{array}} \right\} \Rightarrow m_{^{12}\text{C}} = \frac{12}{N_A}$

En remplaçant dans (*) : $1 \text{ uma} = \frac{1}{12} m_{^{12}\text{C}} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = \frac{1}{N_A} = \frac{1}{6,023 \times 10^{23}} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ Kg.}$

Cette valeur est plus facile à retenir et plus pratique pour l'utilisation dans les calculs. Si on prend l'exemple du proton et de l'électron, leur masse est plus significative, à savoir :

$$m_e = \frac{9,1 \times 10^{-31}}{1,66 \times 10^{-27}} = 0,000548 \text{ uma}, m_p = 1,00728 \text{ uma}, m_N = 1,00866 \text{ uma}.$$

I.5.2. Masse molaire atomique et moléculaire

❖ La masse molaire atomique est la masse d'une mole d'atomes. Rappelons qu'une mole d'atomes contient N_A atomes, de ce fait, la masse molaire atomique est la masse de N_A atomes.

Exemple

Déterminer la masse d'un atome d'oxygène (O) sachant que sa masse molaire atomique est de 16g.

Solution

$1 \text{ mole d'atomes de O} \rightarrow 16\text{g} \rightarrow 6,023 \times 10^{23} \text{ atomes de O}$
 $m_O \rightarrow 1 \text{ atome} \quad \left. \vphantom{1 \text{ mole d'atomes de O}} \right\} \Rightarrow m_O = 2,65 \times 10^{-23} \text{ g}$

Remarque

En règle générale : $N = n \times N_A$

Avec : N : Nombre d'entités (atomes, molécules, électrons ou neutrons).

n : Nombre de moles d'entités (Nombre de moles d'atomes, de molécules, d'électrons ou de neutrons).

N_A : Nombre d'Avogadro.

❖ La masse molaire moléculaire est la masse d'une mole de molécules. Elle se calcule en faisant la somme des masses molaires des atomes constituant la molécule.

Exemple 1

Déterminer la masse d'une mole de molécule CaCO_3 .

Solution

$$M_{\text{CaCO}_3} = M(\text{Ca}) + M(\text{C}) + 3M(\text{O}) = 20 + 12 + 3(16) = 80\text{g}.$$

Exemple 2

Déterminer la masse d'une molécule de CaCO_3 connaissant sa masse molaire moléculaire.

Solution

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole de molécule de } \text{CaCO}_3 \rightarrow 80\text{g} \rightarrow N_A \text{ molécules de } \text{CaCO}_3 \\ m_{\text{CaCO}_3} \rightarrow 1 \text{ molécule} \end{array} \right\} \Rightarrow m_{\text{CaCO}_3} = 13,28 \times 10^{-23} \text{ g}$$

I.5.3. Atome-gramme, molécule-gramme et volume molaire :

- ❖ L'atome-gramme d'un élément est la masse atomique de cet élément exprimée en grammes (g) : c'est la masse en grammes d'une mole d'atomes.

Exemple

L'atome-gramme de Ca représente 20g de Ca.

- ❖ La molécule-gramme d'un corps pur est la quantité de ce corps dont la masse est exprimée en grammes (g).

Exemple

Une molécule-gramme de CaCO_3 représente 80g de CaCO_3 .

- ❖ Le volume molaire V_m est le volume qu'occupe une mole de substance. Il dépend de l'état de cette substance.

$$V_m = \frac{V}{n}$$

$$\text{Comme } n = \frac{m}{M} \Rightarrow V_m = \frac{V \times M}{m} \Rightarrow V_m = \frac{M}{\rho}$$

Dans le cas des gaz, une mole occupe un volume de 22,4l dans les conditions normales de température et de pression (C.N.T.P.).

Remarque

Conditions normales de température et de pression (C.N.T.P.) : $T = 273\text{K}$, $P = 1\text{atm}$.

Conditions standards de température et de pression (C.S.T.P.) : $T = 298\text{K}$, $P = 1\text{atm}$.

Exercice

Lequel des échantillons suivants contiennent le plus de fer ?

- a) 0,2 moles de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
- b) 20g de fer.
- c) 0,3 atome-gramme de fer.
- d) $2,5 \times 10^{23}$ atomes de fer.

Solution

Afin de répondre à cette question, il faudra calculer le nombre de moles d'atomes de fer contenu dans chaque échantillon puis comparer.

- a) $n_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,2$ moles

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole de } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{ moles de Fe} \\ 0,2 \text{ moles de } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow n_{\text{Fe}} \end{array} \right\} \Rightarrow n_{\text{Fe}} = 0,4 \text{ moles}$$

- b) $m_{\text{Fe}} = 20\text{g}$

$$\text{On a: } n_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{20}{56} \Rightarrow n_{\text{Fe}} = 0,357 \text{ moles}$$

- c) 0,3 atome-grammes de Fe correspondent à 0,3 moles de Fe.

- d) $N = 2,5 \times 10^{23}$ atomes de fer

$$N = n \times N_A \Rightarrow n = \frac{N}{N_A} = \frac{(2,5 \times 10^{23})}{6,023 \times 10^{23}} \Rightarrow n_{\text{Fe}} = 0,415 \text{ moles}$$

L'échantillon qui contient le plus de fer est le dernier échantillon.

Exercice 2

Dans 0,4 moles de H_2S , combien y-a-t-il de :

- a) Grammes de H_2S ?
- b) Moles de H et moles de S ?
- c) Grammes de H et grammes de S ?
- d) Molécules de H_2S ?
- e) Atomes de H et atomes de S ?

Solution

- a) Calcul de la masse de H_2S :

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{H}_2\text{S}}} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{S}} = n_{\text{H}_2\text{S}} \times M_{\text{H}_2\text{S}} = 0,4 \times 34 \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{S}} = 13,6\text{g}$$

b) Calcul du nombre de moles de H et de S :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole de H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{ moles de H} \\ 0,4 \text{ moles de H}_2\text{S} \rightarrow n_{\text{H}} \end{array} \right\} \Rightarrow n_{\text{H}} = 0,8 \text{ moles}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole de H}_2\text{S} \rightarrow 1 \text{ moles de S} \\ 0,4 \text{ moles de H}_2\text{S} \rightarrow n_{\text{S}} \end{array} \right\} \Rightarrow n_{\text{S}} = 0,4 \text{ moles}$$

c) Calcul de la masse de H et de S :

$$n_{\text{H}} = \frac{m_{\text{H}}}{M_{\text{H}}} \Rightarrow m_{\text{H}} = n_{\text{H}} \times M_{\text{H}} = 0,8 \times 1 \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{S}} = 0,8 \text{ g}$$

$$n_{\text{S}} = \frac{m_{\text{S}}}{M_{\text{S}}} \Rightarrow m_{\text{S}} = n_{\text{S}} \times M_{\text{S}} = 0,4 \times 32 \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{S}} = 12,8 \text{ g}$$

d) Calcul du nombre de molécules de H₂S :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole de molécule H}_2\text{S} \rightarrow N_{\text{A}} \text{ molécules de H}_2\text{S} \\ 0,4 \text{ moles de molécules H}_2\text{S} \rightarrow N_{\text{H}_2\text{S}} \end{array} \right\} \Rightarrow N_{\text{H}_2\text{S}} = 2,41 \times 10^{23} \text{ molécules}$$

e) Calcul du nombre d'atomes de H et de S :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole d'atomes H} \rightarrow N_{\text{A}} \text{ atomes H} \\ 0,8 \text{ moles d'atomes H} \rightarrow N_{\text{H}} \end{array} \right\} \Rightarrow N_{\text{H}} = 4,81 \times 10^{23} \text{ atomes}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole d'atomes S} \rightarrow N_{\text{A}} \text{ atomes S} \\ 0,4 \text{ moles d'atomes S} \rightarrow N_{\text{S}} \end{array} \right\} \Rightarrow N_{\text{S}} = 2,41 \times 10^{23} \text{ atomes}$$

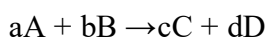
I.6. Réaction chimique et loi pondérale de conservation de la masse (LAVOISIER)

I.6.1. Réaction chimique

La réaction chimique est un processus qui conduit à la transformation d'un ensemble de substances chimiques (réactifs) en d'autres (produits).

La présentation générale d'une réaction chimique se fait en indiquant les molécules de départ (réactifs) à gauche et celles obtenues à l'issue de la transformation (produits) à droite.

Les deux entités sont séparées par une flèche.



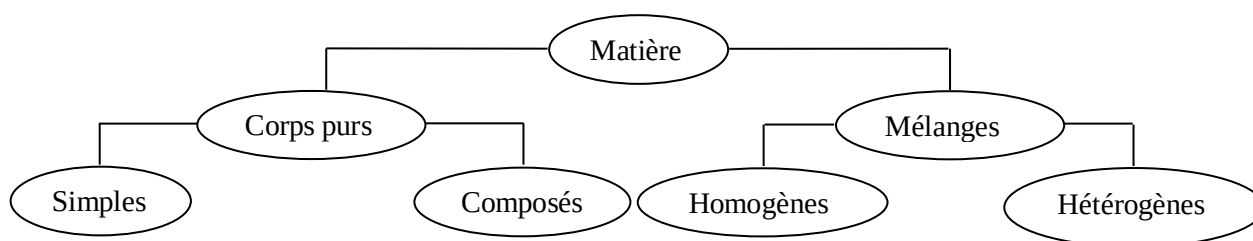
I.6.2. Loi pondérale : Conservation de la masse (LAVOISIER)

La devise de LAVOISIER est : Rien ne se perd, rien ne se crée, mais tout se transforme. Il s'agit des lois de conservation de la matière. A l'origine, c'est une étude quantitative de toute réaction chimique effectuée en faisant des bilans massiques grâce à des pesées des réactifs et des produits. Cette loi annonce que la masse totale des produits formés est égale à la masse totale des réactifs consommés. Lors d'une réaction chimique, les atomes ne sont ni créés, ni détruits mais recombinaient tout simplement.

I.7. Aspect qualitatif de la matière

I.7.1. Corps purs et mélanges

La matière est un ensemble d'atomes qui peuvent être identiques ou différents. A partir de ce principe, on peut distinguer plusieurs types :



a. Corps purs

Le corps pur est une substance qui n'est constituée que d'un seul type de molécules. On distingue deux sortes :

- Corps purs simples : Substances constituées d'éléments identiques (H_2 , O_2 , Cl_2 ,...).
- Corps purs composés : Substances constituées de molécules dont les atomes sont différents (H_2O , H_2SO_4 , NH_3 ,...).

b. Mélanges

Substances composées d'un ensemble de molécules dont les molécules sont différentes. Un mélange apparaît sous une ou plusieurs parties appelées phases. L'état de la phase peut être gaz, liquide ou solide. On distingue deux types de mélanges :

- Mélange homogène : Un mélange est dit homogène lorsqu'il est constitué d'une seule phase (Eau / Ethanol).
- Mélange hétérogène : Un mélange est dit hétérogène s'il est constitué de deux ou plusieurs phases (Eau + Huile + Vinaigre).

I.7.2. Solution, dilution et saturation

a. Solution

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs constituants. Le constituant qui se trouve en plus grande quantité est appelé « solvant » et la substance dissoute est appelée « soluté ». Le solvant a le pouvoir de dissoudre d'autres substances et le plus utilisé est l'eau (solvant universel) et on l'appelle dans ce cas là une solution aqueuse.

b. Dilution

La dilution est un procédé qui consiste à obtenir une solution finale de moindre concentration que celle de départ. La solution initiale est nommée « solution mère » alors que celle après dilution est appelée « solution diluée ou solution fille ».

Au cours d'une dilution, la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas donc $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$ avec $n_{\text{mère}} = C_0 \times V_0$ et $n_{\text{fille}} = C_1 \times V_1$

$$n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}} \Rightarrow C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

c. Saturation

Une solution est dite saturée lorsque le solvant n'arrive plus à dissoudre le soluté. Un précipité apparaît à la fin de la dissolution.

I.8. Aspects quantitatifs de la matière**I.8.1. Quantité de matière ou nombre de moles**

La notion de la quantité de matière est la notion fondamentale de la chimie quantitative. Elle est décrite en mole et se calcule en faisant le rapport entre la masse du composé et sa masse molaire :

$$n_{\text{composé}} = \frac{m_{\text{composé}}}{M_{\text{composé}}} \quad (\text{mol})$$

Avec: n: nombre de moles du composé en mole

m : masse du composé en grammes

M : masse molaire du composé en grammes.mole⁻¹

I.8.2. Concentration molaire ou molarité

La molarité est le quotient de la quantité de matière du soluté exprimé en mole et le volume de la solution exprimé en litre. On la représente par le symbole C ou M.

$$C = \frac{\text{Nombre de moles du soluté}}{\text{Volume de la solution}} = \frac{n}{V} \quad (\text{mol.l}^{-1})$$

I.8.3. Molalité ou concentration molale

La molalité est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant.

$$\text{Molalité} = \frac{\text{Nombre de moles du soluté}}{\text{Masse du solvant}} \quad (\text{mol.Kg}^{-1})$$

I.8.4. Concentration pondérale ou massique

La concentration massique d'une espèce en solution est le rapport de la masse du soluté par litre de solution. La concentration massique se note C_m et s'exprime en g.l^{-1} .

$$C_m = \frac{\text{Masse du soluté}}{\text{Volume de la solution}}$$

I.8.5. Fraction pondérale ou massique

La fraction pondérale est le rapport entre la masse du constituant (i) considéré sur la masse totale du mélange.

$$\bar{x}_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (\text{sans unité})$$

La somme des fractions massiques de tous les composants de la solution est toujours égale à 1.

$$\sum_{i=1}^n \bar{x}_i = 1 ; 0 \leq \bar{x}_i \leq 1$$

Le pourcentage massique d'un constituant est égal à sa fraction massique multipliée par 100%.

I.8.6. Titre

Le titre d'une solution est égal à la masse du soluté divisée par le volume de la solution. Il s'exprime en g.l^{-1} .

$$t = \frac{m}{V} \quad \text{où } t : \text{titre ou concentration massique}$$

I.8.7. Fraction molaire

La fraction molaire d'un constituant (i) est égale au rapport du nombre de moles de ce constituant sur le nombre de moles total du mélange. Elle est donc une grandeur sans dimensions.

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

La somme des fractions molaires des constituants du mélange est toujours égale à 1.

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 ; 0 \leq x_i \leq 1$$

Le pourcentage molaire d'un constituant est égal à sa fraction molaire multipliée par 100%.

I.8.8. Concentration normale ou normalité

Concentration normale (ou normalité) est reliée au nombre d'équivalent-grammes de soluté contenus dans un litre de solution. Cette mesure dépend du type de la réaction chimique. En effet, l'équivalent-gramme est égal au nombre de protons échangés dans le cas

d'une réaction acido-basique, tandis qu'il correspond au nombre d'électrons dans le cas de réactions d'oxydoréduction.

L'unité de la normalité est l'équivalent-gramme par litre (eq-g.l⁻¹), représenté aussi par le symbole *N*.

$$1N = 1\text{eq-g.l}^{-1}$$

Il existe une relation entre la normalité (*N*) et la molarité (*C* ou *M*) telle que : $N = C \times Z$

Démonstration

$$\begin{aligned} N &= \frac{\text{Nombre d'équivalent-grammes de soluté}}{\text{Volume de la solution}} = \frac{\frac{\text{masse du soluté}}{m_{eq}}}{\text{Volume de la solution}} \\ &= \frac{\frac{\text{masse du soluté}}{\frac{\text{Masse molaire du soluté}}{Z}}}{\text{Volume de la solution}} = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{Masse molaire du soluté} \times \text{Volume de la solution}} \times Z \\ N &= C \times Z \end{aligned}$$

Avec *Z* : le nombre d'électrons échangés dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction et le nombre de protons dans le cas de réactions acido-basique.

meq : masse molaire ou atomique équivalente : c'est la masse molaire ou atomique de l'élément considéré sur *Z*.

Exemples d'applications

Calculer la normalité de chacune des solutions suivantes :

- Solution de HCl 1M
- Solution de H₂SO₄ 3,4 M
- Solution de H₃PO₄ 5,2 M

Solution

- HCl : $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

HCl participe avec un seul proton donc *Z*=1

$$N = C \times Z \Rightarrow N = 1 \times 1 = 1 \text{ N} = 1\text{eq-g.l}^{-1}$$

- H₂SO₄ : $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

H₂SO₄ participe avec deux protons donc *Z*=2

$$N = C \times Z \Rightarrow N = 3,4 \times 2 = 6,8 \text{ N} = 6,8 \text{ eq-g.l}^{-1}$$

- H₃PO₄ : $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

H₃PO₄ participe avec trois protons donc *Z*=3

$$N = C \times Z \Rightarrow N = 5,2 \times 3 = 15,6 \text{ N} = 15,6 \text{ eq-g.l}^{-1}$$

- I. Calculer la normalité d'une solution de H_3PO_4 préparée en faisant dissoudre 3,8g d'acide phosphorique dans 1 litre d'eau.

Solution

$$N = \frac{\text{Nombre d'éq-g de soluté}}{\text{Volume de la solution}} = \frac{\frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}/Z}}{\text{Volume de la solution}}$$

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3,8\text{g} ; M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 98 \text{ g.mol}^{-1} ; Z=3$$

$$N = \frac{3,8}{98 \times 1} \times 3 \Rightarrow N = 0,11 \text{ N} = 0,11 \text{ eq.g.l}^{-1}$$

Remarque

Il existe cependant d'autres unités de mesures lorsque la substance se trouve sous forme de traces dans la solution :

ppm : particule par million $\rightarrow 1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg.l}^{-1}$

ppb : particule par billion $\rightarrow 1 \text{ ppb} = 1 \mu\text{g.l}^{-1}$

ppt : particule par trillion $\rightarrow 1 \text{ ppt} = 1 \text{ ng.l}^{-1}$

I.8.9. Masse volumique et densité

a. Masse volumique

Elle exprime la masse d'un volume de solution prise dans certaines conditions de pression et de température. Elle est notée ρ et est égale à :

$$\rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} \text{ (Kg.m}^{-3} \text{ ou g.cm}^{-3}\text{)}$$

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

Exemple

Déterminer la masse volumique du cycloheptane sachant que la masse de 12 ml est de 8,2g.

Solution

$$\rho_{\text{cycloheptane}} = \frac{m}{V} = \frac{8,2}{12} = 0,68 \text{ g.ml}^{-1}$$

b. Densité

• Densité des corps solide-liquide

En terme général, la densité d'un corps est égale à la masse volumique de ce corps divisée par la masse volumique d'un corps de référence.

Dans le cas des solides ou liquides, le corps de référence est l'eau dont la masse volumique est de 1 Kg.l^{-1} .

$$d = \frac{\rho_{\text{corps}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{\frac{m}{V}}{\frac{m'}{V}} = \frac{m}{m'}$$

Avec m : masse d'un certain volume du corps.

m' : masse du même volume d'eau.

En d'autres termes, la densité d'un corps liquide ou solide par rapport à l'eau est le rapport de la masse d'un certain volume de ce corps à la masse du même volume d'eau.

La densité est sans unité.

Exemple

Connaissant la masse volumique de l'eau (1 g.ml⁻¹) définies dans les conditions normales de température et de pression, calculer la densité du cycloheptane ?

Solution

$$d = \frac{\rho_{\text{cycloheptane}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{0,68}{1} = 0,68$$

• Densité des gaz :

La densité d'un gaz par rapport à l'air est égale à la masse d'un volume du gaz sur la masse d'un même volume d'air (corps de référence). La masse du gaz et celle de l'air doivent être mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

$$d = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{\frac{m_{\text{gaz}}}{V}}{\frac{m_{\text{air}}}{V}} = \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{air}}}$$

Si le volume considéré est le volume molaire, alors m=M (masse molaire) sachant que la masse volumique de l'air est de 1,293 g.l⁻¹.

$$\rho_{\text{air}} = \frac{m_{\text{air}}}{V} \Rightarrow m_{\text{air}} = \rho_{\text{air}} \times V = 1,293 \times 22,4 = 29\text{g}$$

$$\text{donc : } d = \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29} \quad (\text{sans unité})$$

Exemple

Calculer les densités des gaz suivants : CO₂, NO₂, NH₃ et HCl. En déduire leurs masses volumiques dans les conditions normales de température et de pression.

Solution

Calcul des densités des gaz dans les conditions normales de température et de pression :

$$d = \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}$$

$$d_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{29} = \frac{44}{29} = 1,52$$

$$d_{\text{NO}_2} = \frac{M_{\text{NO}_2}}{29} = \frac{46}{29} = 1,59$$

$$d_{\text{NH}_3} = \frac{M_{\text{NH}_3}}{29} = \frac{17}{29} = 0,59$$

$$d_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{29} = \frac{36,5}{29} = 1,26$$

Déduction de leurs masses volumiques:

$$d = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}} \Rightarrow \rho_{\text{gaz}} = \rho_{\text{air}} \times d$$

$$\rho_{\text{CO}_2} = \rho_{\text{air}} \times d = 1,52 \times 1,293 \Rightarrow \rho_{\text{CO}_2} = 1,96 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{NO}_2} = \rho_{\text{air}} \times d = 1,59 \times 1,293 \Rightarrow \rho_{\text{NO}_2} = 2,06 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{NH}_3} = \rho_{\text{air}} \times d = 0,59 \times 1,293 \Rightarrow \rho_{\text{NH}_3} = 0,76 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{HCl}} = \rho_{\text{air}} \times d = 1,26 \times 1,293 \Rightarrow \rho_{\text{HCl}} = 1,63 \text{ g.cm}^{-3}$$

I.8.10. Loi de Raoult

La loi de Raoult s'énonce ainsi: « Dans une solution idéale, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide ». Etant donné que pour le corps pur la pression partielle est égale à sa pression de vapeur saturante, le coefficient de proportionnalité est bien entendu égal à cette pression.

La forme mathématique de la loi de Raoult s'écrit, pour le mélange de n composants :

$$\text{Pression partielle de } i : P_i = x_i \times P \quad \text{avec } P = \sum P_i$$

P : pression totale du mélange

P_i : pression partielle du composant i

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide

Chapitre II

Principaux constituants de la matière

II. 1. Introduction

La notion d'un atome a été abordée dans le chapitre I. Le premier à avoir considéré cette entité comme étant indivisible et invisible fut Dalton en 1808. Depuis, plusieurs expériences ont été menées par le biais desquelles il a été admis que l'atome est un édifice complexe constitué de trois particules élémentaires.

II.2. Expérience de Faraday : Relation entre la matière et l'électricité

Le physicien et chimiste M. Faraday est l'un des fondateurs de l'électrochimie. Sa théorisation du phénomène d'électrolyse en 1833 révèle les liens entre l'énergie électrique (électricité) et l'énergie chimique (matière).

En faisant l'électrolyse d'une solution d'un sel métallique dans laquelle un courant d'intensité I passe, pendant un temps t , Faraday relie les résultats obtenus par la loi suivante :

$$m = \frac{M \times Q}{n \times F} = \frac{M \times I \times t}{n \times F}$$

Avec :

m : masse libérée (g)

M : Masse atomique de l'espèce déposée (libérée)

Q : Quantité d'électricité ($Q = I \times t$)

n : Valence ou nombre de charge

F : Constante de Faraday : c'est la quantité de charge portée par mole d'ions. $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Exemple

Electrolyse de ZnCl_2 :

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn} \downarrow$ à la cathode (-) : réduction

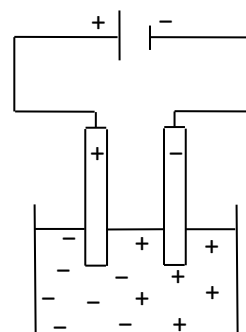
$2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^-$ à l'anode (+) : oxydation

Les constituants de l'atome ont été découverts par :

→ CROOKES : Découverte de l'électron

→ GOLDSTEIN : Découverte du proton

→ CHADWIK : Découverte du neutron



II.3. Mise en évidence des constituants de la matière

II.3.1. Electron

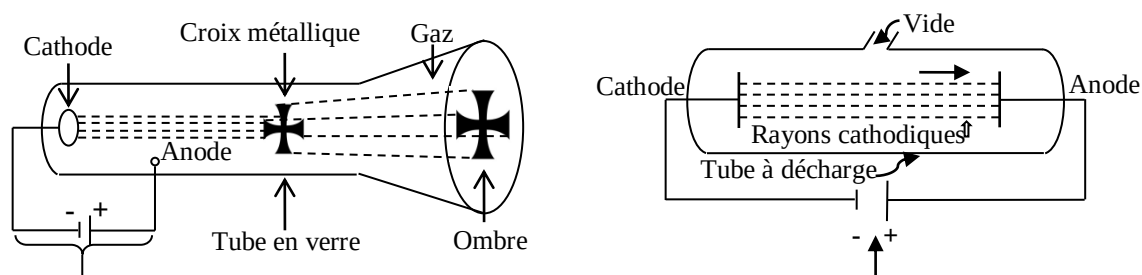
Les caractéristiques des l'électron ont été définies par les travaux de CROOKES, MILLIKAN et THOMSON.

II.3.1.1. Expérience de CROOKES (1879) et caractéristiques des rayonnements cathodiques

Le tube de CROOKES (ou tube à décharge) contient un gaz résiduel (air, hélium ou néon) à très faible pression ($<10^{-6}$ atm). C'est une ampoule en verre contenant deux électrodes à ses extrémités : une cathode métallique et une anode qui sert de cible aux électrons.

L'expérience consiste à imposer une différence de potentiel (ddp) de 50 KV entre les deux électrodes et le phénomène observé consiste en la fluorescence de l'écran (en particulier la partie opposée à la cathode). Cette fluorescence est due à un flux de particules provenant de la cathode et se propageant en ligne droite. On les appelle rayons cathodiques (Rayons cathodiques sont constitués d'électrons arrachés à la cathode par le champ très fort créé par la ddp).

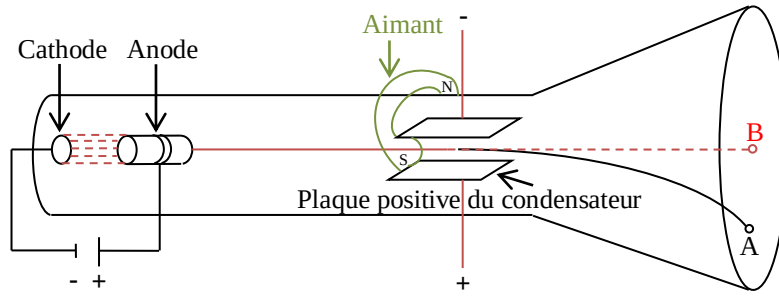
Les rayonnements cathodiques sont constitués de particules chargées négativement et le concept de « l'électron » fut défini par J. PERRIN.



Tube de CROOKES

II.3.1.2. Expérience de J.J. THOMSON : Détermination du rapport e/m

En 1897, J. J. Thomson utilisa le tube inventé par CROOKES et réalisa une étude quantitative des rayons cathodiques. En appliquant un champ électrique et un champ magnétique entre deux plaques métalliques traversées par ces rayons, il observa que ces particules sont déviées vers la plaque chargée positivement, d'où la confirmation de la nature négative des rayons cathodiques. Dans un deuxième temps, Thomson détermina le rapport entre la charge e de l'électron et sa masse m (e/m).



Expérience de J. J. Thomson

❖ Déviation de l'électron par un champ électrique uniforme

La particule de masse m et de charge $q = -e$ pénètre avec une vitesse V_0 . Si le condensateur n'est pas chargé, la particule se déplace suivant OX . Si le condensateur n'est est chargé, la particule est soumise à une force vers la plaque positive suivant OY' d'intensité :

$$|\vec{F}_E| = e E = m_e \gamma \dots \dots \dots (1) \Rightarrow \gamma = \frac{e E}{m_e} \dots \dots \dots (2)$$

Avec γ : Accélération de l'électron

Le mouvement de l'électron entre les plaques du condensateur est :

Uniforme suivant OX : ($\gamma_n = 0$)

$$x = V_0 \times t \dots \dots \dots (3)$$

Uniformément accéléré suivant OY :

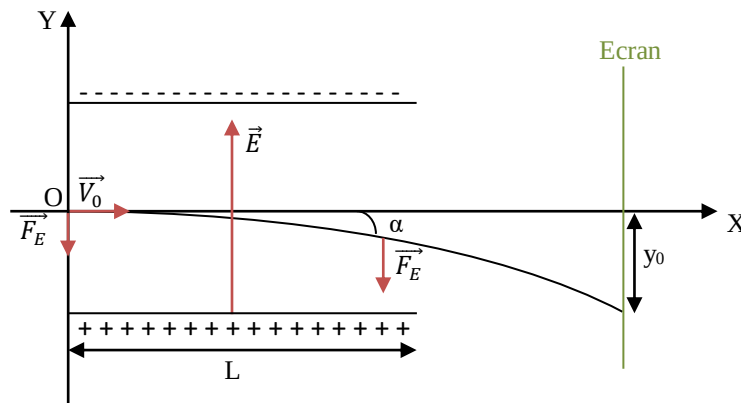
$$y = \frac{1}{2} \gamma t^2 \dots \dots \dots (4)$$

(La trajectoire de l'électron entre les deux plaques est parabolique).

$$\text{Donc : } y = \frac{1}{2} \frac{e E}{m_e} t^2 = \frac{1}{2} \frac{e E}{m_e} \frac{x^2}{V_0^2} \dots \dots \dots (5)$$

A la sortie du condensateur, $x = L$ et $y = y_0$. De ce fait, $y = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} \frac{E L^2}{V_0^2} \dots \dots \dots (6)$

$$\Rightarrow \frac{e}{m_e} = \frac{2 y_0 V_0^2}{E L^2} \dots \dots \dots (7)$$



Déviation des rayons cathodiques par un champ électrique

❖ Déviation de l'électron par un champ magnétique uniforme

L'électron animé d'une vitesse V_0 perpendiculaire au champ magnétique $\vec{B}$, est soumis à une force magnétique $\vec{F}_m$ opposée à la force électrique $\vec{F}_E$:

$$|\vec{F}_m| = e \cdot V_0 \cdot B \cdot \sin \alpha = e \cdot V_0 \cdot B \dots\dots\dots (8), \text{ (avec } \alpha = \frac{\pi}{2}, \vec{V}_0 \perp \vec{B} \text{)}$$

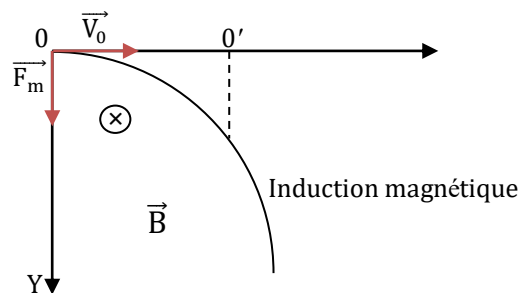
La direction de cette force est donnée par la règle des trois doigts de la main droite : le pouce, l'index et le majeur indiquant respectivement les directions du champ magnétique, la vitesse et la force magnétique.

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

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

car la force magnétique est égale à la force centrifuge $|\vec{F}_m| = |\vec{F}_c|$

$$e \cdot V_0 \cdot B = m_e \frac{V_0^2}{r} \Rightarrow r = \frac{m_e V_0}{e B} \dots\dots\dots (10)$$



❖ Action simultanée de deux champs (électrique et magnétique)

En appliquant simultanément une force électrique et une force magnétique, la trajectoire devient rectiligne (l'électron n'est pas dévié).

$$|\vec{F}_m| = |\vec{F}_E| \Rightarrow e \cdot E = e \cdot V_0 \cdot B \Rightarrow V_0 = \frac{E}{B} \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{e}{m} = \frac{2 E y_0}{B^2 L^2} \dots\dots\dots (12)$$

A partir de la mesure de y_0 , des paramètres expérimentaux E et B et connaissant la longueur L du condensateur, il est possible de calculer le rapport $\frac{e}{m}$.

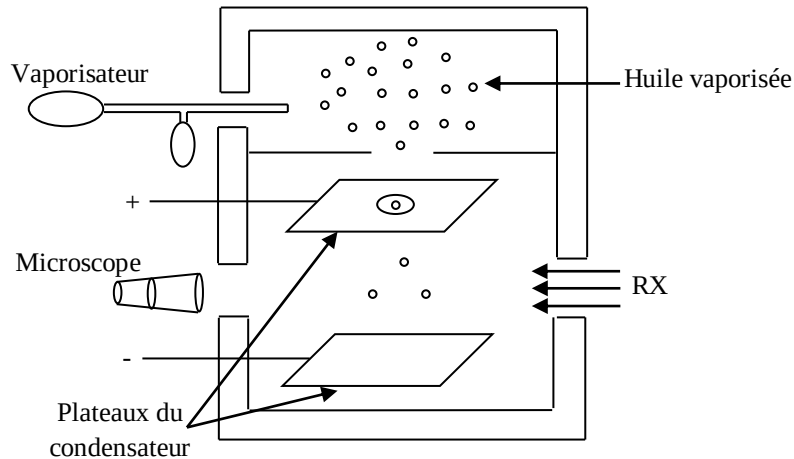
$$\frac{e}{m} = 1,759 \times 10^{11} \text{ C.Kg}^{-1}$$

II.3.1.3. Expérience de Millikan (Détermination de la charge $|e|$ de l'électron et déduction de sa masse)

En 1908, Millikan a pu déterminer la valeur de la charge de l'électron, en étudiant, à l'aide d'un microscope, le mouvement dans l'air d'une goutte d'huile, obtenue après

pulvérisation et introduite entre les plaques horizontales d'un condensateur plan auxquelles on peut appliquer une différence de potentiel positive donnant un champ électrique E.

Sous l'effet des rayons X, le gaz s'ionise et les gouttelettes d'huile se charge alors d'électricité. Le mouvement de ces gouttelettes, entre les plaques du condensateur, est suivi à l'aide d'un microscope. Le rayon des gouttelettes est supposé constant.



Expérience de Millikan

Les forces qui s'exercent sur une goutte chargée d'électricité négative sont :

- Force de la pesanteur (liée au poids de la goutte) :

$$P = m \cdot g = \rho \cdot V \cdot g \dots\dots\dots(13)$$

ρ : masse volumique de l'huile

m = masse de la goutte d'huile

$$V : \text{volume d'une gouttelette (assimilée à une sphère)} \Rightarrow P = \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot g \dots\dots\dots(14)$$

g : accélération de la pesanteur

- Poussée d'Archimède : elle s'oppose au poids et est souvent négligeable $\rho_{\text{air}} \ll \rho_{\text{huile}}$

$$P' = m' \cdot g = \rho' \cdot V \cdot g = \rho' \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot g \dots\dots\dots(15)$$

ρ' : masse volumique de l'air

- Force de frottement (ou force de Stokes)

$$F_s = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot V_0 \dots\dots\dots(16)$$

η : coefficient de viscosité de l'air

r : rayon de la gouttelette

V_0 : vitesse de la gouttelette

Cette force s'oppose au mouvement de la gouttelette.

- Force électrostatique

$$F_e = q \cdot E \dots\dots\dots(17)$$

q : charge portée par la gouttelette

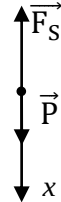
E : intensité du champ électrique

En absence du champ électrique : $F_e=0$

On observe une chute libre de la gouttelette. Elle atteint rapidement une vitesse limite V_0 et donc l'accélération est nulle.

$$\sum \vec{F}_{ext} = m \vec{\gamma} \Rightarrow \sum \vec{F}_{ext} = 0$$

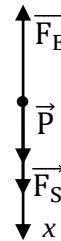
$$P - F_s = 0 \Rightarrow P = F_s \Rightarrow \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot g = 6 \pi \eta r V_0 \Rightarrow r = \sqrt{\frac{9 \eta V_0}{2 \rho g}} \dots \dots \dots (18)$$



En présence du champ électrique :

La gouttelette remonte et atteint une nouvelle vitesse maximale V_0' .

$$\text{On a : } \vec{F}_s + \vec{F}_e + \vec{P} = \vec{0} \Rightarrow P + F_s = F_e \Rightarrow m \cdot g + 6 \pi \eta r V_0' = q \cdot E \Rightarrow q = \frac{m \cdot g + 6 \pi \eta r V_0'}{E}$$



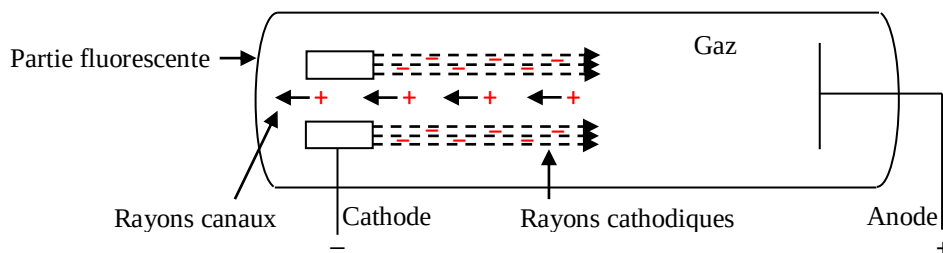
Millikan a montré que toutes les valeurs de q étaient un multiple de $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Cette valeur représente donc la plus petite charge électrique que peut porter une gouttelette d'huile. Elle constitue la charge élémentaire.

Du rapport $\frac{e}{m}$ (grâce à l'expérience de J. J. Thomson $\frac{e}{m} = 1,755 \times 10^{11} \text{ C.Kg}^{-1}$), on déduit la masse de l'électron au repos : $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ Kg}$

II.3.2. Proton de Goldstein : Mise en évidence de la charge positive du noyau

Si on prend un tube à décharge et on perce la cathode, des particules positives la traversent. Il s'agit des rayons canaux qui sont des ions dont la masse varie avec la nature du gaz contenu dans le tube.

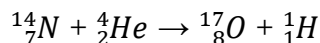


Expérience de Goldstein

Les chocs des électrons cathodiques avec les atomes gazeux produisent ces ions positifs. Les électrons qui se dirigent vers l'anode proviennent à la fois de la cathode et des atomes gazeux.

Cette expérience démontra que l'atome est constitué d'électron et d'une matière chargée positivement qui s'appellera ensuite « proton ».

L'existence du proton a été mise en évidence par Rutherford par la réaction :



La mesure du rapport $\frac{q}{m}$ de cette particule, notée p, a permis de dégager les caractéristiques suivantes :

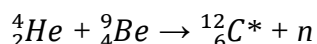
$$q = +e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$m_p = 1,6724 \times 10^{-27} \text{ Kg} = 1,00727 \text{ uma}$$

La masse du proton est égale à 1836 fois la masse de l'électron.

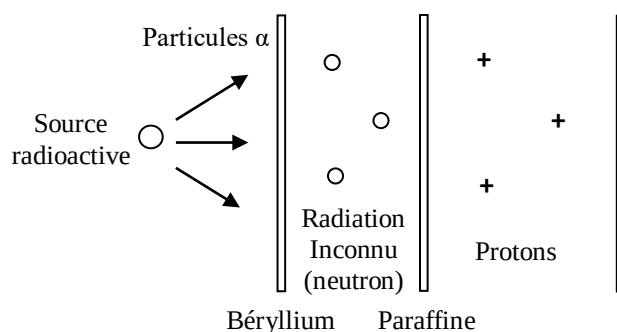
II.3.3. Neutron : Expérience de Chadwick : Mise en évidence du neutron existant dans le noyau

Cette particule a été découverte par J. Chadwick en 1932. En bombardant une cible de béryllium par des particules α (4_2He), un rayonnement pénétrant constitué de particules électriquement neutres a été émis. Il les appela « neutrons » (notés n).

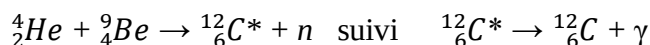


Ceux-ci n'ont pas pu être détectés que suite à leur action sur de la paraffine : cela provoquait l'expulsion de protons détectés.

Vu que le rayon issu du béryllium n'a pas été dévié par des champs électriques et magnétiques alors il ne pourrait s'agir que d'un rayonnement électromagnétique ou d'un faisceau de particules neutres. Pour y voir clair, Chadwick a bombardé le béryllium avec 4_2He et il a remarqué une radiation inconnue qui éjectait les protons du noyau. Il a conclut que ces radiations étaient composées de particules de masses approximativement égale au proton mais sans charge électrique : « les neutrons ».



Expérience de Chadwick



La charge et la masse du neutron sont :

$$q = 0$$

$$m_n = 1,6748 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

La masse du neutron est égale à 1839 fois la masse de l'électron.

II.4. Modèle planétaire de Rutherford

Cette expérience consiste à bombarder une feuille d'or très fine par des particules α positives. Un écran fluoresçant entoure la feuille d'or afin de suivre la trajectoire des particules.

Rutherford constata que la grande majorité d'entre elles traversent la feuille d'or sans être déviée (1^{ère} hypothèse). Cependant, quelques une sont déviées (1/100) (2^{ème} hypothèse) et d'autres semblaient être renvoyé vers l'arrière (1/20000) (3^{ème} hypothèse).

A partir de ces observation, Rutherford émis certaines hypothèses spécifiant que :

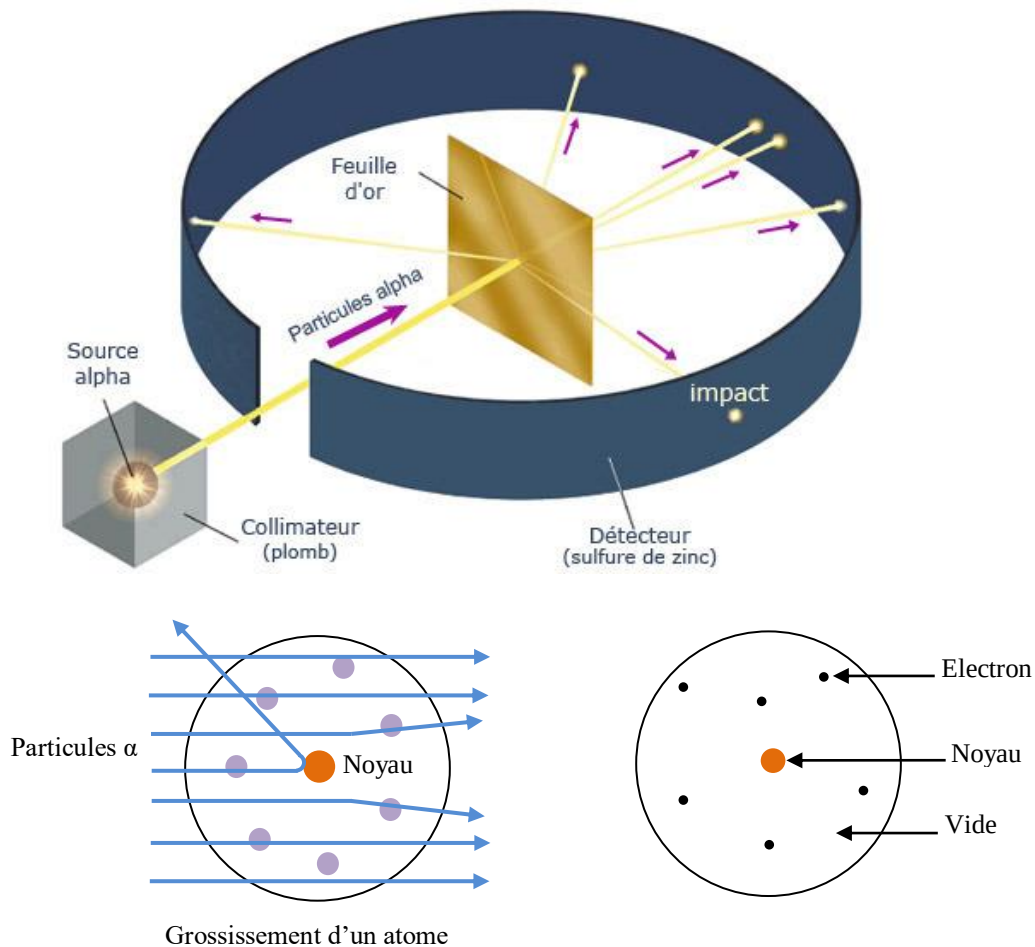
1^{ère} hypothèse : La feuille mince d'or est constituée essentiellement de vide. Sa masse se trouve donc concentrée en certains points. Les particules passent dans leur grande majorité, entre ces points de matière qui sont les noyaux atomiques.

2^{ème} et 3^{ème} hypothèses : Le fait que quelques particules sont déviées et d'autres quasiment renvoyées signifiait, pour Rutherford, qu'elles passent à côté et frappent une espèce positive, respectivement.

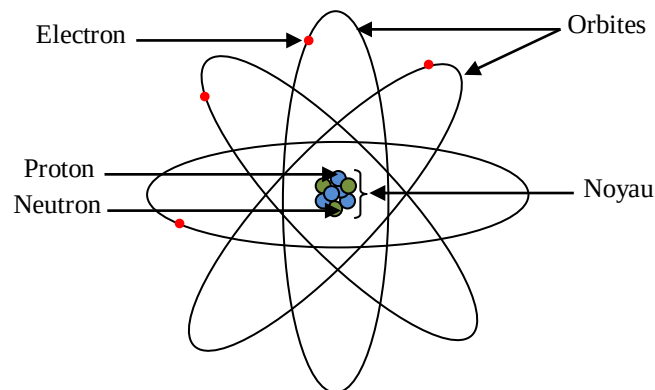
Il en déduit que l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement, autour duquel des éléments chargés négativement, sont en mouvement et restent à l'intérieur d'une sphère. Le noyau est 10^4 à 10^5 fois plus petit que l'atome et concentre l'essentiel de sa masse.

A la lumière de ces résultats, Rutherford propose son modèle :

La matière est rassemblée dans un noyau de très petite dimension (environ 10^{-14} m de rayon), chargé positivement. Les électrons de l'atome se déplacent autour de ce noyau tel des planètes autour du soleil et la force électrique attractive (la charge (-) de l'électron attirant la charge (+) du noyau) joue le rôle de la force de gravitation pour les planètes, d'où le nom de modèle planétaire.



Expérience de Rutherford



Modèle de Rutherford

II.5. Présentation et caractéristiques de l'atome

Un élément A_ZX est caractérisé par :

Z : le nombre de charge ou numéro atomique : il désigne le nombre de protons ou d'électrons.
 Pour un élément quelconque, la charge du noyau est $+Ze$ et la charge des électrons est $-Ze$.
 Donc, $Z = \text{nombre de protons} = \text{nombre d'électrons}$.

A : le nombre de masse : il désigne le nombre de nucléons (protons + neutrons) avec $A=Z+N$
où Z : nombre de protons et N : nombre de neutrons.

Exemple

Élément (A_ZX)	Nombre de protons (Z)	Nombre de neutrons (N)	Nombre d'électrons (Z)	Nombre de masse (A)
${}^{19}_9F$	9	10	9	19
${}^{16}_8O$	8	8	8	16
${}^{27}_{13}Al$	13	14	13	27
${}^{35}_{17}Cl$	17	18	17	35

Pour un élément quelconque, le nombre de protons est fixé tandis que le nombre de neutrons peut varier.

L'unité de la masse d'un atome est l'u.m.a. On utilise le kilogramme dans le système international.

Rappelons quelques valeurs étudiées dans le chapitre I :

$$1\text{uma} = 1,66 \times 10^{-27} \text{Kg}$$

$$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{Kg} = 5,48 \times 10^{-4} \text{uma}$$

$$\left. \begin{array}{l} m_p = 1,672 \times 10^{-27} \text{Kg} = 1,0072 \text{uma} \\ m_N = 1,675 \times 10^{-27} \text{Kg} = 1,0090 \text{uma} \end{array} \right\} m_p \approx m_N \approx 1\text{uma}$$

II.6. Isotopes et abondances relatives des différents isotopes

Les isotopes sont des atomes ou nucléides d'un même élément chimique. Ils possèdent le même nombre de protons (Z) mais diffèrent dans le nombre de masse (A) : AX , ${}^{A'}X$, ${}^{A''}X$, ...

Exemple 1

L'hydrogène naturel est constitué de trois isotopes

1_1H : Hydrogène $\Rightarrow$ possède 1 électron, 1 proton et 0 neutron.

2_1H : Deutérium $\Rightarrow$ possède 1 électron, 1 proton et 1 neutron.

3_1H : Tritérium $\Rightarrow$ possède 1 électron, 1 proton et 2 neutrons.

Exemple 2

Le magnésium naturel comprend trois isotopes : ${}^{24}_{12}Mg$, ${}^{25}_{12}Mg$ et ${}^{26}_{12}Mg$.

Isotopes	Nombre de masse	Nombre de neutrons	Masse atomique	Abondance (%)
${}^{24}_{12}Mg$	24	12	23,9850	78,6
${}^{25}_{12}Mg$	25	13	24,9858	10,1
${}^{26}_{12}Mg$	26	14	25,9826	11,3

Naturellement, tous les éléments sont des mélanges isotopiques. Le calcul de la masse atomique d'un élément dépend de l'abondance de chacun des isotopes (pourcentage de présence dans la nature %).

La masse molaire moyenne est calculée par la relation suivante :

$$M_{\text{moy}} = \frac{\sum M_i x_i}{100}$$

Où : M_{moy} : masse moyenne de l'élément

M_i : masse de chaque isotope

x_i : abondance de l'isotope

Ainsi, la masse atomique relative à l'exemple du magnésium naturel est :

$$M_{\text{moy}} = \frac{(23,9850 \times 78,6) + (24,9858 \times 10,1) + (25,9826 \times 11,3)}{100} = 24,312 \text{ g.mol}^{-1} : \text{c'est la masse donnée}$$

dans le tableau périodique.

La masse de 1 atome de Mg est 24,312 uma tandis que la masse de 1 mole de Mg est 24,312 g.

Remarque

Les isotopes possèdent les mêmes propriétés chimiques mais des propriétés physiques différentes.

II. 7. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome

Spectromètre de masse : Spectrographe de Bainbridge

Pour mesurer la masse d'un atome, il est nécessaire de mesurer le rapport $\frac{q}{m}$, c'est-à-dire la charge de l'ion divisée par sa masse. Les appareils employés sont appelés spectromètres et nous développons dans ce qui suit le principe du spectromètre de Bainbridge.

Ce spectromètre est composé de quatre parties :

- La source d'ions : Un jet d'électrons émis par un filament chauffé ionise positivement les atomes d'un gaz.
- Le filtre de vitesse : Reçoit les ions animés de vitesses différentes. Ces ions sont soumis à l'action simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique orthogonaux entre eux et suivent la direction f_1 , f_2 et f_3 .

Si v est la vitesse d'un ion et q sa charge, les forces appliquées sont :

$$\vec{F}_E = q\vec{E} : \text{force électrique}$$

$$\vec{F}_m = q\vec{v}\vec{B} : \text{force magnétique}$$

E et B sont, respectivement, le champ électrique et l'induction du champ magnétique. $\vec{F}_E$ et $\vec{F}_m$ ont des directions parallèles mais des sens opposés.

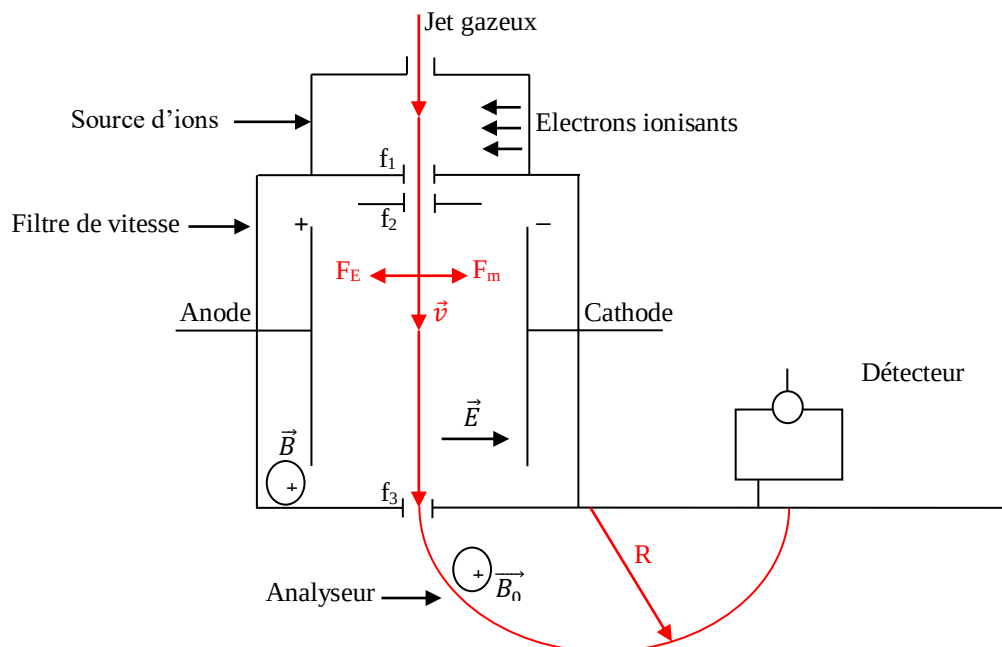
L'ion franchira l'analyseur si : $|\vec{F}_E| = |\vec{F}_m| \Rightarrow qE = qvB \Rightarrow v = \frac{E}{B}$

Les ions qui sortent du filtre de vitesse ont la même vitesse.

- L'analyseur : Dans cette partie, l'ion de masse m est soumis à un champ magnétique B_0 perpendiculaire à sa direction. L'ion sera donc dévié suivant un cercle de rayon R .

$$F_m = m\gamma \Rightarrow qvB_0 = m \frac{v^2}{R} \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{v}{B_0 R}$$

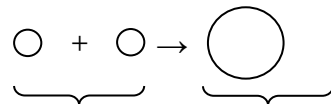
- Détecteur d'ions : l'ion ainsi dévié impressionne la plaque photographique où est détecté par une électrode qui joue le rôle de collecteurs d'ions.



Spectrographe de Bainbridge

II.8. Energie de liaison (de cohésion) des noyaux

La réaction de formation d'un noyau à partir de ses nucléons est donnée comme suit :



Masse théorique Masse réelle

La masse réelle de l'atome A_ZX est toujours inférieure à la masse de ses nucléons ($Zm_p + Nm_N$)

$\Rightarrow$ masse réelle < masse théorique.

La réaction nucléaire de formation d'un atome s'accompagne d'une perte de masse, appelée « défaut de masse Δm ».

$$\Delta m = m_{\text{produits}} - m_{\text{réactifs}} = m_{\text{réelle}} - m_{\text{théorique}} = m_{\frac{A}{Z}X} - (Zm_p + Nm_N)$$

$$\Delta m < 0 \text{ (car la masse réelle est inférieure à la masse théorique)}$$

Cette perte de masse se transforme en énergie ΔE telle que : $\Delta E = \Delta m \cdot C^2$: Relation d'Einstein.

ΔE : variation d'énergie. Pour la réaction précédente, ΔE correspond à l'énergie de formation d'un noyau (J ou eV).

Δm : défaut de masse (uma ou Kg).

C : célérité de la lumière ($C = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$).

De ce fait, la formation d'un noyau s'accompagne d'une perte de masse et donc perte d'énergie ($\Delta E < 0$).

Inversement, si on veut scinder le noyau en protons et neutrons suivant la réaction :



$$\Delta m = m_{\text{produits}} - m_{\text{réactifs}} = m_{\text{théorique}} - m_{\text{réelle}} = (Zm_p + Nm_N) - m_{\frac{A}{Z}X}$$

$$\Delta m > 0 \text{ (car la masse réelle est inférieure à la masse théorique)}$$

Vu que $\Delta E = \Delta m \cdot C^2 \Rightarrow \Delta E > 0$

ΔE est l'énergie à fournir (positive) pour détruire le noyau : elle mesure la ténacité avec laquelle les nucléons adhèrent les uns aux autres. On l'appelle l'énergie de cohésion du noyau.

$\Delta E < 0$: énergie de formation du noyau

$\Delta E > 0$: énergie de destruction du noyau

❖ Unité de l'énergie

L'énergie est exprimée en Joule ou en électronvolt. Les valeurs de l'énergie des réactions nucléaires sont très élevées en Joules, donc, il est préférable d'utiliser une unité plus petite qui est l'électronvolt.

Rappelons que l'électronvolt est l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel de 1 volt ($\text{ddp} = 1 \text{ V}$).

$$1 \text{ eV} = \text{charge de l'électron} \times \text{ddp} = 1,6 \times 10^{-19} \times 1 \Rightarrow 1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

On utilise généralement le Méga-électron-volt sachant que $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$.

Remarque

En utilisant la loi d'Einstein ($\Delta E = \Delta m \cdot C^2$), le défaut de masse Δm est calculé d'abord en uma en prenant les masses du proton et du neutron en uma. Par la suite, il est nécessaire de convertir le résultat trouvé en Kg afin d'avoir une valeur d'énergie en Joule.

$$[\Delta E] = [\Delta m] \cdot [C^2] = [\text{Joule}] = [\text{Kg}] \cdot [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}]$$

Sachant que $1 \text{ uma} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$

$$\text{Donc } E = 1,66 \times 10^{-27} \times 9 \times 10^{16} = 14,94 \times 10^{-11} \text{ J}$$

Rappelons que $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$\text{De ce fait, } E = \frac{14,94 \times 10^{-11}}{1,6 \times 10^{-19}} = 933 \times 10^6 \text{ eV} = 933 \text{ MeV}$$

D'où : $1 \text{ uma} = 933 \text{ MeV}$

Exercice

Le noyau de l'atome d'azote N ($Z=7$) est formé de 7 neutrons et 7 protons. Calculer en uma la masse théorique de ce noyau. Comparer cette valeur à la masse réelle qui est de 14,007515 uma.

Calculer l'énergie de cohésion de ce noyau en J et en MeV.

On donne : $m_p = 1,007277 \text{ uma}$, $m_N = 1,008665 \text{ uma}$, $m_e = 9,109534 \times 10^{-31} \text{ Kg}$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Solution

- Calcul de la masse théorique du noyau

$$M_{\text{théo}} = Zm_p + Nm_N = (7 \times 1,007277) + (7 \times 1,008665) = 14,111594 \text{ uma/noyau}$$

La masse réelle du noyau est inférieure à la masse théorique.

- Calcul de l'énergie de cohésion du noyau

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

$${}^{14}_7\text{N} \rightarrow 7m_p + 7m_N$$

$$\Delta m = m_{\text{produits}} - m_{\text{réactifs}} = m_{\text{théorique}} - m_{\text{réelle}} = 14,111594 - 14,007515$$

$$\Delta m = 0,104079 \text{ uma/noyau}$$

$$\Delta E = 0,104079 \times 1,66 \times 10^{-27} \times 9 \times 10^{16}$$

$$\Delta E = 15,552 \times 10^{-12} \text{ J/noyau}$$

$$\Delta E = \frac{15,552 \times 10^{-12}}{1,6 \times 10^{-19}} = 97,1 \times 10^6 \text{ eV} = 97,1 \text{ MeV}$$

$$\Delta E = 97,1 \text{ MeV/noyau}$$

$$\text{Ou bien : } \Delta E = 0,104079 \times 933 \Rightarrow \Delta E = 97,1 \text{ MeV/noyau}$$

II.9. Stabilité des noyaux

II.9.1. Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : Courbe d'Aston

L'énergie de cohésion par nucléon est donnée par le rapport $\frac{\Delta E}{A}$, avec :

ΔE : l'énergie à fournir pour dissocier le noyau en protons et neutrons

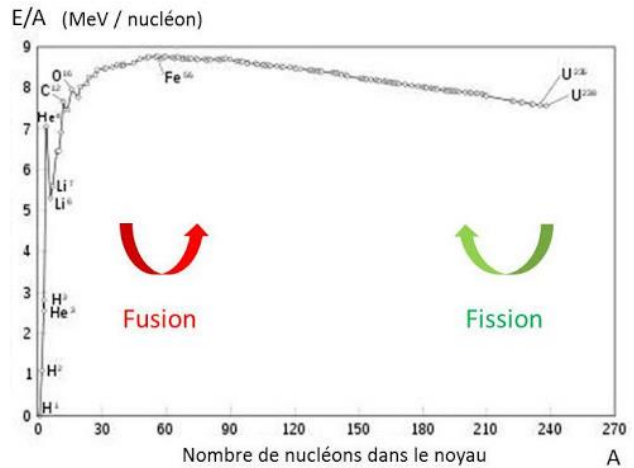
A : nombre de nucléons

$\frac{\Delta E}{A}$ permet de mesurer la stabilité des noyaux. Ils sont d'autant plus stables que le rapport $\frac{\Delta E}{A}$ est plus élevé.

Sur 331 nucléides, 284 sont stables. Les autres sont instables (radioactifs). La courbe d'Aston représente la variation de $\frac{\Delta E_{coh}}{A}$ en fonction de A . Les noyaux les plus stables, qui ont les plus grandes valeurs de $\frac{\Delta E}{A}$, apparaissent dans la partie la plus haute de la courbe. Cette courbe représente un maximum pour le fer (noyau le plus stable).

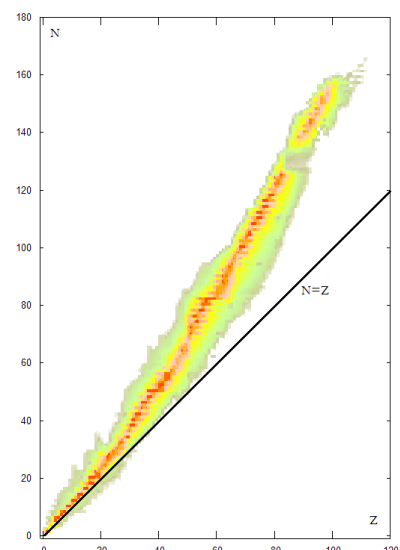
La pente de la courbe d'Aston est très importante pour la zone des atomes légers ($A < 15$). Du côté des atomes lourds, cette pente est beaucoup plus douce.

Les atomes dont l'énergie moyenne est faible ($\frac{\Delta E}{A} < 7,5$ MeV/nucléon) vont chercher à se stabiliser et à se rapprocher de la zone de stabilité maximale. Deux différents processus sont possibles : fusion pour les atomes légers et fission pour les atomes lourds.



II.9.2. Stabilité et nombre de nucléons : Courbe nbre de neutron = f (nombre de protons)

Le tracé de la courbe donnant $N=f(Z)$ est appelée Vallée de stabilité. Elle désigne l'endroit où se situent les isotopes stables. Lorsqu'on reporte sur ce repère graphique $N=f(Z)$, tous les isotopes connus, on constate qu'ils sont regroupés autour de la Vallée de stabilité. Elle est située sensiblement sur la bissectrice pour les noyaux dont $Z \leq 30$. Au-delà, elle est globalement située au dessus de la droite $N=Z$. Pour ces isotopes, il y a plus de neutrons que de protons. En d'autres termes, un isotope sera d'autant plus radioactif (instable) qu'il sera éloigné de cette Vallée de stabilité.



Chapitre III

Radioactivité – Réactions nucléaires

III. 1. Introduction

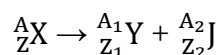
La radioactivité est à l'origine de l'apparition de la vie sur terre. C'est la chaleur qu'elle génère qui arrive à maintenir le noyau terrestre sous forme liquide, et qui a permis la formation de l'atmosphère primitive lors des éruptions volcaniques (protection contre les météorites, effet de serre pour diminuer les écarts thermiques entre le jour et la nuit).

La radioactivité naturelle fut découverte en 1896 par Henri Becquerel. Il découvre que les sels uraniques arrivaient à impressionner une plaque photographique même en absence de la lumière.

III.2. Radioactivité naturelle (Rayonnement α , β et γ)

Avant d'aborder le volet de la radioactivité naturelle, il est important de signaler que ce phénomène est sujet à de réactions nucléaires qui doivent obéir aux lois de conservation ou loi de Soddy et Fajans.

Donnons l'exemple d'une réaction :



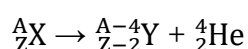
- Conservation du nombre total de nucléons (A) : $A = A_1 + A_2$
- Conservation du nombre de charge (Z) : $Z = Z_1 + Z_2$

Il existe certains noyaux qui sont capables de se désintégrer spontanément en expulsant d'autres constituants pour donner naissance à des noyaux plus stables. Il s'agit de la radioactivité naturelle. Il en existe trois formes :

III.2.1. Emission α

La particule α est émise généralement par des nucléides lourds ($Z > 83$). Cette particule est le noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$ éjectée par la substance radioactive.

L'équation nucléaire générale d'une émission α est :



Exemple : ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$

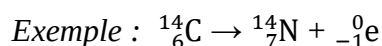
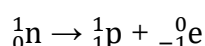
Uranium Thorium Hélium

III.2.2. Rayonnement β

III.2.2.1. Rayonnement β^-

Ce rayonnement concerne les isotopes qui possèdent un excès de neutrons. Ce genre d'isotopes cherche à se stabiliser en augmentant le nombre de protons et en diminuant le nombre de neutrons. On peut considérer que pour de tels nucléides un neutron se transforme en proton et la charge positive du noyau va augmenter. Ceci n'est possible qu'à condition qu'une charge négative soit éjectée du noyau : c'est l'électron.

La réaction de transformation du neutron en proton s'écrit :

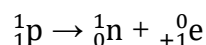


Le nombre de masse du noyau émetteur est le même que celui du noyau formé, tandis que le nombre de charge augmente d'une unité : ${}_Z^AX \rightarrow {}_{Z+1}^AY + {}_{-1}^0\text{e}$

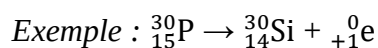
III.2.2.2. Rayonnement β^+

Cette forme de radioactivité concerne les isotopes instables qui possèdent un excès de protons. Ils cherchent à devenir stables en augmentant le nombre de neutrons et en diminuant le nombre de protons. De tels nucléides transforment un neutron en proton en émettant un positon ${}_{+1}^0\text{e}$. Le positon est l'antiparticule de l'électron et possède la même masse mais de charge opposée.

Proton $\rightarrow$ Neutron + Positon



En terme général : ${}_Z^AX \rightarrow {}_{Z-1}^AY + {}_{+1}^0\text{e}$

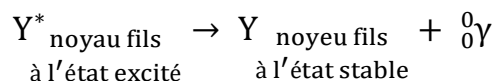


III.2.3. Rayonnement γ

Ces particules sont neutres de charge et se propagent en ondes électromagnétiques. Un noyau est caractérisé par un état énergétique fondamental. Lors d'une désintégration α ou β , le noyau formé passe par un état excité avant d'atteindre l'état fondamental. Ce passage de l'état excité à l'état fondamental ou bien de réarrangement du noyau libère l'excès d'énergie sous

forme de rayon γ en même temps que les particules α ou β . Ce sont donc des photons très énergétiques.

L'émission γ ne change rien dans la quantité de protons, ni d'ailleurs dans le nombre de neutrons (A et Z restent inchangés).



Remarque

Le pouvoir pénétrant des rayonnements α , β et γ est différent. Une feuille de papier suffit pour bloquer une particule α tandis qu'une feuille de plomb d'épaisseur 0,35 mm est nécessaire pour bloquer une particule β . Cependant, il faudra une épaisseur de 100 mm de Pb pour bloquer une particule γ .

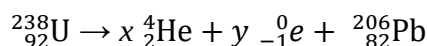
III.2.4. Familles radioactives naturelles

Certains éléments radioactifs subissent une succession de désintégrations des noyaux formés. Cette série de désintégrations constitue une famille radioactive qui aboutit par affiliation à un nucléide stable. Ces familles sont issues principalement des nucléides lourds présentées comme suit :

- Famille de l'uranium 238 : ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb}$
- Famille de l'uranium 235 : ${}^{235}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{208}_{82}\text{Pb}$
- Famille du thorium : ${}^{232}_{92}\text{Th} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb}$

Exercice :

Soit la réaction suivante :



Déterminer le nombre de désintégrations α et β ?

Solution :

Application de la loi de Soddy et Fajans :

- Conservation du nombre de masse : $238 = 4x + 206 \Rightarrow x = 8$
- Conservation du nombre de charge : $92 = 2x - y + 82 \Rightarrow y = 6$

Par conséquent, on a 8 désintégrations α et 6 désintégrations β .

De ce fait, la réaction devient : ${}^{238}_{92}\text{U} \rightarrow 8 {}^4_2\text{He} + 6 {}^0_{-1}e + {}^{206}_{82}\text{Pb}$

III.3. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires

Contrairement à la radioactivité naturelle, la radioactivité artificielle est provoquée par l'homme. Il s'agit d'une réaction nucléaire qui se réalise suite au choc entre des noyaux « cibles » et des particules extérieurs convenables « projectiles » telles que les protons (${}^1_1\text{p}$ ou ${}^1_1\text{H}$), les neutrons (${}^1_0\text{n}$), le deutérium (${}^2_1\text{d}$ ou ${}^2_1\text{H}$), les électrons (${}^0_{-1}\text{e}$), la particule α (${}^4_2\text{He}$), ...etc.

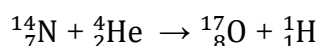
Ces réactions nucléaires se subdivisent en trois groupes :

- Transmutation nucléaire
- Fission nucléaire
- Fusion nucléaire

La différence entre ces trois réactions est liée à la nature du noyau cible et du projectile.

III.3.1. Transmutation nucléaire :

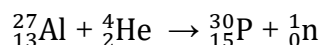
Les particules de bombardement utilisées (projectiles) sont l'hélium ${}^4_2\text{He}$ (α), les protons (${}^1_1\text{p}$ ou ${}^1_1\text{H}$) ou deutérium (${}^2_1\text{d}$ ou ${}^2_1\text{H}$). Le nucléide formé a une masse égale ou voisine de celle du noyau cible (le nombre de masse ne change pratiquement pas ou très peu). Le noyau formé peut être stable ou lui-même radioactif.



Noyau cible + Projectile $\rightarrow$ Particule éjectée + Noyau formée

Cette réaction a été la première transmutation artificielle réalisée par Rutherford en 1919, lors de la mise en évidence du proton. Le noyau formé ${}^{17}_8\text{O}$ est stable et extrêmement peu abondant.

En 1934, Irène et Frédéric Joliot ont découvert un nucléide radioactif artificiel : le phosphore 30. Il est instable et se transforme en ${}^{30}_{14}\text{Si}$ en émettant un positon et un neutron.



Les réactions nucléaires sont représentées comme suit :

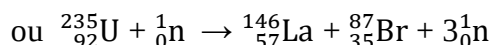
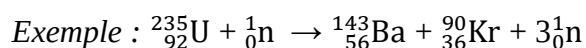
Noyau initial (Projectile, particule éjectée) noyau formé final

Exemples : ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H} \Rightarrow {}^{14}_7\text{N} (\alpha, \text{p}) {}^{17}_8\text{O}$

${}^{27}_{13}\text{Al} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{30}_{15}\text{P} + {}^1_0\text{n} \Rightarrow {}^{27}_{13}\text{Al} (\alpha, \text{n}) {}^{30}_{15}\text{P}$

III.3.2. Fission nucléaire

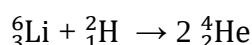
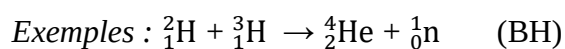
La fission concerne les éléments lourds ($A > 200$) qui se désintègrent pour donner des atomes plus légers ($72 < A < 162$) et des neutrons. Ces derniers peuvent bombarder d'autres noyaux voisins et provoquer leur fission : c'est la réaction nucléaire en chaîne.



Il y a lieu de noter que chaque fission libère une énergie considérable, plus de 12 fois l'énergie libérée par une réaction de transmutation normale (la fission de 1 Kg d'uranium 235 libère autant d'énergie que celle de l'explosion de 12000 tonnes de dynamites). Si aucune précaution particulière n'est prise, la réaction de fission devient explosive. C'est le principe de la bombe atomique. Lorsque la réaction est contrôlée, l'énergie est libérée assez lentement pour être employée. C'est le principe des réactions nucléaires.

III.3.3. Fusion nucléaire

Ce type de réactions se base sur la fusion des nucléides légers pour former des nucléides plus lourds.



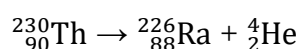
Les réactions de fusion libèrent des quantités d'énergie considérables. Cette sorte de réaction est à l'origine de l'énergie des étoiles et c'est aussi la réaction utilisée dans les bombes à hydrogène (BH).

III.4. Cinétique de la désintégration radioactive

III.4.1. Aspect énergétique

Le nombre total de nucléons et la charge globale sont conservés dans les réactions nucléaires. Cependant, la masse ne l'est pas. Au contraire, les transmutations radioactives s'accompagnent toujours d'une perte de masse Δm correspondant à la libération d'une quantité d'énergie donnée par la relation d'Einstein : $\Delta E = \Delta m \cdot C^2$.

Exemple :



Avec : $m_{\text{Th}} = 230,1047 \text{ uma}$, $m_{\text{He}} = 4,0039 \text{ uma}$, $m_{\text{Ra}} = 226,0957 \text{ uma}$.

La désintégration d'un atome s'accompagne d'une perte de masse de :

$$\Delta m = m(\text{produits}) - m(\text{réactifs}) = (226,0957 + 4,0039) - (230,1047) = -0,0051 \text{ uma/noyau}$$

$$\Delta E = (-0,0051) \times 1,66 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2 = -0,076194 \times 10^{-11} \text{ J/noyau}$$

$$\Delta E = \frac{(-0,076194 \times 10^{-11})}{1,6 \times 10^{-19}} = -4,76 \text{ MeV/noyau}$$

Cette énergie libérée (signe -) sert à accélérer les particules α émises

III.4.2. Aspect cinétique (Loi de décroissance radioactive)

La cinétique de désintégration s'applique aussi bien, à la désintégration radioactive naturelle qu'à la désintégration radioactive artificielle. Elle ne dépend ni de la température, ni de la combinaison chimique dans laquelle se trouve l'élément radioactif. Le seul facteur qui influe est le temps. La désintégration des noyaux radioactifs suit la loi de décroissance radioactive établie expérimentalement par Rutherford et Soddy en 1902.

Soit la réaction de désintégration :

	A	→	B (B non radioactif)
à t=0	N ₀		0
à t	N _t		N ₀ - N _t
à (t+dt)	N ₀ +dN		

Expérimentalement, on peut compter le nombre de particules émises par unité de temps. Ce nombre est égal à $-\frac{dN}{dt}$:

dN : représente la variation du nombre de noyaux radioactifs A pendant le temps dt. Comme il s'agit d'une diminution $dn < 0$.

N : désigne le nombre de noyaux instables présents dans l'échantillon à l'instant t.

La variation $-\frac{dN}{dt}$ (vitesse de désintégration) en fonction de N est une loi linéaire :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N : \text{exprimée en dps, dpm, ...}$$

Où λ est une constante radioactive ou de désintégration.

Elle est exprimée en s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} , ... et elle varie avec la nature du radioactif.

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N : \text{A } t=0 : N = N_0, \text{ à } t \neq 0 : N = N_t$$

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \Rightarrow \frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt$$

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda dt \Rightarrow \ln \frac{N}{N_0} = -\lambda dt$$

$$\Rightarrow N = N_0 e^{-\lambda t} : \text{Loi de désintégration radioactive}$$

Remarque : Le nombre N de noyaux radioactifs décroît exponentiellement avec le temps.

III.4.2.1. Activité radioactive

C'est le nombre de désintégration par unité de temps :

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

L'activité ne dépend ni de la nature, ni de l'énergie des particules émises. Elle peut s'exprimer en :

- Désintégration par seconde (d.p.s)
- Désintégration par minute (d.p.m)
- Curie (1 Ci = $3,7 \times 10^{10}$ dps)

Remarque

Le curie est le nombre de désintégration par seconde et par gramme de Radium (^{226}Ra). On sait que sa période de désintégration est $T=1590$ années.

III.4.2.2. Période radioactive ou « demi-vie radioactive »

On caractérise généralement un élément radioactif par sa période (T) ou temps de demi-vie ($t_{1/2}$). Il est défini comme étant le temps nécessaire à la désintégration de la moitié des noyaux radioactifs.

$$t=0 : N = N_0$$

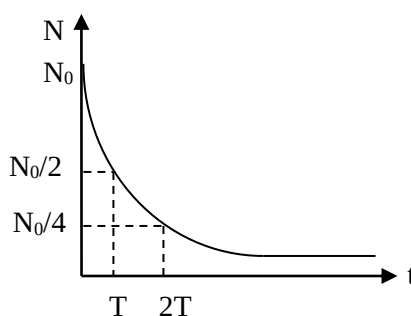
$$t=T : N = N_0/2$$

$$\text{On a : } N = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$\text{A } t=T : \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T}$$

$$\Rightarrow -\lambda T = \ln \frac{1}{2} = -\ln 2$$

$$\Rightarrow T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$



❖ Equilibre radioactif

- Cas : $A \rightarrow B$ (B n'est pas radioactif)

$$\text{A l'équilibre : } A_A = A_B \Rightarrow \lambda_A N_A = \lambda_B N_B$$

- Cas : $A \rightarrow B^*$ (B est radioactif) $\rightarrow C$ (C est stable)

$$N_A = N_{A0} e^{-\lambda_A t}$$

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_A N_A - \lambda_B N_B \text{ soit } \frac{dN_B}{dt} + \lambda_B N_B = \lambda_A N_A = \lambda_A N_{A0} e^{-\lambda_A t}$$

C'est une différentielle du 1^{er} ordre avec un second membre qui conduit au nombre de noyaux de (B) présents à l'instant :

$$N_B = N_{A0} \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} (e^{\lambda_A t} - e^{\lambda_B t})$$

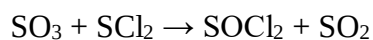
III.5. Application de la radioactivité

La découverte de la radioactivité a eu un impact extraordinaire sur le développement de la physique du 20^{ème} siècle. Elle a rayonné sur toutes les sciences et a donné naissance à une large gamme d'application, avec en particulier la production de l'énergie nucléaire à des fins pacifiques et militaires et dans le domaine de la médecine, la radiothérapie et l'imagerie nucléaire. La radioactivité peut être aussi dangereuse et il convient de bien la connaître pour bien la maîtriser.

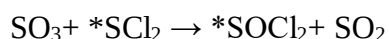
III.5.1. Traceurs

En chimie : certains radio-isotopes (¹⁴C, ³H, ¹⁸O,...etc) sont employés comme traceurs introduits dans une molécule à la place d'un atome déterminé de l'isotope naturel (¹²C, ¹H, ¹⁶O,...etc) afin de détailler le mécanisme d'une réaction donnée. Ils peuvent être suivis grâce à leur rayonnement.

Exemple :



Afin de déterminer d'où vient le soufre SO₂ formé (est-ce du SO₃ ou SCl₂), on utilise la technique du traceur à l'aide du soufre radioactif ³⁵S.



En biologie : Dans les réactions biochimiques, les plantes absorbent le gaz carbonique CO₂ et l'eau H₂O et rejettent l'oxygène O₂. Pour savoir si cet oxygène est issu du CO₂ ou H₂O, on utilise la technique du traceur en marquant le dioxyde de carbone CO₂^{*} par l'oxygène ¹⁸O et on constate que l'oxygène rejeté par les plantes n'est pas marqué. De ce fait, l'oxygène proviendrait donc de l'eau.

En médecine : On emploie des radioéléments comme traceurs, pour suivre le chemin de circulation dans le corps et les endroits où il se concentre. On peut, par exemple, suivre l'absorption de l'iode ¹³¹I, sa concentration dans la glande thyroïde et même son élimination. Le ¹³¹I diminue l'hyperactivité de la thyroïde et permet donc le traitement des goîtres exophtalmiques.

III.5.2. Armes nucléaires

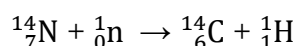
La radioactivité peut, malheureusement, être utilisée à des fins destructifs tels : missiles nucléaires, bombes atomiques, bombe à hydrogène et bombe à neutron.

III.5.3. Source d'énergie

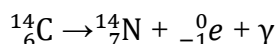
La radioactivité peut être utilisée dans la production de l'électricité (les piles atomiques).

III.5.4. Datation d'échantillons anciens

L'utilisation de ^{14}C radioactif permet de déterminer l'âge des pièces archéologiques qui remontent à 1000 voir 30000 ans. Cet élément radioactif est produit de manière continue dans l'atmosphère par l'action de neutrons provenant des rayons cosmiques sur l'azote ^{14}N selon la réaction :



Par la suite, le ^{14}C s'oxyde en CO_2 et est ensuite absorbé par les plantes par photosynthèse. Sa concentration reste constante mais quand la plante meurt, $[^{14}\text{C}]$ décroît à cause de la désintégration selon la réaction :



L'activité de ^{14}C est de 15,3 d.p.m et par gramme de C et la période de désintégration est de 5730 ans.

Exemple :

L'analyse d'un échantillon de bois fossile montre qu'il ne contient que 6,25% de son carbone 14 initial. Quel est l'âge de ce morceau de bois.

Solution :

Il ne reste que 6,25 % de son carbone initial :

$$N/N_0 = 6,25 \% = 0,0625$$

$$\text{On a : } N = N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow \ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \Rightarrow t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N}{N_0} \right)$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,693}{5730} = 1,2 \times 10^{-4} \text{ ans}^{-1}$$

$$\text{Soit : } t = -\frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) = 2,24 \times 10^4 \text{ ans}$$

Chapitre IV

Structure électronique de l'atome

IV.1. Introduction

L'atome est constitué d'un noyau autour duquel gravitent des électrons dans des trajectoires quasi circulaires. Ce modèle atomique simple a dû passer par plusieurs modèles plus complexes qui ont évolués au fur et à mesure que des phénomènes inexplicables apparaissent. De multiples savants ont intervenus avant d'arriver à un modèle satisfaisant et nous relaterons dans ce qui suit son évolution chronologique.

IV.2. Dualité onde-corpuscule

Définissons, tout d'abord, les termes : onde et corpuscule. Les corpuscules sont des petites particules élémentaires de la matière qui peuvent avoir des trajectoires, positions et vitesse définis. Par contre, les ondes ne sont pas localisées : elles ne transportent pas la matière mais permettent de donner des informations sur la quantité de mouvement et sur l'énergie.

Plusieurs expériences ont été menées afin de donner à la lumière l'aspect ondulatoire et/ou corpusculaire.

IV.2.1. Aspect ondulatoire de la lumière : onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique

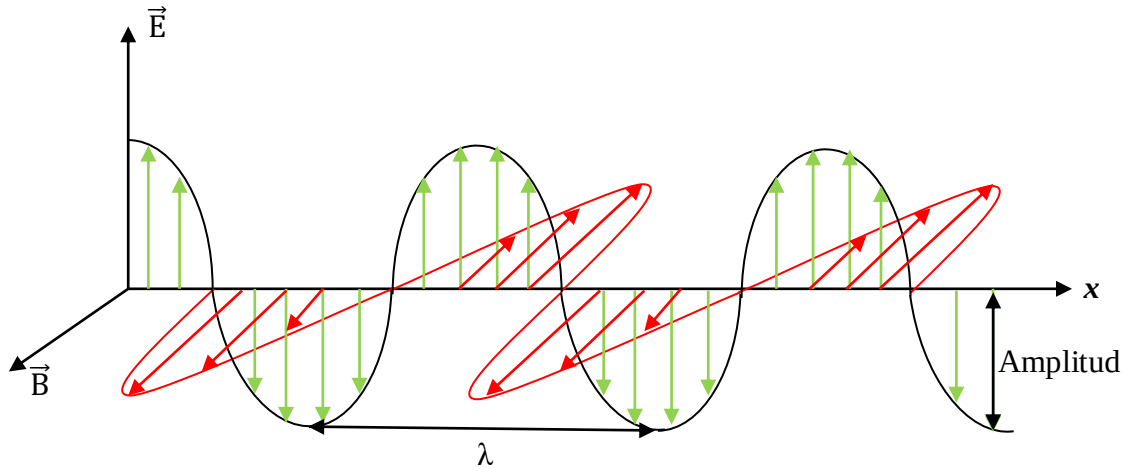
Plusieurs expériences ont prouvés que la lumière possède un caractère ondulatoire (diffraction, interférences,...). La forme et le déplacement d'un rayonnement électromagnétique sont analogues à ceux d'une onde formée par l'impact d'un caillou à la surface d'un lac.

Selon Maxwell, une onde électromagnétique se caractérise par le déplacement simultané de champ électrique ($\vec{E}$) et magnétique ($\vec{B}$) oscillants et perpendiculaires. Chaque spectre électromagnétique est caractérisée par :

- Longueur d'onde (λ) : distance entre deux maximum (sommets) et est exprimé en m.
- Fréquence (ν) : nombre d'oscillations par seconde. L'unité de la fréquence est l'Hertz (Hz).
- Amplitude : intensité du rayonnement.

- Vitesse de propagation (C) : dans le vide, une onde se déplace à la vitesse de la lumière, soit $2,997 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, valeur arrondi à $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

La fréquence et la longueur d'onde d'une onde électromagnétique sont reliées à sa vitesse de déplacement par l'expression suivante : $\lambda \nu = C$.



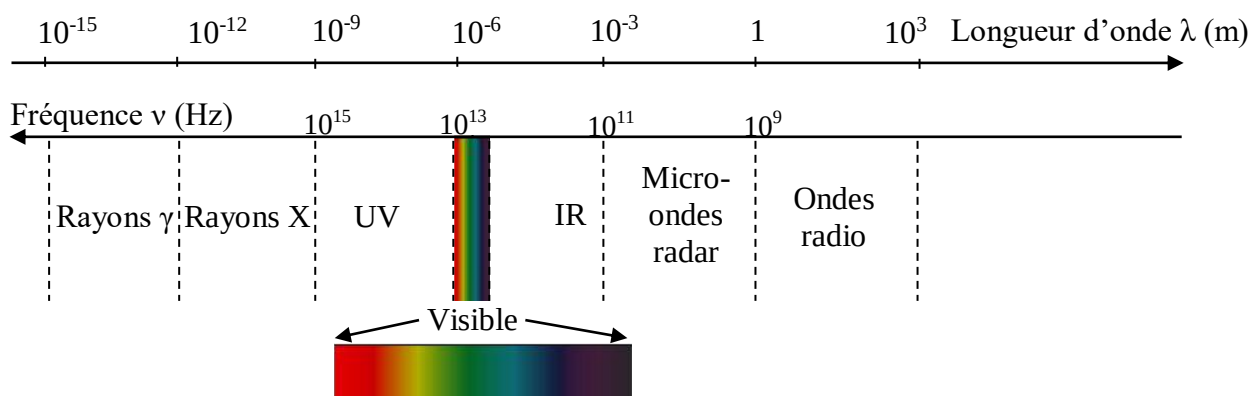
Onde électromagnétique

Remarque

L'onde possède d'autres caractéristiques, à savoir :

- Période de l'onde (T) : le temps correspondant au parcours d'une longueur d'onde : durée d'une oscillation. Elle s'exprime en seconde (s).
- Nombre d'onde ($\bar{\nu}$) : inverse de la longueur d'onde : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$. Il s'exprime en m^{-1} .

On distingue des domaines particuliers de rayonnements électromagnétiques : rayon γ , rayon X, rayon U.V, I.R, les ondes radio,...



Régions du spectre électromagnétique

La lumière peut être quantifiée en énergie (Planck 1900) en utilisant la relation suivante :

$$E = h \nu$$

Avec : E : énergie exprimée en joule (J) ;

h : constante de Planck en Joule.seconde (J.s) : $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s ;

ν : fréquence de la lumière en Hertz (Hz).

IV.2.2. Aspect corpusculaire de la matière : Effet photoélectrique

L'aspect corpusculaire du rayonnement lumineux peut être considéré comme un flux de particules appelées « photons ». Chaque photon est porteur d'un « grain d'énergie » ou « quantum d'énergie » quantifiée par $E = h \nu$ et qui est considéré comme étant la plus petite énergie transportée par une radiation.

L'effet photoélectrique a été mis en évidence par H. Hertz, en 1885, mais ce n'est qu'en 1905 qu'Einstein a pu l'expliquer réellement. Le principe de l'expérience consiste à irradier une plaque métallique par une lumière monochromatique de fréquence ν . Des électrons sont émis de cette surface et ce phénomène est appelé « effet photoélectrique ».

En résumé, l'effet photoélectrique est la production de l'électricité à partir de la lumière et cela se produit seulement si la fréquence de la lumière ν est supérieure à une valeur ν_0 appelée fréquence seuil caractéristique du métal irradié.

D'après Einstein, les photons de la lumière ayant une énergie E ($E = h \nu$) frappent les atomes métalliques de la plaque et s'ils ont suffisamment d'énergie, ils arrachent des électrons de la plaque, d'où la production de l'électricité.

Pour qu'un effet photoélectrique se produise, il faut que :

$E > E_0$ avec E_0 : énergie d'extraction ou énergie du seuil photoélectrique.

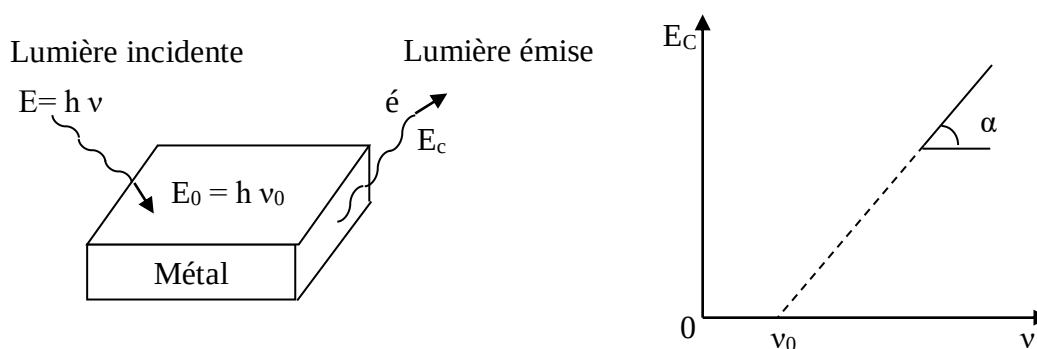
$$E > E_0 \rightarrow h \nu > h \nu_0 \rightarrow \nu > \nu_0 \rightarrow \frac{c}{\lambda} = \frac{c}{\lambda_0} \rightarrow \lambda < \lambda_0$$

Remarque

Si $E < E_0$, il y aura aucun effet photoélectrique.

Le surcroît d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal ($E_0 = h \nu_0$) est dissipé sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons.

$$E_C = E - E_0 = h \nu - h \nu_0 = h (\nu - \nu_0) = \frac{1}{2} m v^2 \dots\dots\dots (*)$$



Représentation de l'effet photoélectrique

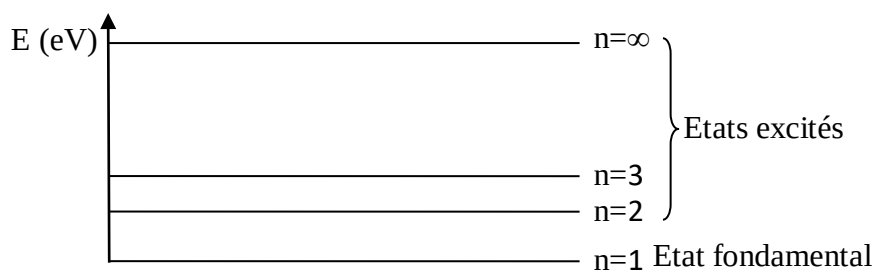
L'équation (*) montre que la courbe représentant $E_c = f(\nu)$ est une droite de pente h .

IV.3. Interaction entre la lumière et la matière

Lorsqu'une source d'énergie lumineuse (lumière) vient frapper un objet (matière), celui-ci va renvoyer un rayonnement à une certaine longueur d'onde, de couleur précise. Le type de couleur dépend des mécanismes d'émission, de réflexion, d'absorption et de transmission.

Nous avons vu précédemment, qu'un atome ou une molécule n'absorbe que certaines fréquences lumineuses ($\nu \geq \nu_0$). L'ensemble des fréquences absorbées est appelé « **spectre d'absorption** » qui constitue un moyen d'identifier un atome ou une molécule donnée. Le nombre d'onde est souvent le moyen d'expression des positions de raies (transitions électroniques) : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$.

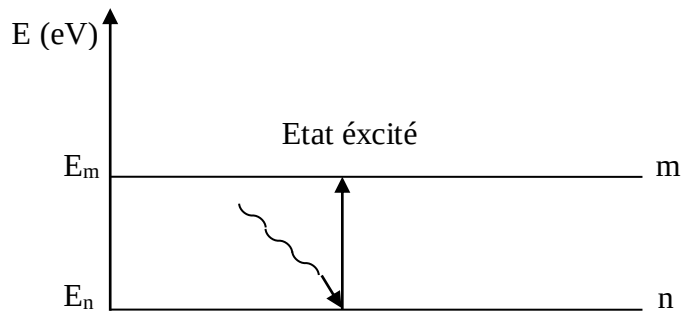
Les atomes peuvent échanger de l'énergie (absorption ou émission) avec le milieu extérieur pour atteindre différents niveaux d'énergie désignés par n (nombre quantique). Si les atomes n'absorbent aucune énergie, ils se trouvent dans leurs états de stabilité d'énergie minimale appelé **état fondamental**. Seuls les niveaux quantifiés 1, 2, 3, 4, ... peuvent être occupés par l'électron (niveaux intermédiaires entre 2 et 3 ou 3 et 4 sont interdits). La valeur de l'énergie d'un niveau dépend, donc, de la valeur du nombre quantique entier n et qui est à l'origine de sa quantification.



Niveaux d'énergie de l'électron

- **Absorption lumineuse**

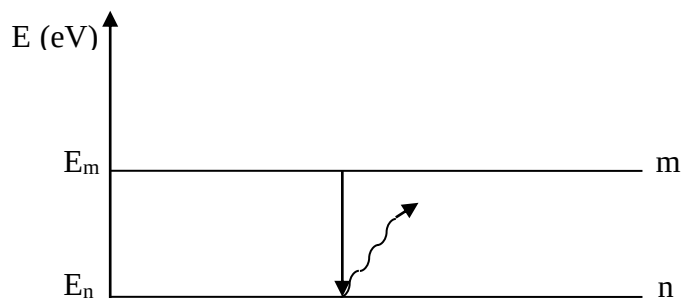
Lorsqu'un atome absorbe de l'énergie, l'électron passe d'un niveau n à un niveau permis supérieur m ($m > n$).



Absorption lumineuse

- **Emission lumineuse**

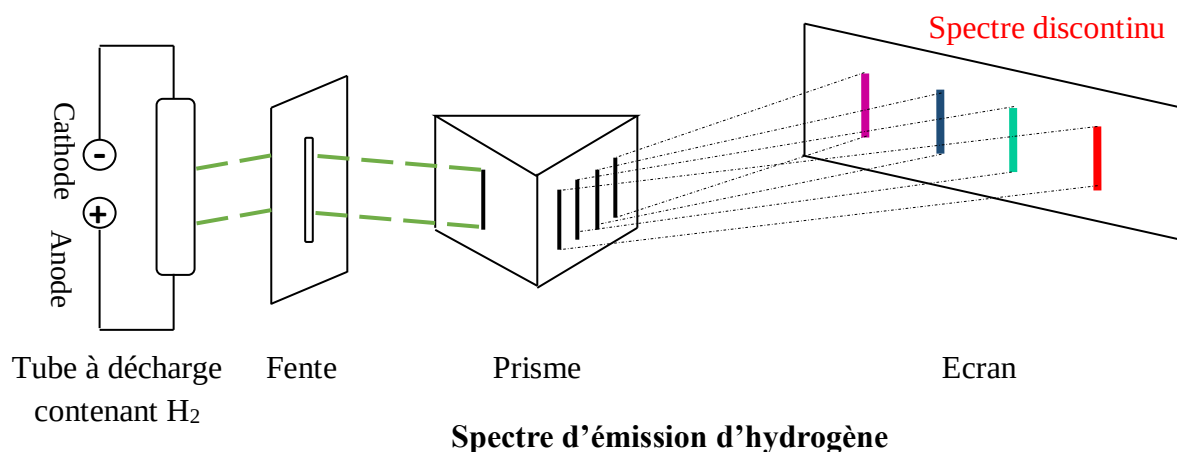
L'électron de l'atome excité ne reste pas longtemps dans cet état instable (m) et revient à un niveau d'énergie inférieur (n).



Emission lumineuse

IV.3.1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

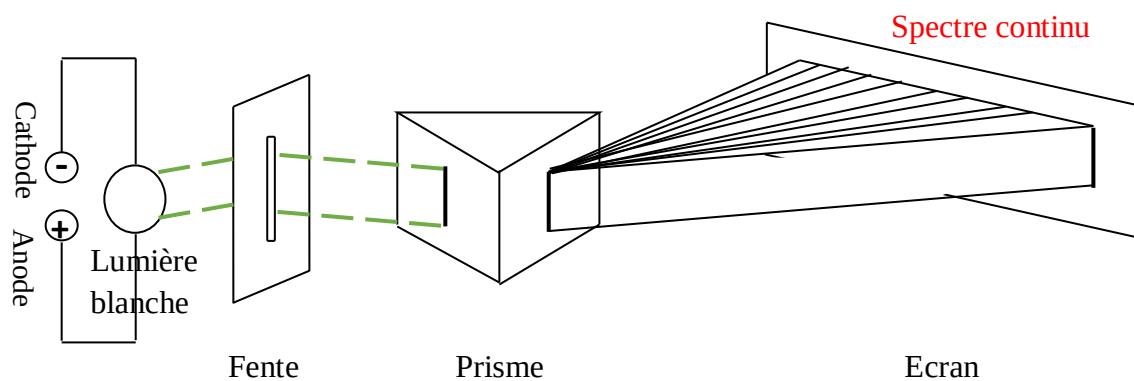
Commençons, d'abord, par définir le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. C'est un ensemble d'ondes électromagnétiques émises par un atome d'hydrogène excité après avoir reçu un excédent d'énergie. Ce spectre est obtenu, expérimentalement, en plaçant devant la fente d'un spectrographe un tube scellé contenant de l'hydrogène sous faible pression (de l'ordre de mmHg) et dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge excite les atomes d'hydrogène. Cependant, ces atomes ne gardent que très peu de temps cet excédant d'énergie : ils passent des divers états excités vers les états d'énergie inférieure en émettant un rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement émis est constitué d'une série de raies de différentes longueurs d'ondes : c'est le *spectre d'émission de l'atome d'hydrogène*.



Le spectre d'émission de l'hydrogène est constitué de quatre raies lumineuses, bien séparées (spectre discontinu) : rouge ($\lambda = 656 \text{ nm}$), turquoise ($\lambda = 486 \text{ nm}$), indigo ($\lambda = 434 \text{ nm}$) et violet ($\lambda = 410 \text{ nm}$). C'est le spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène observées par Balmer en 1855.

Observation

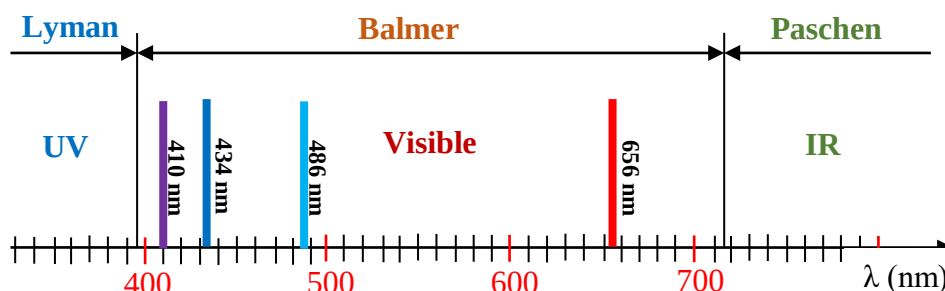
- Chaque atome possède son propre spectre spécifique constitué de radiations visibles et invisibles, ce qui constitue une véritable empreinte digitale de cet atome. Néanmoins, lorsqu'un rayonnement comporte toutes les fréquences (ou longueurs d'onde) dans un intervalle donnée, on dit qu'il présente un spectre continu. C'est le cas de la lumière blanche.



Spectre d'émission de la lumière blanche

- La première série de raies est observée par Balmer. D'autres rayonnements apparaissent par groupes (spectre composé de plusieurs séries de raies) et parmi elles ceux découverts par Lyman situés dans l'ultra-violet, puis Paschen dans le domaine de l'infrarouge. Plus tard, Brackett et Pfund identifient deux nouvelles séries de raies.

- Au sein d'une même série, les raies ne sont pas séparées d'une même longueur d'onde : les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et semblent tendre vers une raie limite.



Allure du spectre de l'atome d'hydrogène

IV.3.2. Relation empirique de Balmer-Rydberg

Balmer a démontré, par une représentation graphique, que l'inverse des longueurs d'onde ($\frac{1}{\lambda}$) en fonction de ($\frac{1}{n^2}$) (où n est un nombre entier compris entre 3 et 6) est une droite.

Par la suite, Rydberg a trouvé une relation simple entre la longueur d'onde λ des raies du spectre d'hydrogène et des nombres entiers :

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

avec : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ = nombre d'onde (cm^{-1}) et R_H : constante de Rydberg ($R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$).

L'équation de Rydberg fut finalement généralisée pour tenir compte de la découverte d'autres raies dans les parties spectrales de l'ultraviolet et de l'infrarouge du spectre de l'hydrogène.

La formule de Balmer-Rydberg devient :

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

n et m sont des nombres entiers tel que $n < m$. Ils représentent les niveaux d'énergie.

Cette équation est purement empirique, c'est-à-dire qu'elle est fondée, exclusivement, sur des mesures expérimentales et n'est reliée à aucune théorie. Elle permet, néanmoins, de prévoir la position des raies du spectre de l'hydrogène, seul élément auquel elle s'applique.

IV.3.3. Notion de série de raies

Chaque série de raies est distinguée par le nom du savant qu'il a découvert et correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné et fixe n .

Série	n	m	Domaine spectral
Lyman	1	2, 3, 4, ∞	Ultraviolet (UV) $\lambda < 400$ nm
Balmer	2	3, 4, 5, ∞	Visible $400 \leq \lambda \leq 780$ nm
Paschen	3	4, 5, 6, ∞	Infrarouge (IR) $\lambda > 780$ nm
Brackett	4	5, 6, 7, ∞	IR proche $\lambda > 1459$ nm
Pfund	5	6, 7, ∞	IR lointain $\lambda > 2280$ nm

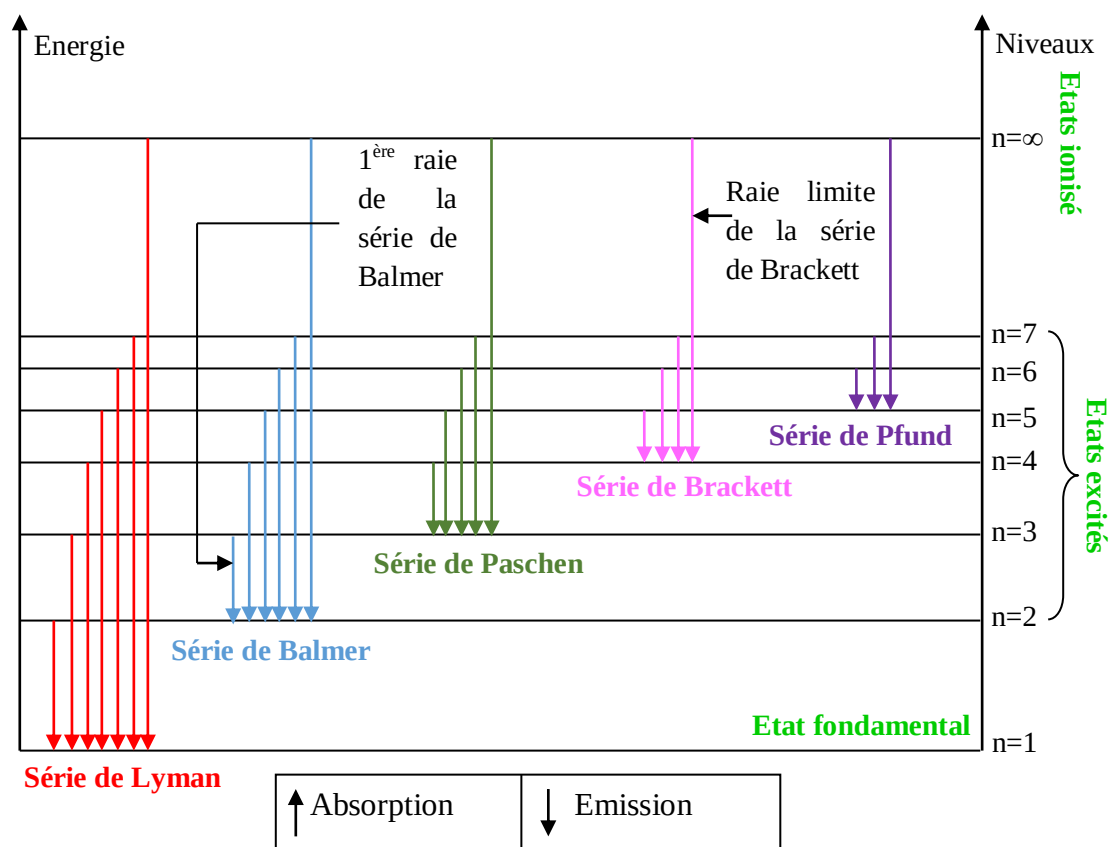


Diagramme énergétique présentant le spectre d'émission

IV.4. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène

Le modèle atomique donnant la constitution d'un atome a été modifiée, évolué et remis en questions tout au long de l'histoire. Rutherford fut le premier à supposé que l'atome est constitué d'un noyau dense chargé positivement et contenant la majorité de la masse de

l'atome, autour duquel les électrons tournent comme les planètes autour du soleil sous l'effet des forces d'attraction gravitationnelle. Ce modèle est appelé **modèle planétaire**.

Afin d'étudier le mouvement des électrons autour du noyau, Rutherford a utilisé la mécanique classique comme loi physique en considérant que l'électron est soumis à deux forces égales et opposées : Force d'attraction coulombienne du noyau et Force centrifuge (de répulsion). Ce modèle a été appliqué à l'atome d'hydrogène constitué d'un proton immobile (lourd) chargé (+e) et d'un électron en mouvement très rapide (léger) de charge (-e) selon une trajectoire circulaire. L'électron tourne autour du noyau avec une vitesse v .

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces électrostatiques (entre le noyau et l'électron) par les forces centrifuges dues à la rotation de l'électron autour du noyau.

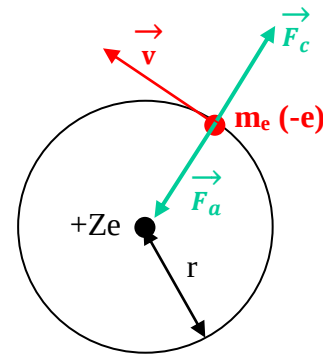
Force d'attraction :

$$F_a = -Z K \frac{e^2}{r^2}$$

où $K = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} = 9 \times 10^9$ SI (Système international MKSA)

ϵ_0 : permittivité du vide = $8,854 \times 10^{12}$ F.m⁻¹

$Z=1$: dans le cas de l'hydrogène



Force centrifuge :

$$F_C = \frac{m v^2}{r} : \text{D'après la 2}^{\text{ème}} \text{ loi de Newton}$$

$$\text{Condition de stabilité : } \left| \vec{F}_a \right| = \left| \vec{F}_C \right| \leftrightarrow K \frac{e^2}{r^2} = \frac{m v^2}{r} \leftrightarrow m v^2 = K \frac{e^2}{r} \dots\dots (*)$$

L'énergie totale du système est égale à la somme de l'énergie potentielle E_P et l'énergie cinétique E_C :

$$\text{Avec : } E_P = \int_r^\infty F_a \, dr = \int_r^\infty -K \frac{e^2}{r^2} \, dr = -K \frac{e^2}{r}$$

$$E_C = \frac{1}{2} m v^2$$

$$E_T = E_P + E_C = -K \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2} m v^2$$

$$\text{De (*) : } E_T = -K \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2} K \frac{e^2}{r} \leftrightarrow E_T = -K \frac{e^2}{2r}$$

D'après ce modèle, l'électron se trouve en mouvement circulaire et devrait émettre un rayonnement avec une perte d'énergie. Ce phénomène provoque soit un ralentissement du mouvement, soit une diminution du rayon. Dans les deux cas, l'électron devrait tomber sur le noyau, ce qui est contradictoire avec la réalité de la structure atomique.

De plus, l'électron qui se trouve dans son état fondamental ne peut pas rayonner (il reste sur son orbite).

Ajouté à ces contradictions, l'énergie totale varie en continu avec r , ce qui entraîne une diminution de l'énergie et donc un rayonnement continu, or qu'il a été établi que le spectre d'émission de l'hydrogène est un spectre discontinu (spectre de raies).

En conclusion, le modèle de Rutherford n'est pas compatible avec la réalité, ce qui amena Bohr à proposer un autre modèle.

IV.4.1. Postulats de Bohr

Afin de palier aux insuffisances du modèle de Rutherford, Bohr apporte une amélioration en se basant sur l'interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène (spectre de raies discontinu). Ce modèle repose sur la théorie de quantas (Planck) selon laquelle l'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement ne s'effectue que par des quantités finies. Il ne s'applique qu'aux édifices atomiques les plus simples ne possédant qu'un seul électron qu'on appelle hydrogénoïde tels que : H , He^+ , Li^{2+} , ...

➤ Premier postulat

L'électron décrit autour du noyau des orbites circulaires stationnaires, c'est-à-dire que l'énergie reste constante. En d'autres termes, l'électron gravite sur des orbites stationnaires sans rayonner ou émettre de l'énergie. L'énergie d'un électron est quantifiée et est constante tant qu'il reste sur la même orbite.

➤ Deuxième postulat

Bohr admet que l'orbite de l'électron est circulaire et que le moment angulaire de l'électron

($m_e v r$) est un multiple de $\frac{h}{2\pi}$ tel que $m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$ ($n > 0$).

n représente le nombre principal correspondant aux niveaux d'énergie.

Il en résulte que seules certaines valeurs du rayon « r » sont permises.

➤ Troisième postulat

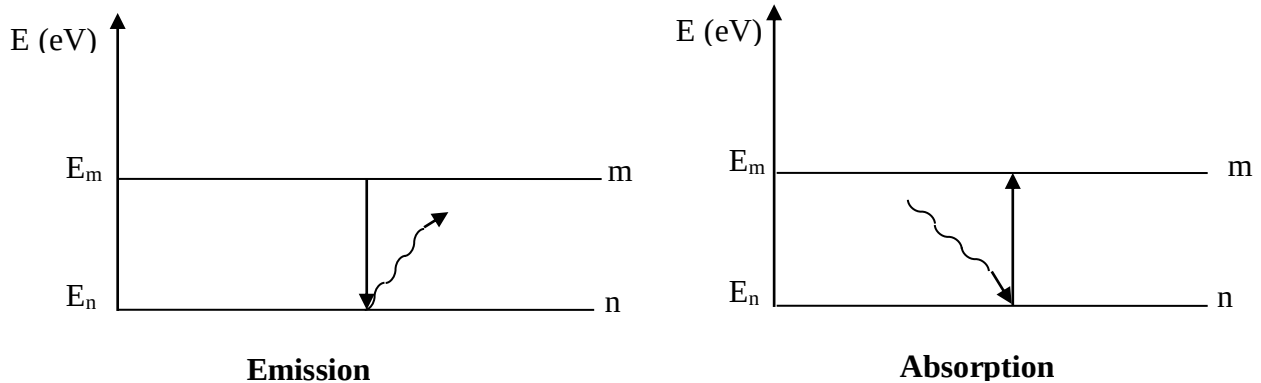
Un atome n'émet ou n'absorbe des rayonnements lumineux que lorsque l'électron saute d'une orbite stationnaire à une autre. L'énergie correspondante est la différence d'énergie ΔE entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de l'électron :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu$$

Ainsi, au cours du processus d'émission, un électron d'énergie E_{n_2} peut revenir à un état d'énergie inférieure E_{n_1} en libérant son excédent d'énergie sous forme de lumière.

Le rayonnement émis sera tel que $\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{initiale}} = h \nu = E_{n_1} - E_{n_2} < 0$.

Au cours du processus d'absorption, un électron d'énergie E_{n_1} sera susceptible d'absorber un rayonnement si celui-ci lui permet d'atteindre l'état d'énergie E_{n_2} . La radiation lumineuse absorbée sera telle que : $E_{n_2} - E_{n_1} > 0$.



IV.4.2. Rayon des orbites stationnaires

D'après le deuxième postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique, on a :

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \dots (1) \leftrightarrow r = \frac{n h}{2 \pi m v} : \text{Le rayon n'est pas continu, il dépend de } n.$$

Sur une orbite stationnaire :

$$\left| \vec{F}_a \right| = \left| \vec{F}_c \right| \leftrightarrow K \frac{e^2}{r} = m v^2 \dots (2)$$

$$\text{De (1)} \leftrightarrow v = \frac{n h}{2 \pi m r}$$

En remplaçant l'expression de v dans l'équation (2) :

$$\text{Donc : } r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m K e^2} \dots (3)$$

Le rayon r n'est pas continu, il dépend de n . Pour $n=1$, $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ appelé rayon de Bohr.

$$\text{Donc : } r = a_0 n^2 (\text{\AA})$$

Avec $K = 9 \times 10^9$, $m = 9,1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$, $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

IV.4.3. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire

$$E_T = -K \frac{e^2}{2r}$$

En remplaçant l'expression de r (3), on aura,

$$E_T = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2}$$

E dépend de n $\leftrightarrow$ E est quantifiée (discrète). On peut la noter par E_n .

A l'état fondamental ($n=1$) $\leftrightarrow E_1 = -13,6$ eV

$$E_1 = -\frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2} = -21,8 \times 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

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

$$E_1 = -13,6 \text{ eV}, E_2 = -\frac{13,6}{2^2} = -3,4 \text{ eV}, E_3 = -\frac{13,6}{3^2} = -1,51 \text{ eV}, E_\infty = -\frac{13,6}{\infty^2} = 0 \text{ eV}.$$

IV.4.4. Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie

D'après le troisième postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{ni} à un niveau d'énergie E_{nf} , l'énergie mise en jeu a pour expression :

$$|\Delta E| = |E_{nf} - E_{ni}| = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$= \frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \text{ avec } n_f < n_i$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{c h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

tel que $\frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{c h^3}$ valeur théorique de la constante de Rydberg égale à 109677 cm^{-1} .

Remarque

Lorsque l'électron passe du niveau énergétique $n=1$ au niveau $n=\infty$, il absorbe un rayonnement tel que : $\Delta E_{1 \rightarrow \infty} = E_\infty - E_1 = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$

Cette énergie est appelée énergie d'ionisation ($\Delta E_{1 \rightarrow \infty} = \Delta E_i$), défini comme étant l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome. Il correspond au passage de l'électron de l'état fondamental à l'état infini.

IV.4.5. Application aux hydrogénoïdes

On appelle ions hydrogénoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et Z protons.

Exemple : ${}^4_2\text{He}^+$, ${}^7_3\text{Li}^{+2}$, ${}^9_4\text{Be}^{+3}$, ...

Le calcul du rayon et de l'énergie de l'électron d'un ion hydrogénoïde sur une orbite n aboutit aux expressions suivantes :

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \frac{h^2}{4\pi^2 m K e^2} = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

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

$$\bar{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ avec } n < m$$

Ces expressions peuvent être retrouvées en remplaçant, dans celle de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau (+e) par (+Ze).

IV.4.6. Insuffisance du modèle de Bohr

Le modèle de Bohr a permis de retrouver les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. L'application de ce modèle aux atomes polyélectroniques révèle des problèmes car il ne permet pas de décrire avec succès leurs spectres. On chercha donc à l'améliorer. Sommerfield proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu des simples orbites circulaires de Bohr. Cette modification entraîne l'apparition de deux autres nombres quantiques (l et m), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle quantique ou ondulatoire.

IV.5. Atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

IV.5.1. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie

En présentant sa thèse de doctorat en 1924, le physicien Louis De Broglie énonça un postulat à partir duquel il établit que la matière possède une double nature : corpusculaire et ondulatoire.

Cette dualité était déjà existante pour la lumière en utilisant les lois de Planck et Einstein :

$$\left. \begin{array}{l} \text{D'après Planck : } E = h \nu \\ \text{D'après Einstein : } E = m c^2 \end{array} \right\} h \nu = m c^2 = h \frac{c}{\lambda} \rightarrow \lambda = \frac{h}{m c}$$

Cette relation relie l'aspect corpusculaire (m) de la lumière à son aspect ondulatoire (λ).

Par analogie à la lumière, De Broglie généralisa cette dualité onde-corpuscule à toute la matière en suggérant qu'à toute particule en mouvement (notamment l'électron) ayant une vitesse (v) et une masse (m) peut être associée une onde dont la longueur d'onde (λ) est reliée à la quantité de mouvement (m v) par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

avec h est la constante de Planck.

A l'échelle macroscopique, cette onde est totalement inobservable tandis qu'à l'échelle microscopique, cet aspect ondulatoire est bien réel. Ce postulat de De Broglie est à la base d'une nouvelle mécanique : mécanique ondulatoire qui a permis de résoudre les difficultés de la mécanique classique.

Exemple

Considérons une balle de tennis (échelle macroscopique) de masse 114 g qui se déplace à une vitesse de 175 Km.h⁻¹. La longueur d'onde associée à cette balle est de :

$$\lambda = \frac{h}{m v} = \frac{6,62 \times 10^{-34}}{114 \times 10^{-3} \times 175 \times \frac{10^3}{3600}} = 1,2 \times 10^{-34} \text{ m}$$

Cette valeur est si petite qu'elle ne peut être mesurée par un instrument existant.

Dans le cas d'un électron (échelle microscopique) qui se déplace à une vitesse $2,2 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$, la longueur d'onde associée λ est égale à :

$$\lambda = \frac{h}{m v} = \frac{6,62 \times 10^{-34}}{9,1 \times 10^{-31} \times 2,2 \times 10^6} = 3,31 \times 10^{-10} \text{ m} = 33,1 \text{ nm}$$

IV.5.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Ce principe affirme qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement ($P=m v$) d'une particule corpuscule. Il se traduit par l'inégalité suivante :

$$\Delta x. \Delta P \geq \frac{h}{2\pi}$$

$P= m v \rightarrow \Delta P = m \Delta v$, de ce fait l'inégalité devient :

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

Avec Δx : l'incertitude ou l'erreur sur la position.

Δv : l'incertitude sur la vitesse.

Tenter de déterminer avec précision la position de l'électron a pour conséquence automatique une grande incertitude sur sa vitesse. Réciproquement, l'évaluation précise de son énergie engendre une grande incertitude sur sa position. Par conséquent, il a été établi, qu'en mécanique quantique, si l'on choisit d'évaluer avec une certaine précision l'énergie d'un électron dans un atome, il faut accepter qu'on puisse seulement calculer la possibilité ou la probabilité de le trouver dans une région de l'espace déterminée.

Exemple

Calculer l'incertitude sur l'abscisse Δx pour un plomb de chasse de masse 1g ayant une vitesse de 30 m.s^{-1} et pour un électron ($m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ Kg}$) se déplaçant avec une vitesse de $3 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$. L'erreur relative sur la vitesse est supposée égale à 10^{-5} .

Solution

On a : $\Delta x. \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m}$

Plomb de chasse :

$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v} \rightarrow \Delta x \geq \frac{6,62 \times 10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 10^{-3} \times 10^{-5} \times 30} \rightarrow \Delta x \geq 0,0351 \times 10^{-21} \text{ m}$$

Résultat inappréciable.

Electron:

$$\Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v} \rightarrow \Delta x \geq \frac{6,62 \times 10^{-34}}{2 \times 3,14 \times 9,1 \times 10^{-31} \times 10^{-5} \times 3 \times 10^6} \rightarrow \Delta x \geq 0,39 \times 10^{-4} \text{ m}$$

Résultat important.

Conclusion : A l'échelle macroscopique, l'incertitude est très négligeable, tandis qu'à l'échelle atomique, les incertitudes ne peuvent pas être ignorées. Donc le principe d'incertitude d'Heisenberg est important à l'échelle microscopique.

IV.5.3. Fonction d'onde et équation de Schrödinger : Probabilité de présence

Le modèle de l'atome d'hydrogène développé par Schrödinger repose sur la présentation de l'électron par une onde, non comme une particule. Contrairement au modèle de Bohr, le développement mathématique de Schrödinger est complexe et difficile à résoudre même dans des cas très simple. Cependant, pour comprendre l'atomistique moderne, il est nécessaire de présenter l'équation de Schrödinger et d'en connaître ses solutions, qu'on appelle les fonctions d'onde.

L'onde de De Broglie associée à l'électron est donné par une fonction mathématique appelée fonction d'onde notée $\Psi(x,y,z)$. La fonction Ψ n'a pas de signification physique, par contre, la valeur de son carré Ψ^2 en un point donné, détermine la probabilité dP de trouver l'électron dans un volume dV autour de ce point :

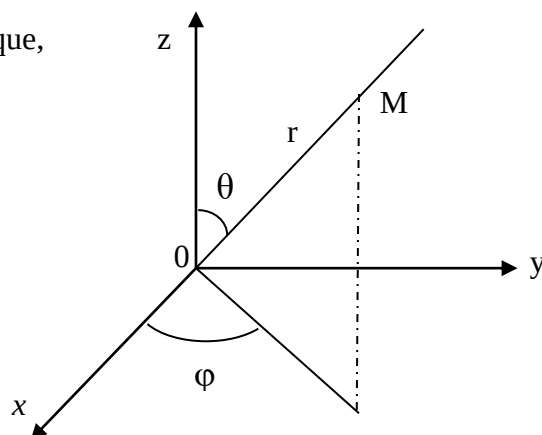
$$dP = |\Psi^2|. dV = |\Psi^2|. dx. dy. dz \rightarrow \frac{dP}{dV} = \Psi^2 : \text{densité de probabilité de présence de l'électron en un point considéré.}$$

De façon simpliste, on parlera de densité électronique, ou de nuage électronique.

$$r = OM \quad (0 \leq r \leq \infty)$$

θ = angle $\overrightarrow{OM}$ avec l'axe des z ($0 \leq \theta \leq \pi$)

φ : angle de projection de $\overrightarrow{OM}$ sur le plan xy avec l'axe x ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$)



- Si le volume dans lequel on cherche l'électron est l'espace entier, on est certain de toujours l'y trouver, on note : $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 \cdot dV = 1$

La fonction d'onde est donc normalisée ou normée.

Equation de Schrödinger

La fonction d'onde Ψ n'est ni observable, ni mesurable. Elle se calcule par la résolution de l'équation différentielle appelée équation de Schrödinger :

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

Cette écriture correspond à l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Elle traduit la conservation de l'énergie totale de la particule (l'électron). La résolution de cette équation permet d'obtenir la fonction d'onde Ψ et l'énergie totale (E) de l'électron.

Tels que : E_p : énergie potentielle de l'électron : $E_p = -Z K \frac{e^2}{r}$

E : énergie totale de l'électron

h : constante de Planck

m : masse de la particule

On introduisant l'opérateur Hamiltonien « H » :

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

Et en utilisant l'opérateur Laplacien Δ : $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

On obtient : $H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + E_p = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_p$ avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$\rightarrow H\Psi = E\Psi$: Ecriture plus condensée de l'équation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger effectue la synthèse des aspects corpusculaire et ondulatoire de la particule microscopique.

➤ **Aspect ondulatoire**

En partant du principe que c'est une onde stationnaire dont l'amplitude ne dépend pas du temps, on aura pour un système unidimensionnel :

$$\Psi(x) = \Psi_0 \cos \frac{2 \pi x}{\lambda} \dots\dots\dots (I)$$

➤ **Aspect corpusculaire**

D'après De Broglie: $mv = P = \frac{h}{\lambda} \dots\dots\dots (II)$

➤ **Conservation d'énergie**

$$E = E_C + E_P(x) \dots\dots\dots (III)$$

La combinaison de ces trois relations conduit à l'équation de Schrödinger.

Considérons le cas le plus simple d'une particule se déplaçant sur un axe x dont le potentiel $E_P(x)$ est indépendant du temps.

$$(I) \rightarrow \Psi(x) = \Psi_0 \cos \frac{2 \pi x}{\lambda}$$

$$1^{\text{ère}} \text{ dérivée : } \frac{\partial \Psi}{\partial x} = - \frac{2 \pi}{\lambda} \Psi_0 \sin \frac{2 \pi x}{\lambda}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ dérivée : } \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = - \frac{4 \pi^2}{\lambda^2} \Psi_0 \cos \frac{2 \pi x}{\lambda} \dots\dots\dots (IV)$$

$$\text{D'après De Broglie, } \lambda = \frac{h}{m v} \dots\dots (V)$$

$$\text{On a aussi : } E_C = \frac{1}{2} m v^2 \rightarrow 2E_C = m v^2 \text{ et puisque } E = E_C + E_P(x) \rightarrow E_C = E - E_P(x)$$

$$\text{Donc } 2 (E - E_P(x)) = m v^2 \dots\dots\dots (VI)$$

$$\begin{aligned} \text{De (IV) : } \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} &= - \frac{4 \pi^2}{\lambda^2} \Psi_0 \cos \frac{2 \pi x}{\lambda} = - \frac{4 \pi^2 m v^2}{h^2} \Psi_0 \cos \frac{2 \pi x}{\lambda} \\ &= - \frac{4 \pi^2}{h^2} m 2E_C \Psi_0 \cos \frac{2 \pi x}{\lambda} \\ &= - \frac{4 \pi^2}{h^2} m 2 (E - E_P(x)) \Psi_0 \cos \frac{2 \pi x}{\lambda} \\ &= - \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - E_P(x)) \Psi(x) \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} E \Psi(x) - \frac{8 \pi^2 m}{h^2} E_P(x) \Psi(x) &= 0 \dots\dots\dots (VII) \end{aligned}$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + E_p(x) \Psi(x) = E \Psi(x)$$
: Equation de Schrödinger dont les inconnus sont E et $\Psi(x)$.

✚ Propriétés de la fonction d'onde

La fonction d'onde doit satisfaire un nombre de conditions mathématiques :

- Ψ doit être continu, uniforme et finie en tout point de l'espace.
- Ψ doit satisfaire la condition de normalisation : $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 \cdot dV = 1$.

Il en résulte que l'équation de Schrödinger n'a de solutions que pour certaines valeurs de l'énergie appelée valeurs propres.

IV.5.4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger ($H\Psi = E(\Psi)$) ne conduira à des solutions acceptables que pour certaines valeurs de l'énergie.

Pour l'atome d'hydrogène, les valeurs propres de l'énergie sont données par la relation :

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m K^2 e^4}{h^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$$

Avec : m et e : la masse et la charge de l'électron.

h : constante de Planck.

K : constante $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ et ϵ_0 : permittivité du vide.

On retrouve la condition de quantification de l'énergie établie par Bohr.

Remarque : Pour un système à plus d'un électron, la résolution de l'équation de Schrödinger est impossible sans avoir recours à des approximations.

L'atome d'hydrogène étant sphérique, on utilise donc les coordonnées sphériques (r, θ , φ) pour décrire la position (géométrie) de l'électron autour du noyau.

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

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

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: fonction angulaire.

$\Psi_{n,l,m}$: dépend des trois nombres entiers n, l et m appelés nombres quantiques.

IV.5.5. Nombres quantiques et notion d'orbitale atomique

IV.5.5.1. Nombres quantiques

Les fonctions d'onde ou orbitales représentent les solutions à l'équation de Schrödinger et sont caractérisées par un ensemble de nombres, désignés **nombres quantiques**.

Un seul nombre quantique suffit pour préciser le niveau d'énergie de l'électron d'hydrogène. Par contre, il en faut nécessairement quatre pour caractériser les fonctions d'onde des atomes polyélectroniques : le nombre quantique principal n , le nombre quantique secondaire l , le nombre quantique magnétique m et le nombre quantique de spin s . C'est à partir de ces nombres que l'on peut déterminer l'état quantique d'un électron.

➤ Nombre quantique principal (n)

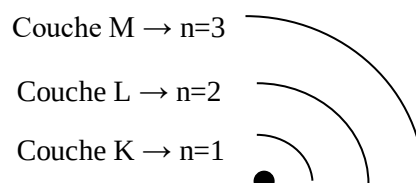
Le nombre quantique principal désigne le niveau d'énergie de l'électron par rapport au noyau. Il équivaut sensiblement aux valeurs de n du modèle de Bohr. Ce nombre définit la dimension de l'orbitale et l'énergie qui lui est associée. Ainsi, plus n est petit, plus l'énergie est basse et plus l'orbitale a une petite taille.

Le nombre quantique n peut prendre toutes les valeurs de nombres entiers positifs, soit de 1 jusqu'à l'infini : dans ce dernier cas, l'électron n'appartient plus au noyau.

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$$

Lorsque n vaut 1, l'électron occupe le niveau d'énergie le plus bas. Il s'agit de l'état fondamental.

$n = 1, 2, 3, \dots$ correspond aux couches K, L, M, N respectivement.



➤ Nombre quantique secondaire l (ou azimutal)

Il spécifie les sous-couches aux couches correspondant aux nombres quantiques principaux. Le nombre quantique l peut prendre toutes les valeurs de nombres entiers de 0 à $n-1$.

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \text{ jusqu'à } n-1$$

n	l	n	l
1	0	4	0, 1, 2, 3
2	0, 1	5	0, 1, 2, 3, 4
3	0, 1, 2	6	0, 1, 2, 3, 4, 5

La valeur de l dépend donc de celle de n mais ne peut jamais lui être égale.

$l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ correspond aux couches s, p, d, f, g respectivement.

Exemple : Soit la couche $n=4$

$$n=4 \rightarrow \begin{cases} l=0 \rightarrow \text{sous-couche s} \rightarrow \text{orbitale 4s} \\ l=1 \rightarrow \text{sous-couche p} \rightarrow \text{orbitale 4p} \\ l=2 \rightarrow \text{sous-couche d} \rightarrow \text{orbitale 4d} \\ l=3 \rightarrow \text{sous-couche f} \rightarrow \text{orbitale 4f} \end{cases}$$

➤ **Nombre quantique magnétique m**

Chaque sous-couche est divisée en cases quantiques (ou orbitales) définies par le nombre quantique magnétique m qui lui donne son orientation dans l'espace. Ce nombre peut prendre toutes les valeurs positives et négatives ainsi que 0 jusqu'à l.

$$-l \leq m \leq +l$$

On peut associer à chaque orbitale, une case quantique qui est représentée par un carré.

$l=0$ (sous-couche s) $\rightarrow m=0$  1 case quantique (1 orientation)

$l=1$ (sous-couche p) $\rightarrow m=-1, 0, +1$  cases quantiques (3 orientations)

$l=2$ (sous-couche d) $\rightarrow m=-2, -1, 0, +1, +2$  5 cases quantiques

$l=3$ (sous-couche d) $\rightarrow m=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ 
7 cases quantiques

Remarquons que $m = 2l + 1$ et rappelons que chaque case ne peut contenir que 2 électrons.

➤ **Nombre quantique de spin s**

Le nombre quantique de spin s définit le sens de l'orientation du champ magnétique créé par la rotation de l'électron sur lui-même par rapport à son axe. Puisque deux sens de rotation sont possibles alors deux valeurs de spins sont seulement autorisées : $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$.

 Spin positif $s = +\frac{1}{2}$

 Spin négatif $s = -\frac{1}{2}$

Exemples :

L'atome d'hydrogène ${}^1_1\text{H}$ ($Z=1$) : $n=1, l=0, m=0$ et $s = +\frac{1}{2}$ 

L'atome d'hélium ${}^4_2\text{He}$ ($Z=2$) : 1^{er} électron : $n=1, l=0, m=0$ et $s = +\frac{1}{2}$ 
2^{ème} électron : $n=1, l=0, m=0$ et $s = -\frac{1}{2}$ 

Le triplet (n, l, m) définit une orbitale atomique $\Psi_{n,l,m}$. Il définit aussi un état du système. A un niveau donné (n) correspond n valeurs de l (de 0 à n-1) et à chaque l, $2l+1$ valeurs de m. Ainsi, le nombre de triplets n, l, m ou états est égal à n^2 . Ces trois nombres quantiques identifient un électron, tout comme une adresse d'où vous vivez : n peut identifier l'étage, l un appartement de cet étage et m une pièce de cet appartement.

IV.5.5.2. Orbitales atomiques

On appelle les orbitales atomiques les fonctions propres de $H \Psi_n = E_n \Psi_n$. Chaque fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger, est appelée habituellement orbitale

atomique. Une orbitale définit à la fois un niveau d'énergie et la géométrie de la région de l'espace dans laquelle se trouve l'électron.

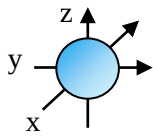
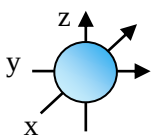
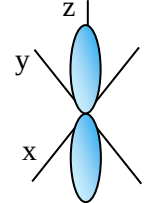
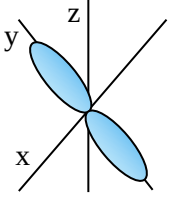
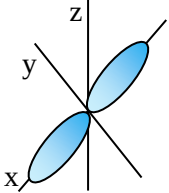
$$\Psi_{1,0,0} = 1s = A_1 e^{\frac{-r}{a_0}} \text{ de géométrie sphérique}$$

$$\Psi_{2,0,0} = 1s = A_2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{\frac{-r}{2a_0}} \text{ de géométrie sphérique}$$

Avec a_0 : rayon de la 1^{ère} orbite de Bohr ($a_0 = 0,53 \text{ \AA}$).

A_1 et A_2 : constantes se déduisant de la condition de normalisation de la fonction d'onde (la probabilité de présence de l'électron dans tout l'espace).

Ces deux fonctions d'onde (ou orbitale) 1s et 2s ne dépendent que du rayon donc leur géométrie est sphérique. Tandis que, pour les orbitales p et d, les valeurs propres de la fonction d'onde Ψ dépendent à la fois de la partie radiale et angulaire. Les orbitales p sont représentées par deux lobes correspondant grossièrement au volume de localisation, quant aux 5 orbitales d leur géométrie est plus complexe.

n	l	m	OA	Géométrie
1	0	0	1s	
2	0	0	2s	
2	1	-1	2p _z	
		0	2p _y	
		+1	2p _x	

IV.6. Atomes polyélectroniques en mécanique ondulatoire

IV.6.1. Classement énergétique des orbitales : règle de KLECHKOWSKI

Les niveaux d'énergie des orbitales atomiques (ou des cases quantiques s'ordonnent différemment selon que le noyau est entouré d'un ou plusieurs électrons. N. Bohr avait déjà établi que l'énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène ou d'un hydrogénoïde, dépendent uniquement de la valeur de n . Il en va tout autrement pour les atomes polyélectroniques. Dans ce cas, les interactions ne se limitent pas à celles entre le noyau et les électrons, mais englobent aussi celles entre électrons eux-mêmes. C'est pourquoi les énergies des électrons d'atomes polyélectroniques dépendent non seulement du nombre quantique principal n mais aussi du nombre quantique secondaire l . En conséquence, l'ordre des cases quantiques est alors établi selon la somme $(n+l)$. Pour une même valeur de $(n+l)$, on respecte l'ordre de n croissant.

Exemples :

3s : $n=3, l=0, n+l=3$

3p : $n=3, l=1, n+l=4$

4s : $n=4, l=0, n+l=4$

3d : $n=3, l=2, n+l=5$

L'ordre de remplissage est 3s 3p 4s 3d

Pour retenir l'ordre de remplissage, il est commode d'utiliser la règle de KLECHKOWSKI :

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

K $n=1$ $l=0$ (s)

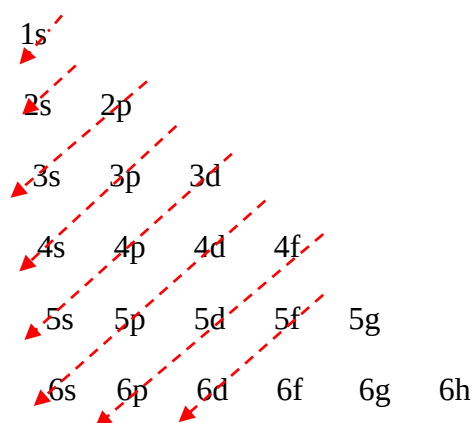
L $n=2$ $l=0, 1$ (s, p)

M $n=3$ $l=0, 1, 2$ (s, p, d)

N $n=4$ $l=0, 1, 2, 3$ (s, p, d, f)

O $n=5$ $l=0, 1, 2, 3, 4$ (s, p, d, f, g)

P $n=6$ $l=0, 1, 2, 3, 4, 5$ (s, p, d, f, g, h)



IV.6.2. Exceptions à la règle de KLECHKOWSKI

Pour une multiplicité d'électrons, l'état le plus stable se manifeste dans les orbitales de même énergie, qui doivent être à moitié ou complètement remplies. Ce cas apparaît dans les

répartitions d'ordre $ns^2 (n-1)d^4$ et $ns^2 (n-1)d^9$ qui se transforment en états $ns^1 (n-1)d^5$ et $ns^1 (n-1)d^{10}$. n est le niveau d'énergie.

Exemple : ${}_{24}\text{Cr}$ et ${}_{29}\text{Cu}$

${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$: état le plus stable

${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$: état le plus stable

IV.6.3. Règles de remplissage des orbitales atomiques

Pour faire la configuration électronique d'un élément, il faut non seulement savoir combien d'électrons 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 stabilité

Le remplissage des orbitales atomiques se fait par ordre croissant de leur énergies, c'est-à-dire de la basse à la grande énergie.

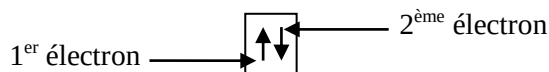
➤ Principe de Pauli ou principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Ils peuvent avoir n , l et m identiques mais leur spin est différent (spins antiparallèles).

Exemple : ${}^4_2\text{He}$

1^{er} électron : $n=1, l=0, m=0, s=+\frac{1}{2}$

2^{ème} électron : $n=1, l=0, m=0, s=-\frac{1}{2}$



Si la case quantique contient deux électrons de spins antiparallèles, les électrons sont dits appariés. Ils forment un doublet.

➤ Règle de Hund

Dans la même sous-couche, les électrons tendent à remplir le maximum de cases quantiques (car les orbitales de la même sous-couche ont la même énergie). Il faut remplir les cases quantiques de la même orbitale par des électrons de spins positifs avant de former les paires d'électrons.

Exemple



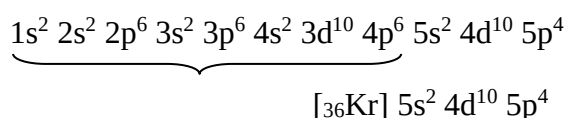
IV.6.4. Configuration électronique simplifiée

Configuration du gaz rare + couche externe

Avec gaz rare est celui dont le numéro atomique est plus proche possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur. Voici quelques exemples de gaz rares : ${}_2\text{He}$, ${}_{10}\text{Ne}$, ${}_{18}\text{Ar}$, ${}_{36}\text{Kr}$, ${}_{54}\text{Xe}$.

Exemple

La configuration électronique d'un élément dont le numéro atomique $Z=52$ est :



IV.6.4.1. Couche de valence

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

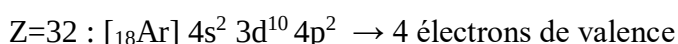
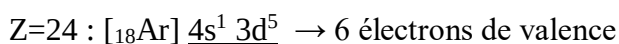
Exemple



IV.6.4.2. Electrons de valence

Ce sont les électrons appartenant à la couche de valence.

Exemple

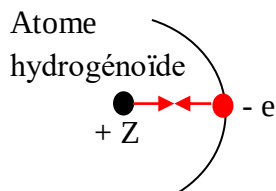


IV.6.5. Effet écran : Approximation de Slater

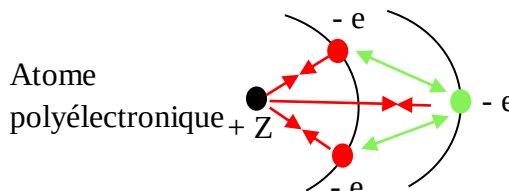
Les forces répulsives entre électrons font qu'un électron j fait écran à l'électron i en provoquant des modifications dans les lois qui lient l'électron i au noyau. L'effet écran est

caractérisé par une constante σ appelée « constante d'écran ». La charge perçue par l'électron i est la charge effective notée Z^* avec : $Z^* = Z - \sum \sigma$

$\sum \sigma$: somme des effets d'écran produits par tous les électrons situés entre le noyau et l'électron i .



Attraction noyau-électron



Attraction noyau-électron / Répulsion électron-électron

En d'autres termes, un électron i se trouvant à un niveau n est attiré par le noyau mais repoussé par tous les électrons situés entre lui et le noyau. L'attraction réellement perçue par l'électron i est inférieure à celle qu'il perçoit s'il était seul. On dit que les autres électrons font écran entre lui et le noyau.

IV.6.5.1. Règle de Slater

La règle de Slater permet de donner Z^* pour différentes orbitales en fonction du niveau d'énergie effective n^* .

Pour se faire, il faut passer par le calcul de la constante d'écran σ en suivant les étapes :

- ✓ Ecrire la configuration électronique de l'élément sous forme de groupes :
(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)...
- ✓ Choisir l'électron pour lequel on calcul la charge effective. Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle σ_i à la constante d'écran totale σ . Cette contribution dépend du type d'orbitale (s, p), (d) ou (f) de l'électron et de la couche n de l'électron

Les valeurs de σ_i sont résumées dans le tableau suivant :

Groupe d'origine de l'électron i	Contribution des autres électrons j					
	Electrons des couches $n-2, n-3$	Electrons de la couche $n-1$	Autres e de la couche n			Electrons de la couche $n+1, n+2, \dots$
			s p	d	f	
s p	1	0,85	0,35	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

Exemple

Calcul de la charge effective d'un électron externe de l'azote ${}_7\text{N}$:

L'azote ${}_7\text{N}$ a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^3$. On peut l'écrire sous forme de groupes : $(1s^2) (2s^2 2p^3)$.

Un électron de la couche externe (2s, 2p) a donc comme électrons d'écran :

4 électrons (s, p) de la couche n : $\sigma_i = 0,35$

2 électrons (s) de la couche n-1 : $\sigma_i = 0,85$

On en déduit : $\sigma = (2 \times 0,85) + (4 \times 0,35) = 3,10$

Donc la charge effective : $Z^* = Z - \sum \sigma = 7 - 3,1 = 3,9$.

IV.6.5.2. Rayon orbitalaire et énergie

Slater définit le rayon d'une orbitale par : $r = a_0 \frac{n^{*2}}{Z^*}$ et l'énergie par : $E = - \frac{13,6}{n^{*2}} Z^{*2} \text{ (eV)}$

Tel que : $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$

Z^* = charge effective

n^* : nombre quantique apparent (valeur corrigée de n) telle que :

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3,7	4	4,2

Chapitre V

Classification périodique des éléments

V.1. Classification périodique de D. Mendeleïev

La classification périodique des éléments constitue un outil de très grande importance pour le chimiste. Elle permet de prévoir le comportement d'un élément chimique au cours d'une réaction et de définir certaines de leurs propriétés physico-chimiques.

L'origine du tableau périodique est attribuée au chimiste russe Dimitri Mendeleïev, qui en 1869, mis en place une table différente de celle qu'on utilise de nos jours mais identique dans son raisonnement. Mendeleïev a proposé de classer systématiquement tous les éléments déjà connus à son époque afin de mettre en évidence la périodicité de leurs propriétés chimiques, de pouvoir identifier les éléments qui restaient à découvrir et aussi d'en déduire leurs propriétés.

Le classement de Mendeleïev est effectué en se basant sur l'ordre croissant des masses atomiques dans un tableau formé de lignes et de colonnes. Ce rangement est réalisé de telle sorte que les éléments présentant des analogies se trouvent dans la même colonne. De plus, Mendeleïev laissa des cases vides en prétendant que les éléments qui manquaient seraient un jour découverts. Ses prédictions furent vérifiées car plusieurs éléments furent réellement découverts plus tard.

V.2. Classification périodique moderne

La différence entre la classification de Mendeleïev et celle utilisée de nos jours est que les éléments ne sont plus classés par nombre de masse croissant mais par numéro atomique croissant en respectant la règle de remplissage de KLECHKOWSKY. Par conséquent, la classification est directement liée à la configuration électronique des éléments. Le tableau périodique actuel est devenu une référence universelle sur laquelle nous pouvons nous baser pour connaître les différents comportements physique et chimique de ces éléments. Depuis la mise à jour de l'IUPAC de 2016, le tableau périodique comporte 118 éléments allant de l'hydrogène ${}_1\text{H}$ à l'Oganesson ${}_{118}\text{Og}$.

V.3. Principe de construction du tableau périodique

Le tableau périodique contient 7 lignes (périodes) et 18 colonnes. Les éléments du tableau périodique sont classés selon leurs configurations électroniques ou leurs propriétés physico-chimiques par :

-  Période
-  Bloc
-  Groupe
-  Famille chimique
-  Métaux et non métaux

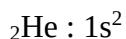
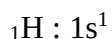
V.3.1. Période

Chaque ligne horizontale du tableau périodique constitue une période. Elle enferme tous les éléments qui correspondent au remplissage d'un niveau ($n= 1$ jusqu'à $n= 7$). Le numéro atomique Z augmente pour la même période de gauche à droite. En d'autres termes, tous les éléments appartenant à la même période (ligne) ont leurs électrons de la couche externe (couche de valence-électrons de valence) sur le même niveau.

Exemples :

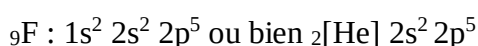
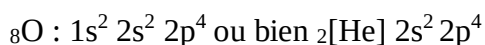
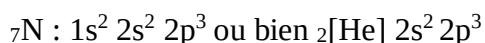
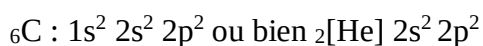
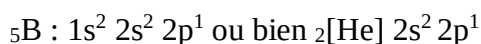
- ✓ La première période (première ligne) : $n=1$:

Elle contient deux éléments de configuration électronique :



He est classé dans la dernière colonne du tableau périodique car il possède une couche externe saturée. C'est le premier gaz rare de configuration $1s^2$ qu'on note ${}_2[\text{He}]$.

- ✓ La deuxième période (deuxième ligne) : $n= 2$:



$_{10}\text{Ne} : 1s^2 2s^2 2p^6$ ou bien $_{10}[\text{Ne}]$: C'est le 2^{ème} gaz rare car il a sa couche externe saturée. Cette période contient 8 éléments qui ont leurs électrons de valence sur la sous-couche $2s 2p$.

✓ La troisième période (3^{ème} ligne) : $n = 3$:

$_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ou bien $_{10}[\text{Ne}] 3s^1$

$_{12}\text{Mg} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ou bien en écriture abrégée $_{10}[\text{Ne}] 3s^2$

$_{13}\text{Al} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ou bien $_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$

$_{14}\text{Si} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ou bien $_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$

$_{15}\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ou bien $_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$

$_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ou bien $_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$

$_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ou bien $_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

$_{18}\text{Ar} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ou bien $_{10}[\text{Ar}]$: C'est le 3^{ème} gaz rare car il a sa couche externe saturée.

Cette période contient 8 éléments qui possèdent leurs électrons de valence sur la couche $3s 3p$.

✓ La quatrième période (4^{ème} ligne) : $n = 4$:

$_{19}\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^1$

$_{20}\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2$

$_{21}\text{Sc} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$

$_{22}\text{Ti} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$

$_{23}\text{V} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$

$_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$

$_{25}\text{Mn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$

$_{26}\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$

$_{27}\text{Co} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$

$_{28}\text{Ni} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$

$_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$

$_{30}\text{Zn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$

$_{31}\text{Ga} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$

$_{32}\text{Ge} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$

$_{33}\text{As} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$

$_{34}\text{Se} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$

$_{35}\text{Br} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$ ou bien $_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$

${}_{36}\text{Kr}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ ou bien ${}_{36}[\text{Kr}]$: C'est le 4ème gaz rare car il a sa couche externe saturée.

Cette période contient 18 éléments qui possèdent leurs électrons de valence sur la couche 4s 3d 4p.

Le tableau suivant, regroupe la configuration électronique de tous les éléments en fonction de la période.

Tableau V.1 : Configuration électronique externe des éléments appartenant à la même période.

Ligne	Période	Structure électronique externe	Z	Nombre d'éléments
n=1	1	1s ¹⁻²	Z= 1, 2	2
n=2	2	2s ¹⁻² 2p ¹⁻⁶	3 ≤ Z ≤ 10	8
n=3	3	3s ¹⁻² 3p ¹⁻⁶	11 ≤ Z ≤ 18	8
n=4	4	4s ¹⁻² 3d ¹⁻¹⁰ 4p ¹⁻⁶	19 ≤ Z ≤ 36	18
n=5	5	5s ¹⁻² 4d ¹⁻¹⁰ 5p ¹⁻⁶	37 ≤ Z ≤ 54	18
n=6	6	6s ¹⁻² 4f ¹⁻¹⁴ 5d ¹⁻¹⁰ 6p ¹⁻⁶	55 ≤ Z ≤ 86	32
n=7	7	7s ¹⁻² 5f ¹⁻¹⁴ 6d ¹⁻¹⁰ 7p ¹⁻⁶	87 ≤ Z ≤ 118	32

- Les éléments appartenant à la même période possèdent des propriétés chimiques différentes.
- Les éléments de la période 6 et 7, de sous-couche f sont portés dans deux lignes supplémentaires :

Lanthanides : $57 < Z < 71$

Actinides : $89 < Z < 103$

The diagram illustrates the periodic table with 7 periods, each labeled and color-coded. The periods are arranged in a staircase pattern, showing the increasing number of elements in each period. The colors transition from yellow for Period 1, through orange, red, brown, green, and light green, to very light green for Period 7.

Period	Color	Number of Elements
Période 1	Yellow	2
Période 2	Orange	8
Période 3	Red	8
Période 4	Brown	18
Période 5	Green	18
Période 6	Light Green	32
Période 7	Very Light Green	32

V.3.2. Bloc

Il existe quatre blocs dans le tableau périodique : s, p, d et f.

Bloc s : de configuration externe ns^1 et ns^2 (colonnes 1 et 2).

Bloc p : de configuration externe $ns^2 np^{1-6}$ (colonnes 13 à 18).

Bloc d : de configuration externe $ns^2 (n-1)d^{1-10}$ (colonnes 3 à 12).

Bloc f : de configuration externe $ns^2 (n-2)f^{1-14}$ (colonnes 3 à 12), c'est-à-dire 4f pour le groupe des lanthanides (ou terres rares) et 5f pour le groupe des actinides.

The diagram illustrates the four blocks of the periodic table. The main body of the table is divided into three colored regions: a yellow region on the left labeled 'Bloc s' (columns 1 and 2), a blue region in the center labeled 'Bloc d' (columns 3 to 10), and a green region on the right labeled 'Bloc p' (columns 11 to 18). Below the main table, there is an orange region labeled 'Bloc f' (columns 3 to 12), representing the lanthanide and actinide series.

Remarque

L'hélium a pour configuration électronique : $1s^2$. De ce fait, il appartient au bloc s. Cependant, il est placé dans le tableau périodique avec les éléments du bloc p afin qu'il s'aligne avec les autres gaz rares.

V.3.3. Groupe

Les éléments d'une même colonne font parties d'un même groupe chimique ou famille chimique et possèdent des propriétés chimiques analogues. Le groupe chimique est noté par des chiffres romains de I à VIII. Les éléments appartenant au même groupe ont le même nombre d'électrons de valence et donc la même structure externe.

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes, réparties en 08 groupes. Chaque groupe est divisé en deux sous-groupes :

Sous-groupe A

Ce sont les éléments dont la couche externe est de forme $ns\ np$, ce qui revient à dire que leur configuration électronique se termine toujours sur les sous-couches s et/ou p.

Il existe 8 colonnes de sous-groupes A : I_A à VIII_A.

I _A	II _A							III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII _A
1s ¹	2s ¹							2p ¹	2p ²	2p ³	2p ⁴	2p ⁵	2p ⁶
3s ¹	3s ²							3p ¹	3p ²	3p ³	3p ⁴	3p ⁵	3p ⁶
4s ¹	4s ²							4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶
5s ¹	5s ²							5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶
6s ¹	6s ²							6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶
7s ¹	7s ²							7p ¹	7p ²	7p ³	7p ⁴	7p ⁵	7p ⁶

Exemples

On prend les trois éléments appartenant à la même colonne (même groupe) : ⁹F, ¹⁷Cl et ³⁵Br.

⁹F : 1s² 2s² 2p⁵ ou ₂[He] 2s² 2p⁵

¹⁷Cl : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁵ ou ₁₀[Ne] 3s² 3p⁵

³⁵Br : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁵ ou ₁₈[Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p⁵

Ces trois éléments ont 7 électrons de valence répartis sur les sous-couches s et p → 7 électrons de valence → Groupe VII_A

Sous-Groupe B

Ce sont les éléments dont la couche externe est de forme $ns^2 (n-1)d^{1-10}$ ou $ns^2 (n-2)f^{1-14}$.

Les premiers sont appelés éléments de transition d et les secondes, éléments de transition f.

4s ² 3d ¹	4s ² 3d ²	4s ² 3d ³	4s ¹ 3d ⁵	4s ² 3d ⁵	4s ² 3d ⁶	4s ² 3d ⁷	4s ² 3d ⁸	4s ¹ 3d ¹⁰	4s ² 3d ¹⁰
5s ² 4d ¹	5s ² 4d ²	5s ² 4d ³	5s ¹ 4d ⁵	5s ² 4d ⁵	5s ² 4d ⁶	5s ² 4d ⁷	5s ² 4d ⁸	5s ¹ 4d ¹⁰	5s ² 4d ¹⁰

Bloc d

4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴
5f ¹	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁵	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹²	5f ¹³	5f ¹⁴

Bloc f

Remarque

Les éléments dont la couche de valence est de forme $ns^2 (n-1)d^6$, $ns^2 (n-1)d^7$ et $ns^2 (n-1)d^8$ (colonnes 8, 9 et 10), c'est-à-dire un nombre d'électrons de valence de 8, 9 et 10 respectivement, appartiennent tous au groupe VIII_B. On l'appelle : **les triades**.

Exemple

Prenons l'exemple de deux éléments appartenant à la même colonne : ${}_{24}\text{Cr}$ et ${}_{42}\text{Mo}$.
 ${}_{24}\text{Cr}$: ${}_{18}[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$: exception à la règle de Klechkowsky : structure de stabilité supérieure
 ${}_{42}\text{Mo}$: ${}_{36}[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$
 Ces deux éléments contiennent 6 électrons de valence, d'où le groupe VI, répartis sur la sous couche d (sous-groupe B).

V.3.4. Famille chimique

Une famille chimique est définie comme étant tous les éléments qui présentent des analogies dans leurs propriétés. Ces familles sont répertoriées comme suit :

Famille	Colonne	Groupe	Couche externe
Alcalins	1	I _A	ns^1
Alcalino-terreux	2	II _A	ns^2
Métaux terreux	13	III _A	$ns^2 np^1$
Carbonides	14	IV _A	$ns^2 np^2$
Azotides	15	V _A	$ns^2 np^3$
Chalcogènes	16	VI _A	$ns^2 np^4$
Halogènes	17	VII _A	$ns^2 np^5$
Gaz rares	18	VIII _A	$ns^2 np^6$

Dans le bloc d et f, nous trouvons la famille des éléments de transition : éléments de transitions d et éléments de transition f (lanthanides et actinides).

V.3.5. Métaux et non métaux

Les éléments chimiques sont classés en métaux et non métaux. Les métaux sont caractérisés par leur conduction de l'électricité et de chaleur et par leur état solide à température ambiante (en grande majorité). Les métaux sont classés à gauche majoritairement. Plus on se déplace vers la droite, moins les éléments sont métalliques (quelques uns de ces métaux ne sont pas solides à température ambiante (mercure, gallium et cérium)).

Les non métaux sont placés à droite du tableau périodique. Leur état peu être solide (carbone), gaz (azote) ou liquide (bore). La grande majorité des ces éléments non métalliques ne conduisent pas l'électricité, ni la chaleur.

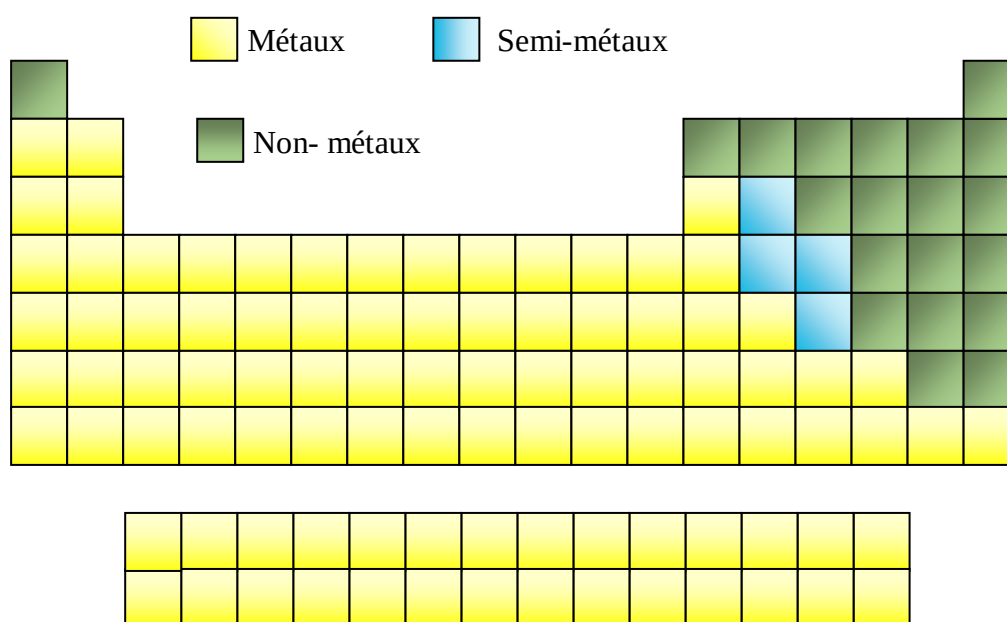
Les semi-métaux, métalloïdes ou semi-conducteurs (Si, Ge, As, Sb) sont intermédiaires entre métaux et non métaux.

Un élément est métallique si le nombre d'électrons de sa couche de valence (n le plus élevé) est inférieur ou égal au numéro de sa période sauf pour H et Ge, c'est la règle de **Sanderson**.

Example

Le magnésium (Z=12) a une configuration électronique : $10[\text{Ne}] 3s^2$

Période = 3 supérieur au nombre d'électrons de valence qui est de 2, donc Mg est un métal.



V.4. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

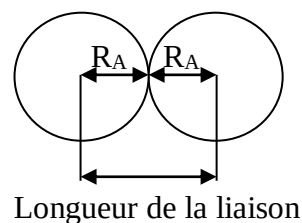
V.4.1. Rayon atomique

Le rayon atomique est une grandeur difficile à définir. Il doit permettre d'apprécier la grosseur de l'atome. Malheureusement, le modèle ondulatoire spécule qu'il n'existe pas de frontière définie de l'atome. Le volume occupé par les électrons n'est pas mesurable et la dimension de l'atome ne peut être observée que de manière indirecte. Aussi, le rayon est estimé de diverses manières à partir des mesures de distances interatomiques.

On appelle rayon de covalence d'un élément, la moitié de la longueur de la liaison, c'est-à-dire de la distance qui sépare deux atomes de cet élément quand ils sont liés par une liaison simple.

Le modèle de Bohr donne l'expression du rayon des orbites permises pour les atomes hydrogénoïdes :

$$r = a_0 \frac{n^2}{Z} \text{ avec } a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$



Pour les atomes polyélectroniques, on remplace Z par Z^* et on suppose que le rayon de l'atome est proportionnel à l'orbite de Bohr correspondant à la couche de valence de l'atome considéré :

$$r = a_0 \frac{n^{*2}}{Z^*}$$

avec Z^* : charge nucléaire effective calculée par le modèle de Slater

n^* : valeur corrigée de n

Le rayon ainsi défini est appelé rayon atomique de l'élément.

Dans une même colonne (éléments appartenant au même groupe)

Lorsque Z augmente en allant du haut vers le bas, le nombre de couches augmente, ce qui implique que la distance entre le noyau et les électrons périphériques augmente, ce qui diminue la force d'attraction entre le noyau et ces électrons d'où l'augmentation du rayon par effet de distance.

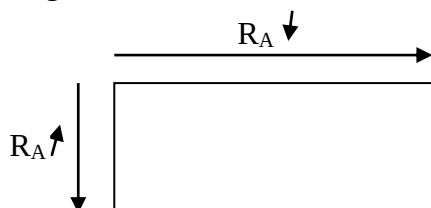
Même groupe : même colonne : $n \uparrow \rightarrow F_a \uparrow \rightarrow R_A \uparrow$

Dans une même ligne (éléments appartenant à la même période)

La force d'attraction entre le noyau et l'électron périphérique augmente. Par conséquent, le rayon atomique diminue.

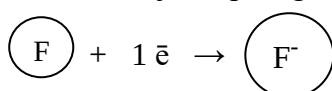
$$r = a_0 \frac{n^{*2}}{Z^*}$$

Même période : même ligne : $Z^* \uparrow \rightarrow R_A \downarrow$

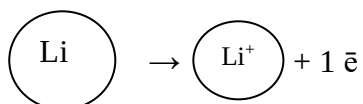


V.4.2. Rayon ionique

L'ajout d'un ou plusieurs électrons fait augmenter le rayon. Les anions (ions négatifs ayant reçus des électrons) sont donc toujours plus gros que leurs atomes neutres d'origine ($r_{\text{ion}} \uparrow$).



Inversement, si on enlève des électrons, le rayon diminue. Les cations (ions positifs ayant perdus des électrons) sont donc toujours plus petits que leurs atomes neutres d'origine ($r_{\text{ion}} \downarrow$).



V.4.3. Energie d'ionisation

C'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome ou un ion (à l'état gazeux) pour lui arracher un électron selon la réaction :



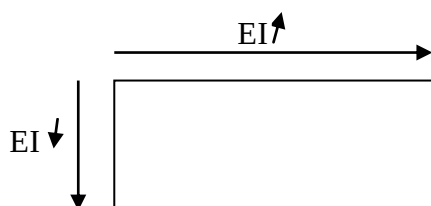
Cette énergie est toujours positive et donnée en KJ.mol^{-1} (ou en eV).

Dans une même colonne (même groupe)

$n \uparrow \rightarrow$ les électrons s'éloignent du noyau $\rightarrow$ la force d'attraction noyau-électrons $\downarrow \rightarrow EI \downarrow$.

Dans une même ligne (même période)

$Z \uparrow$ de gauche à droite $\rightarrow$ la force d'attraction noyau-électrons $\uparrow \rightarrow$ difficulté d'arracher les électrons $\rightarrow EI \uparrow$



Le tableau suivant donne les valeurs des premières énergies d'ionisation de certains éléments en eV :

H 13,6							He 24,6
Li 5,4	Be 9,3	B 8,3	C 11,3	N 14,5	O 13,6	F 17,4	Ne 21,6
Na 5,1	Mg 7,6	Al 6,0	Si 8,2	P 10,5	S 10,4	Cl 13,0	Ar 15,8
K 4,3	Ca 6,1	Ga 6,0	Ge 7,9	As 9,8	Se 9,8	Br 11,8	Kr 14,0
Rb 4,2	Sr 5,7	In 5,8	Sn 7,3	Sb 8,6	Te 9,0	I 10,5	Xe 12,1
Cs 3,9	Ba 5,2	Tl 6,1	Pb 7,4	Bi 7,3	Po 8,4	At 9,3	Rn 10,7

V.4.4. Affinité électronique

L'affinité électronique est l'énergie libérée (dégagée) suite à la fixation d'un électron à l'atome neutre pour obtenir un anion.



Cette énergie de fixation est généralement négative. Les affinités électroniques ne sont pas faciles à mesurer. Plusieurs méthodes existent et la plus courante consiste à mesurer l'énergie d'ionisation de l'ion négatif :



Ces deux réactions étant l'inverse l'une à l'autre, on a :

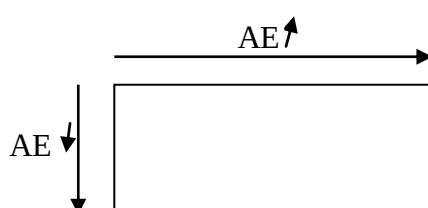
Energie d'ionisation = affinité électronique en valeur absolue

$$|EI| = |AE|$$

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 élevées.

Remarque

Concernant les gaz rares, les affinités électroniques doivent être très faibles car un électron supplémentaire devrait occuper un niveau supérieur. Il serait donc pas bien retenu par le noyau. L'affinité électronique varie de la même manière que l'énergie d'ionisation.



Le tableau suivant donne les valeurs des affinités électroniques de certains éléments en KJ.mol^{-1} :

H 73							He
Li 60	Be	B 27	C 122	N	O 141	F 328	Ne
Na 53	Mg	Al 42	Si 134	P 72	S 200	Cl 349	Ar
K 48	Ca 2	Ga 29	Ge 119	As 78	Se 195	Br 325	Kr
Rb 47	Sr 5	In 37	Sn 107	Sb 101	Te 190	I 295	Xe
Cs 46	Ba 14	Tl 31	Pb 34	Bi 90	Po 136	At 233	Rn

V.4.5. Electronégativité

C'est la tendance que possède un atome d'attirer vers lui le doublet d'électrons qui l'unit à un autre atome, en d'autres termes à acquérir une charge négative.

C'est une propriété très importante qui nous renseigne sur le partage d'électrons dans une liaison chimique entre deux atomes différents.

Trois échelles sont utilisées pour mesurer l'électronégativité :

V.4.5.1. Echelle de Mulliken

Pour mesurer l'électronégativité χ d'un atome, Mulliken a choisi la moyenne arithmétique de l'affinité électronique et de l'énergie d'ionisation.

$$\chi = \frac{1}{2} (EI + AE)$$

V.4.5.2. Echelle de Pauling

Selon Pauling, c'est la différence d'électronégativité entre les éléments A et B. Il a basé son échelle sur les énergies de dissociation des molécules diatomiques : $A-B \rightarrow A + B$.

Il obtient ainsi des différences d'électronégativité : $\Delta \chi = \chi(A) - \chi(B)$ (χ est une grandeur sans dimensions dans cette échelle).

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

Avec E_{A-B} , E_{A-A} et E_{B-B} sont les énergies des liaisons A-B, A-A et B-B respectivement. L'élément référence est le fluor (F) auquel Pauling a attribué la plus grande électronégativité $\chi_F = 4$.

Le tableau suivant donne les valeurs des électronégativités à l'échelle de Pauling :

H 2,1							He
Li 1	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,1	S 2,5	Cl 3,1	Ar
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,9	Kr
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,9	Sb 2,0	Te 2,1	I 2,6	Xe
Cs 0,7	Ba 0,9	Ti 1,6	Pb 1,8	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn

V.5.4.3. Echelle d'Allred et Rochow

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

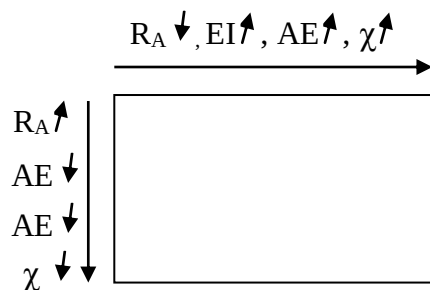
$$\chi = \frac{Z_{eff}^2 e^2}{r_{cov}^2}$$

avec : Z_{eff} : la charge effective du noyau

e : la charge élémentaire

r_{cov} : le rayon covalent de l'élément

En résumé :



Chapitre VI

Liaisons chimiques

VI.1. Introduction

La plupart des atomes s'associent et forment des édifices chimiques qui sont plus stables que les atomes restés séparés. Cet édifice chimique, communément appelé molécule, est un assemblage de particules telles que des atomes (identiques si le corps est simple et différents si le corps est composé) ou des ions (selon que le composé est moléculaire ou ionique).

La cohésion des particules dans la molécule est due à des interactions entre les différents atomes ou ions mis en jeu, qui conduisent à la formation de la structure la plus stable. Ces interactions sont appelées liaisons chimiques.

A travers ce chapitre, nous allons répondre à certaines interrogations relatives aux liaisons chimiques. En quoi consiste exactement cette liaison ? Quelle est la nature des interactions qui maintiennent l'édifice moléculaire ?

VI.2. Liaison covalente dans la théorie de Lewis

VI.2.1. Couche de valence

Dans le plus grand nombre des édifices moléculaires, la liaison chimique est formée par la mise en commun d'un doublet d'électrons, c'est-à-dire chaque atome apporte un électron du doublet. Les électrons qui participent à la formation des liaisons chimiques sont les électrons issus de la couche de valence (couche externe ou couche périphérique). L'existence dans cette couche de doublet d'électrons, d'électrons célibataires ou d'orbitales atomiques vides (cases vides), détermine les propriétés chimiques d'un élément donné.

La couche de valence comporte les électrons appartenant au niveau n le plus élevé. Dans le cas où une sous couche interne n'est pas totalement remplie, celle-ci fera partie de la couche de valence.

Exemple

$Z = 27 : {}_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$ Couche de valence $\rightarrow 9 \text{ e}^-$ de valence

$Z = 32 : {}_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$ Couche de valence $\rightarrow 4 \text{ e}^-$ de valence

VI.2.2. Différents types de liaisons

VI.2.2.1. Liaison covalente

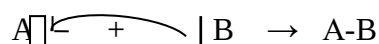
La liaison covalente entre deux atomes A et B est la mise en commun de deux électrons. Chaque atome fournit un électron de valence.



Les deux électrons qui participent à liaison sont les électrons célibataires de la couche de valence occupant seuls une case quantique. La liaison covalente est une liaison forte de type σ .

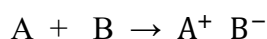
VI.2.2.2. Liaison dative (coordination)

Dans la liaison dative, le doublet électronique formant la liaison A-B provient que d'un seul des deux atomes. L'atome A (accepteur) qui comporte une lacune électronique (case vide) dans sa couche de valence reçoit le doublet de l'atome B (donneur).



VI.2.2.3. Liaison ionique

Dans ce type de liaison, il n'y a pas de mise en commun d'électrons. L'élément le plus électronégatif B accapare un électron de l'autre élément le moins électronégatif A. La molécule est constituée de deux ions A^+ et B^- .



Les liaisons purement ioniques n'existent pas : c'est la limite de la liaison covalente. La liaison ionique s'établit entre les éléments très peu électronégatifs (I_A , II_A) et des éléments très électronégatifs (VI_A , VII_A).

- Les atomes des familles I_A et II_A sont des donneurs d'électrons.
- Les atomes des familles VI_A et VII_A sont des accepteurs d'électrons.

VI.2.2.4. Liaison polaire

La liaison polaire est l'intermédiaire entre la liaison covalente et la liaison ionique. On parle de liaison covalente à caractère ionique partiel. Plus la différence d'électronégativité entre deux éléments est grande, plus leur liaison sera polarisée et plus le caractère ionique sera accentué. Lorsque deux atomes de différentes électronégativités sont mis en contact, l'élément le plus électronégatif attire vers lui les électrons et le nuage électronique se voit déplacé vers

lui. On dit que la liaison covalente est polarisée et possède des charges électriques partielles δ^+ et δ^- .



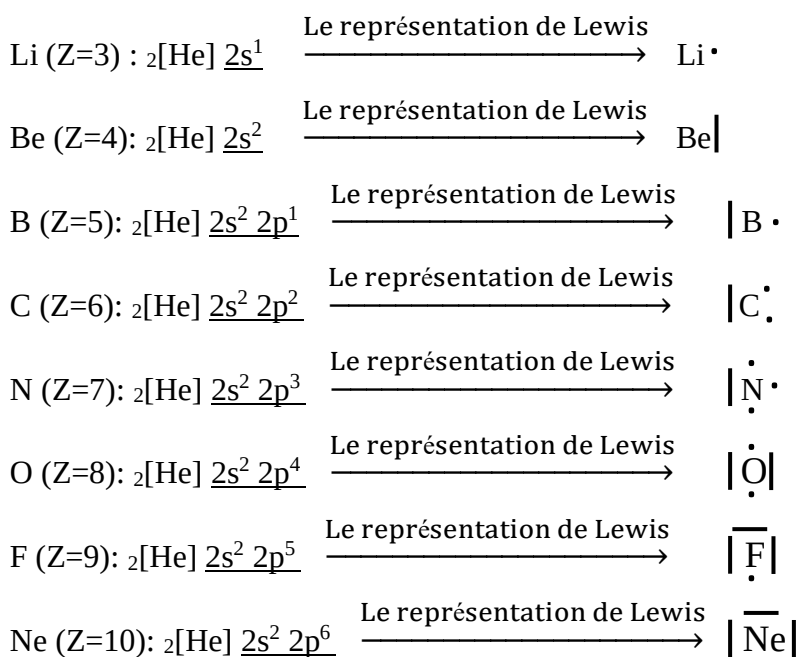
VI.2.3. Diagramme de Lewis des molécules et ions moléculaires

En 1916, Lewis a proposé un modèle selon lequel il définit la liaison covalente comme étant le résultat d'un partage d'électrons. Le schéma de Lewis (diagramme de Lewis) permet de représenter la liaison, en visualisant la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres ou ioniques.

Le modèle de Lewis est le suivant :

- Faire la configuration électronique des atomes constituant la molécule.
- Compter le nombre d'électrons situés sur la couche externe de chaque atome.
- Placer les électrons de valence autour du symbole de l'élément chimique selon les quatre directions, ce qui peut aller jusqu'à quatre paires d'électrons (quatre doublets) pour donner une couche électronique pleine (règle de l'octet).
- Les paires d'électrons sont reliées par un trait (—) pour former un doublet non liant appelés électrons appariés.
- Les électrons restés seuls sont appelés électrons non appariés (·). Le nombre d'électrons célibataires donnent la valence de l'atome.

Exemple : A l'état fondamental:



VI.2.3.1. Règle de l'octet

L'idée originale de Lewis est d'expliquer la stabilité particulière des gaz rares (Ne, Ar, ...) par la présence de huit électrons (4 paires) sur la couche de valence. Il généralise cette idée aux molécules et énonce la règle de l'octet sous la forme : une configuration électronique dont la couche externe renferme un octet d'électrons est particulièrement stable. Dès lors, Lewis admet que dans tout arrangement moléculaire, les atomes de la molécule se voient entouré de huit électrons.

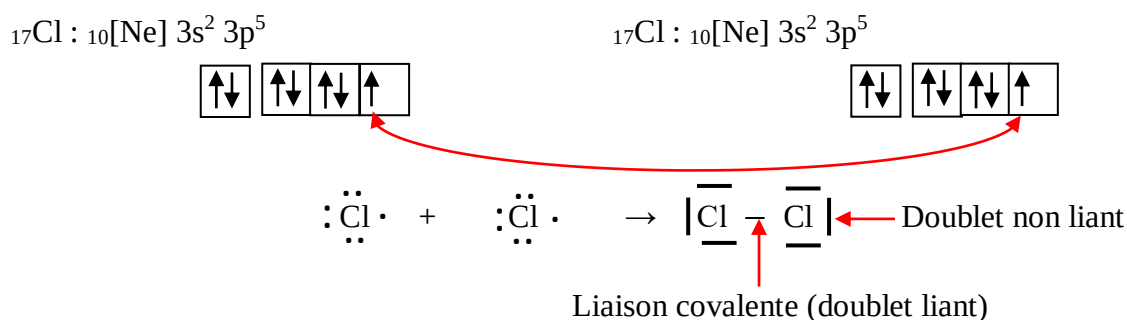
Certains cas font exception à la règle de l'octet. Il s'agit des premiers éléments de la classification périodique, notamment l'hydrogène et l'hélium qui obéissent à la règle de Duet. Cette règle spécule qu'un atome ou ion est stable si la couche (K) correspond à la couche externe et comporte deux électrons. Seuls les premiers éléments de la classification périodique sont concernés par cette règle notamment l'hydrogène, l'hélium ou le lithium. Au cours de ses transformations chimiques, le lithium peut former l'ion Li^+ de manière à saturer sa couche électronique (s) en cédant un électron.

VI.2.3.2. Diagrammes de Lewis des molécules

Lorsque deux atomes sont liés, chacun d'entre eux tend à avoir une couche externe saturée analogue à celle des gaz rares ($ns^2 np^6$). Chaque atome possède ainsi huit électrons, satisfaisant la règle de l'octet.

Exemple

La molécule Cl_2

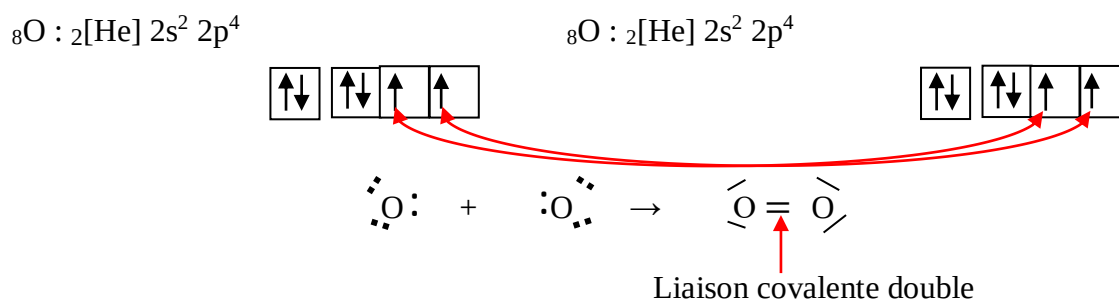


Remarque

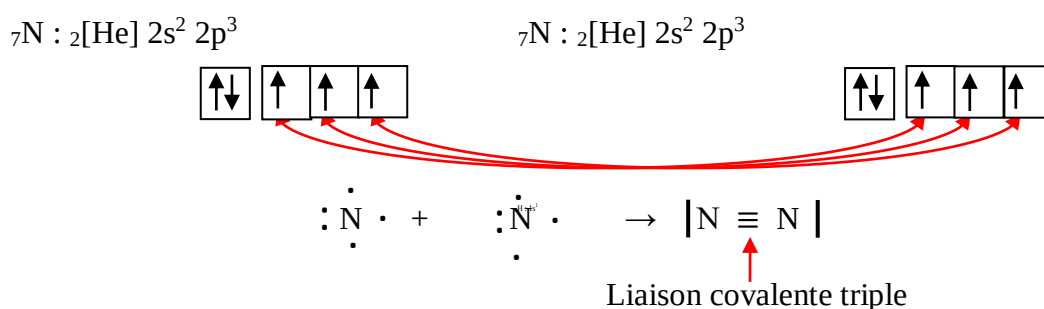
- Si un seul doublet est partagé entre deux atomes, alors la liaison est dite covalente simple. C'est le cas de H_2 , Cl_2 ,...
- Si plusieurs doublets sont partagés, il s'agit alors d'une liaison covalente multiple : double ou triple.

Exemple

La molécule O₂



La molécule N₂



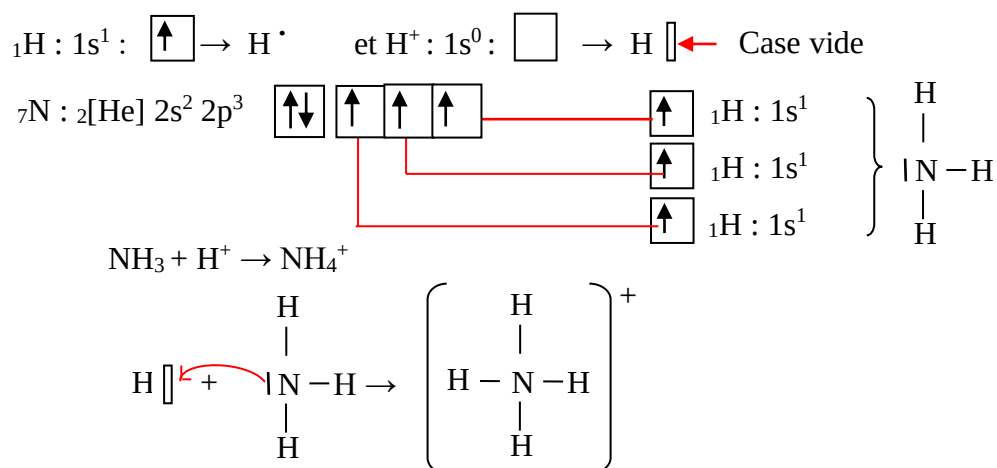
VI.2.3.3. Diagramme de Lewis des ions moléculaires

Exemple

L'ion NH₄⁺

L'ion NH₄⁺ est l'association de NH₃ et H⁺ : NH₃ + H⁺ → NH₄⁺

La représentation de Lewis de NH₃ et de H⁺ :



Une fois formée, la liaison dative ne se distingue plus d'une liaison covalente simple.

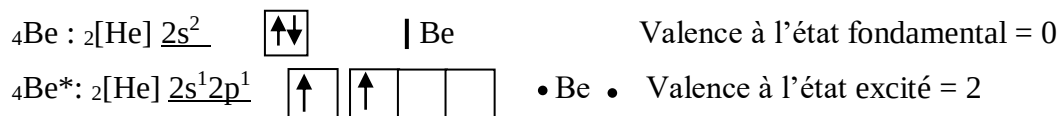
H⁺ est appelé acide de Lewis (accepteur de doublet) et NH₃ une base de Lewis (donneur de doublet).

VI.2.3.4. Notion de valence – Excitation des atomes

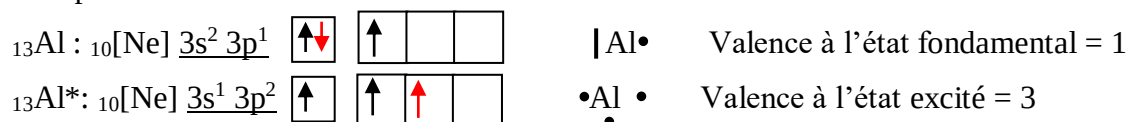
Les liaisons chimiques sont formées, selon le modèle de Lewis, par les électrons célibataires. Dans une molécule, la valence d'un atome est définie comme étant le nombre de liaisons que cet atome peut former. Cependant, il existe des structures moléculaires où l'état fondamental de l'atome, selon Lewis, ne suffit pas. Dans ce cas, il est nécessaire de modifier le schéma de Lewis pour pouvoir obtenir plus facilement les liaisons voulues. Ces modifications correspondent à la création des états excités. Chaque état excité est représenté par une étoile (*) placée en exposant. Le nombre d'étoiles correspond aux nombres d'excitations. Les excitations permettent d'augmenter la valence de l'atome. Il est parfois intéressant de diminuer celle-ci. Cela est possible par le mécanisme inverse : au lieu de désappairier des doublets pour obtenir des électrons célibataires, il faudra appairier les électrons célibataires pour obtenir des doublets et ainsi diminuer la valence.

Exemple de modification de valence par excitation

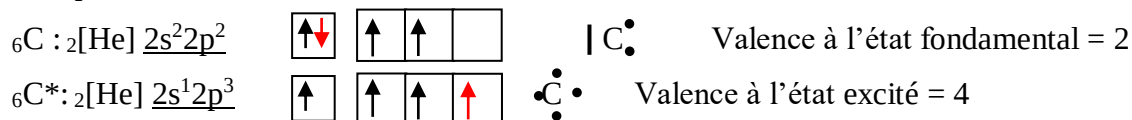
- Les configurations de type ns^2 de valence 0 conduisent à la valence 2 par excitation en $ns^1 np^1$.



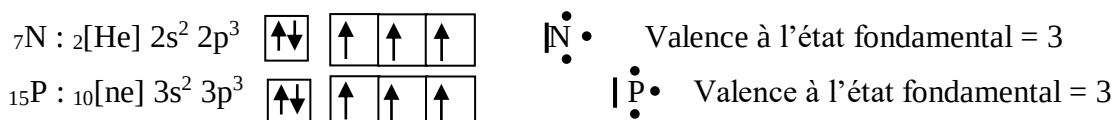
- Les configurations de type $ns^2 np^1$ de valence 1 conduisent à la valence 3 par excitation en $ns^1 np^2$.



- Les configurations de type $ns^2 np^2$ de valence 2 conduisent à la valence 4 par excitation en $ns^1 np^3$



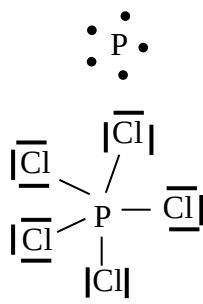
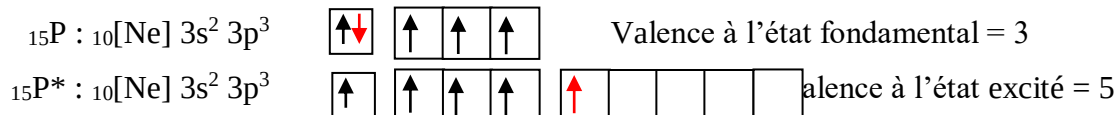
- Les éléments de la troisième période peuvent avoir des valences supérieures à 4



N et P peuvent former des molécules NCl_3 et PCl_3 compte tenu qu'ils ont trois électrons célibataires.



Cependant P peut former la molécule PCl_5 .

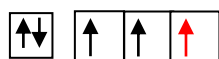


La molécule NCl_3 n'existe pas car la sous-couche 2d n'existe pas.

La règle de l'octet ne s'applique pas de façon absolue aux éléments des périodes suivantes, des entités comme PF_5 , PCl_5 , SF_6 tout à fait stables qui font apparaître plus de 4 doublets de liaisons autour de l'atome central. Pour expliquer l'existence de ces molécules dans le modèle de Lewis, on fait intervenir des orbitales d de l'atome central.

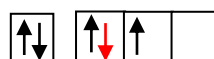
Exemple de diminution de valence

Etat fondamental



Valence = 3

Etat excité



Valence = 1

Remarque

La formation de liaisons ne conduit pas nécessairement à la saturation de la couche externe par huit électrons (configuration de gaz rare). Il peut subsister dans la molécule des cases vides (orbitales) sur certains atomes.

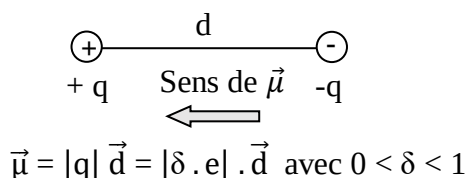
VI.2.4. Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partiel de la liaison

La liaison covalente polarisée se distingue de la liaison covalente pure par le fait qu'elle unie des atomes de nature différente. Or, tous les atomes n'ont pas la même tendance à échanger des électrons. Certains perdent plus facilement un électron alors que d'autres en gagnent plus facilement. L'électronégativité mesure cette tendance. En conséquence, les

électrons partagés dans la liaison covalente, se verront attirés de manière préférentielle vers l'un des deux atomes : on dit que la liaison se polarise. Cette liaison n'est plus, alors, symétrique et le nuage électronique est déplacé du côté de l'atome le plus électronégatif en recevant un excès d'électrons et en se chargeant négativement. La molécule est considérée comme un dipôle électrique.



Une manière d'apprécier le caractère ionique de la liaison à partir de l'approche expérimentale repose sur l'étude des moments dipolaires μ des molécules. Un dipôle électrique est constitué de deux charges séparées par une distance d , de signes opposés mais de mêmes valeurs. L'ensemble est donc électriquement neutre.



A ce dipôle correspond un moment dipolaire (grandeur vectorielle) qui est le produit de la valeur absolue de la charge l'un des pôles et de la distance qui sépare ces charges. A l'échelle moléculaire, le moment dipolaire mesure la séparation entre la distribution des charges positives et négatives au sein de la molécule. Cette grandeur expérimentale s'exprime en Debye (symbole D).

$$1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m (SI)} = 10^{-18} \text{ (CGS)} \text{ tel que } e = 4,8 \times 10^{-18} \text{ CGS}$$

VI.2.4.1. Caractère ionique partiel d'une liaison covalente (CI)

Les liaisons covalente et ionique ne sont que des cas limites à la liaison covalente polarisée. Dans les liaisons polarisées on définit le caractère ionique partiel comme un pourcentage ionique qui relève du moment dipolaire expérimental (μ_{exp}) et du moment dipolaire théorique ($\mu_{\text{théo}}$).

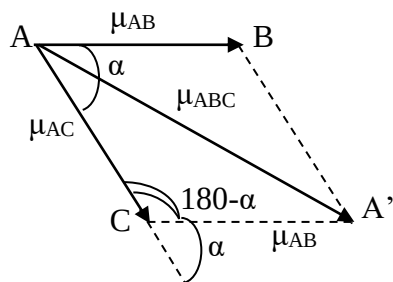
$$\text{C.I.} = \% \text{ ionique} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{théo}}} \times 100 = \frac{\delta \times e \times d}{e \times d} \times 100 = \delta \times 100$$

Le moment dipolaire théorique ($\mu_{\text{théo}} = e \cdot d$) considère que la molécule est totalement polarisée (ionique).

Remarque

- Si la liaison est purement covalente (CI = 0 %) $\rightarrow \mu = 0$ ($\delta = 0$).

- Si la liaison est purement ionique (CI = 100 %) $\rightarrow \mu = e \rightarrow$ l'atome A porte la charge $+e$ et l'atome B porte la charge $-e$: $\mu = e \cdot d$
- Plus $\Delta\chi$ est grand, plus la liaison est ionique et plus $\Delta\chi$ est faible, la liaison est covalente.
- Au-delà de 50 %, la liaison est considérée ionique.
- Dans les cas de molécules polyatomiques (exemple : H_2O), le moment dipolaire μ de celles-ci est la somme vectorielle des moments dipolaires partiels. Il peut être nul par compensation des moments dipolaires partiels dans les molécules symétriques.



$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_i$$

Théorème de Pythagore généralisée dans le triangle ACA' :

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

$$\cos (180 - \alpha) = - \cos \alpha$$

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

Exemple 1

Calculer le caractère ionique partiel de HCl sachant que la distance Cl-H est de 1,28 Å et que le moment dipolaire expérimental est de 1,07 D.

Solution 1

$$\text{C.I.} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{théo}}} \times 100 = \frac{\mu_{\text{exp}}}{e \times d} \times 100 = \frac{1,07 \times 3,33 \times 10^{-30}}{1,6 \times 10^{-19} \times 1,28 \times 10^{-10}} \times 100 = 17 \%$$

$$\text{C.I.} = 17 \%$$

C.I. = 17% $\rightarrow$ la liaison est à 17% ionique et 83% covalente.

Exemple 2

La molécule d'eau possède un moment dipolaire global $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,845$ D. L'angle des liaisons O-H dans la molécule d'eau étant de $104,5^\circ$ et la longueur de la liaison O-H de 0,95 Å. Calculer le caractère ionique partiel de la liaison O-H.

Solution 2

$$\text{C.I.} (\%) = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{théo}}} \times 100 = \frac{\delta \times e \times d}{e \times d} \times 100$$

Calculons $\mu_{\text{exp}}(\text{O-H})$: $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^2 = \mu_{\text{OH}}^2 + \mu_{\text{OH}}^2 + 2 \mu_{\text{OH}} \mu_{\text{OH}} \cos \alpha$

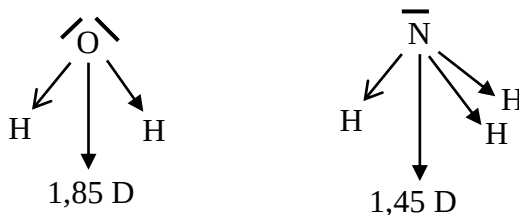
$$\mu_{H_2O}^2 = 2 \mu_{OH}^2 (1 + \cos \alpha) \rightarrow \mu_{OH}^2 = \frac{\mu_{H_2O}^2}{2(1 + \cos \alpha)}$$

$$\mu_{OH}^2 = \frac{(1,845)^2}{2(1 + \cos 104,5)} \rightarrow \mu_{OH} = 1,51 \text{ D}$$

$$\text{C. I.} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{théo}}} \times 100 = \frac{1,51 \times 3,33 \times 10^{-30}}{1,6 \times 10^{-19} \times 0,95 \times 10^{-10}} \times 100 = 33 \%$$

Remarque

L'orientation du moment dipolaire s'effectue vers les atomes les moins électronégatifs.

**VI.3. Géométrie des molécules : Théorie de Gillespie ou VSEPR**

La représentation de Lewis permet de déterminer l'enchaînement des atomes (structure de la molécule) mais elle ne donne aucune information sur la géométrie des molécules. Cette géométrie est déterminée en définissant la position et l'orientation de la molécule dans l'espace. Cette position dépend de deux paramètres :

- Les distances entre atomes (longueurs des liaisons).
- Les angles entre les atomes formant la molécule.

Il est possible de prévoir l'orientation relative des liaisons issues d'un atome en appliquant les règles de Gillespie, fondées sur le modèle (Valence Shell Electrons Pairs Repulsion) : Répulsion des paires électroniques de la couche de valence. Cette méthode s'appuie sur le fait que les zones de forte densité électronique (doublets liants et doublets non-liants) s'organisent autour d'un atome de façon à minimiser leurs répulsions naturelles. La présence de doublets non-liants dans la couche de valence de l'atome central modifie les angles de liaison à cause des répulsions exercées entre doublet liant- doublet non liant et doublet non liant- doublet non liant.

En d'autres termes, les électrons d'un atome donné sont disposés de telle manière que la répulsion des doublets d'électrons de valence est minimale (ce qui signifie que les doublets liants et non-liants, autour d'un atome donné sont situés aussi loin que possible les uns des autres).

En 1957, R. J. Gillespie a pu établir une relation entre le nombre de ces doublets et la forme géométrique de la molécule :



A : atome central

X : symbole de doublets liants

n : nombre de doublets liants (nombre d'atomes liés à l'atome central)

E : symbole de doublets non-liants

m : nombre de doublets non-liants

Pour prédire la géométrie d'une molécule par la théorie de Gillespie, il faut suivre les étapes suivantes :

- Ecrire le diagramme de Lewis de la molécule.
- Calculer le nombre de paires d'électrons (doublets liants n et non-liants m) et les placer aussi loin que possible les uns des autres.
- Représenter la structure sous forme AX_nE_m .
- Calculer $n+m$.
- Nommer la structure moléculaire (géométrie).

Ainsi, en fonction de $(n+m)$, on peut prévoir la géométrie de la molécule.

Type de molécule	n	m	n+m	Géométrie	Angle	Exemple
AX_2	2	0	2	Linéaire	180	$BeCl_2$, CO_2 , HCN
AX_3	3	0	3	Triangulaire	120	BF_3 , $AlCl_3$
AX_2E	2	1	3	Triangulaire	120	SO_2 , $SnCl_2$, O_3
AX_4	4	0	4	Tétraèdre	109,5	CH_4 , NH_4^+ , SO_4^{2-}
AX_3E	3	1	4	Tétraèdre	109,5	NH_3 , H_3O^+
AX_2E_2	2	2	4	Tétraèdre	109,5	H_2O , H_2S
AX_5	5	0	5	Bipyramide	120 et 90	PCl_5
AX_4E	4	1	5	Bipyramide trigonale	120 et 90	SF_4 , $TeCl_4$
AX_3E_2	3	2	5	Bipyramide trigonale	90	ClF_3 , ICl_3
AX_2E_3	2	3	5	Bipyramide trigonale	120	XeF_2 , ICl_2^-
AX_6	6	0	6	Octaèdre	90	SF_6
AX_5E	5	1	6	Octaèdre	90	BrF_5 , IF_5
AX_4E_2	4	2	6	Octaèdre	90	XeF_4 , BrF_4^-

VI.4. Liaison chimique dans le modèle quantique

VI.4.1. Théorie des orbitales moléculaires (Méthode LCAO)

Dans la théorie de la liaison de valence, lorsque deux atomes A et B forment une liaison covalente, seuls leurs électrons mis en commun perdent leurs individualités et de localisent entre les deux atomes et les orbitales atomiques des électrons qui n'entrent pas en liaison de sont pas modifiés. Cette mise en commun d'électrons implique que deux orbitales atomiques (O.A) fusionnent (se recouvrent) pour donner une nouvelle orbitale appelée orbitale moléculaire (O.M).

L'orbitale moléculaire possède des principes analogues à ceux des orbitales atomiques. L'O.M est définie par une fonction d'onde Ψ (qui est une solution de l'équation de Schrödinger) dont :

- Le carré de cette fonction Ψ^2 représente, en chaque point de l'espace, la densité de probabilité de présence des électrons occupant l'orbitale moléculaire.
- Le principe d'exclusion de Pauli s'applique à tout système électronique tant atomique que moléculaire, c'est-à-dire que deux électrons de spins opposés peuvent occuper la même orbitale moléculaire correspondant à un niveau d'énergie.
- A chaque fonction d'onde Ψ correspond une énergie bien définie.
- Ψ doit satisfaire la condition de normalisation : $\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^2 \cdot dV = 1$

Remarque

La résolution de l'équation de Schrödinger est possible pour un système monoélectronique. Le problème est beaucoup plus difficile pour les systèmes polyélectroniques et les calculs sont considérablement plus complexes. Vu l'impossibilité de trouver une solution exacte, la recherche d'une solution approchée est nécessaire. L'une des méthodes d'approximation est la méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) proposée par Mulliken en 1932. Cela signifie simplement que pour trouver la fonction d'onde d'une orbitale moléculaire (O.M), on combine linéairement (addition ou soustraction) la fonction d'onde d'une orbitale atomique d'un atome avec la fonction d'onde d'une orbitale atomique d'un autre atome.

Etude de l'ion H_2^+ par la méthode LCAO

Cette étude permettra l'introduction simple des notions fondamentales d'orbitales liantes et anti-liantes.

La fonction d'onde qui décrit l'électron dans la molécule H_2^+ est une combinaison linéaire des orbitales atomiques Ψ_A et Ψ_B des deux atomes A et B représentant les atomes H et H^+ . Chacune des fonctions Ψ_A et Ψ_B est une orbitale atomique Ψ_{1s} .

Selon la méthode LCAO, les orbitales moléculaires ont la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques tel que :

$$\Psi_{AB} = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$$

Les coefficients réels C_A et C_B sont inconnus.

Vu la complexité de la résolution, nous donnons les deux solutions possibles déterminées par la méthode LCAO :

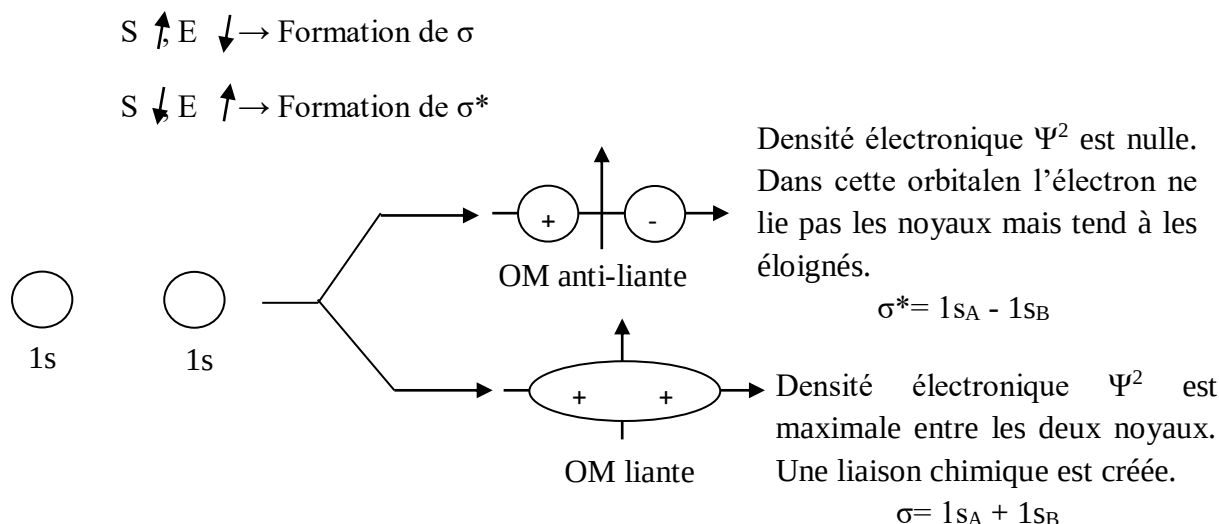
$$\Psi_+ = \Psi_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} [\Psi_{1s}(A) + \Psi_{1s}(B)] : \text{Orbitale liante (fonction d'onde symétrique)}$$

$$\Psi_- = \Psi_{\sigma^*} = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} [\Psi_{1s}(A) - \Psi_{1s}(B)] : \text{Orbitale antiliante (fonction d'onde antisymétrique)}$$

s : appelée intégrale de recouvrement $0 \leq s \leq 1$

$$s = \int \Psi_A \Psi_B dV$$

Plus s est grand, plus le recouvrement est grand et plus la liaison est forte.



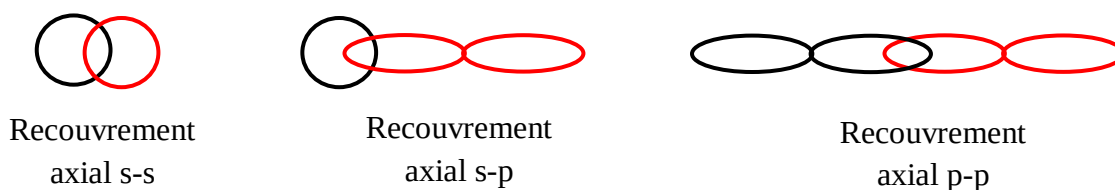
VI.4.1.1. Formation et nature des liaisons

D'après Lewis, la liaison est formée par la mise en commun d'un doublet électronique entre deux atomes. Cependant, dans le modèle quantique, cette liaison résulte du recouvrement de deux orbitales atomiques pour donner une orbitale moléculaire.

Il existe deux types de recouvrement qui conduiront à deux types de liaisons différentes. Seules les liaisons faisant intervenir des orbitales atomiques de type s ou p seront développés dans ce qui suit.

➤ **Recouvrement axial : Liaison σ**

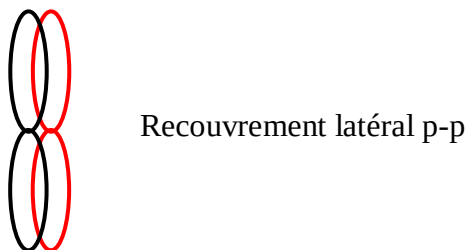
C'est un recouvrement de deux orbitales s, d'une orbitale s et d'une orbitale p ou encore de deux orbitales p coaxiales. Les orbitales moléculaires ainsi formées sont appelées orbitales σ .



Recouvrement axial : Liaison σ

➤ **Recouvrement latéral : Liaison π**

Ce type de recouvrement concerne les orbitales p dont les axes sont parallèles. Les liaisons π sont plus faibles que les liaisons σ , car ces dernières correspondent à un meilleur recouvrement.

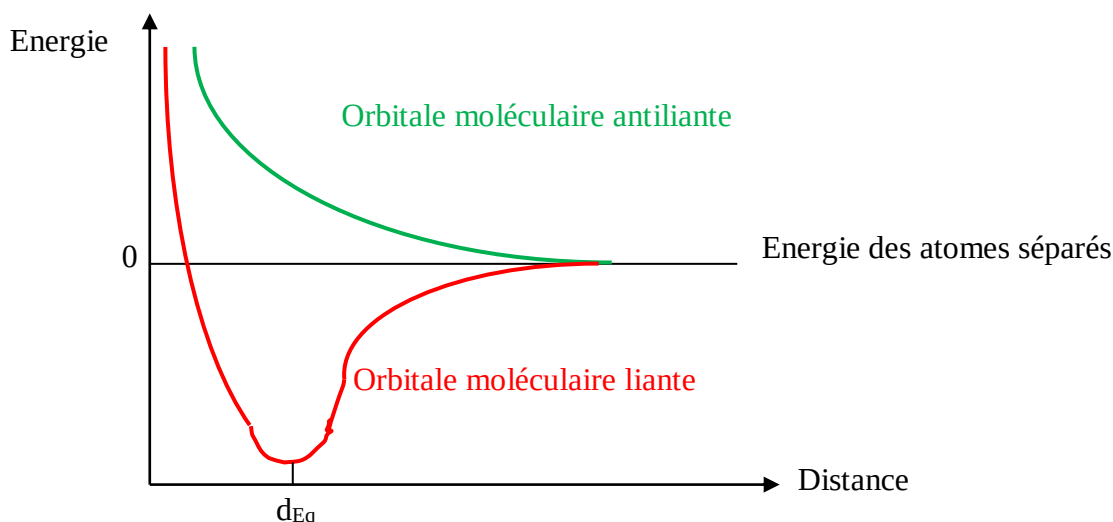


VI.4.1.2. Aspect énergétique

Lorsque les atomes A et B sont loin, l'énergie d'interaction est nulle. Par contre, lorsqu'ils sont rapprochés, ils entrent en interaction et l'énergie correspondante à cette interaction est égale à la somme de :

- L'énergie d'attraction : noyau A (ou B) avec les électrons de l'atome A (ou B).
- L'énergie de répulsion : noyau A - noyau B et électron A – électron B.

La courbe de variation de l'énergie des orbitales d'un système formé par deux atomes en fonction de leur distance confirme le caractère liant et anti-liant des deux orbitales moléculaires.

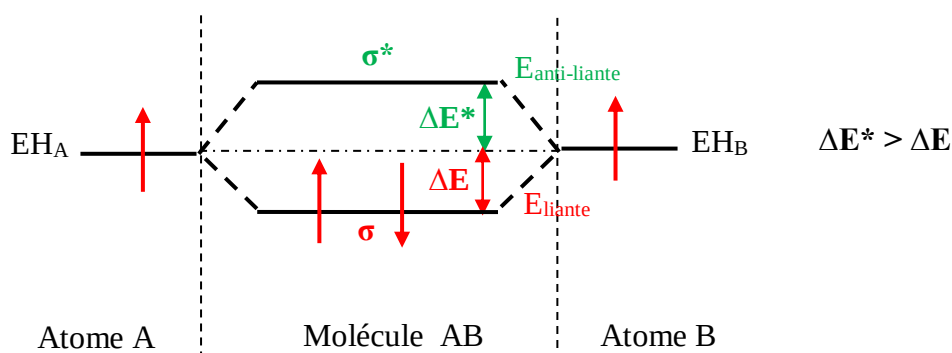


Aspect énergétique de formation des orbitales moléculaires

L'énergie de l'orbitale liante est plus faible 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 signifie une déstabilisation.

Le recouvrement de deux orbitales moléculaires de même énergie donne 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 une étoile (*) est mise en exposant pour les orbitales anti-liantes.



Les flèches symbolisent les électrons participant à la liaison. Ces électrons se répartissent dans les orbitales moléculaires en respectant les règles de Hund et Pauli. On peut, donc, mettre deux électrons dans l'O.M liante σ . L'énergie de la molécule sera plus faible que celle des deux atomes séparés et la molécule H_2 existera de préférence à des atomes d'hydrogène libres.

VI.4.2. Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires

VI.4.2.1. Ordre de liaison (OL)

L'ordre de liaison est égal à la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants (n) et le nombre d'électrons anti-liants (n^*).

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

Ce paramètre évalue la force d'une liaison. Il correspond au nombre de liaison.

$OL = 0 \rightarrow$ pas de liaison

$OL = 1 \rightarrow$ simple liaison (obligatoirement une liaison σ)

$OL = 2 \rightarrow$ double liaison (formée d'une liaison σ et d'une liaison π)

$OL = 3 \rightarrow$ triple liaison (formée d'une liaison σ et de deux liaisons π_x et π_y)

Plus OL est élevé, plus la liaison est forte et stable et l'énergie de dissociation sera d'autant plus forte.

Nombre de liaison $\sigma = \frac{1}{2} (\text{nombre d'électrons } \sigma - \text{nombre d'électrons } \sigma^*)$

Nombre de liaison $\pi = \frac{1}{2} (\text{nombre d'électrons } \pi - \text{nombre d'électrons } \pi^*)$

VI.4.2.2. Diagramme énergétique des molécules

➤ Molécules diatomiques homo-nucléaires

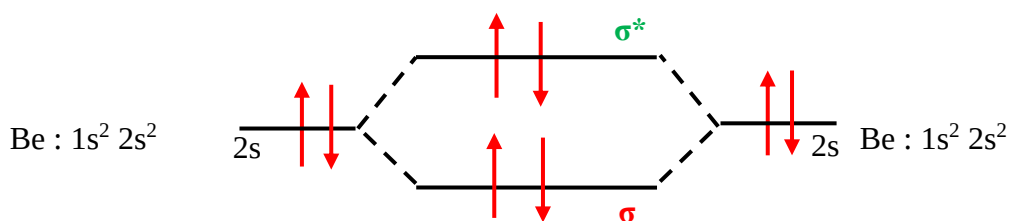
Se sont les molécules constituées de deux atomes identiques.

Exemple : Li_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2 .

Les molécules He_2 et Be_2 n'existent pas car l'ordre de liaison $OL = 0$ ($OL = \frac{1}{2} (2+2)=0$)

Prenons le cas de Be_2 :

$4\text{Be} : 1s^2 2s^2$. Seules les orbitales atomiques 2s participent aux liaisons (électrons de valence).



$OL = \frac{1}{2} (2+2)=0 \rightarrow$ pas de liaison $\rightarrow \text{Be}_2$ n'existe pas.

Interaction entre les orbitales atomiques s et p

Les orbitales s et p ont des énergies différentes. Une règle générale veut que seules des orbitales atomiques d'énergies proches peuvent interagir entre elles pour former des orbitales

moléculaires. Il existera donc des interactions s-s, p-p et éventuellement des interactions s-p. Ces dernières n'auront lieu que si l'écart Δsp entre les niveaux s et p est suffisamment petit. Dans le cas où des interactions s-p existent, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié et l'ordre des O.M n'est plus le même.

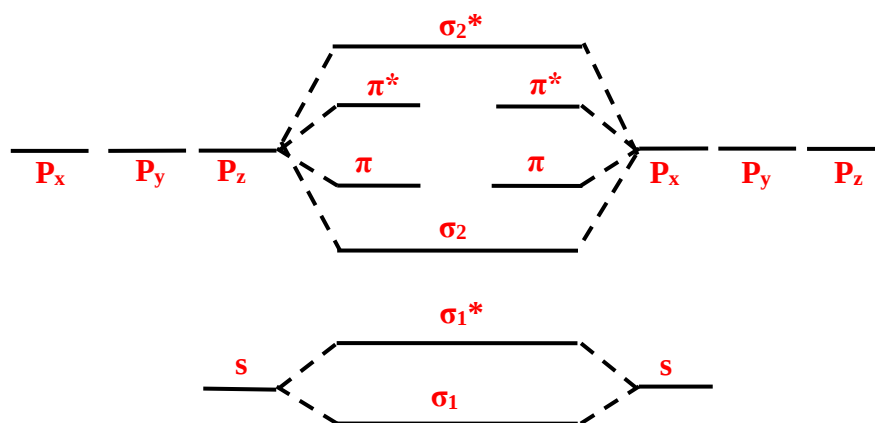


Diagramme de corrélation des O.M sans interaction sp (O_2 , F_2 , Ne_2)

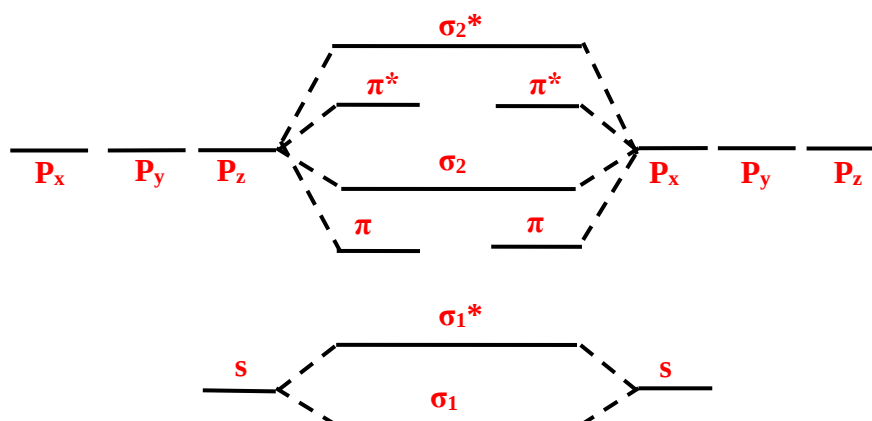
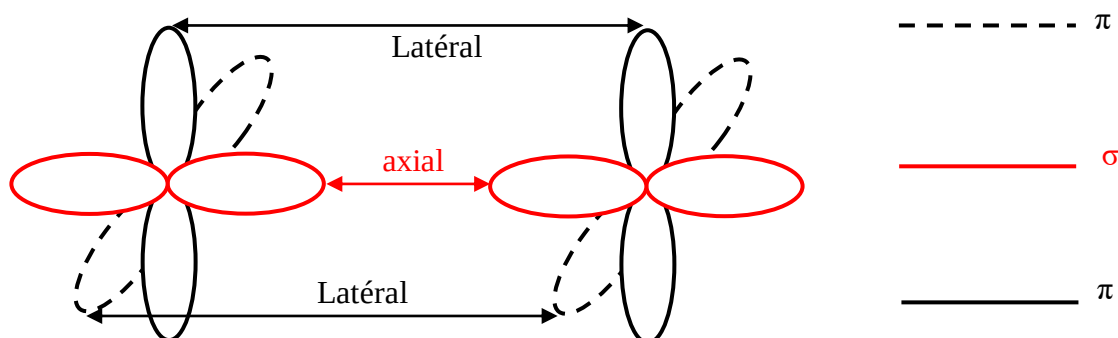
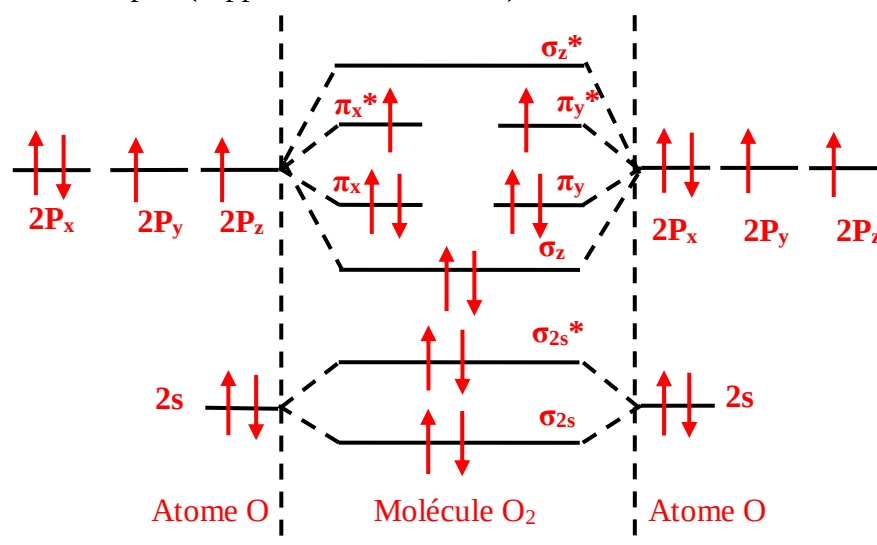


Diagramme de corrélation des O.M avec interaction sp (B_2 , C_2 , N_2)

En absence d'interaction sp, la liaison σ étant plus solide que la liaison π , son énergie sera plus basse. Les deux liaisons π étant identiques, elles posséderont donc la même énergie. Enfin, chaque orbitale moléculaire liante correspond une orbitale moléculaire anti-liante.



- $\text{O}_2 : {}_8\text{O} : {}_2[\text{He}] \underline{2s^2 2p^4}$ (suppose sans interaction)



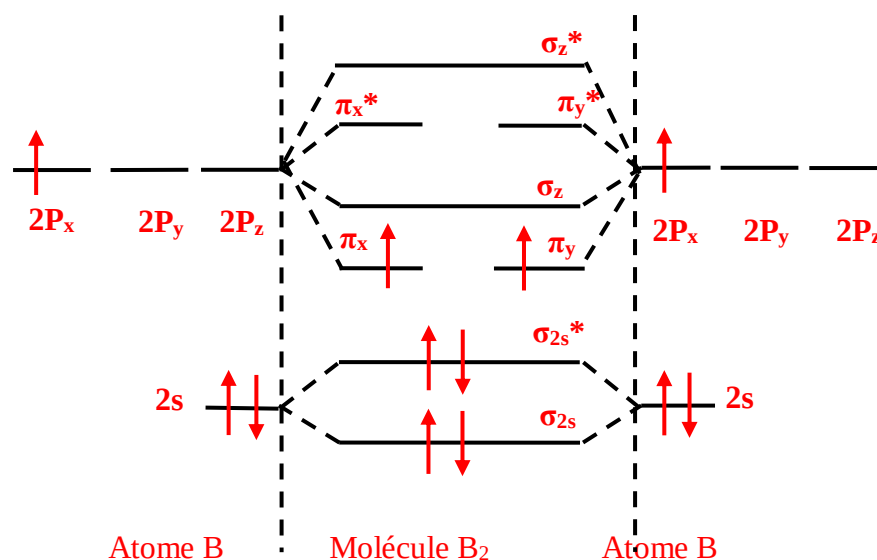
La configuration (ou distribution électronique dans les OM) de O_2 est : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_x^2, \pi_y^2) (\pi_x^{*1}, \pi_y^{*1})$

$$\text{OL} = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2 : \text{double liaison} : \text{une liaison } \sigma + \text{une liaison } \pi$$

Paramagnétisme

Lorsque la molécule possède 1 et 2 électrons célibataires, elle est dite paramagnétique. Lorsque celle-ci ne possède aucun électron célibataire, elle est dite diamagnétique. La molécule O_2 possède 2 électrons célibataires donc elle est paramagnétique.

- $\text{B}_2 : {}_5\text{B} : {}_2[\text{He}] \underline{2s^2 2p^1}$ (suppose avec interaction)



La configuration de B_2 est : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x^1, \pi_y^1)$

$$\text{OL} = \frac{1}{2} (4 - 2) = 1$$

$$OL(\sigma) = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$

$$OL(\pi) = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 : \text{une liaison } \pi$$

D'après le diagramme énergétique, la molécule B_2 possède 2 électrons célibataires donc elle est paramagnétique.

➤ Molécules diatomiques hétéro-nucléaires

Se sont des molécules différentes (AB) (NO, CO, HF,...). Ces molécules ne présentent pas la même symétrie que les molécules diatomiques homo-nucléaires. Les différences entre les deux atomes résident essentiellement dans le fait que :

- Les deux atomes n'offrent pas nécessairement des orbitales atomiques de même type.
- Les niveaux d'énergie des orbitales atomiques initiales (même si elles sont de type identique) ne sont plus les mêmes. Ils dépendent de la charge des noyaux.

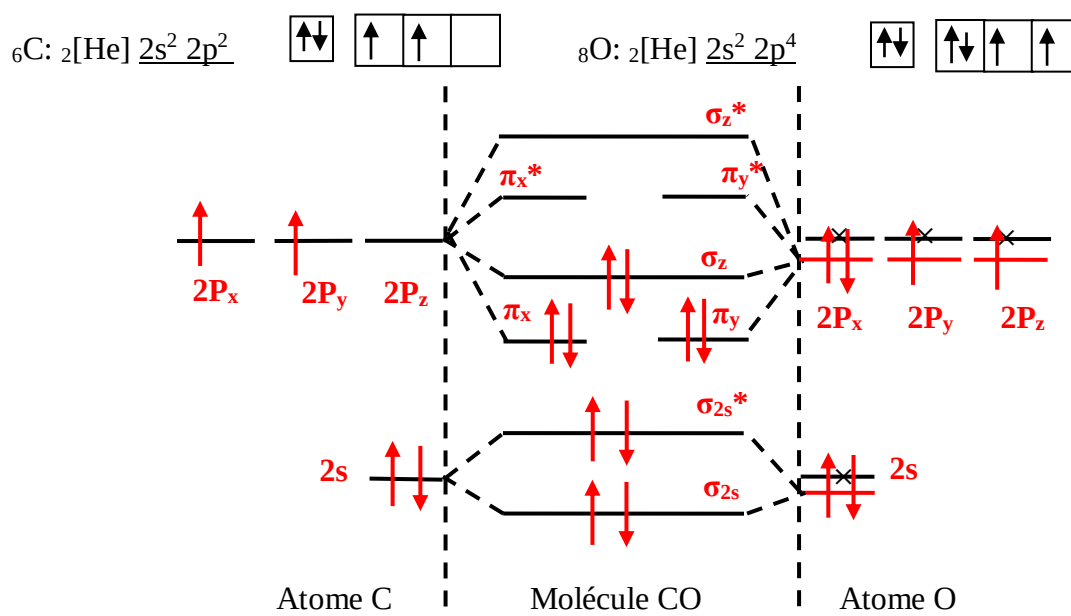
En règle générale, les atomes les plus électronégatifs qui retiennent fortement leurs électrons possèdent des orbitales atomiques d'énergie plus basse pour un niveau donné que les atomes moins électronégatifs.

On peut se donner une idée correcte de la molécule quand les deux atomes concernés ont des électronégativités relativement voisines (proches).

→ S'il y a pas d'interaction entre s et p (ΔE_{s-p}) ↑, l'ordre sera (σ_z) (π_x , π_y).

→ S'il y a interaction entre s et p (ΔE_{s-p}) ↓, l'ordre sera (π_x , π_y) (σ_z).

- **CO** : (Interaction entre s et p) : C et O ont des χ proches.



Le carbone C est le moins électronégatif donc son énergie sera la plus élevée.

La configuration de CO est : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x^2, \pi_y^2) (\sigma_z)^2$

$$OL = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$$

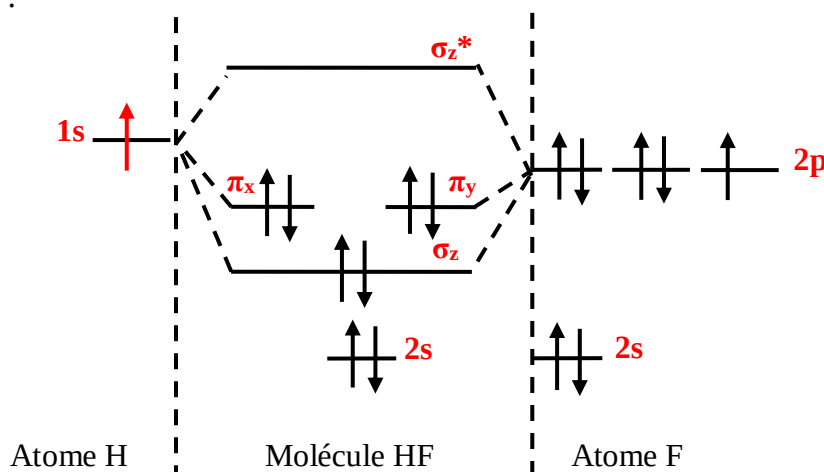
$$OL (\sigma) = \frac{1}{2} (4 - 2) = 1 : \text{une liaison } \sigma$$

$$OL (\pi) = \frac{1}{2} (4 - 0) = 2 : \text{deux liaisons } \pi$$

La molécule CO ne possède pas d'électrons célibataires, donc elle est diamagnétique.

- HF

Les électronégativités de H et F sont très différentes et seuls les niveaux 2p de l'atome du fluor pourront interagir avec le niveau 1s de l'hydrogène. Un seul des trois niveaux p du fluor va intervenir. L'interaction avec le niveau 1s de l'hydrogène sera axial et conduira à la formation de deux orbitales moléculaires de type σ . Le schéma de corrélation des orbitales moléculaires est alors :



Les niveaux 2s, π_x et π_y du fluor sont non-liants et leurs énergies n'est pas affectée par la formation de la molécule.

VI.4.3. Molécules polyatomiques ou théorie d'hybridation des orbitales atomiques

Les molécules polyélectroniques font intervenir plus de deux atomes. Les liaisons chimiques dans ce genre de molécules est plus complexe car elles font intervenir la géométrie moléculaire.

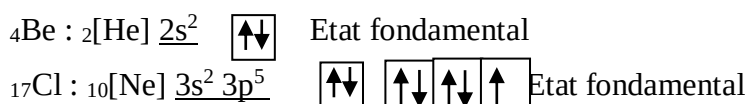
Le phénomène d'hybridation des orbitales atomiques a été introduit par Pauling en 1931 afin d'interpréter certaines structures moléculaires pour lesquelles les calculs théoriques ne concordaient pas avec les mesures expérimentales.

Grace à l'hybridation, il est possible de justifier l'existence de certains composés tels que BeCl_2 , CH_4 , PCl_5 et les angles de liaisons dans d'autres composés (H_2O , NH_3 ,...). Le phénomène d'hybridation consiste en une réorganisation de l'orbitale atomique d'un atome pour donner des orbitales hybrides O.H identiques, de même énergie et de même forme orientée suivant une symétrie bien définie et qui est celle de la molécule. Les orbitales hybrides sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques qui ont été hybridés. La forme de la molécule est caractérisée par le type d'hybridation et donc par sa géométrie (les angles de l'atome central et l'égalité des liaisons).

Il existe trois type d'hybridation adaptés à la description de la géométrie des molécules :

VI.4.3.1. Hybridation sp

Pour mieux comprendre ce type d'hybridation, prenons l'exemple de la molécule BeCl_2 . L'expérience montre que les deux liaisons Be-Cl sont identiques.



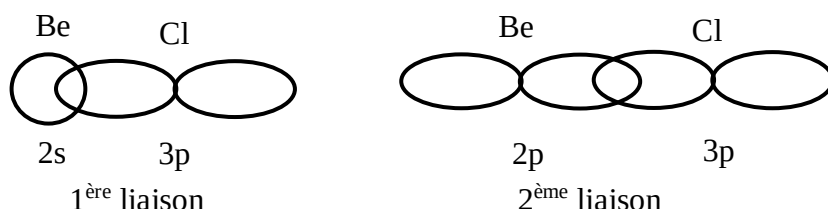
L'état fondamental du Béryllium ne prévoit pas la formation de deux liaisons. De ce fait, son excitation est de rigueur.



Si l'on conserve les orbitales atomiques du Béryllium telles qu'elles sont, on devrait avoir deux liaisons différentes.

1^{ère} liaison : recouvrement de l'orbitale atomique 2s de Be avec 3p de Cl (1).

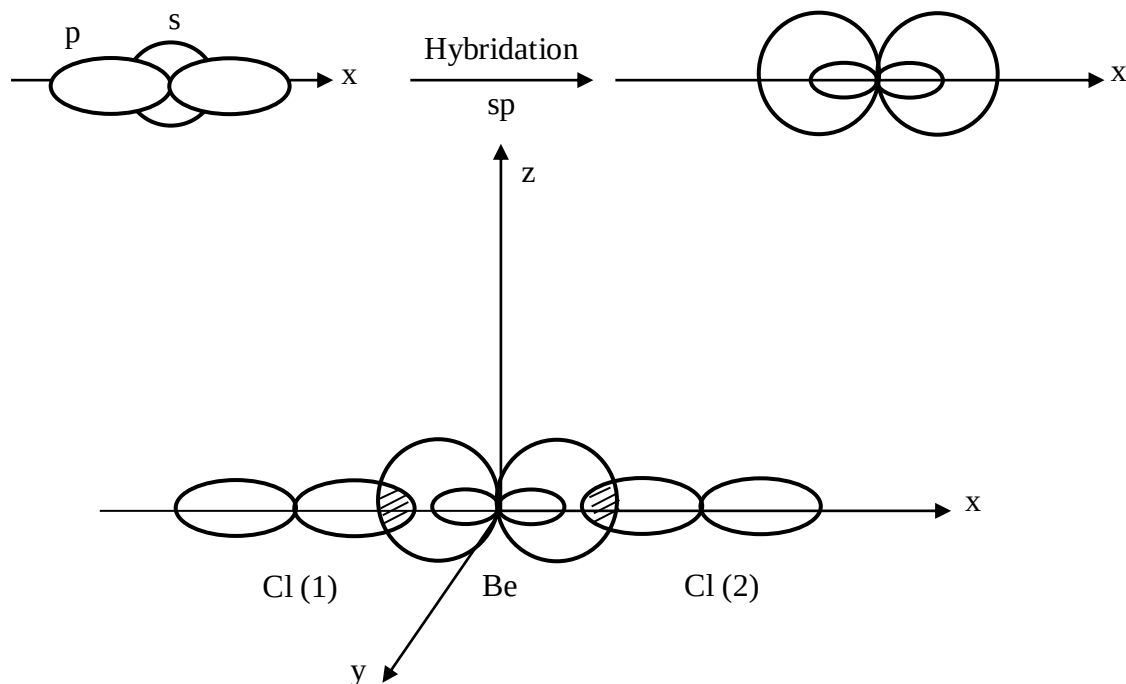
2^{ème} liaison : recouvrement de l'orbitale atomique 2p de Be avec 3p de Cl (2).



Or que, il a été démontré expérimentalement que les deux liaisons Be-Cl sont identiques. Pour justifier cette équivalence, on hybride les deux orbitales atomiques 2s et 2p du Be, on obtient, alors deux orbitales hybrides sp . On dira que le Béryllium a été hybridé sp ou bien que l'on a une hybridation sp .

Etat hybridé de Be : Be hybridé :

↑	↑		
s	p _x		



Structure ou géométrie de BeCl₂

Ce type de molécule est symétrique, de géométrie linéaire avec un angle 180°.

Remarque

Le nombre d'orbitales hybridées est égale au nombre d'orbitales atomiques participant à l'hybridation.

VI.4.3.2. Hybridation sp²

Prenons l'exemple de la molécule BCl₃ : expérimentalement, les trois liaisons B-Cl sont identiques.

${}_5\text{Be} : {}_2[\text{He}] \underline{2s^2 2p^1}$

↑↓	↑		
----	---	--	--

 Etat fondamental

${}_{17}\text{Cl} : {}_{10}[\text{Ne}] \underline{3s^2 3p^5}$

↑↓	↑↓	↑↓	↑
----	----	----	---

 Etat fondamental

L'état fondamental du Bore prévoit une seule liaison. Une excitation est de rigueur.

${}_5\text{Be}^* : {}_2[\text{He}] \underline{2s^1 2p^2}$

↑	↑	↑	
---	---	---	--

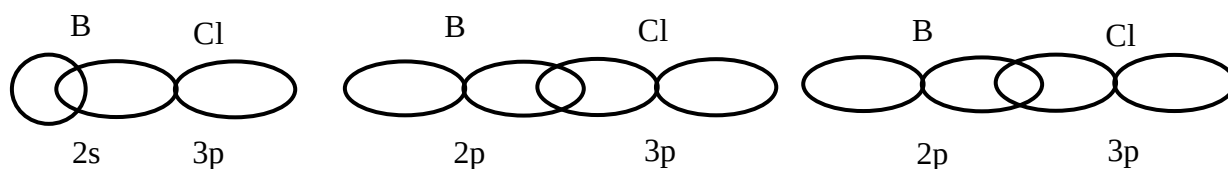
 Etat excité

Avec cet état excité, les trois liaisons B-Cl seront:

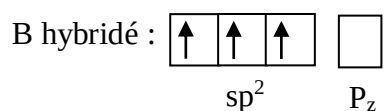
1^{ère} liaison : recouvrement de l'orbitale atomique 2s de B avec 3p de Cl (1).

2^{ème} liaison : recouvrement de l'orbitale atomique 2p de B avec 3p de Cl (2).

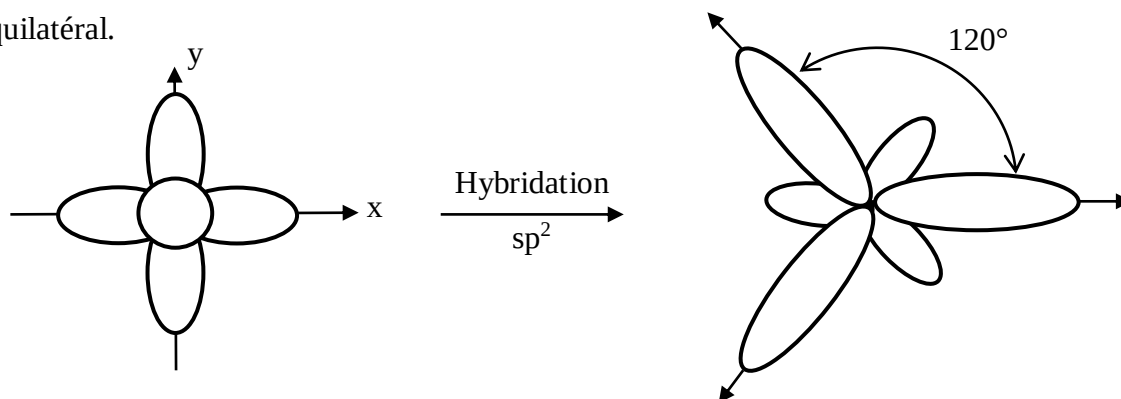
3^{ème} liaison : recouvrement de l'orbitale atomique 2p de B avec 3p de Cl (3).



Ces trois liaisons sont différentes. Pour expliquer l'équivalence expérimentale des liaisons B-Cl, il faut passer à l'état hybridé du Bore.

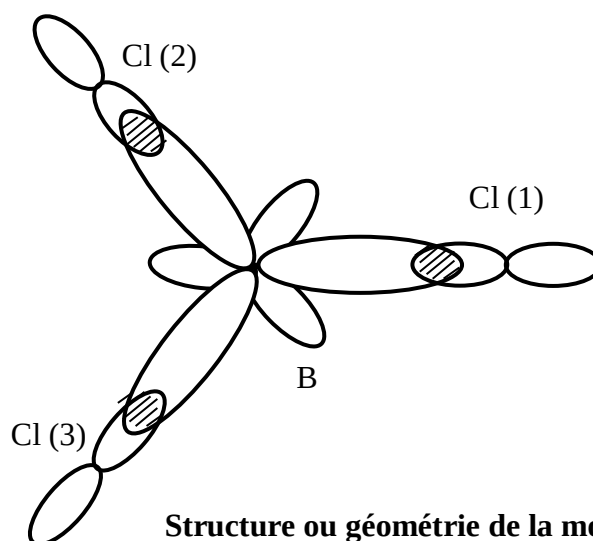


On combine les orbitales atomiques s, p_x , p_y de B pour obtenir trois orbitales hybridées sp^2 identiques. Les trois orbitales atomiques sont dirigées suivant les sommets d'un triangle équilatéral.



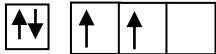
Par conséquent, la molécule BCl_3 est formée de trois liaisons B-Cl issues chacune d'un recouvrement axial d'une orbitale hybridée sp^2 de B avec une orbitale atomique p de Cl. On obtient ainsi trois liaisons σ .

La molécule est plane et les trois liaisons σ font entre elles des angles de 120° .

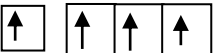


VI.4.3.3. Hybridation sp^3

Prenons l'exemple de CH_4 : expérimentalement les quatre liaisons C-H sont identiques.

${}_6C$: ${}_2[He] \underline{2s^2} \underline{2p^2}$  Etat fondamental

${}_1H$: $\underline{1s^1}$  Etat fondamental

${}_6C^*$: ${}_2[He] \underline{2s^1} \underline{2p^3}$  Etat excité

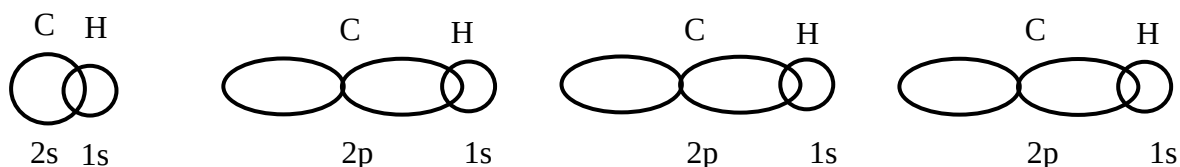
L'état excité prévoit quatre liaisons formées par:

1^{ère} liaison : recouvrement de l'orbitale atomique 2s de C avec 1s de H (1).

2^{ème} liaison : recouvrement de l'orbitale atomique 2p de C avec 1s de H (2).

3^{ème} liaison : recouvrement de l'orbitale atomique 2p de C avec 1s de H (3).

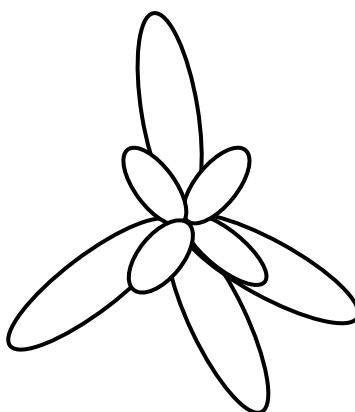
4^{ème} liaison : recouvrement de l'orbitale atomique 2p de C avec 1s de H (3).



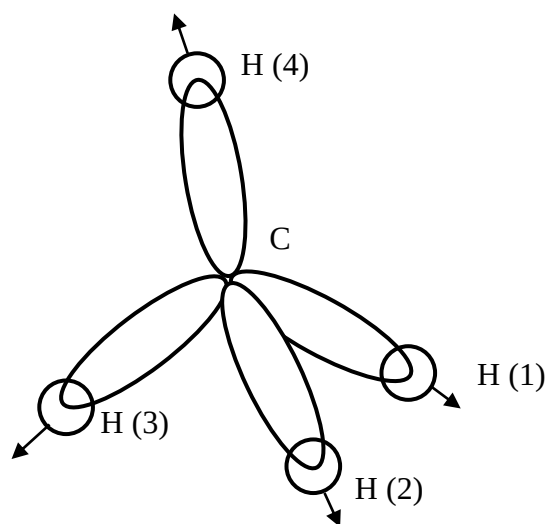
Les quatre liaisons sont différentes. Il faut passer à l'état hybridé de C afin d'expliquer l'équivalence des quatre liaisons C-H.

C hybridé : 
 Sp^3

On obtient quatre orbitales hybridées identiques sp^3 dirigées suivant les sommets d'un tétraèdre.



Chaque liaison C-H résulte d'un recouvrement axial d'une orbitale hybridée sp^3 du carbone avec l'orbitale atomique s de l'hydrogène. On obtient quatre liaisons σ dirigées suivant les sommets d'un tétraèdre.



Structure de la molécule CH_4

Références bibliographiques

Les livres sur la structure de la matière sont en très grand nombre. Outre plusieurs chapitres des divers traités de chimie physique, on peut consulter les ouvrages suivants :

- R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale, Editions OPU - Alger, 04-1993.
- P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
- N. Glinka, Chimie générale, tome II, Editions MIR-Moscou, 1981.
- F. Houma, Chimie générale, Editions LAMINE - Alger, 1995.
- R. et C. Ouahes, Chimie physique, Ellipses, 1995.
- M. Guymont, Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie, Editions Belin Sup, 2003.
- B. Fosset, J. B. Baudin, F. Lahière, Chimie tout en un, MPSI/PTSI, Dunod, Paris, 2013.
- M. Fayard, Structure électronique atomes et molécules simples, Chimie physique, Edition Hermann-Paris, Collection Méthodes, 1969.
- A. Durupthy, O. Durupthy, 1^{ère} année Chimie PCSI, Hachette Supérieur, 2009.
- J.R. Kotz-Treichel, Chimie générale, Editions de boeck, 2006.
- G. Geiser, G. Delpin et P. Viaud, Chimie générale, Editions DELTA et SPES –Lausanne, 1983.
- M. Gruia, M. Polisset, Chimie générale PCEM, Ellipses, 1993.
- J. Le Coarer, Chimie Le minimum à savoir, La collection Grenoble Sciences, EDP Sciences, 2003.
- C. MEYER, Structure et liaisons chimiques, Ellipses, Paris, 1986.
- R. Lissillour, Chimie théorique, Dunod, Paris, 2001
- Y. Verchier, A.L. Valette-Delahaye, F. Lemaître, Chimie générale, 2^{ème} Edition, Maxi fiches, Dunod, Paris, 2011.
- Steven. S. Zumdahl, Chimie générale, 2^{ème} édition, De Boeck université ,2011
- M. Chabanel, Liaisons chimiques et spectroscopie, Ellipses, Paris, 1991.
- L. J. Rivail, Éléments de chimie quantique, EDP Sciences/CNRS éditions, 1999.
- <http://www.chimie-briere.com>.