

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Technologie



Structure de la Matière

Cours et exercices - LMD - Ingénieur

Domaine : Sciences et Technologies

Dre S. SAHI-BELLOUL

2025/2026

Préface du cours

La chimie est omniprésente dans notre vie quotidienne, de la plus simple des réactions à la technologie la plus avancée.

Cet ouvrage de « structure de la matière » s'adresse aux étudiants de première année, (LMD) et Ingénieur, Sciences et Technologie.

Ce Manuel « structure de la matière », apporte un approfondissement de la structure de la matière nécessaire aux différentes disciplines relatives aux sciences chimiques ou des matériaux. Une série d'ouvrages de référence abordant l'ensemble des notions et des méthodes. Très pédagogique, il s'appuie sur un texte clair et concis et illustre de nombreux schémas didactiques. Les bases théoriques sont présentées de manière logique et progressive au fil des chapitres, avec une proposition de plusieurs exercices dans chaque chapitre.

Ce cours se décline en six chapitres tels que défini par le programme officiel du socle commun pour les étudiants Sciences et Technologie :

Le premier chapitre étudie les notions fondamentales de la structure de la matière, une présentation des différents types de transformations, les concentrations et les différents types de solutions.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des principaux constituants de la matière : structure de l'atome et mise en évidence.

Le troisième chapitre aborde l'étude des différents types de radioactivité et réactions nucléaires.

Le quatrième et le cinquième chapitre représentent la structure électronique de l'atome, notion de la probabilité de présence, les différentes règles de construction et la classification périodique des éléments.

Enfin ; le sixième chapitre décrit les différents types de liaisons chimiques.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : Notions Fondamentales.....	1
I.1. Etat et caractéristiques macroscopiques des états de la matière.....	1
I.2. Changement d'état de la matière.....	1
I.3. Notions d'atomes et molécules.....	2
I.3.1. Atomes.....	2
I.3.2. Molécules.....	2
I.3.3. Mole.....	3
I.3.4. Nombre d'Avogadro.....	3
I.3.5. Unité de masse atomique (uma).....	3
I.3.6. Masse molaire atomique.....	3
I.3.7. Masse molaire moléculaire.....	3
I.3.8. Volume molaire.....	3
I.4. Lois pondérales.....	4
I.5. Aspect qualitatif de la matière.....	4
I.5.1. Corps purs et mélanges.....	4
I.5.2. Solution, dilution et saturation.....	5
I.6. Aspect quantitatif de la matière.....	5
I.6.1. Le nombre de mole.....	5
I.6.2. Concentration molaire ou molarité.....	6
I.6.3. Molalité.....	6
I.6.4. Concentration pondérale ou massique.....	6
I.6.5. Fraction pondérale ou massique.....	6
I.6.6. Titre.....	6
I.6.7. Fraction molaire.....	6
I.6.8. Concentration normale ou la normalité.....	7
I.6.9. Masse volumique et la densité.....	7
I.7. Loi de Raoult.....	8
Exercices.....	9
CHAPITRE II : Principaux Constituants de la Matière.....	11
II.1. Introduction : expérience de Faraday.....	11
II.2. Mise en évidence des constituants de la matière.....	12
II.2.1. L'électron.....	12
a. Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques.....	12
b. Expérience de J.J.Thomson (1912) : détermination du rapport e/m.....	12
c. Expérience de Millikan : détermination de la charge de l'électron et déduction de sa masse..	13
.....	13
II.2.2. Le noyau.....	13
II.2.2.1. Le proton.....	14
II.2.2.2. Le neutron.....	14
II.3. Modèle planétaire de Rutherford.....	15

II.4. Présentation et caractéristiques de l'atome.....	15
II.5. Isotopes et abondance relative des différents isotopes.....	17
II.5.1. Isotopes.....	17
II.5.2. Abondance relative des différents isotopes.....	17
II.6. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique.....	18
a. Chambre d'ionisation.....	19
b. Filtre de vitesses.....	19
c. L'analyseur.....	20
d. Le Détecteur.....	21
II.7. Energie de liaison et de cohésion des noyaux.....	22
II.7.1. Energie de liaison (EL)	22
II.7.2. Energie de cohésion (Ecoh)	22
II.7.2.1. Energie de cohésion par nucléon (Ecoh/A).....	22
II.7.2.2. Equation d'Einstein.....	23
II.7.3. Définition de l'électro-volt.....	24
II.7.4. Energie d'un u.m.a (1 uma).....	24
II.7.5. Stabilité du noyau.....	24
Exercices.....	26
 CHAPITRE III : La radioactivité.....	 28
III.1. Stabilité des noyaux et la radioactivité.....	28
III.1.1. Radioactivité naturelle.....	29
a. Rayons α	29
b. Rayons β^-	30
c. Rayons β^+	30
d. Rayonnements γ	31
III.1.2. Radioactivité artificielle.....	32
a. Réactions de transmutation.....	32
b. Fission nucléaire.....	33
c. Réaction de fusion.....	33
III.2. Cinétique de la désintégration radioactive.....	34
III.2.1. Aspect cinétique (loi de décroissance radioactive)	34
a. La période radioactive.....	34
b. Activité radioactive.....	35
c. Période radioactive (T ou $t_{1/2}$).....	35
III.3. Applications de la radioactivité.....	36
Exercices.....	38
 CHAPITRE IV : Structure électronique de l'atome.....	 41
IV.1. Spectre électromagnétique-dualité onde-corpuscule.....	41
IV.1.1. Aspect ondulatoire de la lumière.....	41
IV.1.2. Aspect corpusculaire : effet photoélectrique	43
IV.2. Interaction entre la lumière et la matière.....	46
IV.2.1. Spectre d'émission d'hydrogène.....	48

IV.2.2. Notion de série de raies.....	49
IV.3. Modèles classiques de l'atome.....	50
IV.3.1. Modèles atomique de Bohr.....	50
IV.3.1.1. Rayon des orbites stationnaires.....	53
IV.3.1.2. Energie de l'électron sur une orbite.....	53
IV.3.1.3. Interprétation par la théorie de Bohr du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....	54
IV.3.1.4. Application aux hydrogénites.....	54
IV.3.1.5. Insuffisance de modèle de Bohr.....	55
IV.4. Modèle basé sur la mécanique ondulatoire.....	55
IV.4.1. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie.....	55
IV.4.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg.....	57
IV.4.3. Fonction d'onde et équation de Schrödinger.....	58
IV.4.4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger.....	61
IV.4.5. Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique.....	62
IV.5. Atomes poly-électroniques en mécanique ondulatoire.....	66
IV.5.1. Configuration électronique des atomes.....	67
IV.5.2. Règles de remplissages des orbitales atomiques.....	67
IV.6. Effet d'écran : approximation de Slater.....	72
IV.6.1. Règles de Slater.....	72
IV.6.2. Energie et énergie d'ionisation.....	73
IV.6.3. Calcul du rayon.....	74
Exercices.....	75
 CHAPITRE V : Classification Périodique des Eléments.....	 78
V.1. Classification périodique de MENDELEÏEV.....	78
V.2. Classification périodique moderne.....	79
V.2.1. Période (ligne).....	79
V.2.2. Groupe (colonne).....	79
V.2.3. Groupes chimiques.....	81
V.3. Evolution de la périodicité des propriétés physico-chimique des éléments.....	85
V.3.1. Rayon atomique (R).....	85
V.3.2. Energie d'ionisation (EI).....	88
V.3.3. Affinité électronique (EA).....	89
V.3.4. Electronégativité (χ).....	90
Exercices.....	93
 CHAPITRE VI : Les Liaisons Chimiques.....	 96
VI.1. La liaison covalente dans la théorie de LEWIS.....	97
VI.1.1. Couche de valence.....	97
VI.1.2. Les différents types de liaisons.....	98
VI.1.3. Diagramme de LEWIS (modèle de la liaison covalente).....	102
VI.1.4. Autres types de liaisons.....	103
VI.2. Géométrie des molécules.....	104

VI.2.1. Méthodes de V.S.E.P.R ou Gellespie	104
VI.3. La liaison chimique dans le modèle quantique.....	106
VI.3.1. Liaisons sigma (σ) et pi (π).....	107
VI.4. Molécules poly-atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques.....	110
VI.4.1. Hybridation sp^3	110
VI.4.2. L'hybridation sp^2 (trigonale)	110
VI.4.3. L'hybridation sp (linéaire ou digonale)	111
VI.4.4. Hybridation sp^3d	112
VI.4.5. Hybridation sp^3d^2	113
VI.5. Théorie des orbitales moléculaires.....	115
Exercices.....	125
Références.....	126

CHAPITRE I

Notions Fondamentales

I.1. Etat et caractéristiques macroscopiques des états de la matière

La matière représente tout ce qui occupe un espace et qui a une masse. Elle inclut toute chose que l'on peut voir ou toucher, comme l'eau, la terre et les arbres, et aussi l'air invisible, mais qu'on ressent sur la peau. La matière est constituée d'atomes et de molécules, ces dernières résultent d'un assemblage d'au moins de deux atomes dans un arrangement déterminé.

La matière existe sous trois états physiques différents :

- Les **solides (s)** sont des corps rigides qui conservent un volume défini et ont une forme définie.
- Les **liquides (l)** sont compacts, mais assez fluides pour adopter la forme du récipient qui les contient. Les atomes à l'état liquide sont plus agités que dans l'état solide. Cette agitation est fonction de la température.
- Les **gaz (g)** occupent tout l'espace à leur disposition. Dans cet état les atomes et molécules sont excessivement agités donc très désordonnés. Ils occupent un très grand volume.

Les gaz se dilatent et se compriment facilement alors que les liquides et les solides sont pratiquement incompressibles.

Les trois états de la matière sont représentés sur la figure I.1.

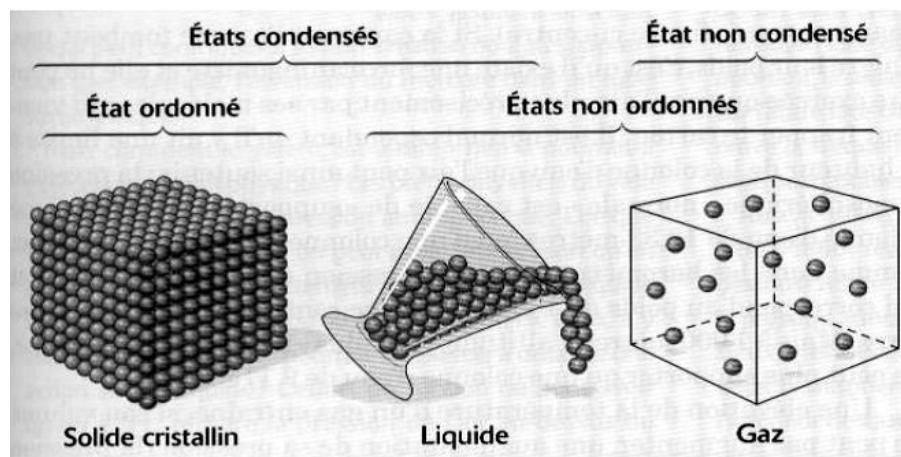


Figure I.1. Etats de la matière.

I.2. Changement d'état de la matière

La matière peut passer successivement d'un état à l'autre sans subir de modification dans sa composition. Par exemple l'eau peut facilement passer de l'état solide (glace) à l'état liquide sous l'effet de la chaleur (point de fusion) et sa composition demeurera la même. A une

température plus élevée (point d'ébullition), l'eau deviendra gaz. Et de façon inverse le refroidissement d'un liquide le convertit en liquide et sous l'effet d'un refroidissement plus important, le liquide se solidifiera. La figure I.2, montre les états possibles de l'eau.

Le processus de changement possibles entre chaque état physique, en fonction de la température et de la pression est représenté sur la figure I.3. Les caractéristiques essentielles des corps sont leurs points de fusion et d'ébullition.

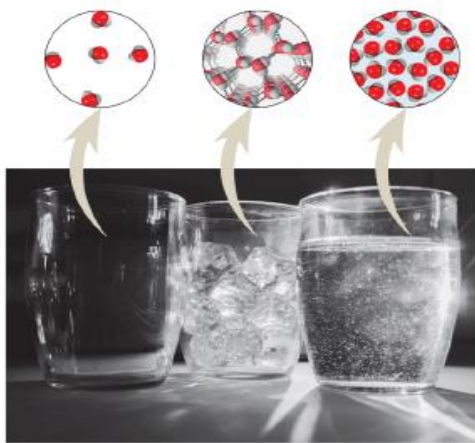


Figure I.2. Changeement d'état de l'eau.

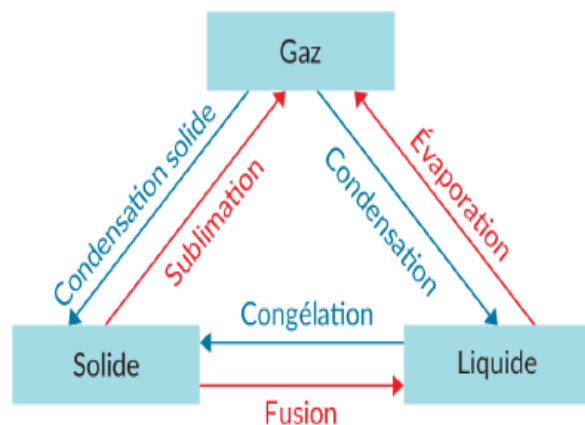


Figure I.3. Changeement d'état de la matière.

I.3. Notions d'atomes et molécules

I.3.1. Atomes

Selon la théorie atomique de Dalton, l'**atome** est la plus petite partie d'un élément qui peut se combiner chimiquement. Bien que la théorie de Dalton ne décrive ni la structure ni la composition des atomes, une série d'étude, commencées dans les années 1850 et qui se sont poursuivies au XXème siècle, ont permis de faire la lumière sur la structure interne des atomes et qui ont contribué à faire accepter la théorie atomique tout en modifiant l'idée d'un atome indivisible comme le concevait Dalton. Sa rupture conduit à des particules, identiques pour toute la matière (électrons, noyau : protons + neutrons).

L'ordre de grandeur de la masse de l'atome est 10^{-26} Kg.

La dimension de l'atome est de quelques angströms (Å) : $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$.

I.3.2. Molécules

La molécule comprend un, deux ou plusieurs atomes. Elle est caractérisée par sa formule moléculaire et sa masse molaire moléculaire et elle est, selon le cas :

- Monoatomique (H_2 , O_2 , N_2 ,...),

- Diatomique (H_2O , NaCl ,...),
- Polyatomique (CaCO_3 ,...).

I.3.3. Mole

La mole mesure la quantité de matière. Elle représente la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 grammes de carbone 12 pur.

I.3.4. Nombre d'Avogadro

La mole est la quantité de matière d'un système contenant N entités élémentaires. Ce nombre est appelé **nombre d'Avogadro (N_A)**. Sa valeur, déterminée expérimentalement par Perrin (pour la 1ère fois en 1908), est $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

I.3.5. Unité de masse atomique (uma)

L'unité de masse atomique est définie comme le $\frac{1}{12}$ de la masse de l'atome de carbone ^{12}C .

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} m_{^{12}\text{C}} \quad \dots\dots\dots(1)$$

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

$$\text{En remplaçant dans (1) : } 1 \text{ uma} = \frac{1}{12} m_{^{12}\text{C}} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = \frac{1}{N_A} = \frac{1}{6,023 \times 10^{23}}$$

$$\rightarrow 1 \text{ uma} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

I.3.6. Masse molaire atomique

La masse molaire atomique d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément. Elle s'exprime en g.mol^{-1} .

Exemple : $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

I.3.7. Masse molaire moléculaire

La masse molaire moléculaire M est la masse d'une mole de molécules. Sa valeur est égale à la somme des masses molaires atomiques de tous les atomes constituant la molécule.

Exemple : $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times M(\text{H}) + 1 \times M(\text{O}) = 2 \times 1,0 + 1 \times 16,0 = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

I.3.8. Volume molaire

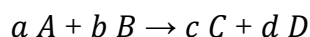
C'est le volume qu'occupe une mole de substance à l'état gazeux.

Dans les condition Normales de Température et de Pression « CNTP » ($T = 0^\circ \text{C} = 273 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$), une mole de substance gazeuse occupe un volume (V_m) de 22.4 L.

Dans les condition Standards de Température et de Pression « CNTP » ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C} = 298\text{ K}$, $P = 1\text{ atm}$), une mole de substance gazeuse occupe un volume (V_m) de 24 L.

I.4. Lois pondérales

Soit la réaction chimique suivante :



On appelle les espèces réagissant A et B les réactifs et les espèces obtenues C et D les produits.

Donc, des substances disparaissent et d'autres qui n'existaient pas apparaissent.

La réaction chimique doit obéir à la loi de la conservation de Lavoisier :

Rien ne se perd, rien ne se crée, mais tout se transforme !

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 recombinaés tout simplement.

I.5. Aspect qualitatif de la matière

I.5.1. Corps purs et mélanges

a) Corps pur

Les atomes s'associent pour donner des molécules. Une molécule est par conséquent une union d'atomes. Un corps pur est formé de molécules identiques. C'est la molécule qui caractérise un corps pur donné. Elle en constitue l'unité.

Il existe deux espèces de corps purs :

- **Corps purs simples** : ils sont constitués de molécules dont les atomes sont identiques. Ils sont indécomposables par les procédés de séparation (Exemple : O_2 , S, Fe, H_2 ...etc).

- **Corps purs composés** : ce sont des corps qui sont constitués de molécules dont les atomes sont différents. Ils sont décomposables en d'autres corps par les procédés de séparation (Exemple : H_2O , H_2SO_4 , HCletc).

b) Mélange

Un mélange est un corps constitué de deux ou plusieurs sortes d'entités chimiques purs mélangés ensemble. Les mélanges sont soit **homogène** (exemple : eau + sel...) soit **hétérogène** (possède deux ou plusieurs phases distinctes, exemple : l'eau + l'huile...).

Les relations entre les éléments, les composés et les autres catégories de la matière sont illustrées sur la figure I.4.

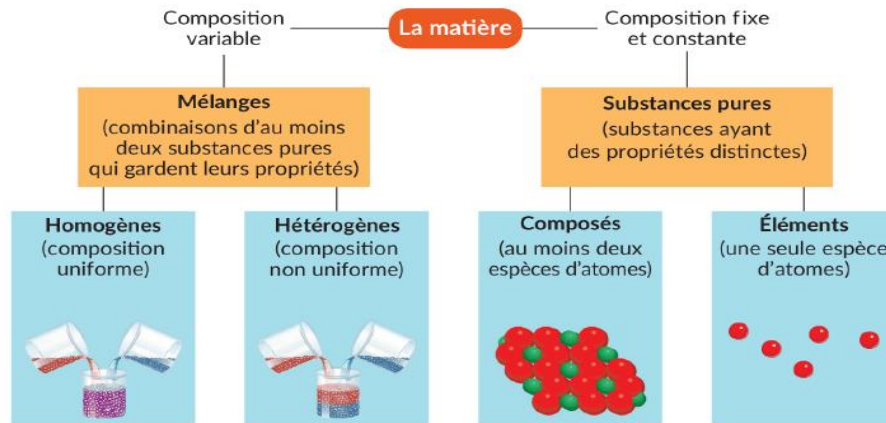


Figure I.4. Composition de la matière

I.5.2. 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 (solutés). Le solvant 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 « solution fille » (C_f , V_f) de moindre concentration que la solution initiale « solution mère » (C_i , V_i).

Sachant que le nombre de mole de soluté reste le même, donc :

$n_{\text{solution mère}} = n_{\text{solution fille}}$ avec $n_{\text{solution mère}} = C_i \times V_i$ et $n_{\text{solution fille}} = C_f \times V_f$; On aura :

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f$$

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.6. Aspect quantitatif de la matière

I.6.1. Le nombre de mole

Le nombre de mole d'un composé est le rapport entre la masse du composé et sa masse molaire.

$$n = \frac{\text{Masse du composé}}{\text{masse molaire du composé}} = \frac{m}{M} \quad (\text{mol})$$

n : nombre de moles , m : masse du composé ; M : masse molaire du composé

I.6.2. Concentration molaire ou molarité

La molarité d'une solution est le rapport entre le nombre de moles du soluté et le volume de la solution (exprimé en litres) dont l'unité est la mole par litre. On la représente par le symbole.

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

I.6.3. Molalité

La molalité d'une solution, est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant. Cette concentration a l'avantage de ne pas dépendre du volume de la solution et donc de la température et de la pression.

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

I.6.4. Concentration pondérale ou massique

La concentration massique est le rapport entre la masse du composé et le volume de la solution.

$$C_m = \frac{\text{Masse du soluté}}{\text{Volume de la solution}} \quad (\text{g.L}^{-1})$$

I.6.5. Fraction pondérale ou massique

C'est la masse du constituant (i) considéré sur la masse totale du mélange. Elle est donnée par la relation ci-dessous :

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

Avec : $\sum_{i=1}^n \bar{x}_i = 1$ et $0 \leq \bar{x}_i \leq 1$

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

I.6.6. Titre

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

$$t = \frac{\text{masse du soluté}}{\text{Volume de la solution}} \quad (\text{g.mL}^{-1})$$

I.6.7. Fraction molaire

La fraction molaire X_i d'un constituant i d'une solution est le rapport du nombre de moles de ce constituant sur le nombre total de moles de tous les constituants de la solution. Elle est donnée par la relation ci-dessous :

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (\text{sans unité})$$

Avec : $\sum_{i=1}^n X_i = 1$ et $0 \leq X_i \leq 1$

I.6.8. Concentration normale ou la normalité

C'est le nombre d'équivalent gramme de soluté par litre de solution.

$$C_N = \frac{N_{\text{éq-gr de soluté}}}{V} ; \quad N_{\text{éq-gr}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{(\text{éq-gr}) \text{ de soluté}}} \quad \text{et} \quad M_{(\text{éq-gr})} = \frac{M}{Z}$$

$$\text{D'où : } C_N = \frac{m_{\text{soluté}}}{M V} Z = C_M * Z$$

Avec :

- Dans le cas d'un acide, Z est le nombre de proton H^+ libéré.

Exemple : $(HCl) \Rightarrow Z=1$ et $H_2SO_4 \Rightarrow Z=2$,

- Dans le cas d'une base Z est le nombre de OH^- libéré.

Exemple : $(NaOH) \Rightarrow Z=1$ et $Ca(OH)_2 \Rightarrow Z=2$,

- Dans le cas d'un sel, Z est le nombre de cation métallique.

Exemple : $(NaCl) \Rightarrow Z=1$,

- Dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction, Z est le nombre d'électrons échangés.

I.6.9. Masse volumique et la densité

a- Masse volumique

La masse volumique d'un corps est la masse de l'unité de volume de ce corps. Elle est calculée par la relation suivante :

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

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

b- Densité

La densité d'un corps solide ou liquide 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.

$$d = \frac{\rho_{\text{corps}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{\frac{m}{V}}{\frac{m'}{V}} = \frac{m}{m'} \quad (\text{sans unité}).$$

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

m' : masse du même volume d'eau.

- **Cas des gaz :**

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

Si le volume considéré est le volume molaire, alors $m=M$ (masse molaire) et sachant que la masse volumique de l'air est de $1,293 \text{ g.L}^{-1}$, on aura :

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

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

I.7. Loi de Raoult

Si l'on considère un mélange de deux liquides entièrement miscibles en équilibre avec leur vapeur (la pression extérieure et la température étant fixées), la composition des phases est donnée par la fraction molaire (X_i) du constituant considéré dans la solution.

La loi de Raoult permet de calculer X_i sachant qu'à température et pression données, si le soluté i est l'un des constituants d'une solution idéale (la miscibilité est parfaite), il existe une pression de vapeur partielle P_i proportionnelle à la pression de vapeur de ce soluté. La loi de Raoult s'écrit :

$$P_i = X_i * P \quad \text{avec} \quad P = \sum P_i$$

P : pression totale du mélange.

P_i : pression partielle du composant i .

X_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

Exercices

Exercice 01

Parmi les corps suivants : l'oxygène (O_2), l'argent (Ag), le sel de cuisine (NaCl), l'eau minérale, l'eau de mer, l'huile, la vinaigrette et l'eau sucrée :

- 1- Indiquer ceux qui sont à l'état pur et ceux qui sont à l'état de mélange.
- 2- Donner les corps qui sont simples et ceux qui sont composés.
- 3- Classer les en mélanges homogènes et hétérogènes en présentant le nombre de phases.

Exercice 02

On veut préparer de l'azote gazeux N_2 en faisant passer 18,1 g d'ammoniac gazeux (NH_3) au-dessus de l'oxyde de cuivre II (CuO) de masse 90,4 g portée à haute température. Les produits de la réaction sont du cuivre solide et de la vapeur d'eau mélangés avec le gaz N_2 .

- 1- Ecrire la réaction de la préparation de l'azote gazeux.
- 2- Quelles sont, dans la réaction, les corps simples et les corps composés ?
- 3- De combien de phases le mélange des réactifs et des produits est-il composé ?

Exercice 03

On dispose d'une solution aqueuse (S1) d'acide acétique (CH_3COOH) à 856 g d'acide par litre de solution.

- Quels volumes de la solution S1 et d'eau faut-il mélanger pour préparer un litre (1000 cm^3) d'une solution S2 de molarité 2,14 mol/L.
- Quel est le pourcentage d'acide dans la solution S2, sachant que sa densité est de 1,016.

Exercice 04

On pèse 42,4 g de carbonate de sodium (Na_2CO_3). Calculer :

- 1- Le nombre de moles de Na_2CO_3 correspondant.
- 2- Le nombre de moles d'atomes de sodium.
- 3- Le nombre d'atomes de sodium et d'oxygène contenus dans cet échantillon.
- 4- Le nombre de molécules de Na_2CO_3 .
- 5- La masse et le pourcentage de carbone.

Exercice 05

I- Calculez la molarité et la normalité de chacune des solutions suivantes:

- 7.88 g de HNO_3 par litre de solution.
- 26.5 g de Na_2CO_3 dans 0,5 L de solution.

II- Combien d'équivalents de soluté contenus dans :

- 100 ml d'une solution de H_3PO_4 (0.2 N).
- 50 ml de solution de HCl (0.1N).

CHAPITRE II

Principaux Constituants de la Matière

II.1. Introduction : expérience de Faraday

En 1833, Faraday en travaillant sur l'électrolyse (figure II.1), a établi un lien qualitatif entre matière et électricité. Il a mesuré d'une part les quantités de matière dégagées aux électrodes et d'autre part, grâce à un ampèremètre les quantités d'électricités traversant le circuit électrique. Faraday mit en évidence les deux lois suivantes :

- La masse d'un élément formé à chaque électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit.
- Les masses des substances produites sont proportionnelles (dans un rapport simple) aux masses atomiques des éléments.

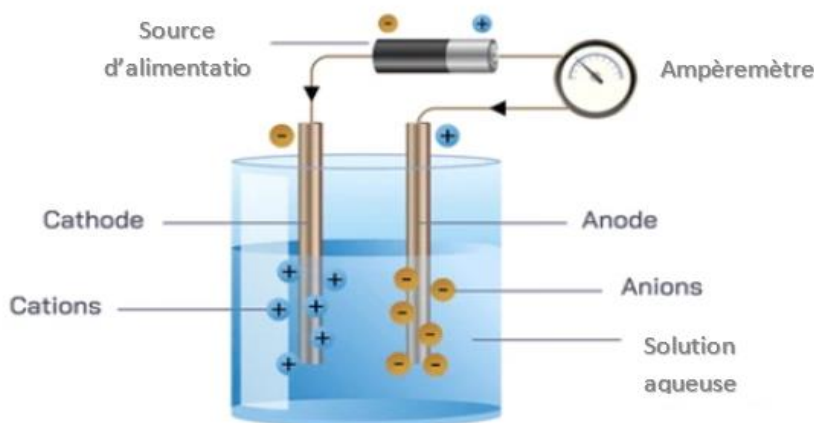


Figure II.1. Electrolyse de l'eau.

Explication :



Quand 2 moles d'électrons traversent le circuit, 1 mole de H_2 se dégagent et 1/2 moles d'oxygène se dégage.

Une mole d'électrons correspond à une quantité d'électricité appelée 1 Faraday, soit 96 500 Coulombs

$$\rightarrow N_A * e^- = 1 \text{ Faraday} = 96\,500 \text{ Coulombs.}$$

II.2. Mise en évidence des constituants de la matière

II.2.1. L'électron

a. Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques

En 1895, le Britannique William CROOKES (1832-1919) réalise une expérience qui va se révéler importante pour élargir la connaissance sur les atomes. Il utilise un tube en verre (tube de Crookes) dans lequel l'air est raréfié (la pression est faible, environ 1 Pa). Il place dans ce tube deux électrodes, entre lesquelles il applique une tension d'environ 10 000 volts (figure II.2.b). Il observe alors que pour une pression faible, un rayonnement issu de la cathode et provoquant une luminescence sur les parois du tube. Il donne à ces rayonnements le nom de " rayonnements cathodiques ". Il montre que ces rayons sont électriquement chargés car ils sont déviés par le champ magnétique d'un aimant (figure II.2.b).

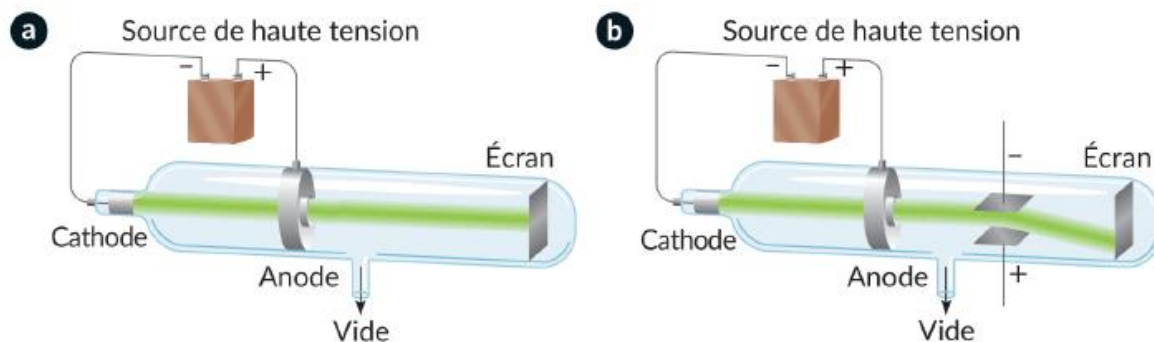


Figure II.2. Tube à rayon cathodique.

b. Expérience de J.J.Thomson (1912) : détermination du rapport e/m

En 1897, le Britannique Joseph John THOMSON (1856-1940) prouve que ces " rayons cathodiques " sont des courants de particules portant une charge négative. Dans le tube de Crookes, ces particules sont arrachées à la cathode. Elles seront appelées : **électrons**.

THOMSON a effectué la mesure du rapport entre la masse et la charge des rayons cathodiques :

$$\frac{q}{m} = 1,759 \times 10^{11} \text{ (coulomb/kg)}$$

Mais J.J. Thomson n'a pas pu calculer la masse et la charge des électrons séparément.

c. Expérience de Millikan : détermination de la charge de l'électron et déduction de sa masse

Il faut attendre 1909 où le physicien américain Robert MILLIKAN (1868-1953) en effectuant une série d'expériences ingénieuses qu'il a pu déterminer la charge de l'électron en observant comment une goutte chargée d'huile tombe en présence et en l'absence d'un champ électrique (figure II.3). La charge de l'électron fut ainsi établie à $-1,6022 \times 10^{-19}$ Coulomb. Cette charge (en valeur absolue), combinée au rapport q/m de l'électron trouvé par Thomson, permit à Millikan de déterminer la masse de l'électron : $9,11 \times 10^{-31}$ Kg.

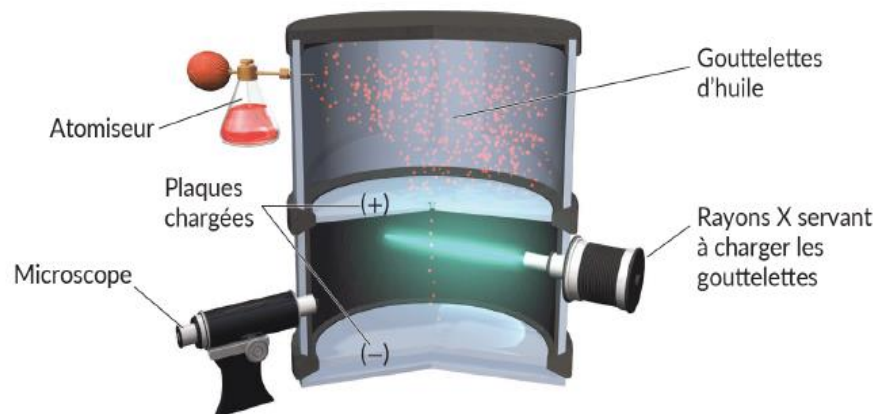


Figure II.3. Schéma de l'expérience de MILLIKAN.

II.2.2. Le noyau

Ernest RUTHERFORD (1871-1937), un physicien britannique, a mis en avant l'idée du modèle nucléaire de l'atome en 1911, basée sur des expériences effectuées dans son laboratoire par Hans GEIGER et Ernest MARDSEN. Ces scientifiques ont observé l'effet de bombarder une mince feuille d'or avec un rayonnement alpha (α) provenant des substances radioactives comme l'uranium (figure II.4). En étudiant les trajectoires des particules, ils constatèrent que la plus part des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées (figure II.4.a), et qu'un petit nombre d'entre elles étaient soit fortement déviées en la traversant, soit renvoyées en arrière (figure II.4.b) : Il s'agit de celles qui sont passées à proximité des charges positives. Ceci montre que la matière de la feuille d'or est concentrée dans des particules (volume très petit) très éloignées les unes des autres par rapport à leurs dimensions et **chargées positivement** qui furent appelés les **noyaux de l'atome**.

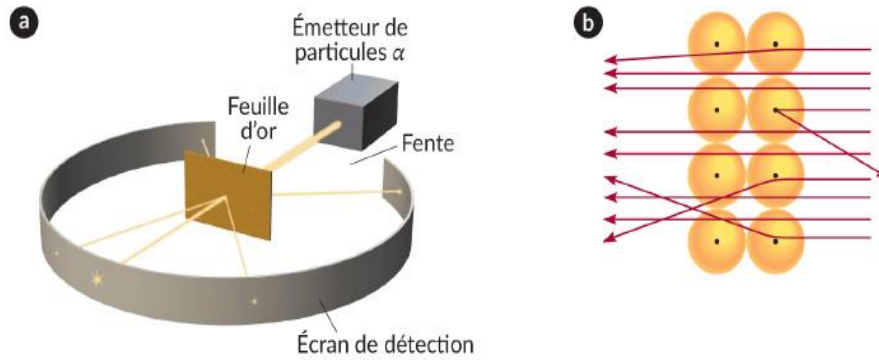
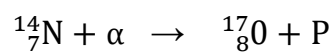


Figure II.4. Schéma de l'expérience de Rutherford sur la dispersion des particules α par une feuille d'or.

II.2.2.1. Le proton

En 1914, Rutherford considère que l'ion hydrogène est un atome d'hydrogène privé de son électron, mais c'est en 1919 qu'il a découvert que les noyaux d'hydrogène, ou ce que nous appelons maintenant les protons, se forment lorsque des particules alpha frappent certains des éléments plus légers, tels que l'azote pour les transformer en oxygène en effectuant la première réaction nucléaire artificielle (réaction de transmutation).



Avec : $\alpha = {}^4_2\text{He}$ et $\text{P} = {}^1_1\text{H}$.

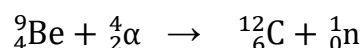
La mesure du rapport (q/m) de cette particule a permis d'avoir les caractéristiques suivantes :

$$q_p = +e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ Coulomb} \text{ et la } m_p = 1,6726 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

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

II.2.2.2. Le neutron

Le neutron a également été découvert par des expériences de diffusion de particules alpha. Lorsque le béryllium métallique est irradié par des rayons alpha, un rayonnement pénétrant fortement est obtenu à partir du métal. En 1932, le physicien britannique James Chadwick (1891-1974) a montré que ce rayonnement pénétrant est constitué de particules neutres que Chadwick a appelé neutrons.



Le neutron est une particule nucléaire ayant une masse à peu près identique à celle du proton mais pas de charge électrique.

Tableau II.1. Propriétés des constituants de l'atome.

Propriété Particule	Masse (Kg)	Masse (u.m.a)	Charge (Coulomb)	Unité de charge	Symbole
Electron	$9,1093 \times 10^{-31}$	0,00055	$-1,6022 \times 10^{-19}$	-1	${}_{-1}^0e$
Proton	$1,6726 \times 10^{-27}$	1,00728	$+1,6022 \times 10^{-19}$	+1	${}_{+1}^1P$
Neutron	$1,6749 \times 10^{-27}$	1,00866	0	0	${}_0^1n$

II.3. Modèle planétaire de Rutherford

Le modèle atomique de Rutherford peut être imagé comme un système solaire en miniature où les électrons tournent autour du noyau comme le font les planètes autour du soleil, d'où son nom « modèle planétaire » (figure II.5).

Le diamètre du noyau est environ 100 000 fois plus petit que celui de l'atome.

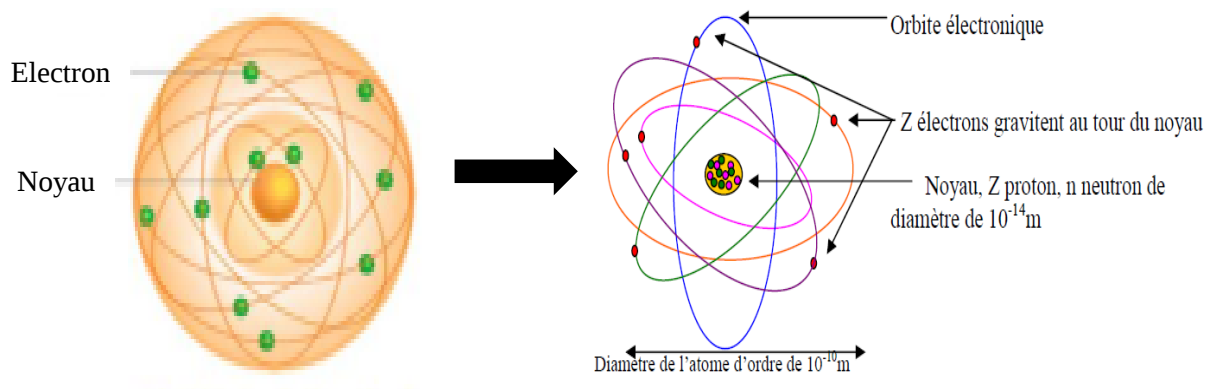
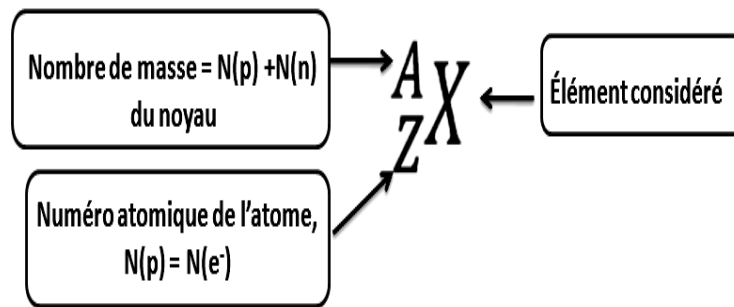
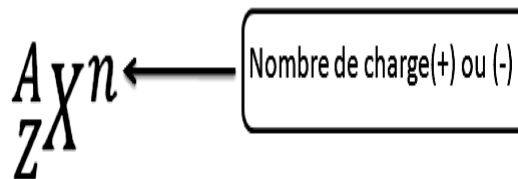


Figure II.5. Modèle planétaire de RUTHERFORD

II.4. Présentation et caractéristiques de l'atome

Tous les atomes peuvent être identifiés selon le nombre de protons (Z) et de neutrons (N) qu'ils contiennent.

Tout élément chimique peut être représenté comme suit :

1- Élément neutre**2- Élément ionisé**

Dans ce cas :

Le nombre d'électrons = $Z - n$

- ✓ Ions positifs $\rightarrow$ perte d' e^- $\rightarrow$ **Les cations**
- ✓ Ions négatifs $\rightarrow$ gain d' e^- $\rightarrow$ **Les anions**

a) Numéro atomique Z ou nombre de charge

Le numéro atomique Z est le nombre de protons. Z désigne également le nombre d'électrons qui entourent le noyau dans le cas où l'atome est électriquement neutre. Mais à l'état ionisé, Z est différent du nombre d'électrons (voir ci-dessus).

N.B : A chaque numéro atomique correspond un élément.

b) Nombre de masse A

Le nombre de masse A est le nombre de nucléons (figure II.6), soit la somme du nombre de protons et du nombre de neutrons.

$$A = Z + N$$

Pour un élément quelconque, le nombre de protons est fixe, mais le nombre de neutrons peut varier.

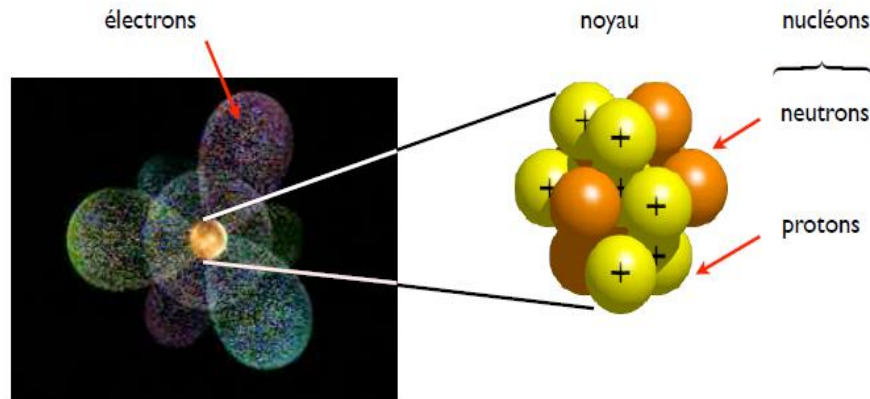


Figure II.6. Schéma des différents constituants de l'atome.

II.5. Isotopes et abondance relative des différents isotopes

II.5.1. Isotopes

Tous les atomes d'un même élément ont le même nombre de protons, mais ils n'ont pas tous la même masse. Cela revient à dire qu'ils n'ont pas tous le même nombre de neutrons. Des atomes d'un même élément qui diffèrent par leur nombre de neutrons sont appelés **isotopes**.

Exemple :

L'hydrogène rencontré dans la nature n'a généralement pas de neutrons, mais certains en ont un ou deux (figure II.7). L'hydrogène a donc trois isotopes naturels, qui portent tous le numéro atomique 1, mais qui ont des nombres de masse de 1, 2 et 3 respectivement.



Figure II.7. Les trois isotopes de l'hydrogène.

II.5.2. Abondance relative des différents isotopes

La découverte des isotopes a conduit les scientifiques à modifier la théorie atomique de Dalton selon laquelle chaque élément est constitué d'un seul type d'atome. En fait, dans le tableau périodique, la valeur de la masse atomique présentée est la moyenne des masses des atomes d'un échantillon naturel tenant compte de l'abondance relative des isotopes qui le composent. La masse moyenne est calculée comme suit :

$$M_{\text{moy}} = \sum_{i=1}^n X_i * M_i$$

Où : X_i : représente l'abondance naturelle isotopique/100.

M_i : représente la masse atomique exprimée en :

- (u.m.a) s'il s'agit d'un atome,
- (g) s'il s'agit d'une mole.

N.B : $\sum_{i=1}^n X_i = 100\%$

Par exemple, l'élément magnésium, à l'état naturel, se présente comme un mélange de trois isotopes ^{24}Mg , ^{25}Mg et ^{26}Mg dans les pourcentages respectifs sont : 78,60%, 10,11% et 11,29% et des masses atomiques respectives (en g/mol) de 23,9850, 24,9858 et 25,9826.

$$M_{\text{moy}}(\text{Mg}) = [(78,60 \cdot 23,9850) + (10,11 \cdot 24,9858) + (11,29 \cdot 25,9826)] / 100$$

$$\rightarrow M_{\text{moy}}(\text{Mg}) = 24,31 \text{ g/mol.}$$

II.6. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique

Spectrométrie de masse : Spectrographe de Bainbridge

Pour mesurer la masse d'un atome, la méthode la plus pratique consiste à mesurer le rapport q/m de l'atome ionisé, q étant la charge de l'ion et m sa masse.

Si l'ion porte une charge unitaire $+e$, on corrigera la masse m mesurée en ajoutant la masse m d'un électron. Les appareils utilisés sont des **spectromètres de masse**. Il existe de nombreux types de spectromètres. Nous décrirons dans ce qui suit le spectromètre **de Bainbridge** (figure II.8). Ce spectromètre est utilisé pour déterminer les isotopes d'un élément et leurs masses et il comprend quatre parties :

- La source d'ions,
- Le filtre de vitesse,
- L'analyseur,
- Le détecteur d'ions.

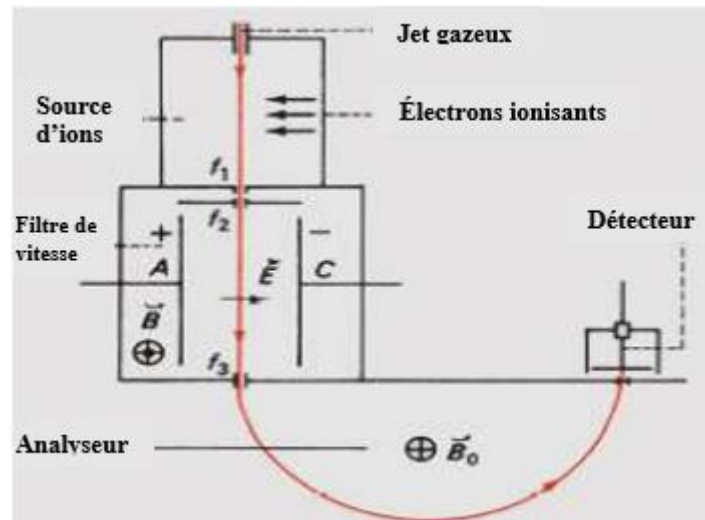


Figure II.8. Spectromètre de masse de Banbridge

a. Chambre d'ionisation

Les atomes ou les particules qui passent à travers la fente f_1 arrivent à cette pièce à la suite de la collision avec des électrons accélérés pour donner des ions positifs (et des électrons qui seront piégés). Nous obtenons donc un faisceau d'ions positifs avec une cinétique hétérogène c'est à dire ayant des vitesses différentes.

b. Filtre de vitesses

Les ions sont reçus à partir de la fente f_2 avec des vitesses différentes où ils seront soumis en même temps à l'action du champ électrique $\vec{E}$ et du champ magnétique $\vec{B}$ perpendiculaires avec la trajectoire des ions. Si la charge électrique portée par l'ion est q et sa vitesse est v , les forces qui agissent sur les ions sont :

- Force électrique : $F_e = qE$
- Force magnétique : $F_m = qvB$

Etant donné que les fentes sont situées sur la même ligne, il ne passe à travers la fente f_3 que les ions que leur déviation résultant du champ électrique est annulée sous l'influence du champ magnétique, c'est-à-dire qu'il ne passe à travers la fente f_3 que les ions pour lesquels les forces résultantes des champs électriques et magnétiques sont égales :

$$F_e = F_m \Rightarrow qE = qvB \Rightarrow v = \frac{E}{B}$$

C'est-à-dire que tous les ions auront la même vitesse à la sortie du filtre des vitesses.

c. L'analyseur

Dans l'analyseur, les ions (cations) sont soumis à un nouveau champ magnétique B_0 perpendiculaire à tout instant sur la tangente des trajectoires demi-circulaires tracées par les ions. L'effet du champ d'induction magnétique conduit à la déviation des ions en décrivant alors des chemins demi-circulaires de rayons R . Dans l'analyseur, le mouvement des ions est circulaire ($v = \text{constante}$). Ces ions sont soumis à deux forces :

- La force magnétique, donnée dans la relation suivante : $F_m = qvB_0$

- La force centrifuge, donnée par la relation : $F_c = \frac{m.v^2}{R}$

Où m est la masse des ions et R est le rayon des trajectoires semi-circulaire que décrivent les ions.

A l'équilibre dynamique : $F_c = F_m \Rightarrow qvB_0 = \frac{m.v^2}{R} \Rightarrow R = \frac{m.v}{qB_0}$

Or : $v = \frac{E}{B}$ Alors : $R = \frac{m.E}{qB_0.B}$

Donc : $\frac{m}{q} = \frac{R.B_0.B}{E}$

Nous avons $R = \frac{D}{2}$, donc : $\frac{m}{q} = \frac{D.B_0.B}{2E}$

Si : $B = B_0$ alors $\frac{m}{q} = \frac{D.B^2}{2E}$

C'est l'expression mathématique par laquelle les rapports masse-charge des différents ions qui apparaissent sous forme de points d'impact sur la plaque photographique peuvent être calculés.

Remarque :

* Pour des ions ayant la même charge q , les masses des ions sont proportionnelles aux diamètres D de la trajectoire que décrivent les ions : Plus l'ion est lourd, plus le chemin est long et vice versa : $m \nearrow \rightarrow D \nearrow$.

* Pour des ions ayant la même masse m : les charges des ions sont inversement proportionnelles aux diamètres des trajectoires : Plus la charge est petite, plus la trajectoire est longue et vice versa : $q \searrow \rightarrow D \nearrow$.

Pour les deux ions, on a :

$$R_1 = \frac{m_1 \cdot v}{qB_0} \text{ pour l'isotope le plus léger et } R_2 = \frac{m_2 \cdot v}{qB_0} \text{ pour l'isotope le plus lourd (figure II.9).}$$

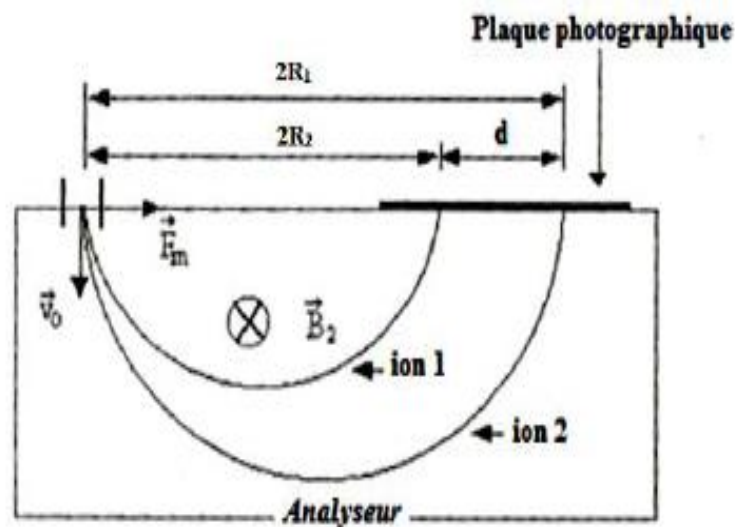


Figure II.9. Partie analyseur et détecteur du spectromètre de masse de Banbridge

d. Le Détecteur

Le détecteur le plus simple est la plaque photographique. On peut trouver également un compteur mobile des ions qui permet de calculer le nombre des ions recueillis par unité de temps et utilisé pour déterminer la composition isotopique d'un élément et l'abondance naturelle des isotopes.

La distance entre les deux points d'impact (voir figure II.9) : $d = 2 (R_2 - R_1)$

$$\Rightarrow d = \frac{m_2 \cdot v}{qB_0} (m_2 - m_1) \text{ et puisque : } m = \frac{M}{N_A} \quad \Rightarrow d = \frac{2 \cdot v}{qB_0 N_A} (M_2 - M_1)$$

$$\Rightarrow (M_2 - M_1) = \frac{d \cdot q \cdot B_0 \cdot N_A}{2 \cdot v}$$

Connaissant la masse molaire de l'un des deux isotopes, on pourrait en déduire celle de l'isotope inconnu et par conséquent le reconnaître, puisque $M \approx A$. Donc :

$$M_1 = M_2 - \frac{d \cdot q \cdot B_0 \cdot N_A}{2 \cdot v} \approx A_1 \quad \text{ou} \quad M_2 = \frac{d \cdot q \cdot B_0 \cdot N_A}{2 \cdot v} + M_1 \approx A_2$$

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

II.7.1. Energie de liaison (E_L)

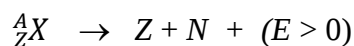
C'est l'énergie nécessaire à la formation d'un noyau quelconque à partir de ces nucléons (P+N).

La formation du noyau est décrite par la réaction suivante :



II.7.2. Energie de cohésion (E_{coh})

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



Unités adaptées à l'énergie

L'unité de l'énergie la plus adaptée à l'échelle microscopique est appelée l'électronvolt (**eV**).

$$1 \text{ eV} = 1,6 * 10^{-19} \text{ Joule.}$$

Remarque : $1 \text{ KeV} = 10^3 \text{ eV}$, $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$ et $1 \text{ GeV} = 10^9 \text{ eV}$.

II.7.2.1. Energie de cohésion par nucléon (E_{coh}/A)

L'énergie de cohésion par nucléon représente l'énergie à dépenser en moyenne pour arracher un nucléon d'un noyau. C'est un étalon de la stabilité d'un noyau. Elle est égale à l'énergie de cohésion du noyau divisée par le nombre de nucléons (A) présents dans ce noyau. En générale l'énergie de cohésion par nucléon est inférieure à 8.8 MeV/nucléon quel que soit l'élément considéré. On peut porter sur un diagramme appelé **courbe d'Aston**, la représentation graphique de cette énergie moyenne de cohésion en fonction du nombre A de nucléons (figure II.10).

Remarque :

- La stabilité du noyau est d'autant plus grande que (E_{coh}/A) est grande.
- $E_{coh} = - E_L$.

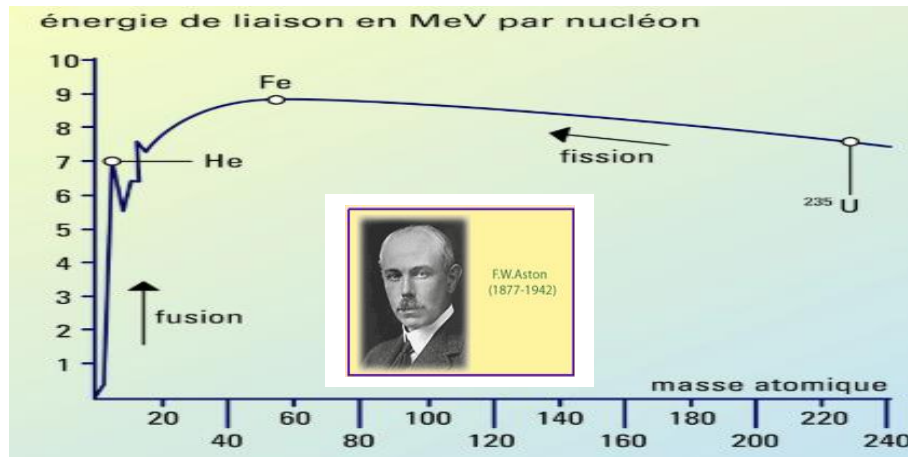


Figure II.10. Courbe d'Aston.

II.7.2.2. Equation d'Einstein

Pour Einstein en 1905, un système au repos possède une énergie due à sa masse, appelée énergie de masse. Elle est définie par :

$$E = m \times C^2$$

Avec :

E : Energie de masse (Joule « J »),

m : Masse (Kg),

C : Célérité ou vitesse de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$).

Remarque :

Une conséquence importante de cette relation est que, quand la masse d'un système va varier, alors son énergie va varier. Ainsi on a :

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

Donc si la masse d'un système diminue et ce système fournit ainsi de l'énergie au milieu extérieur, son énergie diminue et ce système fournit ainsi de l'énergie au milieu extérieur.

Avec : Δm : est le **défaut de masse**.

Défaut de masse

En mesurant la masse des noyaux au repos et celles des nucléons, les scientifiques se sont aperçus que la masse d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses des nucléons qui le compose. Cette différence de masse est appelée défaut de masse (Δm) et se calcule comme suit :

$$\Delta m = Z \times m_P + (A-Z) \times m_N - m_{\text{noyau}} > 0$$

II.7.3. Définition de l'électronvolt

L'électron volt (eV) est l'énergie acquise par un électron accéléré par une différence de potentiel (d.d.p) de 1 volt. D'où :

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb (C)} * 1 \text{ Volt (V)}$$

$$\rightarrow 1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad \text{et} \quad 1 \text{ MeV} = 1.6 \cdot 10^{-13} \text{ J}.$$

II.7.4. Energie d'un u.m.a (1 uma)

$$\Delta E = \Delta m * C^2, \Delta m = 1 \text{ u.m.a} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \rightarrow \Delta E = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} * (3 \cdot 10^8)^2 \text{ (m/s)}^2 \rightarrow \Delta E = 14.94 \cdot 10^{-11} \text{ J}.$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \rightarrow \Delta E = (14.94 \cdot 10^{-11}) / (1.6 \cdot 10^{-19}) = 933 \cdot 10^6 \text{ eV} \rightarrow \Delta E = 933 \text{ MeV, Donc:}$$

$$\Delta E \text{ (MeV)} = \Delta m \text{ (u.m.a)} \times 933.$$

II.7.5. Stabilité du noyau

On compte environ 300 noyaux stables sur l'ensemble des 7000 noyaux liés par interaction forte prédits par les modèles (environ 3000 ont été produits jusqu'à présent dans des accélérateurs). Plus de 95 % des noyaux sont donc radioactifs (instables). La figure II.11 montre la carte des noyaux selon leur mode de radioactivité, les noyaux stables étant représentés par des carrés noirs.

Un noyau d'atome est dit :

- **Stable** lorsqu'il ne se désintègre pas spontanément en un autre noyau. La majorité des noyaux que l'on trouve sur terre sont stables.
- **Instable ou radioactif** lorsqu'il tend à se transformer spontanément en un autre noyau. On appelle cette transformation « désintégration radioactive ». La probabilité que cet événement survienne dépend de sa période radioactive, qui correspond au temps au bout duquel la moitié d'un ensemble de noyaux de même nature s'est désintégrée.

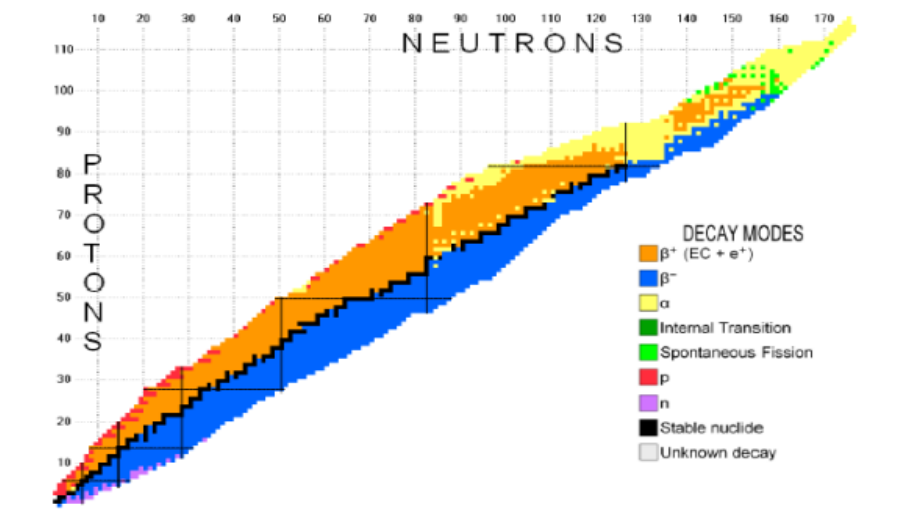


Figure II.11. Carte des noyaux expérimentalement connus en fonction de leur mode de désintégration.

Facteurs de stabilité d'un noyau

1. La stabilité du noyau est d'autant plus grande que (E_{coh}/A) est grande.
2. Stabilité en fonction du nombre de protons et de neutrons :
 - L'étude a montré que les noyaux dont les nombres de nucléons rapprochés sont les plus stables.
 - Pour un rapport N/Z égal à 1 les noyaux sont stables et pour un rapport compris entre 1 et 1,5 les noyaux sont peu stables.
 - Les noyaux dont le rapport dépasse 1,5 se trouvent instables.

Une formulation analogue tient compte uniquement du nombre de charge, Z :

- Pour une valeur de Z comprise entre 1 et 20 les noyaux sont stables.
- Peu stables sont ceux dont Z est compris entre 20 et 83.
- Instables quand le nombre de charge est supérieur ou égal à 83. Dans ce cas ces éléments sont radioactifs suite à l'excès des neutrons qui les rend très instables.
- Il est montré par ailleurs que la stabilité du noyau est liée à la parité de Z et N :

Une étude statistique a donné 166 nucléides stables avec N et Z tous les deux pairs. 57 nucléides ont été trouvés stables ayant Z pair et N impair et 53 nucléides stables avec Z impair et N pair. Seulement 4 nucléides sont stables avec N et Z impairs.

Exercices

Exercice 01

Soient les éléments suivants : 3_1H ; ${}^{23}_{11}Na^+$; ${}^{19}_9F$; ${}^{19}_9F^-$; ${}^{24}_{12}Mg$; ${}^{207}_{82}Pb$; ${}^{208}_{82}Pb$; ${}^{56}_{26}Fe^{3+}$; ${}^{12}_6C$; ${}^{32}_{16}S^{2-}$

1. Pourquoi a-t-on défini le numéro atomique d'un élément chimique par le nombre de protons et non par le nombre d'électrons ?
2. Déterminer la composition de chaque élément (nombre de protons, nombre de masse, nombre de neutrons et nombre d'électrons).
3. Quelle est la nature de chaque élément ?
4. Parmi les éléments cités ci-dessus, y a-t-il des isotopes ? Lesquels ?

Exercice 02

Soient les masses suivantes :

$$m_{\text{proton}} = 1,6726.10^{-27} \text{ Kg} ; m_{\text{neutron}} = 1,6749.10^{-27} \text{ Kg} ; m_{\text{électron}} = 9,1094.10^{-31} \text{ Kg}$$

1. Donner l'équivalent en uma de la masse du proton, du neutron et de l'électron.
2. Calculer l'équivalent énergétique de l'uma en joules et en MeV.
3. Calculer les défauts de masses puis les énergies de cohésion par nucléon des deux noyaux : ${}^{235}_{92}U$ et ${}^{140}_{54}Xe$. Lequel est le plus stable ?

Données : $m({}^{235}U) = 234,9942 \text{ uma} ; m({}^{140}Xe) = 139,9252 \text{ uma}$.

Exercice 03

Le potassium existe sous forme de trois isotopes : ${}^{39}_{19}K$, ${}^{40}_{19}K$ et ${}^{41}_{19}K$ dont les masses atomiques respectives sont : 38,9637 uma, 39,9640 uma et 41,9618 uma. L'isotope 40 est le plus rare, son abondance naturelle est de 0,012 %. Sachant que la masse molaire du potassium naturel est de 39,102 uma :

- a) Calculer les abondances des isotopes 39 et 41 dans le potassium naturel.
- b) Calculer l'énergie de liaison des noyaux des isotopes en J/noyau, en MeV/noyau et en MeV/nucléon. Déduire quel est l'isotope le plus stable ?

Exercice 04

On utilise un spectrographe de masse de type Bainbridge pour séparer deux types d'ions ${}^A_ZX^+$ et ${}^{A'}_Z X^+$ porteurs d'une charge élémentaire positive ; l'un est l'isotope ${}^{12}_6C$ du carbone.

La vitesse des ions, à la sortie du filtre de vitesse, est $v = 600 \text{ km/s}$.

1. Représenter les orientations des vecteurs $\vec{v}_0$, $\vec{E}$, $\vec{B}$, $\vec{F}_e$, et $\vec{F}_m$ dans le filtre de vitesse.
2. Sachant que le filtre de vitesse est composé de deux plaques d'un condensateur distant de

$d = 10$ cm, auquel on applique une différence de potentiel de 20 KV ; déduire :

a) La valeur du champ électrique E créée.

b) La valeur du champ magnétique B appliqué.

3. La séparation est ensuite produite par un champ magnétique d'intensité 0,3 Tesla, perpendiculaire à la trajectoire de l'ion.

Etablir la distance (d) séparant les points d'impact en fonction de N_A , e , B' , v , et des masses isotopiques M_1 et M_2 sachant que l'ion inconnu décrit une trajectoire de rayon plus grand que celui du $^{12}_6\text{C}$.

4. Déterminer la masse atomique de l'ion inconnu.

Données : $d = 4,15$ cm, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

CHAPITRE III

La radioactivité

Histoire de la radioactivité

La radioactivité n'a pas été inventée par l'Homme. C'est un phénomène naturel découvert en 1896 par le physicien français Henri Becquerel. Ce dernier cherchait à savoir si des sels d'uranium, excités par la lumière du Soleil, émettaient des rayons X en même temps qu'ils étaient fluorescents (les rayons X venaient tout juste d'être découverts par Wilhelm Roentgen, physicien Allemand). Quelle ne fut pas sa surprise lorsqu'il découvrit que, excités ou non, les sels d'uranium émettaient des rayonnements capables de traverser une bonne épaisseur de matériau puis d'impressionner une plaque photographique ! Il en conclut que l'uranium émettait spontanément et sans s'épuiser des rayonnements invisibles se comportant comme les rayons X. Ce phénomène naturel fut appelé radioactivité (du latin radius : rayon) quelques années plus tard par Marie Curie. En 1898, à la suite des travaux d'Henri Becquerel, Pierre et Marie Curie découvrirent le polonium et le radium, deux éléments radioactifs (radioéléments) inconnus, présents dans le minerai d'uranium. Pour ces travaux, ces trois scientifiques ont partagé le prix Nobel de physique en 1903. À leur suite, Irène Curie et son époux Frédéric Joliot ont découvert la radioactivité artificielle, ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1935.

III.1. Stabilité des noyaux et la radioactivité

La grande majorité des noyaux naturels sont stables. C'est la raison pour laquelle on les observe dans la nature, les noyaux instables qui sont radioactifs disparaissant avec le temps. Un noyau est instable (radioactif), présente des forces de répulsion entre les nucléons supérieures aux forces de cohésion.

La représentation des noyaux connus dans un graphe (N, Z) (figure III.1) permet de mettre en évidence la ligne de stabilité, peuplée par les noyaux stables (on devrait plutôt parler de courbe de stabilité). Le diagramme indique le nombre N de neutrons du nucléide en fonction du nombre de charge Z. Il comporte également le tracé de la bissectrice $N=Z$ et de la zone de stabilité.

Il existe :

- Des isotopes naturels stables.
- Des isotopes naturels radioactifs, qui changent de structure par désintégration nucléaire : ce sont des radioisotopes. Il y a transformation d'un élément en un autre élément.
- Des isotopes artificiels radioactifs, qui sont obtenus par bombardement avec des particules. Leur durée de vie est très courte.

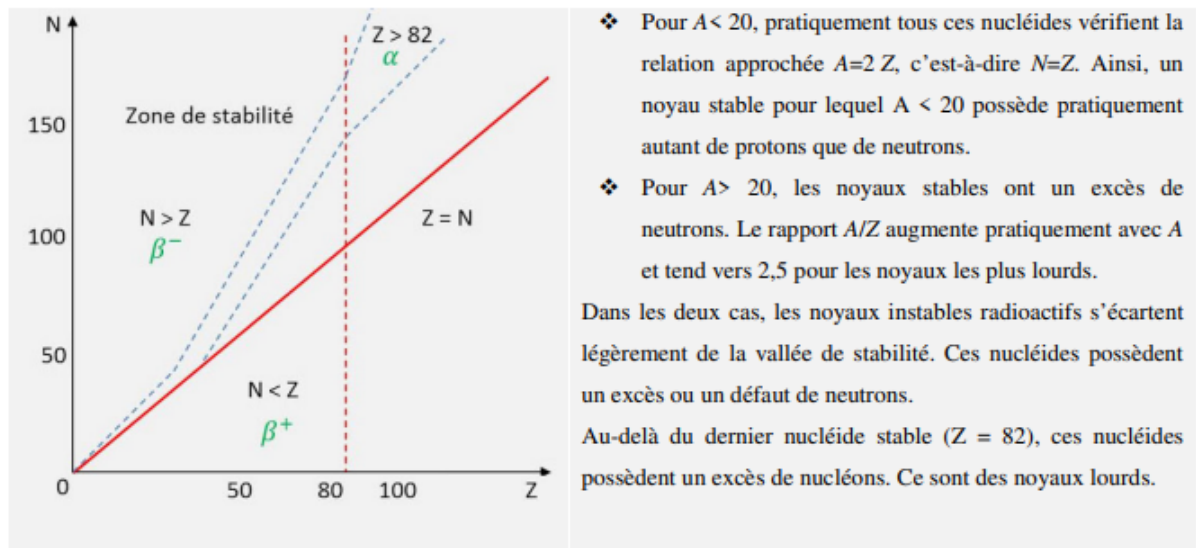


Figure III.1. Stabilité des isotopes

III.1.1. Radioactivité naturelle

Ernest Rutherford découvre la nature du rayonnement (figure III.2). La radiation émise est de nature différente, on y trouve deux sortes (α et β) influencées par les champs magnétique et électrique et une troisième (γ) insensible aux champs précédents.

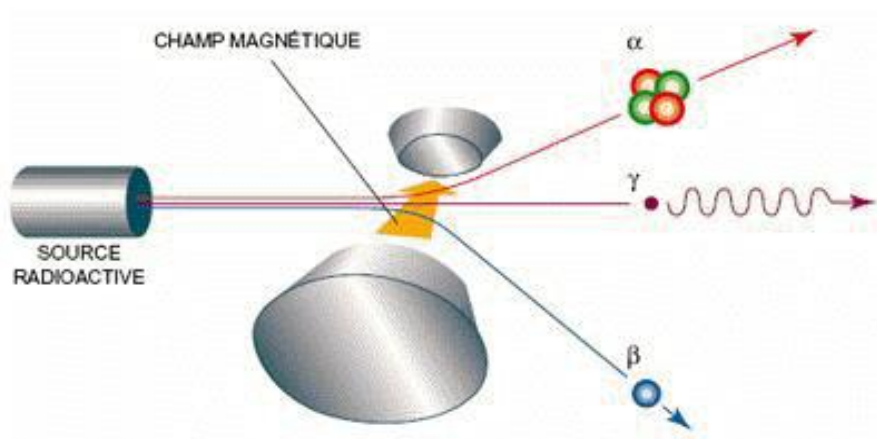
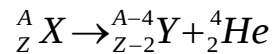


Figure III.2. Nature des rayonnements.

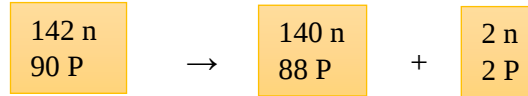
a. Rayons α

Due à un excès de protons et neutrons ($Z + N$), située au-delà de la « vallée de stabilité » où les noyaux sont volumineux (figure III.1). Donc, la particule α est émise par des nucléides lourds. Elle a une masse de 4,0 uma et porte deux charges positives, c'est pourquoi on la représente parfois par le noyau d'Hélium qui possède les mêmes caractéristiques.

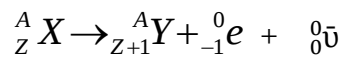
L'élément radioactif (X) se transforme en un autre élément également radioactif ou stable (Y) suivi d'émission d'une particule α (${}^4_2\text{He}$).

**Exemple :**

Thorium (Th) $\rightarrow$ Radium (Ra) + α (${}_2^4 He$)

**b. Rayons β^-**

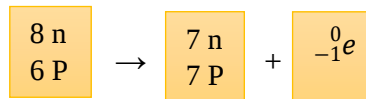
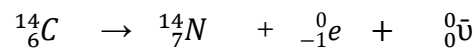
Due à un excès de neutrons (N). Quand il y a excès de neutrons dans le noyau, une conversion du neutron en proton peut avoir lieu avec émission d'une particule β (β^- ou ${}_{-1}^0 e$). Le nombre de masse du noyau ne change pas dans ces conditions, seul le nombre de charge varie.



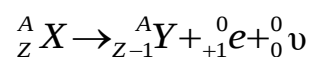
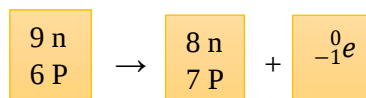
$\bar{\nu}$: Antineutrino, particule neutre; m. $\bar{\nu} = 0$

Exemple :

La transformation du carbone 14 en azote 14 est suivie d'une émission d'une particule β^- .

**c. Rayons β^+**

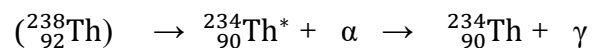
Due à un excès de protons (P). Quand l'instabilité est due à un excès de protons, un proton se transforme en un neutron (N) et un positon (${}_1^0 e$ ou β^+).

**Exemple :**

d. Rayonnements γ

La radioactivité gamma accompagne la désintégration α ou β . Le noyau issu de la désintégration est souvent dans un état instable ou excité ; il devient stable en libérant un excédent d'énergie sous forme de rayonnement γ de très faible longueur d'onde ($\lambda < 10^{-12}$ m). Ces particules sont neutres de charges et se propagent en ondes électromagnétiques. Elles sont de nature semblable aux photons. La seule différence se manifeste dans l'énergie qu'ils transportent. Lors de la relaxation ou la désexcitation du noyau (passage de l'état excité à l'état fondamental), le 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.

Exemple :



Remarque :

- L'émission γ ne change rien dans la quantité de protons ni d'ailleurs dans le nombre de neutrons, mais elle fait diminuer la masse atomique d'une quantité égale à $h\nu/c^2$ à la différence de la particule α qui abaisse le nombre de masse du noyau de 4 uma et que la particule β influe sur le nombre de charge en le faisant passer de $Z = N$ à $Z = N + 1$.

Avec : $h\nu$: est l'énergie du rayonnement, ν : est la fréquence et h la constante de Planck avec : $h = 6,626171 \cdot 10^{-34}$ J Hz⁻¹.

- L'autre différence est leur pouvoir pénétrant à travers les objets (figure III.3). Une feuille de papier suffit pour bloquer une particule α . Une épaisseur de 0,35 mm de plomb pour bloquer une particule β . Alors que pour la particule γ , il faut une épaisseur de 100 mm de plomb, et ceci pour une énergie cinétique (E_c) de 1 MeV.
- Un rayonnement α est 10 à 30 fois plus dangereux que le rayonnement β ou γ .

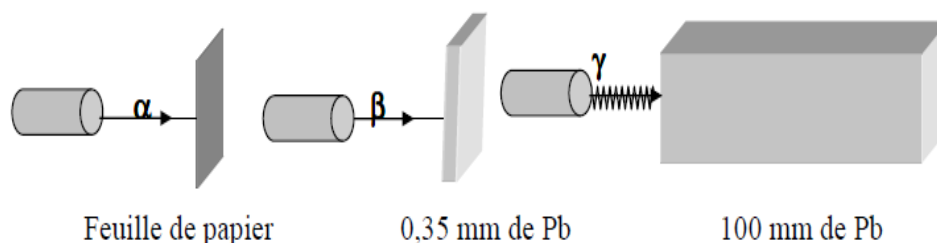
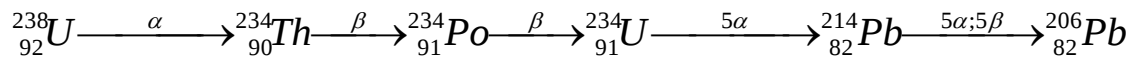


Figure III.3. Pouvoir pénétrant des particules α , β , γ ($E_c = 1\text{MeV}$).

➤ Familles radioactives naturelles

Certains éléments radioactifs connaissent des désintégrations successives 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 et sont présentées comme suit :

- Famille de l'uranium dont les nombres de masse (A) des nucléides sont égaux à $4n+2$, où n est un entier naturel.



- Famille de l'actino-uranium, $A = 4n + 3$.
- Famille du thorium, $A = 4n$.

Remarque :

Toutes ces familles aboutissent à l'isotope stable du plomb (${}_{82}\text{Pb}$).

III.1.2. Radioactivité artificielle

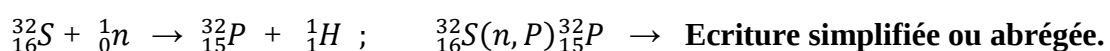
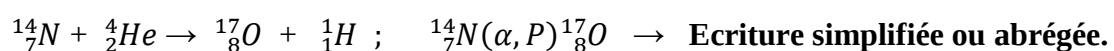
La découverte de la radioactivité artificielle fut en 1934, par Irène et Joliot Curie, quand ils transformèrent des atomes d'aluminium en atomes d'un isotope radioactif du phosphore. Ces réactions nucléaires se subdivisent en trois groupes :

- Les transmutations nucléaires,
- Les fissions nucléaires,
- Les fusions nucléaires.

a. Réactions de transmutation

La transmutation est la transformation d'un noyau en un autre par une réaction nucléaire induite par des particules avec lesquelles on le bombarde. Dans cette réaction le nombre de masse du nucléide obtenu égal ou très voisin de celui du nucléide transformé. Le nucléide formé est stable ou radioactif.

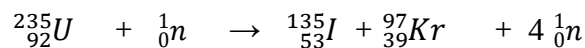
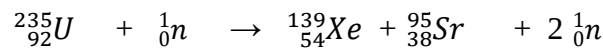
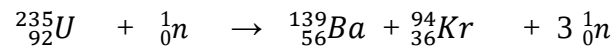
Exemple :



b. Fission nucléaire

La fission nucléaire est une réaction nucléaire au cours de laquelle un noyau atomique se scinde en deux ou plusieurs noyaux plus légers. La fission nucléaire artificielle se produit lorsque le noyau atomique d'un élément lourd absorbe un neutron supplémentaire. La fission nucléaire de l'uranium 235 en est un exemple (image ci-dessous). Lorsqu'un noyau d'uranium 235 absorbe un neutron, il devient alors de l'uranium 236. Ce dernier est tellement instable qu'il se brise en deux noyaux plus légers. Dans le cas de l'uranium 236, les deux noyaux formés sont du baryum 141 et du krypton 92, deux isotopes radioactifs qui font partis des déchets nucléaires de cette transformation.

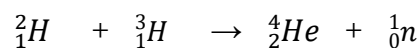
Exemple :



c. Réaction de fusion

La fusion nucléaire est une réaction nucléaire au cours de laquelle deux noyaux atomiques légers s'assemblent pour former un noyau plus lourd. Un exemple de fusion nucléaire se déroulant dans le cœur des étoiles est la combinaison d'atomes d'hydrogène. Il arrive en effet qu'un noyau d'hydrogène 2 (deutérium) et un noyau d'hydrogène 3 (tritium) entrent en collision et fusionnent pour former un noyau d'hélium (exemple ci-dessous). Le noyau formé est alors instable puisqu'il contient trois neutrons pour deux protons. Pour retrouver la stabilité, un neutron et une importante quantité d'énergie sont alors dégagés.

Exemple :



➤ Loi de conservation de Soddy et Fajans

Soit la réaction suivante : ${}_Z^AX \rightarrow {}_{Z'}^{A'}Y + {}_{Z''}^{A''}D$

La loi de Soddy décrit les transformations des éléments lors des désintégrations radioactives et assure la conservation du nombre de masse et du nombre de charge.

- **Conservation du nombre de masse A** : la somme des nombres de masse est la même de part et d'autre de la flèche symbolisant la réaction $\rightarrow A = A' + A''$.
- **Conservation du nombre de charge Z** : la somme des nombres de charge est la même de part et d'autre de la flèche symbolisant la réaction $\rightarrow Z = Z' + Z''$.

Exemple :

Soit la réaction suivante : ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$

- Conservation du nombre de masse A : $2 + 3 = 4 + 1$
- Conservation du nombre de charge Z : $1 + 1 = 2 + 0$

III.2. Cinétique de la désintégration radioactive

III.2.1. Aspect cinétique (loi de décroissance radioactive)

a. La période radioactive

Soit $N(t)$ le nombre de radionucléides d'une espèce donnée présents dans un échantillon à un instant t quelconque. Comme la probabilité de désintégration d'un quelconque de ces radionucléides ne dépend pas de la présence des autres radionucléides ni du milieu environnant, le nombre total de désintégrations « dN » pendant un intervalle de temps « dt » à l'instant t est proportionnel au nombre de radionucléides de même espèce « N » présents et à la durée « dt » de cet intervalle : c'est une loi de décroissance exponentielle. On a en effet :

$$dN = -\lambda \cdot N dt$$

Où la constante de proportionnalité λ , appelée constante radioactive du radionucléide considéré, possède la dimension de l'inverse d'un temps. On met le signe moins (–) parce que N diminue au cours du temps, de sorte que la constante λ est positive.

En intégrant l'équation différentielle précédente, on trouve le nombre $N(t)$ de radionucléides présents dans le corps à un instant t quelconque, sachant qu'à un instant donné $t = 0$ il y en avait N_0 :

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$

Où :

N_0 est le nombre initial de noyaux non-désintégrés ;

λ est la constante de désintégration de l'élément.

➤ **La relation entre la loi de désintégration et la masse**

$$1 \text{ mole} \rightarrow N_A = 6,023.10^{23}$$

$$n \text{ moles} \rightarrow N \text{ noyaux}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = \frac{m}{M} N_A \text{ et } N_0 = \frac{m_0}{M} N_A \quad (1)$$

$$\text{Loi de désintégration : } N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

$$(1) \text{ et } (2) \rightarrow \frac{m}{M} N_A = \frac{m_0}{M} N_A e^{-\lambda t} \rightarrow m = m_0 e^{-\lambda t}$$

Avec :

m : la masse restante exprimée en gramme (g).

m_0 : la masse initiale exprimée en gramme (g).

M : la masse molaire exprimée en g/mole.

b. Activité radioactive

On appelle « **activité** » le nombre de désintégrations par seconde d'un échantillon composé de N noyaux radioactifs. L'activité moyenne, notée « **A** », représente le taux de désintégration des noyaux (nombre de désintégrations par secondes). On note :

$$A = -dN/dt \rightarrow A = \lambda N$$

A est exprimée en :

- Désintégrations par seconde (dps) ou Becquerels (Bq).

- Curies (Ci) $1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps} \rightarrow 1 \text{ curie (Ci)} = 3,7.10^{10} \text{ dps} \rightarrow 1 \mu\text{Ci} = 10^{-6} \text{ Ci}$.

➤ **La relation entre l'activité et la loi de désintégration**

A_0 : activité initiale et A : activité au temps t .

$$\left. \begin{array}{l} A = \lambda N \rightarrow N = A / \lambda \\ A_0 = \lambda N_0 \rightarrow N_0 = A_0 / \lambda \\ N = N_0 e^{-\lambda t} \end{array} \right\} \rightarrow A = A_0 e^{-\lambda t}$$

c. Période radioactive (T ou $t_{1/2}$)

La période ou temps de demi-vie d'un noyau radioactif noté par T ou $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux radioactifs présents initialement dans l'échantillon se désintègre (voir figure III.4).

Soit la désintégration suivante :



$$t = 0 \quad N_0 \quad 0$$

$$t_{1/2} \quad N_0/2$$

$$\left. \begin{array}{l} N = N_0 e^{-\lambda t} \\ \text{à } t_{1/2} \rightarrow N = N_0/2 \end{array} \right\} \rightarrow \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T} \rightarrow -\lambda T = \ln \frac{1}{2} \rightarrow T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69}{\lambda}$$

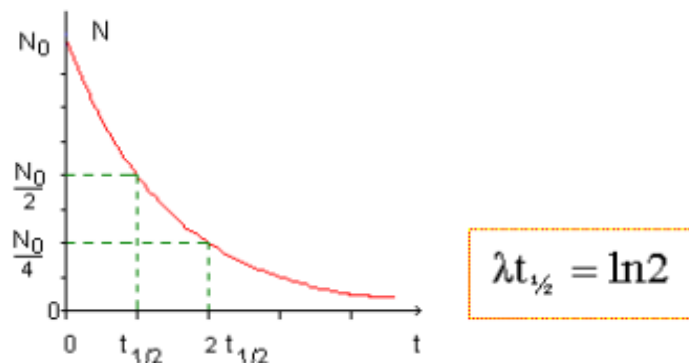


Figure III.4. Courbe de décroissance radioactive.

III.3. Applications de la radioactivité

Il est important de noter que la radioactivité possède de nombreuses applications bénéfiques, elle peut être dangereuse si elle n'est pas gérée correctement.

a. En médecine

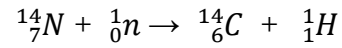
La radiation ionisante est utilisée en médecine nucléaire pour diagnostiquer et traiter les maladies. En médecine diagnostique des traceurs radioactifs sont utilisés pour obtenir des images des organes et des tissus internes par des techniques telles que la tomographie par émission de positons (TEP) et scintigraphie. En thérapie, la radiothérapie est utilisée pour traiter le cancer, ou la radiation est dirigée vers les cellules cancéreuses pour les détruire.

b. Production d'énergie

L'énergie nucléaire est produite par fission nucléaire où les noyaux d'atomes lourds tels que l'Uranium se divisent en noyaux plus légers, libérant une grande quantité d'énergie. Cette dernière est utilisée dans les centrales nucléaires pour produire de l'électricité.

c. La datation des objets

L'utilisation du ^{14}C radioactif permet de déterminer l'âge des pièces archéologiques et géologiques. Cet isotope est produit de manière continue dans l'atmosphère par l'action des neutrons des rayons cosmiques sur l'azote ^{14}N de l'atmosphère suivant la réaction :



Il est oxydé en CO_2 et éventuellement absorbé par les plantes et les animaux. Le nombre de désintégration par unité du temps et de masse est également constant pour tous les organismes vivants (15,3 dpm/gr).

La datation repose sur la désintégration du carbone 14 en carbone 12 dans les organismes vivants, qui cesse lorsque ces organismes meurent. En mesurant la quantité de carbone 14 restante dans un objet, les scientifiques peuvent estimer son ancienneté.

Exercices

Exercice 01

Soit les notations abrégées suivantes :

- 1) ${}^{19}_9\text{F}$ (p, ...) ${}^{16}_8\text{O}$ 2) ${}^9_4\text{Be}$ (p, d) 3) ${}^{59}_{27}\text{Co}$ (...., p) ${}^{60}_{27}\text{Co}$
 4) (d, n) ${}^{13}_7\text{N}$ 5) ${}^{26}_{13}\text{Mg}$ (n, ...) ${}^{23}_{10}\text{Ne}$ 6) ${}^{63}_{29}\text{Cu}$ (...., n) ${}^{63}_{30}\text{Zn}$
 2) ${}^3_1\text{H}$ (d, n).... 8) ${}^6_3\text{Li}$ (...., a) ${}^4_2\text{He}$

1. Compléter les notations abrégées et écrire les réactions nucléaires correspondantes.
2. Trouver parmi celles-ci, les réactions de fusion, fission ou de transmutations
3. Identifier parmi ces réactions celles qui manifestent la radioactivité naturelle et artificielle.

Exercice 02

1. La fission de l'uranium 235 produit, entre autres nucléides, le césium 137, émetteur radioactif γ . Un employé de la centrale reste accidentellement durant une heure à proximité de la source de 1,0 g de césium 137. Durant cette exposition, il absorbe, uniformément sur l'ensemble du corps, 5 % des rayons γ d'énergie 0,66 MeV émis par cette source. On suppose que l'activité de cette source est égale à $3,0 \cdot 10^{12}$ Bq.

Sachant que l'employé a une masse de 70 kg, calculer la dose absorbée en J.Kg^{-1} .

Exercice 03

On dispose d'un échantillon constitué de $m_0 = 280$ mg de radon 222 émetteur de rayonnement alpha (α). La période de ${}^{222}\text{Rn}$ est de 3.8 jours.

1. Écrivez la réaction de désintégration du noyau de ${}^{222}_{86}\text{Rn}$.
2. Calculer l'activité en Becquerel de l'échantillon de Rn à l'instant $t=0$.
3. Quel nombre de noyau de radon reste-t-il au bout de 15 jours ?
4. Calculer le temps t au bout duquel 90% des noyaux se sont désintégrés.

Exercice 04

Un morceau de bois provenant d'un char égyptien présente, à cause du carbone 14, une activité valant 60% de l'activité d'un échantillon actuel similaire.

Quel est l'âge de ce char égyptien ?

La période du carbone 14 vaut 5730 ans.

Exercice 05

I- Un noyau radioactif a une demi-vie de 1 s.

1. Calculer sa constante de désintégration radioactive λ .
2. A un instant donné, un échantillon, de cette substance radioactive a une activité de $11,1 \cdot 10^7$ désintégrations par seconde. Calculer le nombre moyen de noyaux radioactifs présents dans l'échantillon à cet instant.

II- Une substance radioactive dont la demi-vie est de 10 s émet initialement $2 \cdot 10^7$ particules α par seconde.

1. Calculer la constante de désintégration de cette substance.
2. Quelle est l'activité de cette substance ?
3. Initialement, combien y a-t-il en moyenne de noyaux radioactifs ?
4. Combien restera-t-il en moyenne de noyaux radioactifs après 30s ?
5. Quelle sera alors l'activité de la substance ?

III- Lors de la catastrophe de Tchernobyl, du césium 134 et du césium 137 ont été libérés dans l'atmosphère.

1. La période du césium 134 est $T=2$ ans. En déduire la constante radioactive λ .
2. Au bout de combien de temps 99% du césium 134 libéré auront-il disparu ?
3. Répondre à la question précédente en considérant le césium 137 dont la période est 30ans.

Exercice 06

La glande thyroïde produit des hormones essentielles à différentes fonctions de l'organisme à partir de l'iode alimentaire. Pour vérifier la forme ou le fonctionnement de cette glande, on procède à une scintigraphie thyroïdienne en utilisant les isotopes ($^{131}_{53}\text{I}$) ou ($^{123}_{53}\text{I}$) de l'iode. L'iode 131 ($Z = 53$) est émetteur (β^-) et sa demi-vie $t_{1/2}$ vaut 8,1 *jours*. Le 25 août 2007, un centre hospitalier reçoit un colis d'iode radioactif d'activité $A = 2,6 \cdot 10^9$ Bq.

1. Ecrire l'équation de la désintégration.
2. Quels sont les rayonnements émis par l'iode radioactif dans le corps humain ?
3. Tracer la courbe représentative de l'activité $A(t)$ pour $0 < t < 60$ jours après la réception.
4. Calculer la masse d'iode radioactif contenu dans le colis à la date du 25 août 2007.
5. En utilisant la courbe tracée précédemment, déterminer l'activité du colis d'iode non encore utilisé 30 jours après réception ; retrouver la valeur exacte par le calcul.
6. Lors d'un examen médical, on injecte à un patient une quantité d'iode radioactif d'activité voisine de $4 \cdot 10^6$ Bq. Combien d'injections peut-on réaliser à partir de l'échantillon non encore utilisé, le 25 septembre 2007 ?

7. Quelle activité, due à l'iode 131, reste-t-il dans le corps du patient un an après l'injection ?
que peut-on conclure du résultat observé ?
8. La conclusion de la question précédente serait-elle identique si le traceur utilisé avait une demi-vie égale à 90 jours ?

Données :

Masse molaire atomique de l'iode : $M_I = 131 \text{ g/mol}$; $N_A = 6,02.10^{23}$.

Tellure ($_{52}\text{Te}$) ; Iode ($_{53}\text{I}$) ; Xénon ($_{54}\text{Xe}$) ; Césium ($_{55}\text{Cs}$)

CHAPITRE IV

Structure électronique de l'atome

Les connaissances actuelles sur l'arrangement électronique des atomes découlent d'abord de la théorie électromagnétique de la lumière, développée au milieu du XIX^e siècle (J.C. Maxwell), puis de l'hypothèse de son caractère discontinu (Max Planck). La relation entre le rayonnement électromagnétique émis par des atomes et l'énergie des électrons qui les composent a conduit ensuite Niels Bohr à émettre l'hypothèse de la discontinuité des niveaux d'énergie : les électrons suivent des orbites fixes. Il devenait désormais possible d'associer un rayonnement électromagnétique à l'énergie des électrons, puisque leur distance précise du noyau atomique pouvait être calculée à partir de leur énergie. Le modèle de Rutherford, selon lequel les électrons ont des orbites aléatoires, devint alors désuet.

Avec l'hypothèse de Broglie selon laquelle des particules matérielles présentent un caractère ondulatoire, le modèle de Bohr déboucha sur la théorie quantique de l'atome. L'énigme de la dualité onde-corpuscule de l'électron trouva sa solution dans l'équation de Schrödinger, équation clé de la théorie quantique. Le concept d'orbitale, qui représente les régions de probabilité de trouver l'électron, a émergé de cette théorie. Désormais, on ne décrit plus l'électron seulement comme une particule : on lui attribue aussi des caractéristiques ondulatoires ; on peut, globalement, l'associer à un nuage électronique de densité variable.

La résolution de l'équation de Schrödinger a aussi débouché sur les nombres quantiques qui donnent des informations précises sur l'état d'un électron, désigné état quantique. Enfin, un système simple de conventions décrit la distribution des électrons dans des cases quantiques ordonnées selon leur niveau d'énergie, eux-mêmes dépendant des valeurs des nombres quantiques. Il en découle des expressions des configurations électroniques propres à chaque élément, à partir desquelles on peut prédire un grand nombre de propriétés.

IV.1. Spectre électromagnétique-dualité onde-corpuscule

IV.1.1. Aspect ondulatoire de la lumière

La forme et le déplacement d'un **rayonnement électromagnétique** (radiation) sont analogues à ceux d'une onde formée par l'impact d'un caillou à la surface d'un lac : des vagues (crêtes et creux), dont l'origine est le point de chute, se forment et se déplacent à la surface en cercles concentriques. Cependant, l'onde d'un rayonnement se propage dans toutes les directions plutôt que dans un seul plan, comme c'est le cas à la surface d'un lac.

Selon la théorie électromagnétique de la lumière développée par **James Clerck Maxwell**, une onde électromagnétique se caractérise par le déplacement simultané de champs électrique et magnétique oscillants et perpendiculaires.

Quatre paramètres en déterminent les propriétés :

1. **La longueur d'onde**, λ (lambda), qui représente la distance entre deux crêtes (ou deux creux) consécutifs (figure IV.1) ; elle s'exprime en mètre (m) et en ses sous-multiples les plus usuels, c'est-à-dire le micromètre (μm) et le nanomètre (nm).
2. **La fréquence**, ν (nu), qui correspond au nombre de longueurs d'onde passant chaque seconde en un point repère ; l'unité de fréquence du SI est le hertz (Hz), qui vaut une longueur d'onde par seconde (s^{-1}).
3. **L'amplitude**, ψ (psi), qui représente l'intensité du rayonnement ; elle correspond à la grandeur de la variation (électrique et magnétique) qui compose une onde.
4. **La vitesse de propagation**, c ; dans le vide, une onde se déplace à la vitesse de la lumière, soit à $2,997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, valeur que l'on arrondit à $3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les calculs usuels.

La fréquence et la longueur d'onde d'une onde électromagnétique sont reliées à sa vitesse de déplacement par l'expression suivante :

$$\lambda\nu = c$$

Ainsi, un rayonnement dont la longueur d'onde, λ , est de $1,0 \times 10^{-10} \text{ m}$ (région des rayons X) possède une fréquence, ν :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{1,0 \times 10^{-10} \text{ m}} \rightarrow \nu = 3,0 \times 10^{18} \text{ Hz.}$$

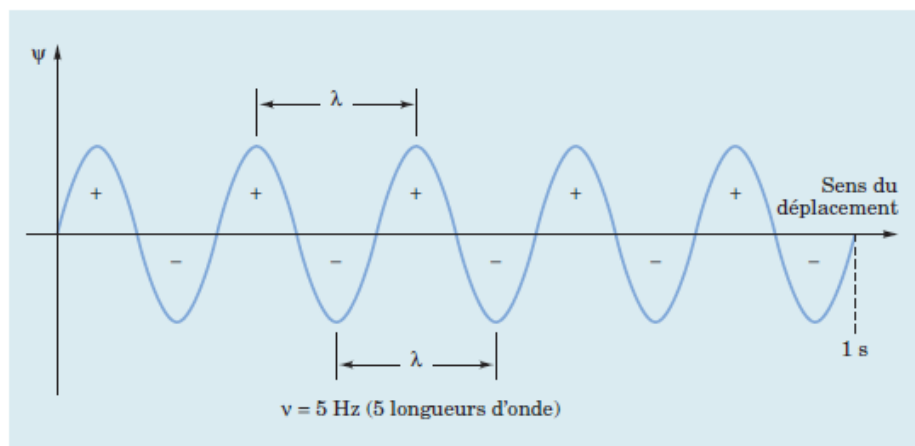


Figure IV.1. Représentation simplifiée d'une onde.

Les rayonnements électromagnétiques occupent un champ très large, appelé **spectre électromagnétique**. Ce spectre va de rayonnements de longueurs d'onde très courtes et très pénétrantes, tels les rayons γ produits par les désintégrations nucléaires, jusqu'à ceux de longueurs d'onde pouvant atteindre près de 1 km, comme les ondes radio.

La figure IV.2 montre les principales régions du spectre électromagnétique. La portion dite du visible s'étend du violet ($4,0 \times 10^{-7}$ m) au rouge ($7,0 \times 10^{-7}$ m) et ne couvre qu'une très faible portion de tout le spectre. On note aussi que les limites de certaines régions sont quelque peu imprécises.

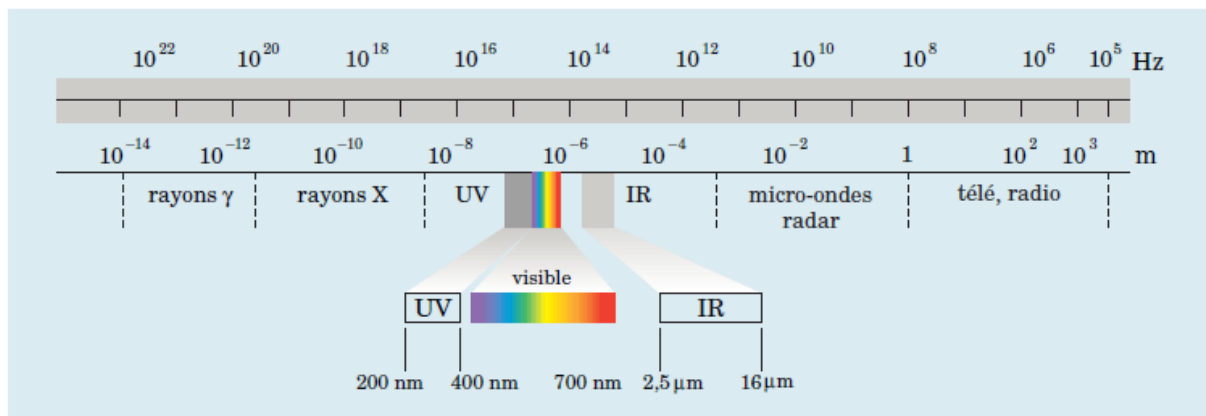


Figure IV.2. Région spectrale électromagnétique.

IV.1.2. Aspect corpusculaire : effet photoélectrique

A la fin du 19^{ème} siècle, on croyait que matière et énergie étaient distinctes, c'est-à-dire que la matière était particulaire et que l'énergie était lumineuse (radiation électromagnétique) et ondulatoire. Les particules avaient une masse et occupaient une position bien déterminée dans l'espace. Les radiations, par contre, n'avaient ni masse ni position précise. On croyait même que matière et lumière ne pouvaient pas être reliées. Toutes les connaissances acquises avant 1900 concordaient fort bien avec ces idées.

Cependant, au début du 20^{ème} siècle, certains résultats expérimentaux laissaient planer un doute sur l'exactitude de telles conceptions. Les premiers doutes apparurent après les expériences effectuées en 1900 par le physicien allemand Max Planck (1858-1947). En étudiant les radiations émises par des solides incandescents, Planck se rendit compte que la physique classique ne pouvait expliquer ses résultats ; selon cette physique, la matière pouvait absorber ou émettre n'importe quelle quantité d'énergie. Planck ne pouvait toutefois expliquer ses observations qu'en supposant que l'énergie n'était transférée qu'en quantités exprimées sous la forme de multiples entiers d'une quantité $h\nu$, où h , constante de Planck, a une valeur expérimentale de $6,626 \times 10^{-34}$ J.s.

Pour justifier une hypothèse aussi audacieuse, une preuve était nécessaire. Cette preuve est venue de **l'effet photoélectrique**. Lorsque, sous certaines conditions, des rayons lumineux frappent la surface d'un métal, des électrons sont éjectés de celui-ci (figure IV.3).

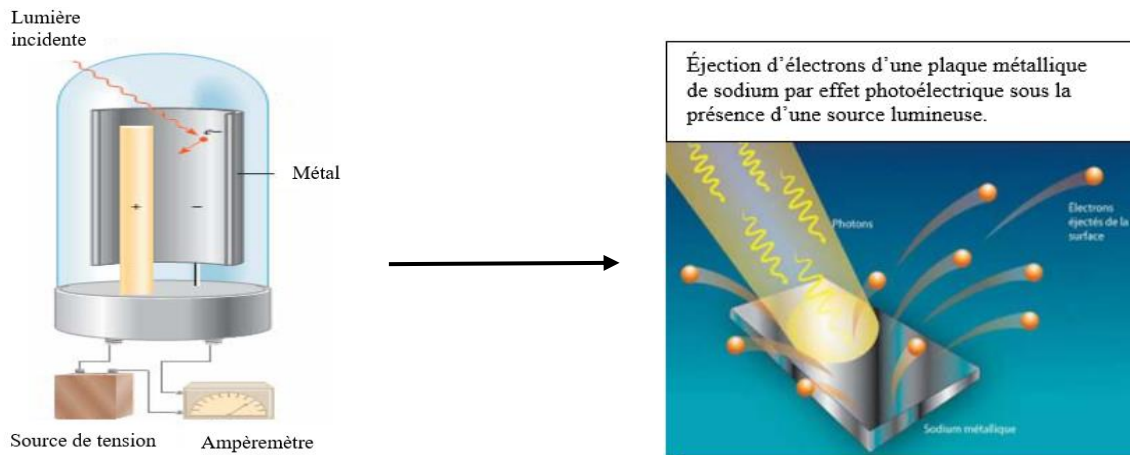


Figure IV.3. Effet photoélectrique.

Albert Einstein a trouvé une explication de ces observations et, dans le processus, a profondément modifié notre conception du champ électromagnétique. En 1905, il a proposé que le rayonnement électromagnétique est constitué de particules, qui ont ensuite été appelées **photons**. Chaque photon peut être considéré comme un **paquet d'énergie**, et l'énergie d'un photon unique est liée à la fréquence du rayonnement par l'équation :

$$E = h \nu$$

Autrement dit, on pouvait représenter la variation d'énergie, ΔE , d'un système de la façon suivante :

$$\Delta E = n h \nu$$

Où n est un entier (1, 2, 3, ..., n), h , la constante de Planck et ν la fréquence de la radiation électromagnétique absorbée ou émise.

Ces résultats étaient pour le moins surprenants : alors qu'on avait toujours cru que l'énergie était continue (c'est-à-dire que le transfert de n'importe quelle quantité d'énergie était possible), il devenait de plus en plus évident qu'on devait plutôt parler de **quantification** : l'énergie était donc quantifiée, c'est-à-dire constituée de petits « **paquets** » appelés **quanta**.

Un **quantum**, unité discrète d'énergie, équivaut à $h\nu$. Ainsi, l'énergie d'un système était uniquement transférée en quanta entiers ; **elle était donc dotée de propriétés corpusculaires**. C'est pourquoi on parle de **dualité onde-corpuscule**.

Par conséquent, on peut calculer l'énergie d'un photon d'un rayonnement aussi bien à partir de sa fréquence que de sa longueur d'onde.

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

L'hypothèse de Planck, selon laquelle l'énergie est formée de quanta, donc discontinue, permet d'expliquer les lois de l'effet photoélectrique, phénomène par lequel un rayonnement engendre un courant électrique. L'étude de cet effet confirma en effet la possibilité de quantifier l'énergie d'un rayonnement électromagnétique et permit de faire les observations suivantes :

- L'émission des électrons (courant électrique) dépend d'un rayonnement de fréquence minimale, la fréquence seuil (ν_0).
- La fréquence seuil dépend de la nature du métal irradié, mais est indépendante de l'intensité (amplitude) du rayonnement.

Quant à l'hypothèse d'Einstein selon laquelle la lumière est constituée de particules énergétiques, les photons, elle déboucha sur les observations suivantes :

- A faible fréquence, les photons d'un rayonnement possèdent peu d'énergie.
- A partir de la fréquence seuil (ν_0), une énergie minimale est transmise aux électrons ($E_0 = h.\nu_0$), et ceux-ci sont alors expulsés.
- Un métal retient plus ou moins ses électrons selon sa nature ; plus la rétention est forte, plus élevée devra être l'énergie du rayonnement (E) et, par conséquent, sa fréquence seuil.

L'extraction d'un électron du métal nécessite donc une certaine énergie (E_0) dite énergie (ou travail W_0) d'extraction. Elle représente l'énergie qu'il faut lui fournir pour qu'il franchisse la barrière de potentiel ; il est alors soustrait à l'attraction des ions positifs.

Pour que l'électron sorte du métal avec une énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2} mV^2$, où V est la vitesse de l'électron extrait, il faut lui fournir une énergie ($E = h \nu$).

Mais l'extraction du photoélectron du métal n'est possible que si la fréquence ν est supérieure à la fréquence limite ν_0 (ou, en longueur d'onde, $\lambda < \lambda_0$) telle que :

$$E_0 = h\nu_0$$

Si $\nu > \nu_0$, c'est-à-dire si $\lambda < \lambda_0$, le photoélectron émis possède une énergie cinétique (E_c) à la sortie du métal telle que :

$$E = E_0 + E_c = h.\nu_0 + \frac{1}{2} mV^2 \rightarrow E_c = E - E_0 = h.\nu - h.\nu_0 = \frac{1}{2} mV^2$$

$$\rightarrow E_c = \frac{1}{2} mV^2 = h (\nu - \nu_0)$$

$$\rightarrow h = \frac{E - E_0}{\nu - \nu_0}$$

La figure IV.4, montre que h , représente la $Tg \alpha$. Donc :

$$Tg \alpha = h = \frac{E_0 - 0}{\nu - \nu_0} \quad \text{Constante de Planck.}$$

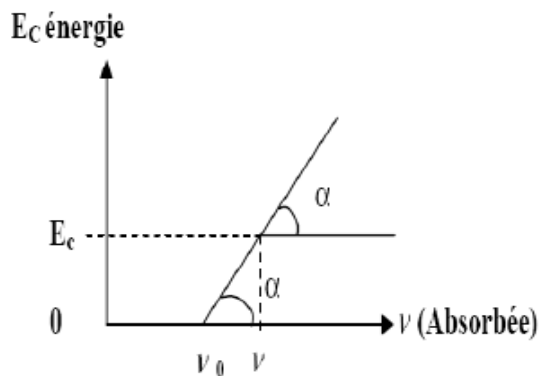


Figure IV.4. Energie cinétique en fonction de la fréquence.

Toutes ces expériences ont prouvé que la radiation électromagnétique, qu'on considérait comme une onde pure au début du 20^{ème} siècle, possédait en fait des propriétés corpusculaires. Aux électrons qu'on ne croyait être que des particules, on avait associé une onde. Toutes ces données allaient dans le même sens : matière et énergie étaient dotées des mêmes propriétés. Autrement dit, toute particule de matière possède à la fois des caractéristiques ondulatoires et corpusculaires.

IV.2. Interaction entre la lumière et la matière

Les premières indications à propos de l'« atomicité » de l'énergie, soit son aspect corpusculaire, sont apparues avec l'étude de l'émission thermique qui montrait que l'énergie est émise par paquets, pour ainsi dire. Par la suite, une preuve plus convaincante est ressortie de l'étude de l'émission spectrale.

Il existe une méthode simple pour analyser une source de rayonnement : on lui fait traverser un prisme transparent, ce qui a pour effet de séparer la source de rayonnement en ses longueurs d'onde caractéristiques en formant un **spectre**. Dans la portion visible, on peut voir directement ce spectre sur une échelle graduée ; dans la portion de l'ultraviolet ou de l'infrarouge, on en détecte électroniquement les longueurs d'onde. Pour réaliser cette analyse, on se sert d'un spectroscope (figure IV.5) :

- Lorsque la source de rayonnement est de la lumière blanche, comme la lumière solaire ou celle provenant de solides incandescents (ampoules au tungstène), la dispersion par le prisme forme un **spectre continu** (figure IV.5.a).

- Lorsque le rayonnement résulte de décharges électriques dans un tube contenant un gaz sous basse pression (hydrogène, tube fluorescent, lampe au sodium ou au mercure), la dispersion engendre un **spectre discontinu** ou **spectre de raies** (figure IV.5.b).

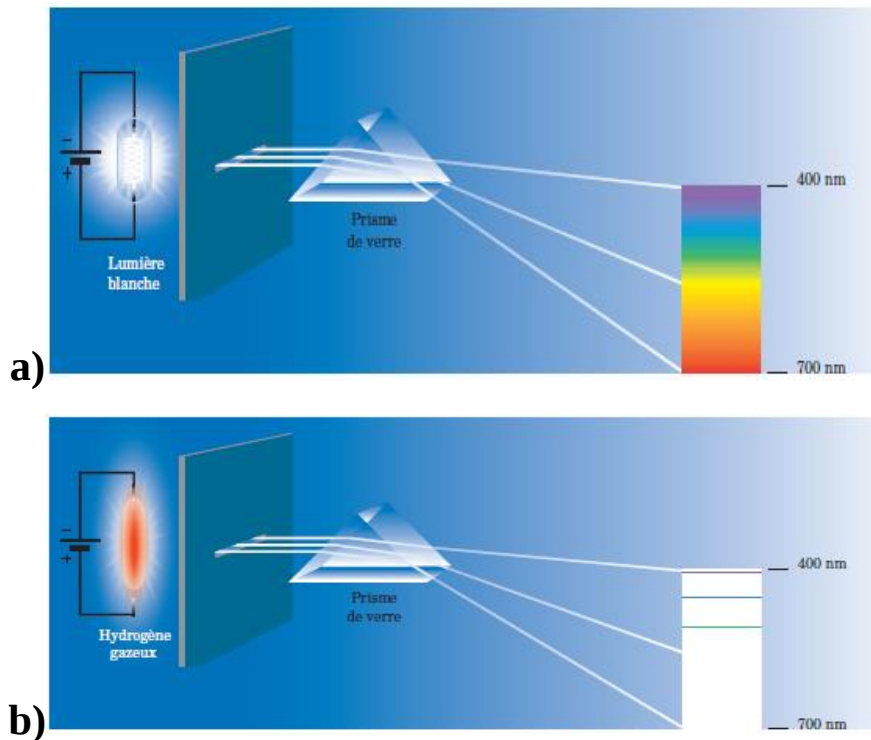


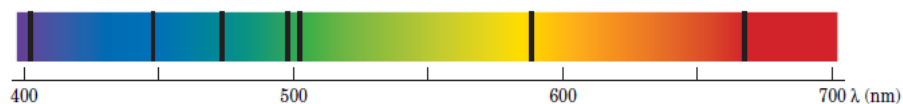
Figure IV.5. Représentation simplifiée d'un spectroscopie et illustration d'un spectre continu (a) et d'un spectre discontinu (b).

➤ Phénomènes d'absorption et d'émission atomiques

a) Absorption

L'absorption atomique est le phénomène observé lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité (figure IV.6). Il en résulte un spectre de raies noires sur fond clair (spectre d'absorption).

Exemple : Spectre d'absorption de l'hélium.



b) Emission

L'émission atomique est le phénomène observé lorsqu'un rayonnement électromagnétique est émis par des atomes ou des ions excités qui retournent à l'état fondamental (figure IV.6). Il en résulte un spectre de raies claires sur fond noire (spectre d'émission).

Exemple : Spectre d'émission de l'hélium.



Un schéma illustratif des phénomènes d'absorption et d'émission est donné sur figure suivante :

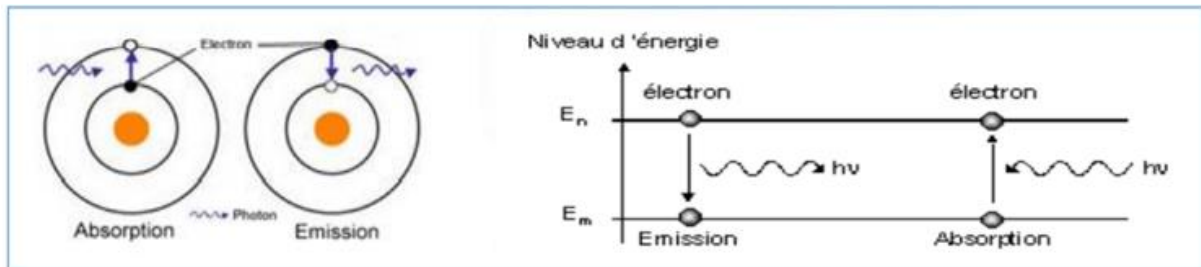


Figure IV.6. Schéma illustratif des phénomènes d'absorption et d'émission.

Remarque :

Lorsque l'atome n'est pas excité, l'électron se trouve sur une orbite de faible énergie, il est à l'état fondamental (au repos).

IV.2.1. Spectre d'émission d'hydrogène

Lorsque la lumière issue d'un tube à décharges électriques contenant de l'hydrogène est analysée par spectroscopie (figure IV.5.b), on détecte quatre raies de longueurs d'onde caractéristiques dans la partie visible du spectre. À partir de ce résultat, le spectroscopiste **Johann Jakob Balmer** démontra d'abord que la représentation graphique de l'inverse des longueurs d'onde en fonction de $1/n^2$ (où n est un nombre entier compris entre 3 et 6) est une droite (figure IV.7).

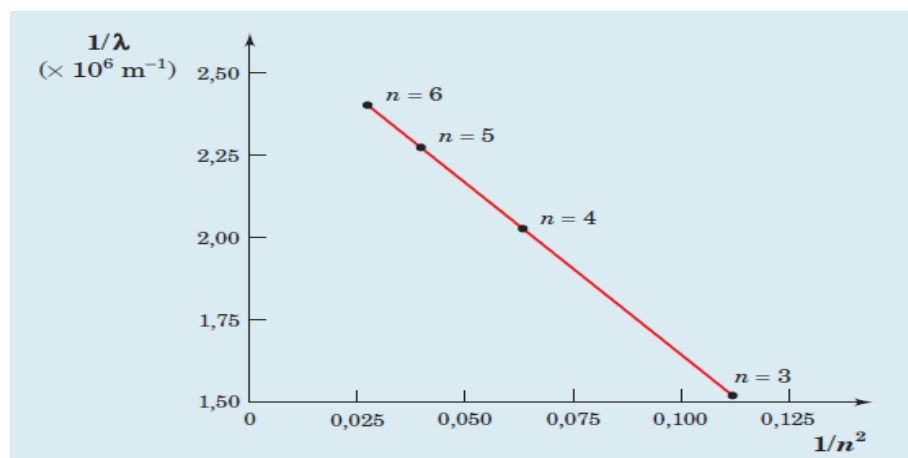


Figure IV.7. Graphique de $1/\lambda$ en fonction de $1/n^2$ pour la partie visible du spectre de l'hydrogène.

IV.2.2. Notion de série de raies

Par la suite, **Johannes Robert Rydberg** proposa l'équation empirique suivante qui relie les longueurs d'onde (ou les fréquences) observées à des nombres entiers :

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

Avec :

$\frac{1}{\lambda}$ (Représenté aussi par : σ ou $\bar{\nu}$) : nombres d'onde (m^{-1}) ;

R_H : constante de Rydberg, $R_H = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ et n : un nombre entier.

En appliquant cette équation à $n=3$, on obtient la longueur d'onde de l'une des raies de l'hydrogène, soit une valeur calculée de $\lambda = 656,3 \text{ nm}$, ce qui correspond d'ailleurs à la longueur d'onde observée.

Les autres valeurs de n , soit 4, 5 et 6, ont ainsi fourni ce qui fut désigné la **série de Balmer**, la première série de longueurs d'onde des raies de l'hydrogène dans le visible.

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 (figure IV.8).

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

Avec : $n_1 = 1, 2, 3, 4, \dots$ $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$

C'est ainsi que furent calculées les valeurs des longueurs d'onde des autres séries de raies, soit :

- Celle de Lyman ($n_1 = 1$) , dans la portion de l'ultraviolet (UV) $\rightarrow (\lambda < 400 \text{ nm})$,
- Celle de Balmer ($n_1 = 2$) dans le visible $\rightarrow (400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 780 \text{ nm})$,
- Celles de Paschen ($n_1 = 3$), de Bracket ($n_1 = 4$) et de Pfund ($n_1 = 5$), dans l'infrarouge (IR) $\rightarrow (\lambda > 780 \text{ nm})$.

Remarque :

Cette équation est purement empirique, c'est-à-dire qu'elle se fonde 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.

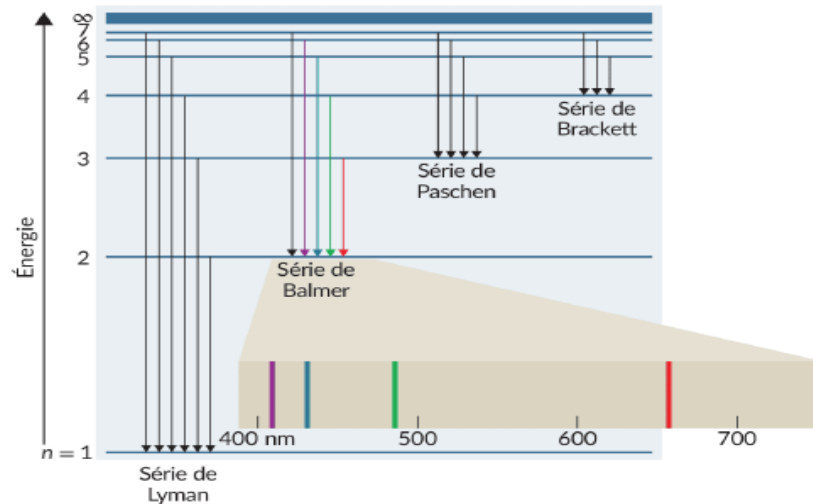


Figure IV.8. Ensemble des transitions permises à l'atome d'hydrogène.

IV.3. Modèles classiques de l'atome

Selon la physique classique (**Modèle de Rutherford**), tout corps en mouvement se déplace en ligne droite et, si un corps parcourt une trajectoire circulaire, il existe une force qui l'attire vers le centre du cercle. Sachant cela, Bohr fit le raisonnement suivant : la tendance de l'électron à s'échapper de l'atome doit être exactement compensée par l'attraction qu'exerce sur l'électron le noyau de charge positive.

Toujours selon la physique classique, une particule chargée soumise à une accélération dégage de l'énergie. Etant donné qu'un électron qui gravite autour du noyau change constamment de direction, il est soumis en permanence à une accélération; il devrait donc émettre de la lumière et perdre de l'énergie pour finalement s'écraser dans le noyau. Or cela ne concorde absolument pas avec l'existence d'atomes stables.

IV.3.1. Modèles atomique de Bohr

En 1913, Niels Bohr présenta un nouveau modèle de l'atome fondé sur la quantification de l'énergie. Ce modèle rendait compte de la structure de l'atome d'hydrogène et de son spectre ; il apportait aussi un fondement théorique à l'équation de Rydberg. Les caractéristiques de ce modèle sont résumées dans trois postulats.

1. Premier postulat

L'électron de l'atome d'hydrogène se déplace en orbites circulaires autour du noyau, mais uniquement selon des orbites de rayons fixes (figure IV.9). La force centrifuge due au déplacement de l'électron est annulée par la force d'attraction électrostatique du noyau sur ce

dernier. De ce fait l'électron maintiendra sa position sur l'orbite donnée, on écrira la condition de stabilité :

$$|\vec{F}_a| = |\vec{F}_c| \Rightarrow \frac{k.e^2}{r^2} = \frac{m.v^2}{r} \Rightarrow mv^2 = \frac{k.e^2}{r}$$

Avec :

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.10^9 \text{ dans le système SI.}$$

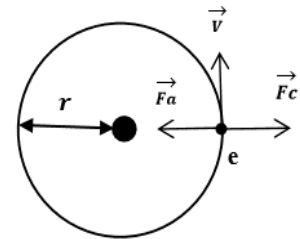
$\epsilon_0 = 8,85.10^{-12}$ est la permittivité du vide.

m : masse de l'électron.

v : vitesse de l'électron.

r : rayon de l'orbite (distance entre le noyau et l'électron)

e : charge de l'électron.



D'un autre côté, l'énergie mécanique de l'électron sur une orbite donnée peut être calculée par la somme de l'énergie cinétique E_c et de l'énergie potentielle E_p , soit $E = E_c + E_p$

$$\text{Or } E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{et} \quad E_p = \int_r^\infty F_a.dr = -\int_r^\infty k \frac{e^2}{r^2} dr = k \frac{e^2}{r} \Big|_r^\infty$$

$$\Rightarrow E_p = -k \frac{e^2}{r} \quad (\text{on pose } E_p = 0 \text{ quand } r \text{ tend vers } \infty)$$

$$\text{Donc } E = E_c + E_p = \frac{1}{2}mv^2 - k \frac{e^2}{r}$$

On remplaçant l'expression de v^2 dans cette dernière, on aura :

$$E = \frac{1}{2}m \frac{k.e^2}{m.r} - k \frac{e^2}{r} = \frac{1}{2}k \frac{e^2}{r} - k \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}k \frac{e^2}{r}$$

2. Deuxième postulat

La quantité de mouvement angulaire d'un électron sur une orbite, mvr , est quantifiée. Elle est un multiple entier, **n**, de **$h/2\pi$** (**h** est la constante de Planck). Donc :

$$\mathbf{m.v.r} = \frac{n.h}{2\pi}$$

Selon cette condition de quantification, l'électron possède une quantité d'énergie déterminée pour chaque orbite et aucune énergie intermédiaire n'est possible. Ainsi, on considère chaque orbite comme un **état stationnaire**. L'orbite de plus basse énergie correspond à l'**état fondamental** de l'électron ($n = 1$) et toutes les autres décrivent des **états excités** (figure IV.8). En introduisant la constante de Planck dans ce postulat, Bohr s'est démarqué de la physique classique. Ce postulat représente en effet un élément de la théorie quantique qui sera intégré dans le développement de cette théorie.

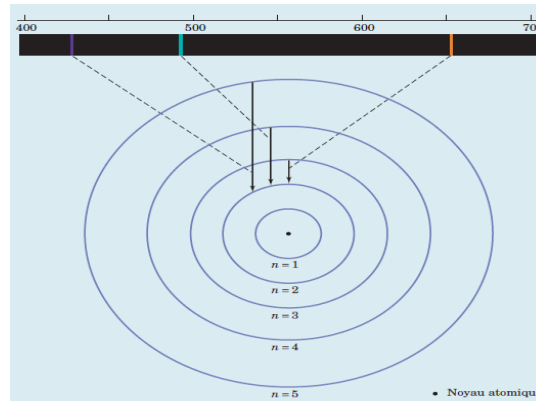


Figure IV.9. Illustration de la relation entre les transitions électroniques et les raies spectrales de l'atome d'hydrogène.

3. Troisième postulat

L'électron n'émet aucune énergie aussi longtemps qu'il demeure sur une orbite **stationnaire**. Lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie supérieur, E_2 (niveau initial, n_i), à un niveau inférieur, E_1 (niveau final, n_f), un rayonnement est émis et son contenu énergétique est déterminé par l'équation de Planck (figure IV.10).

$$E_2 - E_1 = h\nu.$$

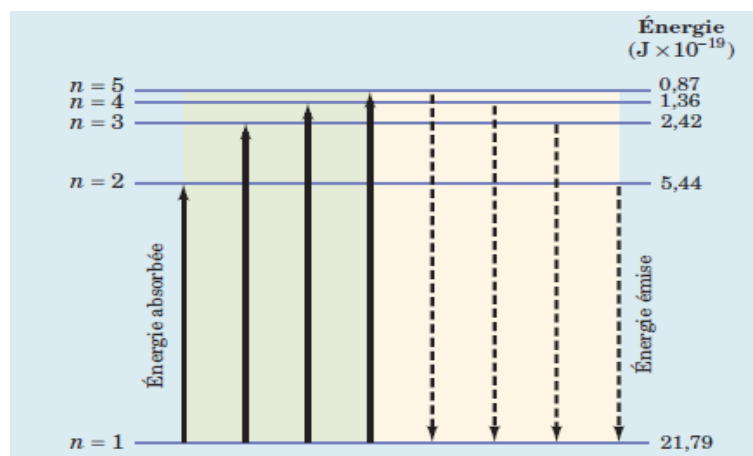


Figure IV.10. Diagramme illustrant la corrélation entre les niveaux d'énergie et des orbites spécifiques de l'électron de l'atome d'hydrogène.

IV.3.1.1. Rayon des orbites stationnaires

D'après le premier et le deuxième postulat de Bohr, on a :

$$v = \frac{n.h}{2\pi m . r} \Rightarrow v^2 = \frac{n^2 . h^2}{4\pi^2 m^2 . r^2}$$

Par ailleurs, on a : $\frac{k.e^2}{r^2} = \frac{m.v^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{k.e^2}{m.r}$

Donc : $v^2 = \frac{n^2 . h^2}{4\pi^2 m^2 . r^2} = \frac{k.e^2}{m.r} \Rightarrow r = \frac{n^2 . h^2}{4\pi^2 . k . m . e^2}$

Pour $n = 1$, qui correspond à l'état fondamental, on a :

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 . k . m . e^2} \rightarrow r = a_0 \approx 0,53 \text{ A}^0 \quad : \text{appelé } \textbf{rayon de Bohr}$$

Pour $n > 1$, on a : $r = a_0 . n^2 = 0,53 . n^2 \text{ A}^0$; Le rayon dépend de n et il est quantifié.

IV.3.1.2. Energie de l'électron sur une orbite

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, et en reprenant l'expression de l'énergie de Rutherford :

$$E_n = -k \frac{e^2}{2r}$$

On remplaçant l'expression de r dans l'énergie, on aura :

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

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

$$E_1 = - 21,74 . 10^{-19} \text{ J} \Rightarrow E_1 = - 13,6 \text{ eV}$$

E_1 est l'énergie la plus basse correspondant à l'état fondamental.

Pour $n > 1$: $E_n = \frac{-13,6}{n^2} (\text{eV})$

IV.3.1.3. Interprétation par la théorie de Bohr du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Selon le troisième postulat de Bohr, entre deux niveaux $n_{\text{initial}} (n_i)$ et $n_{\text{final}} (n_f)$, la variation d'énergie est :

$$|\Delta E_{n_i \rightarrow n_f}| = |E_{n_f} - E_{n_i}| = |E_1| \cdot \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right| = h\nu$$

Avec : $E_{n_i} = \frac{E_1}{n_i^2}$ et $E_{n_f} = \frac{E_1}{n_f^2}$

$$\rightarrow |\Delta E_{n_i \rightarrow n_f}| = |E_1| \cdot \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right| = h\nu$$

n_i et n_f : nombres entiers naturels supérieur à zéro.

$$\Rightarrow \frac{-2m_e \cdot k^2 \cdot \pi^2 \cdot e^4}{h^2} \cdot \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right| = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{2m_e \cdot k^2 \cdot \pi^2 \cdot e^4}{h^3 \cdot c} \cdot \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Avec R_H (Constante de Rydberg) = $1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ proche de la valeur expérimentale.

IV.3.1.4. Application aux hydrogénites

Des structures analogues à celle de l'atome d'hydrogène peuvent être représentées à l'aide du modèle de Bohr. Ce sont les hydrogénoïdes comme He^+ , Li^{2+} ... etc, qui sont constitués d'un noyau de charges $+Z_e$, entouré d'un seul électron. Leur rayon et énergie électronique sont donnés par les relations :

$$r_{(\text{hydrogénoïde})} = r_{\text{hydrogène}} \frac{n^2}{Z} = 0,53 \cdot \frac{n^2}{Z} \text{ Å} \quad \text{et} \quad E_{n(\text{hydrogénoïde})} = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$$

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

Où Z est le numéro atomique de l'atome correspondant à l'ion hydrogénoïde.

IV.3.1.5. Insuffisance du modèle de Bohr

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

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

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

- Les niveaux d'énergie électronique sont quantifiés (postulat 2).
- L'énergie est émise ou absorbée lorsque survient un changement de niveau électronique (postulat 3).

IV.4. Modèle basé sur la mécanique ondulatoire

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

En présentant sa thèse de doctorat en 1924, le physicien **Louis de Broglie** énonça un postulat étonnant :

La nature de la matière n'est pas que corpusculaire, mais est également ondulatoire.

En effet, la lumière se manifeste principalement comme une onde, mais elle possède aussi un caractère corpusculaire, ce qui se révèle notamment par sa quantification (équation de Planck). De la même façon, selon de Broglie, la matière se manifeste surtout comme un corpuscule ; toutefois, dans certaines conditions, elle peut aussi présenter un caractère ondulatoire. Il proposa alors que non seulement la lumière, mais aussi la matière étaient régies par l'équation suivante :

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

λ = longueur d'onde de Broglie.

h = constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s).

Dans cette équation, mv est la quantité de mouvement de la particule, c'est-à-dire le produit de sa masse au repos (en kg) par sa vitesse (en m/s), à condition que sa vitesse ne soit pas trop proche de celle de la lumière. Cette équation fut confirmée assez tôt par des expériences sur la diffraction des électrons.

L'équation de Broglie associe un rayonnement électromagnétique, exprimé sous forme de longueur d'onde ou de fréquence, avec la masse d'un objet en mouvement. Il faut noter que cette équation n'a aucune conséquence pratique dans le cas d'un objet macroscopique, telle une balle de fusil, puisque la longueur d'onde associée à un tel objet n'est pas mesurable. Il en va tout autrement avec les électrons, puisque leur longueur d'onde se situe dans la région des rayons X.

Exemple : Le calcul de la longueur d'onde d'une particule en mouvement.

Au tennis, une balle de service peut atteindre 68 m/s.

- Calculer la longueur d'onde associée à cette balle de $6,0 \times 10^{-2}$ Kg qui se déplace à cette vitesse.
- Calculer la longueur d'onde d'un électron ($9,1094 \text{ Kg}$) se déplacent à la même vitesse que la balle.

Solution :

- Nous avons :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \rightarrow \lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{(6,0 \cdot 10^{-2}) \cdot 68} = 1,6 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

Il s'agit d'une longueur d'onde extrêmement petite, en comparaison, la taille d'un atome est de l'ordre de 10^{-10} m. C'est pourquoi les propriétés ondulatoires d'une telle balle ne peuvent être détectées par aucun appareil existant.

- Dans le cas de l'électron :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \rightarrow \lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{(9,1094 \cdot 10^{-31}) \cdot 68} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Cette longueur d'onde, donne dans la région de l'infrarouge. Donc, ce calcul démontre que seules des particules comme des électrons (et d'autres particules subatomiques) ont des longueurs d'onde mesurables.

Conclusion :

Il est inutile de tenir compte de la nature ondulatoire pour des objets macroscopiques, mais qu'elle est essentielle, selon De Broglie, pour décrire le comportement des particules à l'échelle atomique ou subatomique.

IV.4.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Dans le monde submicroscopique, la mesure précise et simultanée de la vitesse et de la position est impossible. En effet, toute mesure implique nécessairement une intervention entre l'objet et l'appareil d'observation utilisé. Si, dans le monde macroscopique, les objets sont suffisamment massifs pour que leur interaction avec la lumière ne modifie ni leur position ni leur vitesse (quantité de mouvement), il n'en va pas de même dans l'univers de l'électron. En effet, pour « voir » un électron et déterminer précisément sa position, il faut se servir d'un rayonnement de très courte longueur d'onde (les photons) pour qu'il y ait interaction (figure IV.10).

Cependant, puisque les photons de ce rayonnement sont très énergétiques, ils transfèrent une partie de leur énergie à l'électron dont la vitesse et, par le fait même, la quantité de mouvement changent au moment de l'impact. À l'inverse, pour mesurer la quantité de mouvement de l'électron en minimisant l'incertitude, on doit augmenter la longueur d'onde (diminution de l'énergie) du rayonnement ; la précision de la position de l'électron s'en trouve réduite par le fait même : tout se passe alors comme si l'électron était transparent vis-à-vis le rayonnement.

En 1927, **Werner Heisenberg** généralisa ce problème de l'imprécision sur la position et la quantité de mouvement d'un électron sous forme d'un énoncé, appelé en son honneur principe d'incertitude de Heisenberg, comme suit :

Le produit de la dispersion sur la mesure de la position (Δx) par la dispersion sur la mesure de la quantité de mouvement (Δmv) ne peut être inférieur à environ la constante de Planck, h .

$$(\Delta x) \times (\Delta mv) \geq \bar{h} \quad \text{avec} \quad \bar{h} = \frac{h}{2\pi}$$

Ce principe affirme qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule. Donc, il rendait désormais tout à fait inadéquat l'un des postulats de Bohr à l'effet que l'électron occupait des orbites précises.

Remarque :

Le principe d'incertitude d'HEISENBERG est important à l'échelle atomique.

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

À peu près au même moment où Heisenberg énonçait son principe, **Erwin Schrödinger** concevait un nouveau système de mécanique, désigné mécanique quantique, fondé sur les propriétés corpusculaires et ondulatoires de la matière. Il développa une équation dont les détails mathématiques dépassent très largement le cadre de cet ouvrage. Les principaux

éléments de cette équation (postulat de base de la mécanique quantique) ainsi que le modèle atomique qui en découle sont résumés en trois énoncés :

- L'équation de Schrödinger intègre celle de Broglie ainsi que les équations de la mécanique classique régissant la propagation d'ondes lumineuses et les conditions pour qu'elles soient stationnaires. Elle fait par conséquent appel à la mécanique ondulatoire et à la mécanique classique.
- L'équation traite l'électron non seulement comme une onde, mais aussi comme une **onde stationnaire** ; en fait, cette équation attribue à l'électron un modèle ondulatoire. En considérant l'électron comme une onde, il a désormais trouvé un fondement théorique à l'un des postulats de Bohr : l'électron ne peut se déplacer que dans des orbites pour lesquelles $mvr = nh/2\pi$. En effet, en isolant le terme mv de cette équation et de celle de Broglie, il a démontré que $2\pi r$, la circonférence de l'orbite, correspond à un nombre entier de longueurs d'onde, λ .

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow mv = \frac{nh}{2\pi r} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{h}{mv} \Rightarrow mv = \frac{h}{\lambda}$$

$$\Rightarrow mvr = \frac{nh}{2\pi r} = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow 2\pi r = n\lambda$$

- L'électron d'un atome ne peut se situer à une distance infinie du noyau, mais il existe plutôt une certaine probabilité de le rencontrer à une certaine distance du noyau dans un élément de volume déterminé.

Ce dernier énoncé est l'élément clé de la théorie quantique :

- L'énergie de l'électron dans un atome est reliée à sa distribution dans certaines régions autour du noyau.
- Pour chaque niveau d'énergie, n , l'équation de Schrödinger fournit une expression mathématique dont la résolution représentée par la lettre grecque psi, ψ , est appelée fonction d'onde. Cette fonction d'onde, $\psi(x,y,z)$, où x , y et z sont les coordonnées cartésiennes de l'électron dans un repère lié au noyau en un point $M(x,y,z)$. Mais ψ , n'a pas de signification physique.
- Toutefois, l'expression de ψ^2 en fonction de la distance du noyau représente la distribution probable de l'électron dans un atome ou une molécule.

Pour l'hydrogène, le diagramme de cette probabilité correspond à un nuage électronique de forte densité près du noyau (probabilité élevée de rencontrer l'électron) ; la densité de ce nuage diminue (plus faible probabilité) à mesure que l'éloignement du noyau augmente. Le volume

dans lequel il y a plus de 90 % de chances de trouver l'électron est désigné une **orbitale** (figure IV.11).

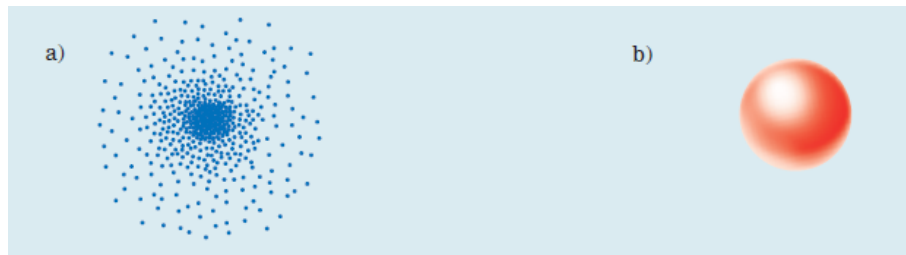


Figure IV.11. Représentation d'une orbitale de l'hydrogène : (a) d'après le modèle de la théorie quantique et (b) sa représentation simplifiée correspondant au volume qu'elle englobe.

Selon le modèle de la mécanique quantique, l'électron de l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, occupe la région autour du noyau dans un rayon d'environ 10^{-10} m. Dans cette région (orbitale), la plus grande probabilité de trouver l'électron se trouve à $52,9 \times 10^{-10}$ m du noyau, le rayon de la première orbite de Bohr ($n = 1$).

La notoriété de l'équation de Schrödinger vient de ce qu'il est possible de déterminer le niveau d'énergie, n , d'un électron ainsi que la probabilité de le trouver dans un certain volume autour du noyau, l'orbitale. On peut ainsi calculer les énergies des orbitales à partir des spectres de raies correspondant aux transitions entre les niveaux d'énergie. Par conséquent, les termes « état fondamental » et « état excité » s'appliquent aussi aux orbitales des atomes et des molécules.

Dans un volume dV on aura : $dP = |\psi|^2 dx dy dz = |\psi|^2 dV$, dP étant la probabilité de présence de l'électron dans le volume dV , autour du point de coordonnées x, y, z . De façon simpliste, on parlera de **densité électronique**, ou de **nuage électronique**.

Pour tous l'espace : $p = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dv = 1$; on a la certitude de trouver l'électron, la fonction ψ est alors normée.

On ne pourra jamais définir une trajectoire ou une orbite pour l'électron, comme le proposait le modèle de Bohr. On ne pourra fournir qu'une distribution de probabilités de présence de l'électron autour du noyau, ou de la densité électronique. L'électron est "quelque part" dans une orbitale.

➤ Equation de Schrödinger

La fonction d'onde $\psi(x,y,z)$ n'est ni observable, ni mesurable. Elle s'obtient par la résolution d'une équation différentielle dite équation de **Schrödinger** (la fonction d'onde est la solution de cette équation), qui dans le cas de l'atome d'hydrogène peut s'écrire sous la forme :

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

C'est une équation aux dérivées partielles où m_e est la masse de l'électron et $E_p = -Z \frac{Ke^2}{r}$ son énergie potentielle. Cette equation traduit la conservation de l'énergie totale E.

Si on note : $H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + E_p$ où $H \equiv$ opérateur Hamiltonien

L'équation de Schrödinger s'écrit de façon plus condensée : $H\psi = E \psi$

$$\text{Avec : } H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \Delta + E_p = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + E_p$$

$$\text{Et : } \hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ et } E_p = -Z \frac{Ke^2}{r}$$

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

- **Aspect ondulatoire** : On part d'une onde stationnaire dont l'amplitude est indépendante du

$$\text{temps pour un système unidimensionnel : } \psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

- **Aspect corpusculaire** : D'après De Broglie : $mv = p = \frac{h}{\lambda}$

- **Conservation d'énergie** : $E = E_c + E_p(x)$

La combinaison de ces trois relations conduit à l'équation de Schrödinger. Considérons le cas simple d'une particule se déplaçant sur un axe des x dans un potentiel $E_p(x)$ indépendante du temps.

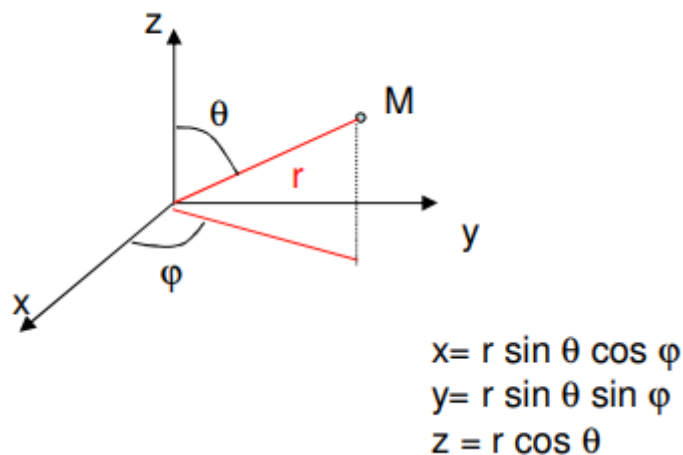
$$\psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \Rightarrow -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + E_p(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (\text{Equation de Schrödinger})$$

La fonction d'onde ψ satisfait à l'équation, dite de Schrödinger. Dans cette équation les inconnus sont E et $\psi(x)$.

Propriétés de la fonction ψ : ψ doit être continue, uniforme et finie en tout point. Elle doit satisfaire la condition de normalisation $\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dv = 1$. Il en résulte que l'équation de Schrödinger n'a de solution que pour certaines valeurs de l'énergie appelée valeurs propres.

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

L'équation de **Schrödinger** est une équation différentielle du deuxième. La résolution de cette équation nécessite de remplacer les coordonnées cartésiennes par les coordonnées sphériques polaires : r , θ et ϕ , comme suit :



La résolution de l'équation de Schrödinger montre que cette équation n'admet des solutions : ψ_1 , $\psi_2 \dots \psi_n$, que pour certaines valeurs bien définies de l'énergie électronique totale E : $E_1, E_2 \dots E_n$. Ces valeurs de l'énergie représentent les niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène et si elles sont en excellent accord avec les valeurs issues des spectres atomiques, on retrouve aussi les valeurs proposées par le modèle de Bohr.

Si on exprime comme un produit des variables r , θ et ϕ , la probabilité de trouver l'électron dans un volume s'exprime sous la forme du produit d'une fonction radiale $R(r)$ et d'une fonction angulaire $A(\theta, \phi)$:

$$|\psi(r, \theta, \phi)|^2 dV = |R^2(r) A^2(\theta, \phi)| dV$$

La résolution de $H \psi = E \psi$ ne conduira à des solutions physiquement acceptables que pour certaines valeurs de l'énergie. Pour l'atome de l'hydrogène, les valeurs propres de l'énergie sont données par la relation :

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

avec :

m_e la masse de l'électron et e sa charge,

ϵ_0 est la permittivité du vide,

h la constante de Planck,

n est un nombre pouvant prendre les valeurs 1, 2, 3, 4, etc. Ce nombre s'identifie donc au *nombre quantique principal*, déjà présent dans le modèle de Bohr. En outre, pour $n=1$, on retrouve exactement la valeur de l'énergie du niveau fondamental de l'hydrogène: $E_1 = -13.6$ eV. On retrouve également, dans la détermination mathématique des fonctions d'onde, deux autres nombres quantique l et m .

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

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 de l'hydrogène ; par contre, il en faut nécessairement quatre pour caractériser les fonctions d'onde de cet atome et de tout atome polyélectronique : 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.

a. 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. En conséquence, plus la valeur de **n** est élevée, plus l'électron est loin du noyau.

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 à un noyau.

Remarques :

- Lorsque **n** vaut 1, l'électron occupe le niveau d'énergie le plus bas. Il s'agit là de l'expression de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

- Selon la valeur que prend le nombre quantique **n** nous avons :

$n=1$ couche K, $n=2$ couche L, $n=3$ couche M, $n=4$ couche N,... (figure IV.12).

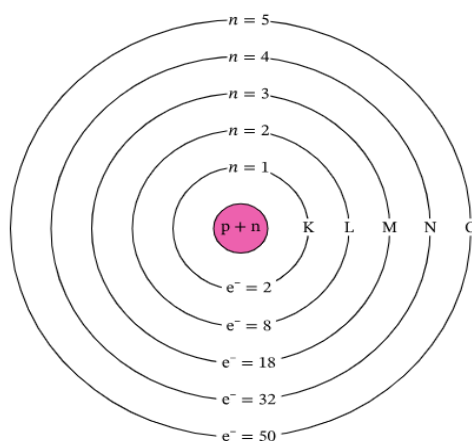


Figure IV.12. Capacité en électron = $2n^2$, sur chaque niveau d'énergie.

b. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) (l)

Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) détermine la forme de l'orbitale (ou du nuage électronique) et délimite son contour. Ce nombre quantique, aussi appelé nombre quantique de moment angulaire, découle de la résolution de l'équation de Schrödinger. Il spécifie en effet des sous-couches aux couches correspondant aux nombres quantiques principaux (tableau IV.1). Il rend compte des résultats expérimentaux, tirés de l'étude des spectres, qui montrent le fractionnement du niveau d'énergie principal, à l'exception du premier niveau ($n = 1$).

$$0 \leq l \leq n - 1.$$

$l = 0, 1, 2, 3$, etc., jusqu'à $n - 1$

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

Tableau IV.1. Symboles et formes des orbitales quantiques et valeurs de l correspondantes.

l	0	1	2	3
Nom de l'orbitale	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
Forme générale	Sphérique	Bilobée	À 4 lobes	À 8 lobes

Remarque :

Lorsque l vaut 0, la forme de l'orbitale est sphérique. Une orbitale pour laquelle $n = 1$ et $l = 0$ se distingue de l'orbitale pour laquelle $n = 2$ et $l = 0$, par la taille : plus la valeur de n est grande, plus la taille de la sphère l'est aussi. Lorsque l vaut 1, la forme de l'orbitale est celle de deux lobes séparés par un plan nodal (figure IV.13). Une forme particulière d'orbitale correspond ainsi à chaque valeur de l .

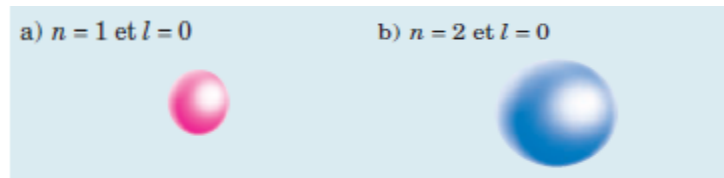


Figure IV.13. Formes d'orbitales.

c. Nombre quantique magnétique (m)

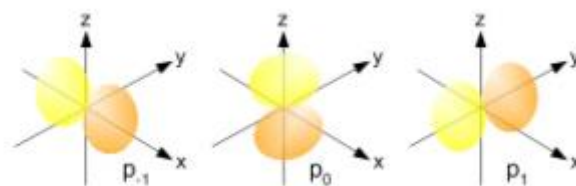
Le nombre quantique magnétique précise l'orientation de l'orbitale. Sa valeur est reliée au champ magnétique associé au déplacement d'une charge électrique, ce que constitue l'électron. Ainsi, un électron en mouvement autour d'un noyau se comporte comme un aimant. Le nombre quantique magnétique indique l'orientation de l'orbitale (avec son champ magnétique) par rapport à un champ magnétique externe. Ce nombre quantique peut prendre toutes les valeurs, positives et négatives, ainsi que 0, jusqu'à l .

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

$m = 0, \pm 1, \pm 2$, etc., jusqu'à $\pm l$

Ainsi :

- Lorsque $l = 0$, la seule valeur permise pour m est 0 ; dans ce cas, on n'attribue aucune orientation spécifique à l'orbitale puisqu'elle est sphérique (figure IV.10).
- Toutefois, si $l = 1$, trois valeurs sont autorisées pour m , soit -1, 0 et +1, ce qui correspond à trois orientations différentes de l'orbitale. En conséquence, un électron dont le nombre quantique principal, $n = 2$ et le nombre quantique secondaire, $l = 1$ peut occuper l'une des trois orbitales qui ne diffèrent que par l'orientation donnée par l'un des axes x , y ou z des coordonnées cartésiennes (figure IV.14).

Figure IV.14. Illustration des trois orientations possibles pour $l = 1$.

- Si $l = 2$, cinq valeurs sont autorisées pour m , soit -2, -1, 0 et +1, 2 ce qui correspond à cinq orientations différentes de l'orbitale (figure IV.15).

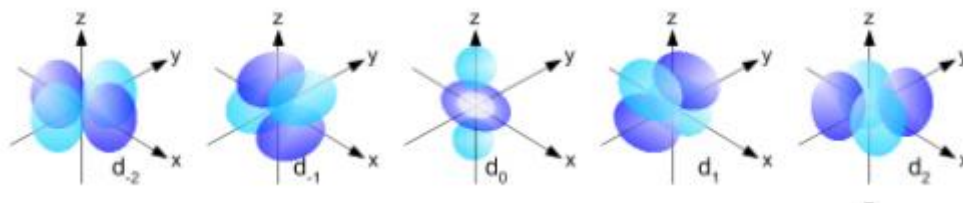


Figure IV.15. Illustration des cinq orientations possibles pour $l = 2$.

- Si $l = 2$, sept valeurs sont autorisées pour m , soit -3, -2, -1, 0 et +1, 2, 3 ce qui correspond à sept orientations différentes de l'orbitale (figure IV.16).

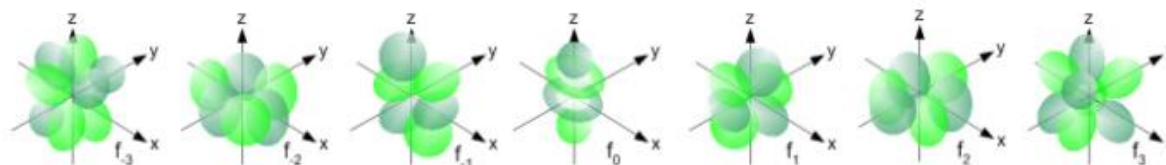


Figure IV.16. Illustration des sept orientations possibles pour $l = 3$.

Le tableau IV.2 donne les valeurs permises de l et m lorsque le nombre quantique principal, n , varie de 1 à 4.

Tableau IV.2 Valeurs permises de l et m , et nombre d'orbitales correspondantes lorsque n varie de 1 à 4.

n	ℓ	m	orbitales
1	0	0	1 orbitale 1s
2	0	0	1 orbitale 2s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 2p
3	0	0	1 orbitale 3s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 3p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5 orbitales 3d
4	0	0	1 orbitale 4s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 4p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5 orbitales 4d
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7 orbitales 4f

Dans les diagrammes d'énergie, il est commode de représenter l'orbitale à l'aide d'une case quantique : ☐

d. Nombre quantique de spin (s)

Le **nombre quantique de spin** 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, deux valeurs de spin sont autorisées, $+1/2$ et $-1/2$. Cette propriété, qui attribue à l'électron la capacité de tourner sur lui-même, est désignée spin intrinsèque de l'électron (figure IV.17).

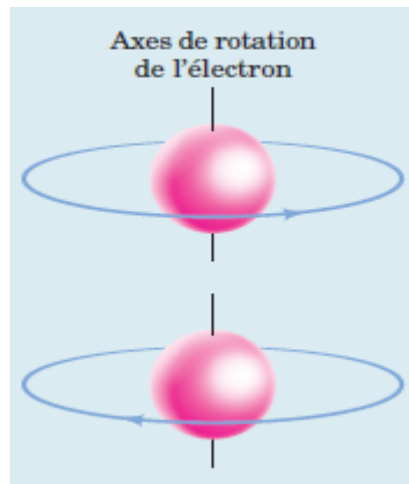


Figure IV.17. Illustration du spin intrinsèque de l'électron.

Pour symboliser graphiquement le nombre quantique de spin, on utilise :

- Une flèche vers le haut ($\uparrow$) pour $S = +1/2$ et l'électron est placé à **gauche** dans la case quantique. $\uparrow$

- Une flèche vers le bas ($\downarrow$) pour $S = -1/2$ et l'électron est placé à **droite** dans la case quantique.



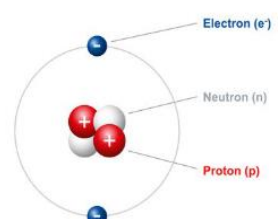
IV.5. Atomes poly-électroniques en mécanique ondulatoire

La description de l'atome d'hydrogène basée sur la mécanique ondulatoire correspond fort bien aux résultats expérimentaux. Cependant, un tel modèle ne serait pas d'une très grande utilité s'il ne permettait pas d'expliquer également les propriétés de tous les autres atomes.

Afin de comprendre comment le modèle s'applique aux atomes poly-électroniques, ou atomes à plusieurs électrons, considérons l'atome d'hélium ${}^4_2\text{He}$, composé de deux protons et de deux neutrons comme suit :

Pour décrire l'atome d'hélium, on doit tenir compte de trois types d'énergie :

1. L'énergie cinétique des électrons qui gravitent autour du noyau,
2. L'énergie d'attraction potentielle entre les électrons et le noyau,
3. L'énergie de répulsion potentielle entre les deux électrons.



Même si on peut facilement décrire cet atome à l'aide du modèle basé sur la mécanique ondulatoire, on ne peut pas résoudre, de façon précise, l'équation de Schrödinger. En effet, on ne peut pas calculer la répulsion entre les électrons quand on ignore leur trajectoire. C'est ce qu'on appelle le « problème de corrélation des électrons ».

Ce problème de corrélation concerne tous les atomes poly électroniques. Pour appliquer le modèle atomique basé sur la mécanique ondulatoire à ces systèmes, on doit effectuer des approximations. De façon générale, on considère que *chaque électron se déplace dans un champ électrique qui est la résultante nette de l'attraction des électrons par le noyau et de la répulsion moyenne entre tous les autres électrons.*

IV.5.1. Configuration électronique des atomes

Donner la configuration électronique (ou structure électronique) d'un atome, c'est préciser la répartition des électrons dans les diverses couches et sous-couches de cet atome à l'état fondamental, énoncées par ordre d'énergie croissante. La configuration électronique est avantageusement complétée par la représentation des cases quantiques figurant les orbitales.

IV.5.2. Règles de remplissages des orbitales atomiques

Les règles à respecter sont : le principe de stabilité, la règle de Klechkowski, le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.

a. Principe de la stabilité

Quand l'atome est à l'état fondamental, les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas. Donc, les électrons doivent remplir les orbitales atomiques de plus faible énergie avant de pouvoir remplir les orbitales atomiques de plus haute énergie. Les électrons remplissent toujours l'orbitale atomique 1s, la plus basse en énergie, puis les orbitales atomiques 2s et 2p, plus élevées en énergie, comme illustré sur la figure ci-dessous.

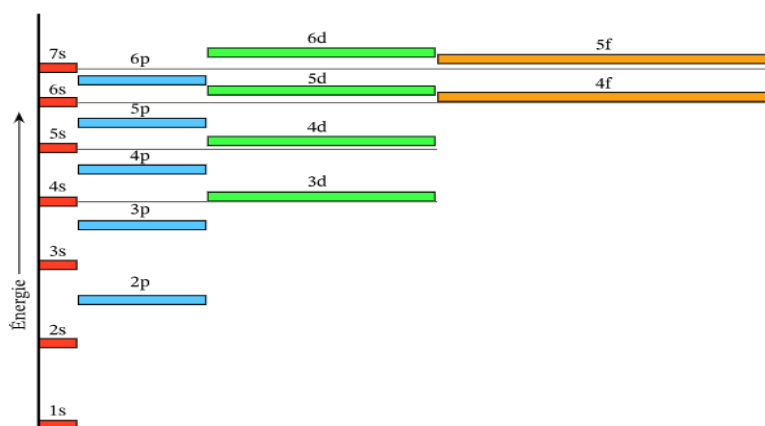
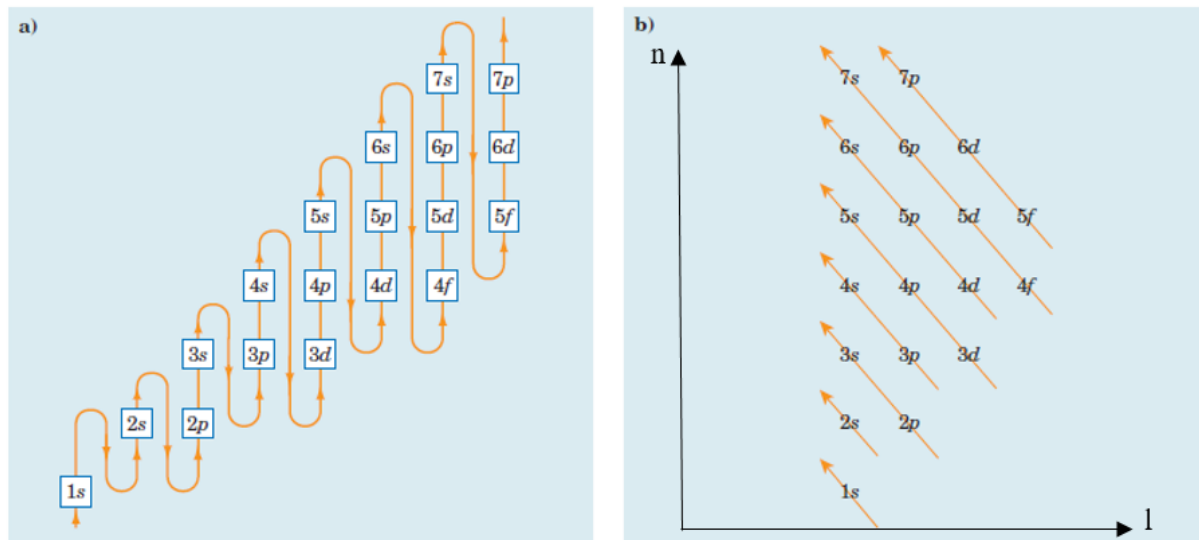


Figure IV.18. Les niveaux d'énergie relatifs des dix-huit premières sous-couches d'électrons.

Règle de Kléchkowski : « Les sous-couches sont remplies de sorte que $n + \ell$ soit croissant ; » C'est-à-dire que les sous-couches sont remplies de façon que $n + l$ soit strictement croissant, selon l'ordination usuelle des nombres entiers. D'abord 1, puis 2, puis 3 etc. (figures IV.19). De plus, **en cas d'égalité**, la sous-couche ayant le plus **petit n**, est remplie en premier.



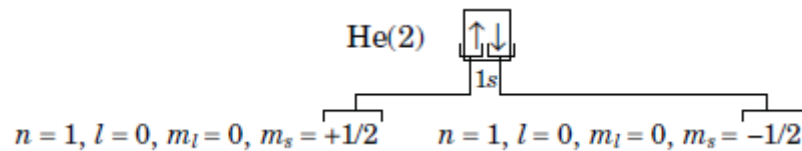
Figures IV.19. Schéma illustrant :

- (a) Ordre de remplissage des couches suivant le sens des flèches « Chaque colonne correspond à une valeur de $n + l$ ».
- (b) Autre façon de représenter le diagramme : « Chaque flèche diagonale correspond à une valeur de $n+l$ ».

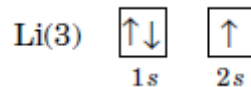
L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est : 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p.

b. Principe de Pauli

Le principe d'exclusion de Pauli est directement lié à la découverte du quatrième nombre quantique, le spin, et au postulat selon lequel chaque électron d'un atome poly-électronique possède un état quantique qui lui est propre : aucun électron du même atome ne peut posséder les mêmes valeurs de n , l , m et s . Par conséquent, selon ce principe, **pas plus de deux électrons ne peuvent occuper la même case quantique** et ils sont nécessairement de spins différents ($+1/2$ et $-1/2$) ; ces **spins** sont dits **appariés** [$\uparrow\downarrow$]. C'est pourquoi, les deux électrons de l'atome d'hélium ($Z = 2$) occupent la même orbitale **1s** avec des spins de sens contraires ; chaque électron possède ainsi un état quantique unique.



C'est aussi en raison des deux premiers principes que les trois électrons du lithium ($Z = 3$) vont d'abord remplir l'orbitale 1s, puis occuper à demi l'orbitale 2s. L'électron occupant cette dernière est dit **non apparié** (ou **célibataire**) [↑].



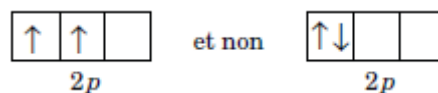
Remarque :

On parle de **lacune électronique** lorsque l'orbitale est vide ☐.

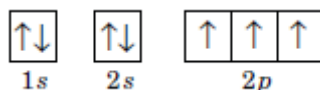
c. Règle de Hund

La règle énoncée par **Friedrich Hund** stipule que **les électrons occupent successivement, avec des spins parallèles, des orbitales d'énergie équivalente**, c'est-à-dire qui ne diffèrent que par leur orientation. Des spins de même sens sont parallèles.

Les trois orbitales $2p$, puisqu'elles ne diffèrent que par l'orientation de leurs axes, x , y et z , sont énergétiquement équivalentes. En conséquence, lorsque deux électrons occupent ces orbitales, ils se placent dans deux des orbitales $2p$, avec leurs spins parallèles ($\uparrow$), plutôt que dans la même orbitale, avec des spins opposés ($\uparrow\downarrow$).



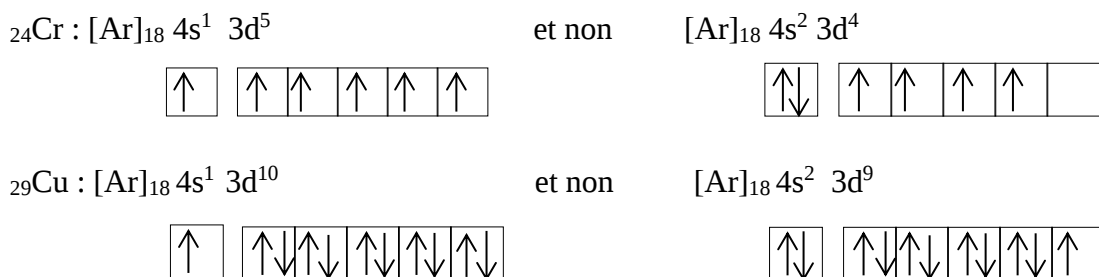
Une telle représentation correspond à l'état fondamental, car les électrons ne sont pas confinés dans le même espace et exercent ainsi moins de répulsion l'un sur l'autre. C'est en raison de l'ensemble de ces principes et règle que le remplissage des cases quantiques de l'azote ($Z = 7$) est présenté de la façon suivante :



➤ Exceptions aux règles de remplissage

Les exceptions aux règles de remplissage sont peu nombreuses dans le haut de la classification périodique (numéro atomique Z peu élevé) mais elles se multiplient dans le bas de la classification. En effet, les niveaux d'énergie deviennent très proches et de multiples facteurs

interviennent dans le choix de l'état fondamental. Notons tout de même les premières exceptions du haut de la classification périodique :



➤ Configuration électronique simplifiée

La configuration électronique simplifiée, aussi appelée configuration abrégée, est une manière de représenter la répartition des électrons en remplaçant la partie de la configuration correspondant au gaz noble (rare) précédent par le symbole de ce gaz noble entre crochets (tableau IV.3). Pour la trouver, il faut d'abord écrire la configuration complète, puis identifier le gaz noble de la période précédente et le remplacer par son symbole entre crochets, en ajoutant les orbitales restantes.

Tableau IV.3. Configuration électroniques des éléments correspondants aux gaz rares.

n	Gaz rare	Z	Structure électronique des éléments de la période n
1	Hélium ${}_2[\text{He}]$	$2 < Z < 10$	$1s^x$ avec $1 \leq x \leq 2$
2	Néon ${}_{10}[\text{Ne}]$	$10 < Z < 18$	${}_2[\text{He}]2s^x 2p^y$ avec $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 6$
3	Argon ${}_{18}[\text{Ar}]$	$18 < Z < 36$	${}_{10}[\text{Ne}]3s^x 3p^y$ avec $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 6$
4	Krypton ${}_{36}[\text{Kr}]$	$36 < Z < 54$	${}_{18}[\text{Ar}]4s^x 3d^z 4p^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$ et $1 \leq z \leq 10$
5	Xénon ${}_{54}[\text{Xe}]$	$54 < Z < 86$	${}_{36}[\text{Kr}]5s^x 4d^z np^y$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$ et $1 \leq z \leq 10$
6	Radon ${}_{86}[\text{Rn}]$	$Z > 86$	${}_{54}[\text{Xe}]7s^x 6d^y (n-2)5f^z$ avec $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 10$ et $1 \leq z \leq 14$

Exemple :

La figure IV.20, présente la configuration électronique abrégée des éléments des trois premières période (n) du tableau périodique.

H $1s^1$								He $1s^2$
Li $[\text{He}]2s^1$	Be $[\text{He}]2s^2$		B $[\text{He}]2s^22p^1$	C $[\text{He}]2s^22p^2$	N $[\text{He}]2s^22p^3$	O $[\text{He}]2s^22p^4$	F $[\text{He}]2s^22p^5$	Ne $[\text{He}]2s^22p^6$
Na $[\text{Ne}]3s^1$	Mg $[\text{Ne}]3s^2$		Al $[\text{Ne}]3s^23p^1$	Si $[\text{Ne}]3s^23p^2$	P $[\text{Ne}]3s^23p^3$	S $[\text{Ne}]3s^23p^4$	Cl $[\text{Ne}]3s^23p^5$	Ar $[\text{Ne}]3s^23p^6$

Figure IV.20. Configuration électronique des 18 premiers éléments du tableau périodique.

➤ **Couche de valence**

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

➤ **Configuration électronique des ions**

La configuration électronique d'un anion ou d'un cation est facile à déterminer : il suffit d'établir la configuration électronique de l'atome correspondant et d'ajouter le nombre d'électrons correspondant à la charge portée (dans le cas d'un anion) ou enlever le nombre d'électrons correspondant à la charge portée (dans le cas d'un cation) en accord avec toutes les règles présentées précédemment.

Exemple :

- La configuration électronique est obtenue du chlore $_{17}\text{Cl}$ est : $1s^22s^22p^63s^23p^5$.

Un électron ajouté permet de fournir l'ion chlorure ($_{17}\text{Cl}^-$) qui possède par conséquent la configuration électronique : $1s^22s^22p^63s^23p^6$. Il s'agit de la configuration électronique de l'argon.

- La configuration électronique est obtenue du chlore $_{11}\text{Na}$ est : $1s^22s^22p^63s^1$.

Un électron arraché permet de fournir le cation ($_{11}\text{Na}^+$) qui possède par conséquent la configuration électronique : $1s^22s^22p^63s^0$. Il s'agit de la configuration électronique du néon.

IV.6. Effet d'écran : approximation de Slater

IV.6.1. Règles de Slater

Slater a proposé un modèle (vers 1930) dans lequel la partie radiale des orbitales atomiques ne dépend plus de l et s'écrit :

$$R_n(r) = N \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} \exp \left(-\frac{Z^*}{n^*} \frac{r}{a_0} \right)$$

Avec : Z^* et n^* des grandeurs empiriques.

Ce modèle prend en compte l'effet des autres électrons en considérant qu'ils forment comme un nuage autour du noyau et diminuent donc un peu la charge ressentie par l'électron considéré (électron bleu sur la Figure IV.21) : on appelle cet effet l'écrantage. C'est particulièrement vrai pour les électrons de valence qui sont séparés du noyau par les électrons de cœur ou de manière générale pour les électrons n qui sont plus éloignés du noyau que les électrons $n - 1$.

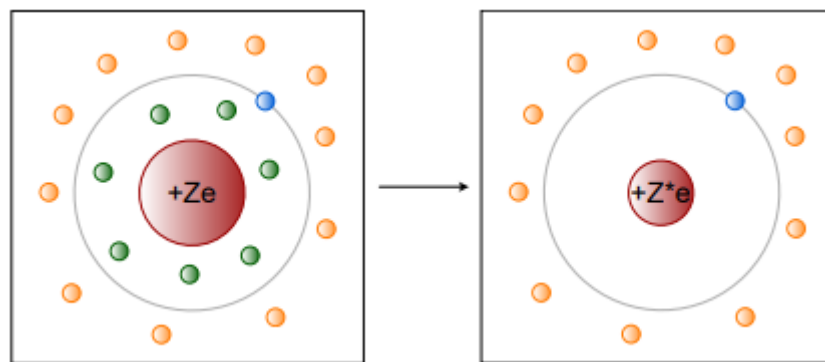


Figure IV.21. modèle de Slater.

Slater a donc proposé de considérer que l'électron étudié voit un noyau de charge Z^* ($Z^* < Z$) avec :

$$Z^* = Z - \sigma, \text{ où :}$$

σ est appelé constante d'écran et représente l'écrantage du noyau dû aux autres électrons.

σ s'écrit $\sigma = \sum_i \sigma_i$, où chaque σ_i représente l'écrantage dû à l'électron i .

SLATER a énoncé les règles qui s'appliquent pour exprimer cet effet d'écran (σ) :

Les électrons sont regroupés de la manière suivante :

(1s) ; (2 s, 2 p) ; (3 s, 3 p) ; (3 d) ; (4 s, 4 p) ; (4 d) ; (4 f) ; (5 s, 5 p) ; (5 d) ; (5 f)...

Contribution à l'effet d'écran :

- Sur un électron de type (ns) :

- Pour $n = 1$ 0,31
- Pour $n' > n$ 0
- Sur un électron de type (ns np) par un électron situé :
 - à droite du groupe (ns np) 0
 - dans le groupe 0,35
 - dans le groupe $(n - 1)$ 0,85
 - dans le groupe $(n - 2)$ 1
- Sur un électron situé en (nd) ou (nf) :
 - à droite du groupe (nd) ou (nf) 0
 - dans le groupe 0,35
 - dans le groupe $(n - 1)$ 1
 - dans le groupe $(n - 2)$ 1

Le tableau suivant résume les constantes d'écran :

Tableau IV.4. Règles empiriques pour le calcul de σ_i .

	Contribution des autres électrons					
Electron d'origine	n-2, n-3,...	n-1	n			N+1, n+2,...
			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

IV.6.2. Energie et énergie d'ionisation

L'énergie d'une orbitale atomique est définie dans ce modèle (en se rapportant au cas hydrogénoïde) par :

$$E_i = -13,6 \frac{Z_{eff}^{*2}}{n_i^{*2}} (eV)$$

L'énergie électronique d'un atome ou d'un ion est la somme des énergies des électrons des orbitales de ce système, et seules les différences énergétiques auront une signification physique ici (calcul d'une énergie d'ionisation par exemple).

L'énergie orbitale d'un électron ne dépend que Z^* et de n ; si ces deux grandeurs sont identiques, l'énergie sera la même. C'est le cas des couches internes qui ne sont pas concernées par l'ionisation.

L'énergie électronique d'un atome ou d'un ion est la somme des énergies des électrons des orbitales de ce système :

$$E_t = \sum_i E_i$$

IV.6.3. Calcul du rayon

Le rayon de l'orbite atomique ou de l'atome est donné par la formule :

$$r = \frac{n^{*2}}{Z_{eff}^*} a_0 \quad \text{avec} \quad a_0 = 0.53 \text{ \AA}$$

Rayon ionique :

L'ajout d'un ou plusieurs électrons augmente l'effet d'écran et diminue (Z^*) ce qui fait augmenter le rayon. Les anions sont donc toujours plus gros que leurs atomes neutres d'origine. Inversement, si on enlève des électrons, l'effet d'écran diminue donc (Z^*) augmente ce qui fait diminuer le rayon. Les cations sont donc toujours plus petits que leurs atomes d'origine.

$$\text{Ajout d'électrons} \rightarrow \text{effet d'écran} \uparrow \Rightarrow Z^* \downarrow \Rightarrow r \uparrow$$

$$\text{Retrait d'électrons} \rightarrow \text{effet d'écran} \downarrow \Rightarrow Z^* \uparrow \Rightarrow r \downarrow$$

Exercices

Exercice 01

Une lampe à mercure émet des photons dont la longueur d'onde associée est 2537 Å. Ce rayonnement permet d'arracher des électrons d'une surface de sodium métallique.

1. Quelle sera l'énergie d'un électron expulsé sachant que l'énergie de seuil nécessaire pour arracher un électron de la surface est 2,30 eV ?
2. Quelle sera la nature de cette énergie ?
3. Déterminer la vitesse maximale des électrons émis.

Données : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $m \text{ (électron)} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Exercice 02

Une surface de Sodium est illuminée par un rayonnement de 300 nm. Le travail d'extraction du Sodium métallique est de 2,46 eV.

- 1- Déterminer l'énergie cinétique des photoélectrons expulsés du métal
- 2- Déterminer la longueur d'onde du seuil photoélectrique du Sodium
- 3- Déterminer la vitesse maximale des photoélectrons.

Données : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, $m \text{ (électron)} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Exercice 03

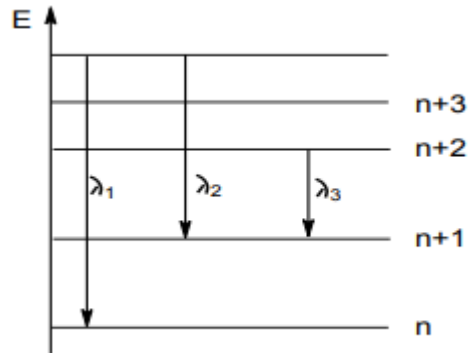
1. Un atome d'hydrogène initialement dans son état fondamental, absorbe un photon d'une énergie de 10,2 eV. À quel niveau énergétique l'électron sera-t-il excité ?
2. Quelle est la raie spectrale correspondante à cette transition énergétique dans l'atome d'hydrogène ? À quelle série spectrale appartient-elle et dans quel domaine du spectre se situe-t-elle ?
3. Donner la définition de l'énergie d'ionisation. Calculer l'énergie d'ionisation, en J et en eV, cet atome d'hydrogène à partir de son état fondamental.
4. Calculer la longueur d'onde et l'énergie du photon que doit absorber l'électron de l'ion hydrogénoïde 4Be^{+3} pour effectuer une transition équivalente à celle de l'atome d'hydrogène décrite précédemment.

Données : $R_H = 1,09 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$; $h = \text{constante de Planck} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Exercice 04

Dans le spectre d'émission d'un ion hydrogénoïde X de numéro atomique Z, on considère les trois transitions représentées sur la figure ci-contre.

Sachant que les longueurs d'onde des deux premières raies limite (λ_1 et λ_2) valent 3.0328 et 6.8238 nm respectivement :



1. Déterminer les valeurs de n, Z et λ_3 (nm).
2. Identifier cet ion hydrogénoïde ${}_Z X^{+(Z-1)}$
3. Trouver la relation reliant la fréquence de cet ion hydrogénoïde avec celle de l'hydrogène lors d'une transition de (n+2) vers (n).
4. Démontrer les formules de Bohr qui expriment le rayon de l'orbite (r_n) et l'énergie (E_n) d'un électron dans une couche n pour un atome d'hydrogène et pour un ion hydrogénoïde avec un numéro atomique Z.
5. Calculer le rayon de l'orbite au niveau (n)

Exercice 05

1. Énoncer l'hypothèse de Louis De Broglie (le concept de dualité onde-corpuscule)
2. Calculer la longueur d'onde associée à chacun des systèmes suivants :
 - a. Un électron se déplaçant à $3 \cdot 10^4$ m/s.
 - b. Un proton accéléré par une différence de potentiel de $2,5 \cdot 10^5$ V.
 - c. Une balle de golf de 100g se déplaçant à 30m/s.
3. Conclure quant à la validité de la relation de Louis De Broglie.

On donne : $m_e = 9,11 \times 10^{-31}$ kg, $m_p = 1,67 \times 10^{-27}$ kg, $C = 3 \times 10^8$ m. s⁻¹, $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s

Exercice 06

1. Calculer selon le principe d'Heisenberg, l'incertitude sur la position d'un électron de masse $m = 9,11 \times 10^{-31}$ kg soumis à une différence de potentiel de 2 kvolts. La vitesse est connue à 1% près.
2. Si l'on suppose que la position d'une bille de masse 1 g est connue au mm près, quelle est l'incertitude sur sa vitesse ?
3. Comparer les deux résultats obtenus et conclure.

Exercice 07

1. Parmi les ensembles de nombres quantiques suivants (n, l, m, s), identifier ceux qui représentent un état quantique valide pour un électron dans un atome et indiquer le symbole de l'orbitale atomique correspondante :

(2, 2, 2, +1/2), (3, 2, 1, +1/2), (4, 0, -1, -1/2), (5, 3, -2, +1/2), (2, 1, -1, -1/2), (1, 0, 0, -1).

2. Déterminer les états quantiques (n, l, m, s) des électrons dans les orbitales atomiques suivantes : $2s^2$, $5d^1$, $3p^3$, $4f^1$.

3. Parmi les configurations électroniques suivantes pour des atomes neutres, identifier celles qui correspondent à un état excité, celles qui correspondent à un état fondamental, et celles qui sont impossibles : a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$, c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 3f^1$, d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

Exercice 08

1- Combien d'électrons, au maximum, peuvent contenir les orbitales atomiques s, p et d? Justifier.

2- Rappeler les règles de Klechkowski, Hund et Pauli

On considère les éléments suivants : ${}_1\text{H}$; ${}_4\text{Be}$; ${}_7\text{N}$; ${}_8\text{O}$; ${}_{14}\text{Si}$; ${}_{16}\text{S}$; ${}_{13}\text{Al}$; ${}_{26}\text{Fe}$, ${}_{30}\text{Zn}$, ${}_{19}\text{K}^+$, ${}_{8}\text{O}^{2-}$

3- Pour chacun de ces éléments :

3.1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental.

3.2. Déduire, à l'aide du formalisme des cases quantiques, le nombre d'électrons célibataires.

3.3. Indiquer les orbitales de cœur et de valence puis le nombre d'électrons de cœur et de valence.

4-Calculer la charge nucléaire effective de l'un des électrons 4s et celle de l'un des électrons 3d du zinc (Z=30).

4.1. Expliquer en justifiant par les règles de Slater, pourquoi en cas d'ionisation de Zn, les électrons 4s partent avant 3d.

On donne :

Valeur du coefficient d'écran σ_{ij} exercé sur l'électron j par chaque électron i.

		Etat de l'électron i							
Etat de l'électron j		1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p	4d	4f	5s,5p
	1s	0,31							
	2s,2p	0,85	0,35						
	3s,3p	1	0,85	0,35					
	3d	1	1	1	0,35				
	4s,4p	1	1	0,85	0,85	0,35			
	4d	1	1	1	1	1	0,35		
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35	
	5s,5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

CHAPITRE V

Classification Périodique des Eléments

Mendeleïev, le père du tableau périodique

En 1848, à l'âge de 14 ans, Dmitri Ivanovitch Mendeleïev fit un voyage et se présenta à l'université de Moscou pour s'y avoir refusé l'admission parce qu'il était sibérien. Sa mère et lui se rendirent alors à l'université de Saint-Petersbourg où, grâce à une bourse, il put étudier pour devenir professeur. Il y enseigna par la suite la chimie minérale.

V.1. Classification périodique de MENDELEÏEV

C'est Mendeleïev qui, le premier, remarqua qu'il existait une relation entre les masses moléculaires et les propriétés physiques de composés similaires. En 1869, il construisait un tableau en disposant les éléments en fonction de leurs masses atomiques croissantes, qui révéla une périodicité dans les propriétés des éléments. Le tableau Mendeleïev se révéla la clé du mystère entourant la structure atomique et les liaisons chimiques. Mendeleïev parvint même à prédire les propriétés de certains éléments qui ne furent découverts que plusieurs années plus tard.

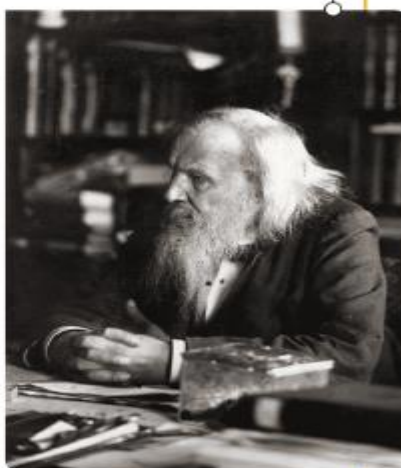
Aujourd'hui, on considère le tableau périodique de Mendeleïev comme la contribution la plus importante faite à la chimie au XIXe siècle. L'élément 101 est nommé à son honneur « Mendeleïev » (Md).

Dmitri Ivanovitch
Mendeleïev (1834-1907)



Première esquisse du tableau périodique par
Mendeleïev en 1869

Ce tableau comprenait les 63 éléments connus à l'époque. Ceux qui présentent des propriétés semblables y étaient placés sur une même ligne, plutôt que dans une même colonne, comme le tableau périodique actuel.



Activier Windo

V.2. Classification périodique moderne

La **classification périodique** range les éléments par numéro atomique Z croissant, dans des lignes appelées périodes et des colonnes appelées groupes.

V.2.1. Période (ligne)

Elle comporte tous les éléments dont la sous-couche s externe est au même niveau d'énergie (même valeur de n). La période est numérotée avec la valeur de n de ce niveau.

Au sein de la période, les éléments sont disposés de façon itérative en fonction du remplissage successif des sous-couches ns puis, selon les atomes, des sous-couches $(n-2)f$, et/ou $(n-1)d$, et/ou np .

V.2.2. Groupe (colonne, famille)

Contient les éléments ayant même configuration électronique externe.

Ainsi, les éléments possédant des propriétés chimiques et physiques semblables sont disposés les uns au-dessus des autres dans une même colonne. Pour réduire l'encombrement, il y a 18 colonnes et non 32, les éléments des niveaux $n=6$ et $n=7$ dont la sous-couche f est incomplète étant portés dans deux lignes supplémentaires (*lanthanides et actinides*).

La figure V.1, indique l'ordre de remplissage des orbitales et la figure V.2, présente la Classification des éléments (Symboles, numéros atomiques, configurations électroniques des électrons de valences et les différents groupes d'éléments).

Voici quelques remarques supplémentaires concernant ces deux figures :

a. Le remplissage des orbitales $(n+1)s$ précède toujours celui des orbitales nd . Par exemple, dans le rubidium et le strontium, les orbitales $5s$ sont d'abord remplies, avant même les orbitales $4d$ (deuxième rangée des métaux de transition, de l'yttrium au cadmium). Ce remplissage anticipé des orbitales s , prévu par la règle de Klechkowski, peut s'expliquer par l'effet de pénétration. Par exemple, l'orbitale $4s$ permet une plus grande pénétration auprès du noyau que son énergie devient inférieure à celle de l'orbitale $3d$. Par conséquent, l'orbitale $4s$ se remplit avant l'orbitale $3d$. Il en est de même des orbitales $5s$ par rapport à $4d$, $6s$ par rapport à $5d$ et $7s$ par rapport à $6d$.

b. Un groupe de 14 éléments, les lanthanides, suit immédiatement le lanthane, dont la configuration électronique est $[Xe] 6s^2 5d^1$. Cette série d'éléments correspond au remplissage des sept orbitales $4f$. Il peut toutefois arriver qu'un électron occupe une orbitale $5d$ au lieu d'une orbitale $4f$, étant donné que les niveaux d'énergie de ces orbitales sont très voisins.

c. Un autre groupe de 14 éléments, les actinides, suit immédiatement l'actinium, dont la configuration est $[\text{Rn}] 7s^2 6d^1$. Cette série correspond au remplissage des sept orbitales $5f$.

On remarque que, parfois un ou deux électrons occupent des orbitales $6d$ au lieu des orbitales $5f$, puisque les niveaux d'énergie de ces orbitales sont très voisins.

d. Le numéro des groupes (I_A , II_A , III_A , IV_A , V_A , VI_A , VII_A et VIII_A) indique le nombre total d'électrons de valence des éléments de chaque groupe.

Période	Groupe							
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	1s							
2	2s					2p		
3	3s					3p		
4	4s				3d		4p	
5	5s				4d		5p	
6	6s	La			5d		6p	
7	7s	Ac			6d			

					4f			
					5f			

Figure V.1. Orbitales remplies pour les diverses parties du tableau périodique.

Remarque :

- Pour une période donnée, l'orbitale $(n+1)s$ est remplie avant l'orbitale nd .
- Le numéro du groupe indique le nombre de valence (électrons ns et np) des éléments de ce groupe.

Figure V.2. Classification des éléments : Symboles, numéros atomiques, configurations électroniques des électrons de valences et les différents groupes d'éléments.

Éléments représentatifs : 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A.

Éléments du bloc s : 1A, 2A.

Éléments du bloc p : 13A, 14A, 15A, 16A, 17A, 18A.

Éléments du bloc d : 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B, 9B, 10B, 11B, 12B.

Éléments du bloc f : Lanthanides (58-71), Actinides (90-103).

Métaux de transition : 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B, 9B, 10B, 11B, 12B.

Gaz rares : 18A.

Figure V.2. Classification des éléments : Symboles, numéros atomiques, configurations électroniques des électrons de valences et les différents groupes d'éléments.

Rappel : I(1), II(2), III(3), IV(4), V(5), VI(6), VII(7), VIII(8), IX(9), X(10).

V.2.3. Groupes chimiques

1. Sous-groupe A

Les éléments des colonnes 1 et 2 (**bloc s**), 13, 14, 15, 16, 17 et 18 (**bloc p**) appartiennent aux sous-groupe A (figure V.2). Leurs configurations se terminent toujours sur une sous-couche s et p respectivement. Dans ces groupes on trouve les familles suivantes :

- Famille des alcalins (colonne 1) « IA » :

Sa structure électronique externe est ns^1 (l'hydrogène n'appartient pas à cette famille). Ils ont un électron sur leur couche externe qu'ils perdent facilement pour donner des cations monovalents : Li^+ , Na^+ et K^+ .

- Famille des alcalino-terreux (colonne 2) « IIA » :

Sa structure électronique externe est ns^2 . Les éléments de cette colonne perdent facilement deux électrons de leurs couches externes pour donner des cations bivalents : Mg^{2+} , Ca^{2+} .

- Famille du bore (colonne 13) « III_A » :

Sa structure électronique externe est ns^2np^1 . Les éléments de cette colonne ont tendance à donner facilement trois électrons pour saturer le niveau d'énergie et à former un cation de charge (+3) : B^{3+} , Al^{3+} .

- Famille du carbone (colonne 14) « IV_A » :

Sa structure électronique externe est ns^2np^2 . Les éléments de cette famille possèdent 4 électrons de valence donc ils forment des cations tétravalents (+4).

- Famille de l'azote (colonne 15) « V_A » :

Sa structure électronique externe est ns^2np^3 . Les azotides possèdent 5 électrons de valence, ils ont tendance à gagner 3 électrons pour former une charge -3 : N^{3-} ; P^{3-} .

- Famille de l'oxygène ou chalcogène (colonne 16) « VI_A » :

Sa structure électronique externe est ns^2np^4 . Les éléments de cette colonne ont tendance à attirer deux électrons pour former des anions de charge (-2) : O^{2-} ; S^{2-} .

- Famille des halogènes (colonne 17) « VII_A » :

Sa structure électronique externe est ns^2np^5 . Les halogènes ont 7 électrons sur leur couche externe et gagnent donc facilement un électron pour former des ions de charge (-1) : F^- , Cl^- , Br^- , I^- .

- Famille des gaz rares « ou gaz nobles » (colonne 18) « VIII_A » :

Ce sont les éléments chimiques les plus stables. Leur couche de valence est totalement remplie ns^2np^6 .

2. Sous-groupe B

Ce sont les éléments des colonnes 3 à 12 du **bloc d**. Ils appartiennent au **sous-groupe B** et leur configuration électronique se termine sur une sous-couche **d**. La structure de leur couche externe est $ns^2(n-1)d^x$ avec $n > 3$ et $1 \leq x \leq 10$. Les éléments de ces colonnes donnent des cations à valence multiple comme : Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Remarque :

- On appelle les éléments des colonnes 8, 9 et 10 du **bloc d**, les **triades** et ils appartiennent au **groupe VIII**.
- Les éléments du sous-groupe B sont appelés **métaux de transition**.

Exception :

La structure électronique externe des éléments des colonnes 6 et 11 est $ns^1(n-1)d^5$ et $ns^1(n-1)d^{10}$ respectivement au lieu de $ns^2(n-1)d^4$ et $ns^2(n-1)d^9$, car une sous-couche d à moitié ou complètement remplie est plus stable qu'une sous couche d partiellement remplie.

3. Métaux et non-métaux

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

3.1. Les métaux : Un métal est un corps brillant, bon conducteur de chaleur et d'électricité malléable et ductile et donneur d'électrons. Les métaux donnent des Cations, leurs oxydes sont basiques.

Exemple : $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ et $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$

3.2. Les non-métaux : Les éléments non-métalliques sont des éléments qui ont un **aspect terne** (sans éclat) mauvais conducteurs de chaleur et d'électricité. Les non-métaux donnent des anions, leurs oxydes sont acides.

Exemple : $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$ et $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$

3.3. Les métalloïdes : sont des éléments intermédiaires entre les métaux et les gaz rares. Ils sont difficiles à classer comme métal ou non-métal, ils sont à la frontière (ligne en escalier) qui sépare les métaux des non-métaux.

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

Exemples :

Mg : $Z = 12 \rightarrow {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2$, 2 électrons sur la couche $n=3$, $2 < 3 \rightarrow$ Mg est un métal.

Cl : $Z = 17 \rightarrow {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$, 7 électrons sur la couche $n=3$, $3 < 7 \rightarrow$ Cl est un non métal.

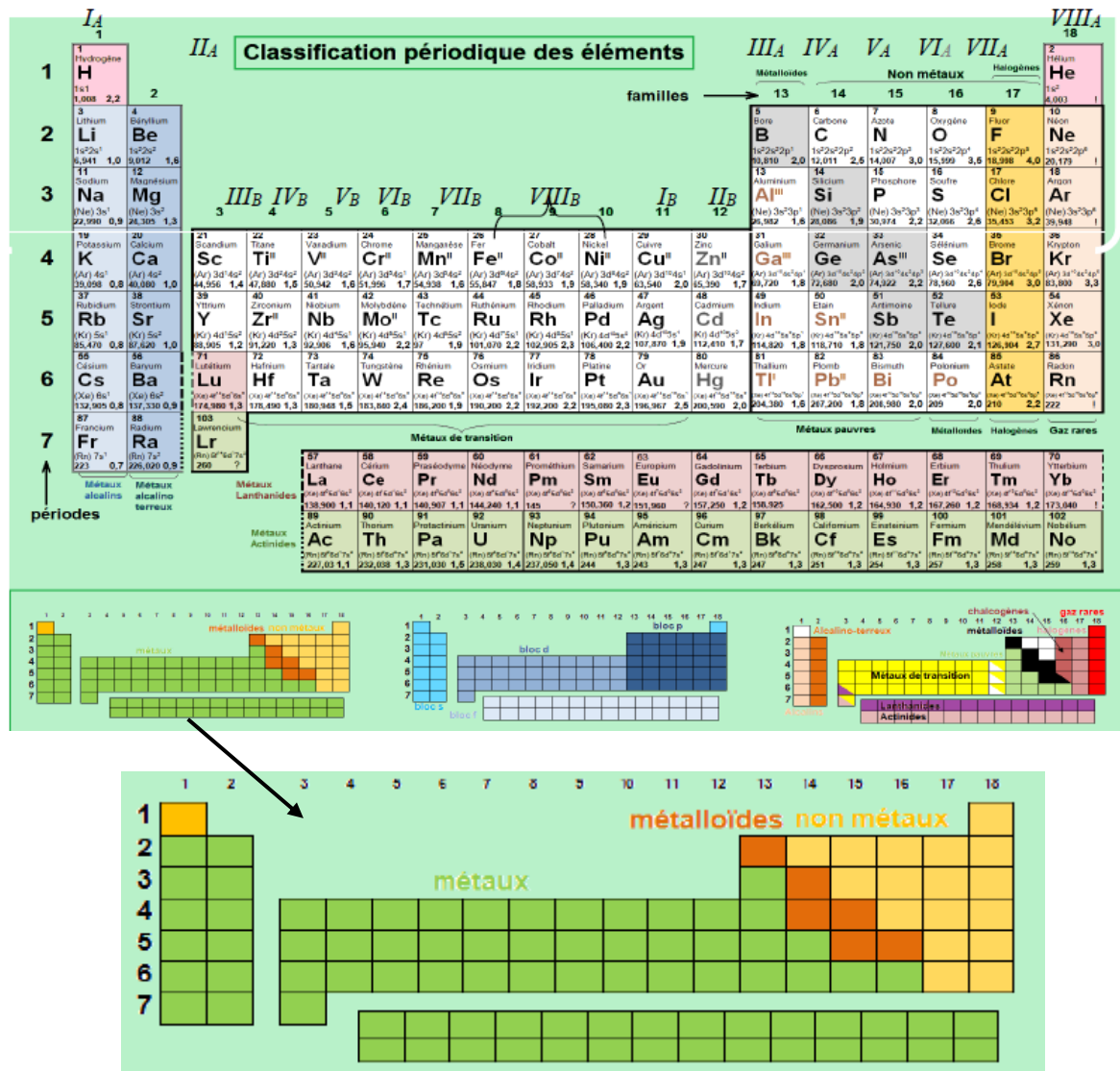


Figure V.3. Représentation du tableau périodique : Métaux et non-métaux, bloc, groupes et familles.

➤ Détermination de la position d'un élément dans le tableau périodique

Pour déterminer la position d'un élément il faut déterminer :

a. Sa période : C'est la plus grande valeur de **n** dans le cortège ou la configuration.

Exemple : ${}_{19}\text{K} : {}_{18}[\text{Ar}]4s^1$ $n=4 \Rightarrow$ 4ème période

$$_{42}\text{Mo} : _{36}[\text{Kr}]4\text{d}^55\text{s}^1 \quad n=5 \Rightarrow 5^{\text{ème}} \text{ période.}$$

b. Son groupe : Le nombre d'électrons de valence correspond au chiffre romain du groupe et le type de sous-couche électronique externe (SEE) détermine s'il appartient au sous-groupe A ou au sous-groupe B.

Exemple : ${}_{17}\text{Cl} : {}_{10}[\text{Ne}]3s^23p^5$ $n=3 \rightarrow 3^{\text{ème}}$ période et SEE : nsnp $\rightarrow$ sous-groupe A avec 7 é de valences $\rightarrow$ groupe VII $\rightarrow$ VII_A.

V.3. Evolution de la périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

Nous savons à présent que la mécanique ondulatoire permet d'expliquer la classification des éléments du tableau périodique. Grâce à ce modèle, nous comprenons que les propriétés chimiques communes à un groupe d'éléments sont dues au fait que ces derniers ont tous la même configuration en ce qui concerne leurs électrons de valence.

Nous avons également une idée assez complète de ce qu'est un atome poly électronique. Le modèle est certes élémentaire, mais il rend très bien compte de la disposition des éléments dans le tableau périodique. Ce modèle permet également d'expliquer les tendances observées dans le cas de plusieurs propriétés atomiques importantes : le rayon atomique, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité.

V.3.1. Rayon atomique (R)

La valeur du rayon atomique est déterminée en mesurant la distance qui sépare les noyaux des atomes d'une molécule donnée. Par exemple, dans une molécule de brome, la distance qui sépare les deux noyaux est de 228 pm. Par définition, le rayon de l'atome de brome est égal à la moitié de cette distance, soit 114 pm.

Ces rayons sont souvent appelés rayons covalents atomiques en raison de la méthode utilisée pour les mesurer (à partir de la distance séparant des atomes en liaison covalente).

Le rayon atomique diminue au fur et à mesure que le numéro atomique des éléments d'une période augmente (figure V.4), ce qu'on peut expliquer par l'augmentation concomitante de la charge nucléaire effective. Autrement dit, au fur et à mesure que le numéro atomique augmente, les électrons de valence sont plus fortement attirés par le noyau, ce qui entraîne une diminution de la taille de l'atome.

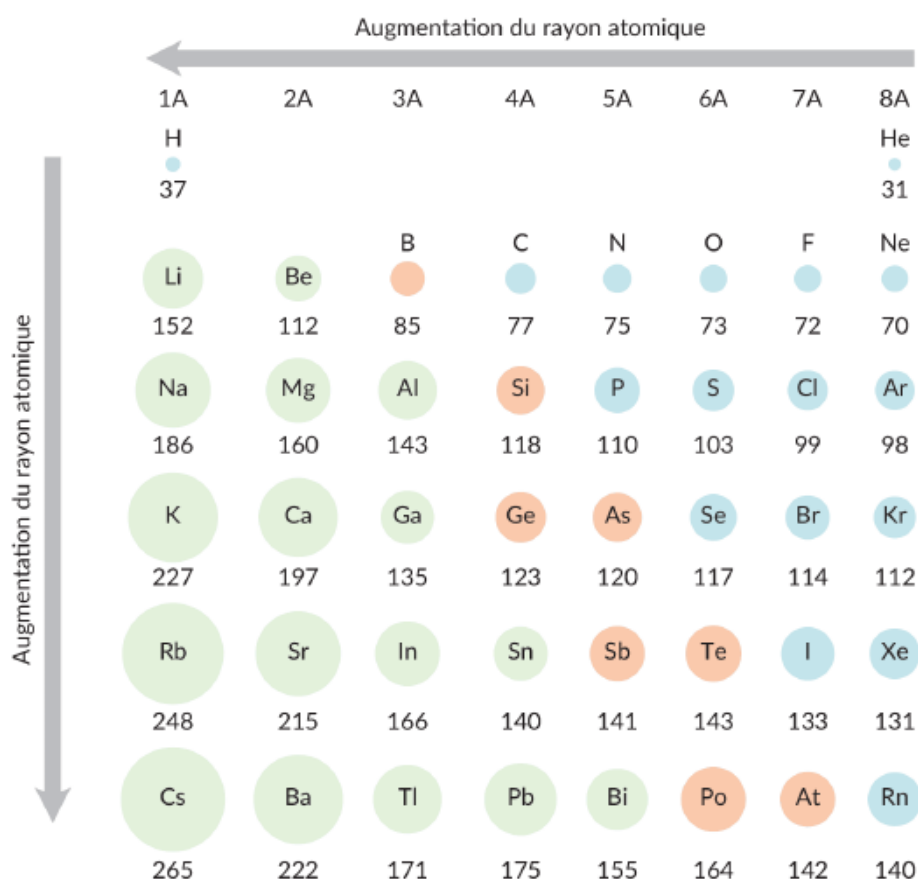


Figure V.4. Rayons atomiques (en picomètres « pm ») des éléments représentatifs selon leur position dans le tableau périodique.

Dans un groupe donné, le rayon atomique augmente au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. Etant donné que le nombre quantique principal des orbitales de valence augmente, la taille des orbitales augmente ; par conséquent, celle de l'atome augmente aussi.

La figure V.5, montre la variation des rayons atomiques en fonction de leur numéro atomique.

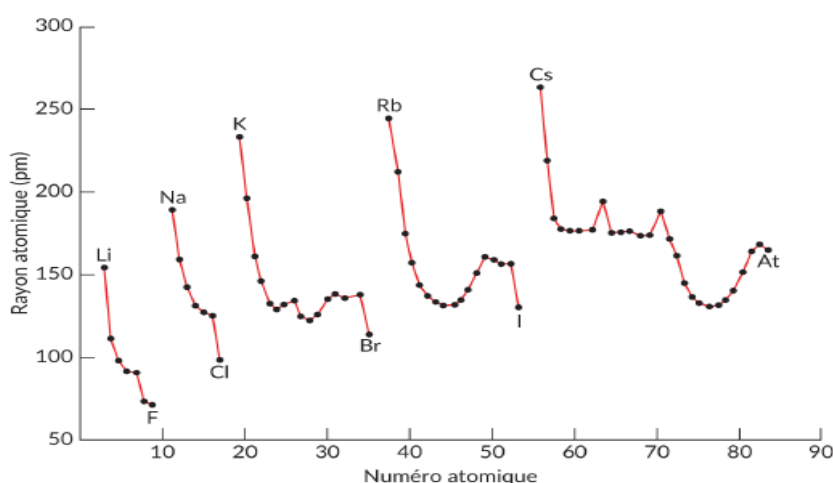


Figure V.5. Variation des rayons atomiques en fonction de leur numéro atomique.

Comparaison entre rayon atomique, cationique et anionique

Quand un atome perd un électron et devient un cation, son rayon diminue dû en partie à une réduction de répulsions électron-électron (et par conséquent une réduction de blindage) dans la couche de valence. Une diminution significative de rayon se produit lorsque tous les électrons de valence d'un atome sont enlevés.

Exemple :

Considérons l'élément Na, qui perd son électron 3s pour devenir Na^+ .

L'électron de valence de Na a un nombre quantique $n=3$. Quand cet électron est enlevé, l'ion Na^+ résultant n'a plus d'électrons dans la couche $n=3$. Les électrons périphériques de cet ion ont un nombre quantique $n=2$ (figure V.6). Comme la valeur de n détermine la distance à partir du noyau, cela correspond à un rayon plus petit.

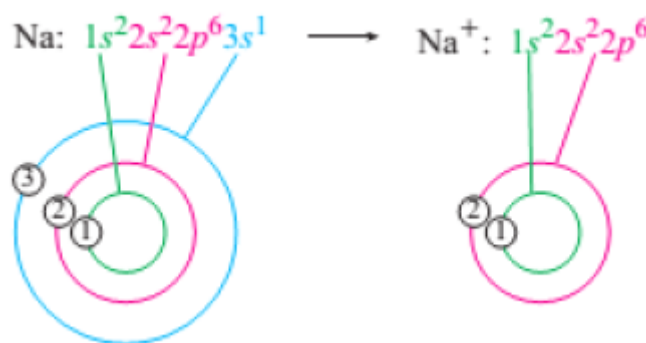


Figure V.6. Représentation des rayons de l'élément Na et de son ion Na^+ .

Quand un atome gagne un ou plusieurs électrons et devient un anion, son rayon augmente à cause de l'augmentation des répulsions électron-électron. L'addition d'un électron conduit le reste des électrons de la couche de valence à se repositionner en prenant plus de place pour maximiser la distance les uns des autres.

La figure V.7, donne les rayons ioniques (en pico mètres) pour quelques éléments qui sont isoélectronique avec les gaz rares les plus proches et les compare à ceux des atomes correspondants.

Notez que le rayon ionique, tout comme le rayon atomique augmente de haut en bas à l'intérieur d'un groupe et de la droite vers la gauche dans une période.

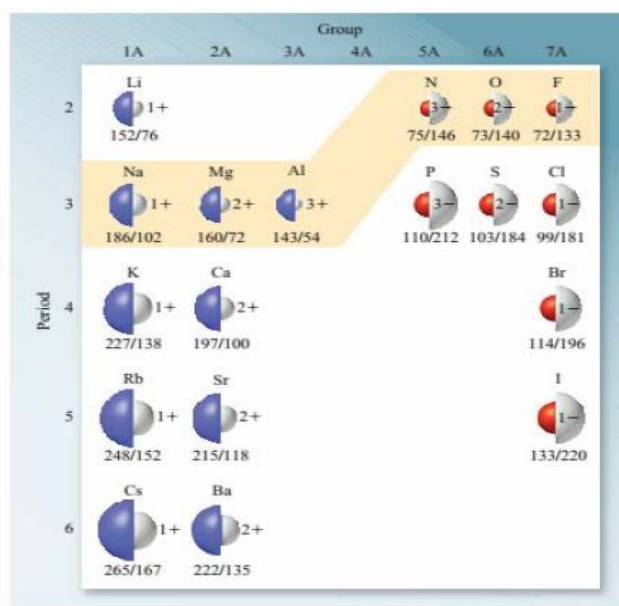


Figure V.7. Comparaison entre rayons atomiques et rayons ioniques correspondants.

V.3.2. Energie d'ionisation (EI)

En général, l'énergie de première ionisation augmente au fur et à mesure qu'on progresse dans une période. Un tel phénomène correspond bien au fait que, pour un même niveau quantique principal les électrons ajoutés n'exercent aucun effet d'écran appréciable qui s'oppose à l'attraction croissante du noyau due à l'augmentation du nombre de protons. Par conséquent, les électrons d'un même niveau quantique principal sont généralement plus fortement reliés au fur et à mesure que l'on se déplace vers la droite dans une période, et il y a une augmentation générale des valeurs d'énergie d'ionisation au fur et à mesure que les électrons sont ajoutés à un niveau quantique principal donné.

Par contre, l'énergie de première ionisation diminue au fur et à mesure que le numéro atomique des éléments d'un même groupe augmente (figure V.8). Cette diminution de l'énergie d'ionisation est due au fait que l'électron de valence est, en moyenne, situé de plus en plus loin du noyau. Au fur et à mesure que n augmente, la taille de l'orbitale augmente, donc l'électron est plus facile à arracher.

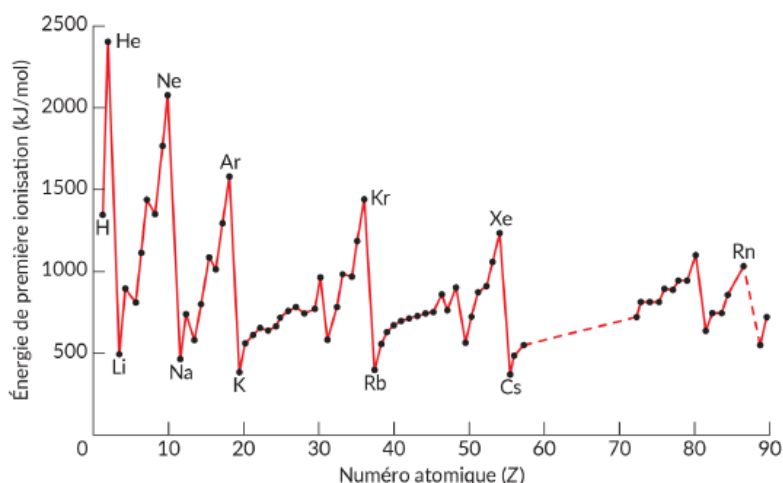
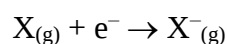


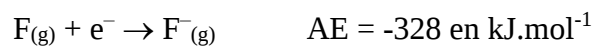
Figure V.8. Variation des valeurs de 1'énergie de première ionisation en fonction du numéro atomique.

V.3.3. Affinité électronique (AE)

Une autre propriété atomique qui influe grandement sur la réactivité des éléments est leur plus ou moins grande facilité à capter un ou plusieurs électrons pour devenir un anion. Cette facilité se mesure par l'**affinité électronique** (AE), qui est l'inverse négatif de la variation d'énergie se produisant quand un atome à l'état gazeux capte un électron, comme suit :



Exemple :



La figure V.9 montre la variation des valeurs des affinités électroniques en fonction des numéros atomiques pour les éléments représentatifs. En générale :

La tendance à capter un électron augmente de gauche à droite dans une période et que dans le même groupe l'affinité électronique varie très peu.

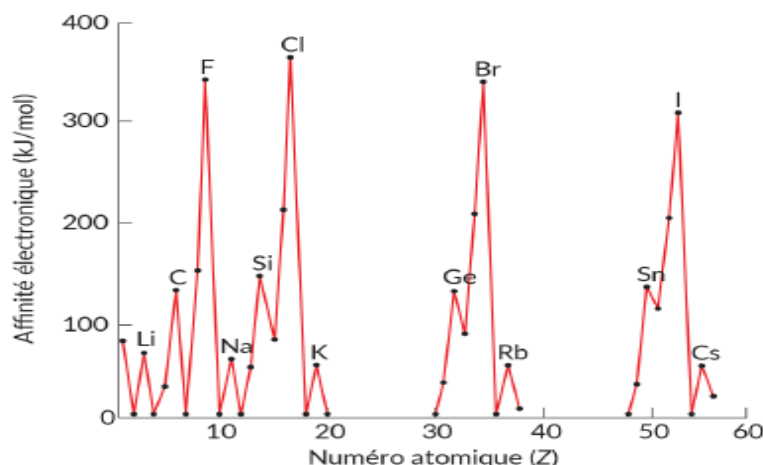


Figure V.9. Variation de l'affinité électronique en fonction des numéros atomiques.

V.3.4. Électronégativité (χ)

Afin de décrire l'affinité des atomes pour les électrons de liaison, on utilise le terme *électronégativité*, c'est-à-dire la capacité d'attraction d'un atome envers les électrons de liaison. Plus cette force est grande, plus l'électronégativité de l'atome est élevée.

L'échelle d'électronégativité (Figure V.10) fut établie principalement d'après l'énergie d'ionisation, c'est-à-dire l'énergie requise pour arracher un électron d'un atome isolé et l'affinité électronique, soit encore l'énergie libérée lorsque l'atome neutre capte un électron supplémentaire. On utilise cette échelle pour prévoir et expliquer la nature du lien qui se forme entre deux atomes s'unissant chimiquement.

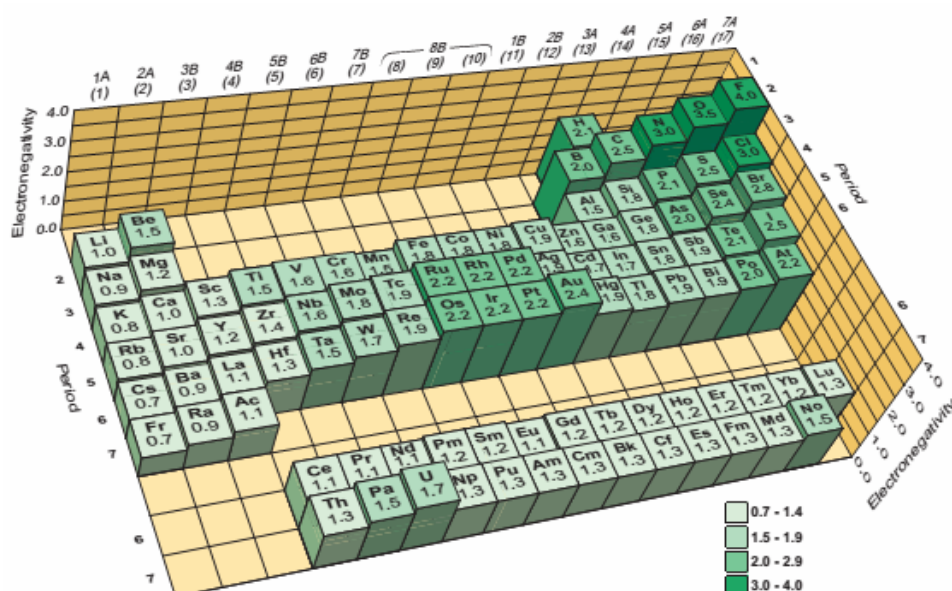


Figure V.10. Représentation tridimensionnelle de l'électronégativité des éléments du tableau périodique mettant en évidence les variations périodiques de cette propriété.

Les principales caractéristiques de ce tableau sont énumérées ci-après :

- a) Les plus grandes valeurs d'électronégativité se retrouvent parmi les éléments non métalliques très actifs chimiquement. Les halogènes du groupe VII du tableau périodique sont de ceux-là.
- b) Les petites valeurs d'électronégativité appartiennent aux métaux les plus actifs ; ce sont les métaux alcalins du groupe I.
- c) En général, l'électronégativité croît quand on s'éloigne vers la droite à l'intérieur d'une période. Dans les deux premières périodes du tableau, les valeurs augmentent d'une demi-unité avec chaque groupe. Par exemple, les valeurs des atomes de Li, Be, B, C, N, O et F sont de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, ...
- d) L'électronégativité décroît quand on descend vers le bas à l'intérieur d'un groupe. On peut donc dire qu'elle diminue avec l'augmentation des dimensions atomiques. Cette règle générale ne semble pas s'appliquer aux métaux lourds chez qui les valeurs d'électronégativité demeurent plus ou moins constantes.
- e) Aucune valeur d'électronégativité n'est attribuée aux gaz rares du groupe VIII. Longtemps, on a cru que ces éléments ne formaient aucun composé ; par conséquent, la notion même d'électronégativité ne s'appliquait pas dans leurs cas.

Remarque :

Le fluor, le plus petit atome du groupe VII, possède la plus grande électronégativité de tous les éléments ; le francium, le plus gros atome du groupe I, est le moins électronégatif. Les valeurs numériques de l'électronégativité des éléments s'étendent de 0,7 pour le francium jusqu'à 4,0 pour le fluor.

➤ **Les échelles d'électronégativités**

L'électronégativité est une valeur définie empiriquement, dans une échelle numérique arbitraire. Il en existe plusieurs dont les plus connues sont l'échelle de Pauling et l'échelle de Mulliken.

– Echelle de PAULING

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

$$\Delta\chi_{AB} = 0,102 \times \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$

Avec : E_{AB} , E_{AA} , E_{BB} sont les énergies de liaison $A-B$, $A-A$ et $B-B$ respectivement exprimé en KJ.mol^{-1} (ou eV).

L'élément de référence est le fluor (F) auquel PAULING a attribué une électronégativité $X_F=4$.

– Echelle de Mulliken par les règles de Slater

Pour MULLIKEN, l'électronégativité est la moyenne arithmétique entre l'énergie de première ionisation et l'électroaffinité de l'élément :

$$X_m = 1/2(EI_1 + EA)$$

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

$$X_m = 0,21 * (EI_1 + EA)$$

En résumé, l'évolution des paramètres cités ci-dessus sont illustrés sur la figure suivante :

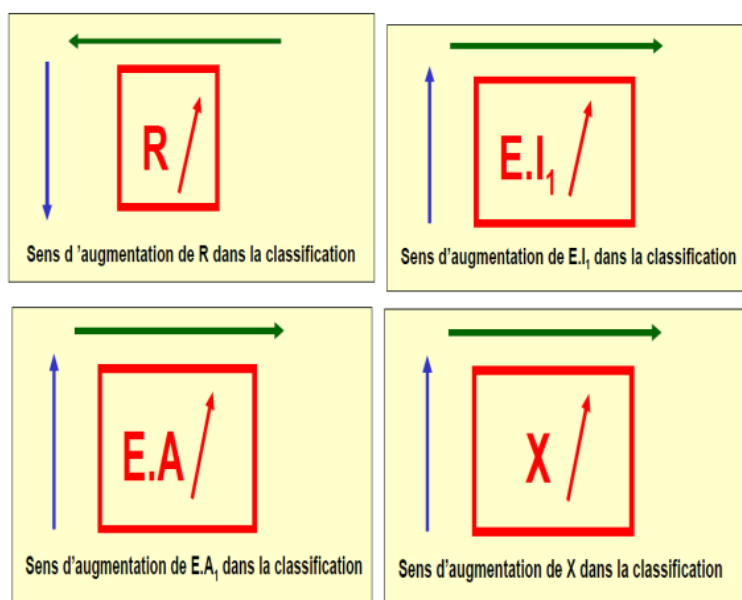


Figure V.11. Evolution de quelques propriétés en fonction du numéro atomique.

Exercices

Exercice 01

On considère les éléments suivants :

Azote N ($Z = 7$), Chrome Cr ($Z = 24$), Germanium Ge ($Z = 32$) et Cuivre Cu ($Z = 29$).

- 1- Donner la configuration électronique de chacun d'eux.
- 2- Identifier la couche de valence et le nombre d'électron de valence.
- 3- Représenter correctement les électrons de valence dans des cases quantiques.

Exercice 02

Soient les atomes suivants :

Fluor F ($Z = 9$), Chlore Cl ($Z = 17$), Rubidium Rb ($Z = 37$), Argent Ag ($Z = 47$) et Iode I ($Z = 53$).

- 1- Donner la configuration électronique de chacun d'eux à l'état fondamental.
- 2- Donner la position de chaque atome dans le tableau périodique : (groupe, période, sous-groupe et bloc). En déduire la nature de chacun d'eux (alcalin, halogène,...).

Exercice 03

Soient les éléments chimiques suivants : ${}^9\text{F}$; ${}^{15}\text{P}$; ${}^{33}\text{As}$; ${}^{43}\text{Tc}$ et ${}^{88}\text{Ra}$.

- 1- Donner la configuration électronique de chaque élément, en précisant leur position dans le tableau périodique (période et groupe).
- 2- Y a-t-il parmi eux des éléments de transitions et des halogènes ? Justifier.
- 3- Représenter les cases quantiques de la couche de valence (couche externe) pour les éléments Tc et As. Donner les quatre nombres quantiques caractérisant le dernier électron de ces deux éléments.
- 5- Attribuer, en justifiant, à chacun de ces éléments leur rayon atomique et leur électronégativité.
- 6- Quel est l'élément le plus positif, ainsi le plus électronégatif ?

Données : Rayon atomique calculé (A^0) : 2,15 ; 1,83 ; 1,14 ; 0,98 ; 0,42

Electronégativité selon Pauling (χ) : 3,98 ; 2,19 ; 2,18 ; 1,9 ; 0,9

Exercice 04

I. On considère les éléments suivants : ${}^{19}\text{K}$, ${}^{21}\text{Sc}$, ${}^{24}\text{Cr}$, ${}^{47}\text{Ag}$.

- 1- Ecrire la configuration électronique de ces éléments. Présenter les électrons de valence de chaque atome dans des cases quantiques. Déduire le nombre d'électrons de valence de chaque atome.

2- Préciser leur position dans le tableau périodique (Période, groupe et bloc).

3- Donner la famille pour chaque élément.

4- Déterminer les nombres quantiques de l'électron le plus externe de l'atome K. Déduire la configuration électronique de l'ion K^+ .

II. Soient les éléments A et B du tableau périodique.

Etablir les configurations électroniques et déduire le numéro atomique

Élément	A	B
Groupe	II _A	II _B
Période	4	5

3- Classer ces atomes, par ordre croissant des propriétés périodiques suivantes :

Rayon atomique, Energie d'ionisation, Electronegativité, Affinité électronique

Exercice 05

I. Soient les éléments A, B et C dont les numéros atomiques sont respectivement $Z/2$; $Z-2$ et Z . Sachant que l'élément A appartient au groupe VIIA et à la période 3 :

1. Quel est le numéro atomique de chacun des éléments ?

2. Donner la structure électronique de chacun d'eux.

II. Soient les éléments suivants :

X : se situe à la 3ème ligne et appartient à la 17ème colonne ;

Y : un métal de transition qui possède deux électrons célibataires dont les nombres quantiques sont respectivement (3,2,-2) et (3,2,-1) ;

Z : appartient au même groupe que 11Na et à la même période que 20Ca ;

1. Donner la configuration électronique des éléments à l'état fondamental en précisant le numéro atomique et la couche de valence.

2. Situer les éléments dans le tableau périodique (période, groupe, sous-groupe, bloc, colonne et famille chimique).

3. Donner les valeurs des quatre nombres quantiques caractérisant l'électron célibataire de l'alcalin.

Exercice 06

La configuration électronique du cuivre Cu est : $_{18}[Ar]4s^13d^{10}$.

1. Déterminer son numéro atomique et localiser-le dans le tableau périodique (période, groupe, bloc). A quelle famille chimique appartient cet élément ?

2. Le cuivre est placé juste au-dessus de l'argent Ag. Quel est, de ce fait, sa configuration électronique.

3. Sur le tableau périodique, l'or (Au) est au-dessous de l'argent et le zinc (Zn) juste à droite du cuivre. Classer les éléments Cu, Ag, Au et Zn par ordre croissant du rayon atomique, d'énergie d'ionisation, d'électronégativité et d'affinité électronique.

Chapitre VI

Les Liaisons Chimiques

Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés des liaisons chimiques dans les molécules, à l'aide des théories usuelles. Cela nous permettra de répondre à trois questions fondamentales :

1. Pourquoi certains atomes s'unissent-ils pour former des molécules, alors que d'autres ne le font pas ?
2. Pourquoi trouve-t-on seulement certaines combinaisons d'atomes dans les molécules ?
3. Pourquoi les molécules prennent-elles des formes déterminées ? Pourquoi, par exemple, les atomes de carbone et d'oxygène donnent-ils une molécule de dioxyde de carbone CO_2 linéaire alors que dans la molécule d'eau H_2O l'angle HOH est plus proche de 90° que de 180° ?

Une liaison chimique est une force qui retient un groupe d'atomes ensemble. Du point de vue naturel, une liaison résulte simplement de la tendance d'un système à rechercher le niveau d'énergie le plus faible possible. En simplifiant, il y a formation d'une liaison si les atomes sont plus stables (énergie plus basse) lorsqu'ils sont groupés que séparés.

Lorsque deux atomes d'hydrogène sont rapprochés l'un de l'autre (Figure VI.1), deux types de forces opposées vont s'exercer sur ces atomes :

- Des forces de répulsion proton-proton et électron-électron d'une part ;
- Des forces d'attraction proton-électron ;

En vertu du principe que tout système évolue spontanément vers l'état d'énergie le plus faible (état stable), les deux atomes vont se rapprocher jusqu'à une distance, appelée longueur de liaison qui correspond à l'énergie minimale du système.

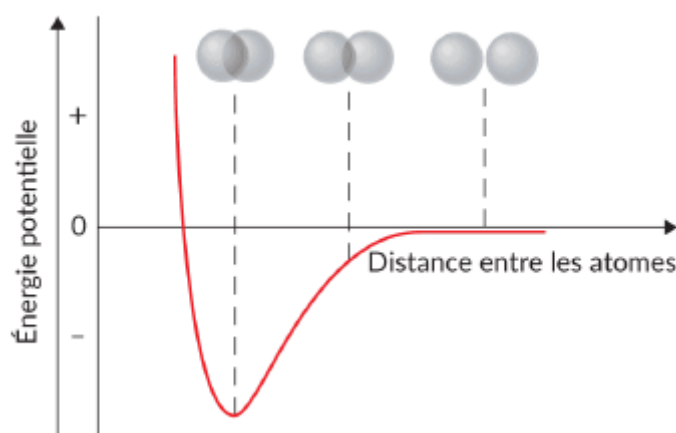


Figure V.1. Profil d'énergie potentielle du système H-H en fonction de la distance entre les noyaux des deux atomes.

VI.1. La liaison covalente dans la théorie de LEWIS

Les atomes sont liés entre eux au sein d'une molécule par des interactions dites intramoléculaires.

Il existe plusieurs modèles décrivant ces interactions, proposant des niveaux d'analyse des plus simples aux plus compliqués. L'idée de Lewis est de penser que les électrons de valence des atomes sont à la base de la force intramoléculaire qui lie les atomes entre eux au sein d'une molécule. Il développe la notion de **liaison** interatomique. Le choix du symbole est simple : si deux atomes A et B d'une molécule sont en interaction par le biais de deux de leurs électrons de valence, alors on peut schématiser cette liaison par :



Le trait — symbolise le partage de deux électrons entre les atomes A et B. Il se peut que ces atomes partagent plus de deux électrons. L'apport des électrons de valence peut ne pas avoir été « équitable ». Il est possible que lors de la formation de la molécule, ce soit l'atome A qui ait apporté les deux électrons et B aucun, ou encore que chacun ait apporté un électron.

Les règles d'écriture des diagrammes de Lewis sont basées sur l'observation de milliers de molécules, observation qui a permis de déduire que, pour former un composé **stable**, les atomes doivent avoir une configuration électronique semblable à celle d'un gaz rare.

VI.1.1. Couche de valence

➤ Règle de l'octet

Pour la plupart des composés stables constitués d'atomes des blocs s et p, chaque atome partage autant d'électrons que nécessaire pour s'entourer de son octet (c'est-à-dire de 8 électrons). Cette règle n'est pas universelle, mais qu'elle rend bien compte de la construction de très nombreuses molécules. Elle comporte des exceptions importantes :

- Les composés déficients en électrons pour lesquels des atomes s'entourent de moins d'un octet d'électrons,
- Les composés hypervalents pour lesquels des atomes s'entourent de plus d'un octet d'électrons.

➤ Règles d'écriture relatives aux diagrammes de Lewis

- Faire la somme des électrons de valence de tous les atomes,
- Utiliser un doublet d'électrons pour former une liaison entre chaque paire d'atomes liés.
- Repartir les électrons résiduels de façon telle que l'hydrogène soit régi par la règle du doublet et les éléments de la deuxième période, par la règle de l'octet.

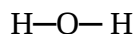
Exemple : cas de la molécule d'eau.

1ère étape :

La somme des électrons de valence, pour H_2O , est $1 + 1 + 6 = 8$ électrons de valence.

2ème étape :

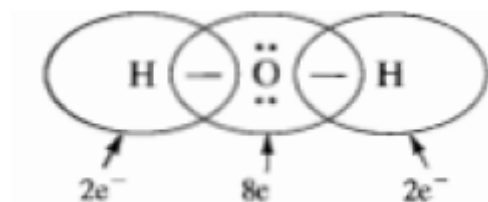
En utilisant un doublet d'électrons par liaison, on peut représenter deux liaisons simples O-H; ainsi



Pour représenter chaque doublet liant, on utilise, par convention, une ligne au lieu d'une paire de points.

3ème étape :

On répartit ensuite les électrons résiduels autour des atomes de façon à ce que chaque atome ait une configuration électronique semblable à celle d'un gaz rare. Puisqu'on a utilisé quatre électrons pour former les deux liaisons, il reste quatre électrons ($8 - 4$) à répartir. Or, pour que leurs configurations électroniques soient semblables à celle d'un gaz rare, l'hydrogène n'a besoin que de deux électrons (règle du doublet), alors que l'oxygène en a besoin de huit (règle de l'octet). Par conséquent, on répartit les quatre électrons résiduels au tour de l'atome d'oxygène, sous forme de deux doublets libres.

**VI.1.2. Les différents types de liaisons**

Les schémas de Lewis servent à représenter la formation des liaisons, ou à visualiser la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres ou des ions. Le plus souvent, les doublets (ou paires) d'électrons sont représentés par des tirets et les électrons célibataires par des points. On distingue les «doublets (ou paires) liants», et les «doublets (ou paires) non liants» aussi qualifiés de « libres ».

a. Liaison covalente

Une liaison covalente entre deux atomes A et B se forme lorsque l'approche mutuelle des deux atomes permet le recouvrement des nuages électroniques respectifs des électrons de valence et l'appariement des spins.

b. Liaison dative ou liaison covalente de coordination

Une liaison de covalence simple peut aussi résulter du don d'un doublet entier par un donneur (porteur d'au moins un doublet libre) à un accepteur comportant une lacune électronique. Il s'agit alors d'une liaison de **covalence dative** ou **liaison de coordination**.

c. Liaison ionique

Elle se forme entre des ions de signes opposés (les liaisons purement ioniques n'existent pas (C'est une limite de la liaison covalente)).

d. Liaison polarisée

Dans une liaison covalente polaire, la répartition du doublet électronique ne se fait pas de façon équitable en raison de la différence d'électronégativité. L'atome le plus électronégatif possède une charge partielle négative ($-\delta$) alors que le second, moins électronégatif possède une charge partielle positive ($+\delta$).

Dans les molécules telles que H_2 et F_2 , le doublet de liaison est partagé entre les deux atomes de la liaison. Dans le cas de HF , le doublet est mal partagé car F est plus électronégatif que H donc le doublet de HF est plus près de F (figure VI.3). La liaison entre H et F est dite polaire.

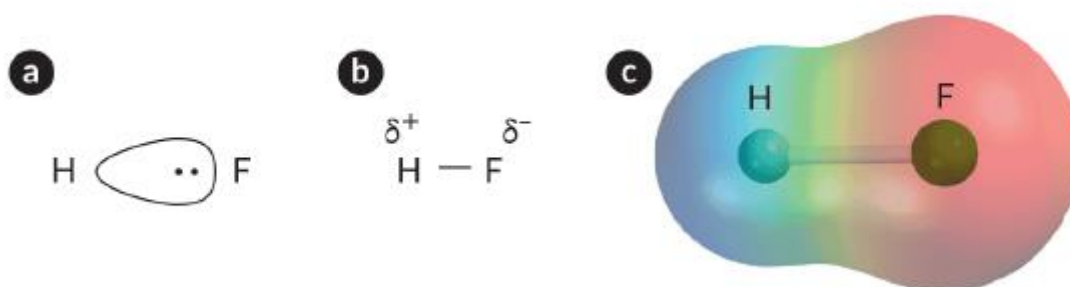


Figure VI.3. Distribution du nuage électronique dans la molécule HF .

➤ Polarité de la liaison et moments dipolaires

Lorsqu'on soumet du fluorure d'hydrogène **HF** à un champ électrique, les molécules adoptent une orientation précise (figure VI.4), ce qui s'explique par la distribution des charges dans la molécule HF : une extrémité est légèrement positive et l'autre, légèrement négative. On dit qu'une molécule comme HF , qui possède un foyer de charge positive et un foyer de charge négative, est dipolaire, ou qu'elle a un moment dipolaire.

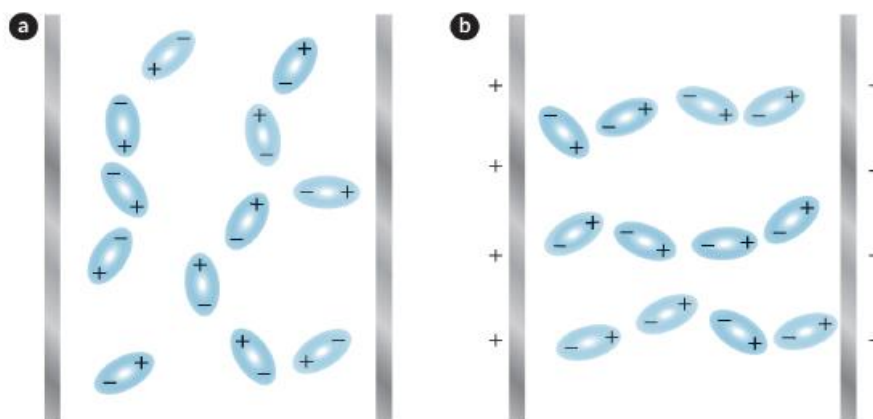


Figure VI.4. Comportement des molécules polaires : (a) en absence d'un champ électrique, (b) en présence d'un champ électrique extérieur.

Le moment dipolaire μ est une mesure de la polarité de la liaison et est égal au produit de la charge q par la distance d entre les charges :

$$\mu = q \times d$$

Pour maintenir la neutralité électrique, les charges sur les deux extrémités d'une molécule diatomique électriquement neutre doivent être égales et de signe opposé. Dans l'équation précédente, q désigne la valeur absolue de la charge, de sorte que μ est toujours positif. Les moments dipolaires sont généralement exprimés en DEBYE (D).

1 D = $3,336 \times 10^{-30}$ C m (coulomb mètre).

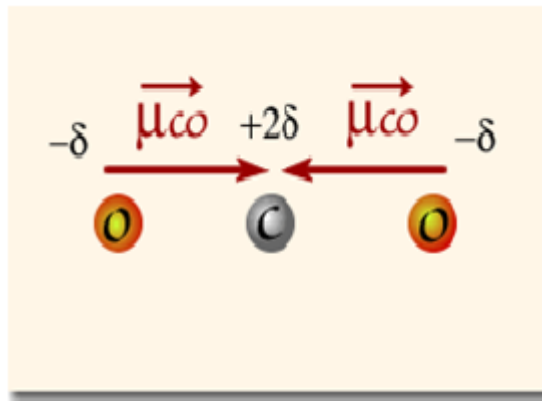
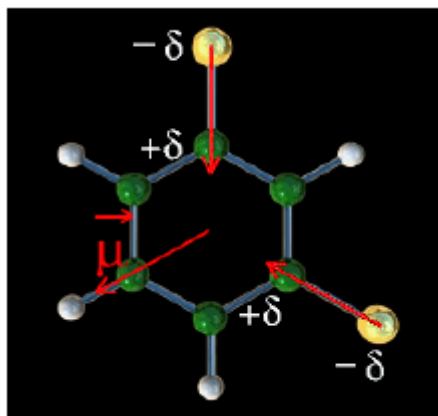
Le **caractère ionique** est déterminé par le rapport du moment dipolaire mesuré sur le moment dipolaire théorique ($\mu_{th} = e d$, le moment dipolaire théorique considère que la molécule est totalement polarisée).

$$\frac{\mu_{exp}}{\mu_{th}} \cdot 100 = \frac{\delta e \cdot d}{e d} \cdot 100 = \delta \cdot 100$$

Si la molécule n'est pas linéaire il faut rechercher le moment dipolaire résultant en tenant compte de l'angle valentiel. La présence du doublet libre influe par défaut sur le moment dipolaire de la molécule à raison de 0,6 D par doublet.

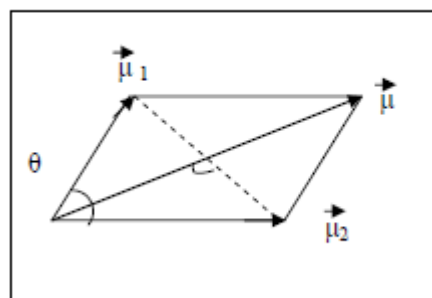
$$\delta = \frac{\mu_{exp}}{e d} = \frac{1,07 \cdot 1,3 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,28 \cdot 10^{-10}} = 0,17$$

Pour les atomes poly-atomiques, les moments dipolaires des liaisons global se calcule à partir de la valeur du moment dipolaire résultant qui est donné soit, par la valeur de son module soit, par les relations trigonométriques entre les moments partiels.



$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta}$$

$$\mu = 2 \mu_1 \cos \frac{\mu_1 \mu_2}{2}$$



L'orientation du moment dipolaire s'effectue vers les atomes les moins électronégatifs (figure VI.5).

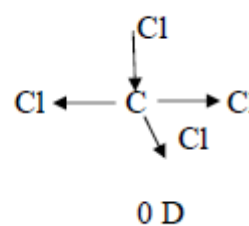
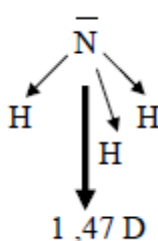
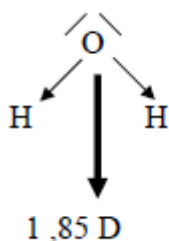


Figure VI.5. Orientation du moment dipolaire.

Remarques :

- Les molécules diatomiques contenant des atomes d'éléments différents (par exemple, HCl, CO et NO) ont un moment dipolaire et sont dites molécules polaires.
- Les molécules diatomiques contenant des atomes d'un même élément (par exemple, H₂, O₂, et F₂) sont des exemples de molécules non polaires, car elles ne possèdent pas de moment dipolaire.

- Pour des molécules composées de trois ou plusieurs atomes, aussi bien la polarité des liaisons que la géométrie moléculaire détermine s'il y a un moment dipolaire. Même si des liaisons polaires sont présentes, la molécule n'aura pas nécessairement un moment dipolaire.

VI.1.3. Diagramme de LEWIS (modèle de la liaison covalente)

Lewis fut le premier à proposer en 1916 qu'une liaison covalente résulte d'un partage d'électrons : deux, si la liaison est simple ; quatre ou six, respectivement, s'il s'agit d'une **double** ou d'une **triple liaison** (figure VI.6).

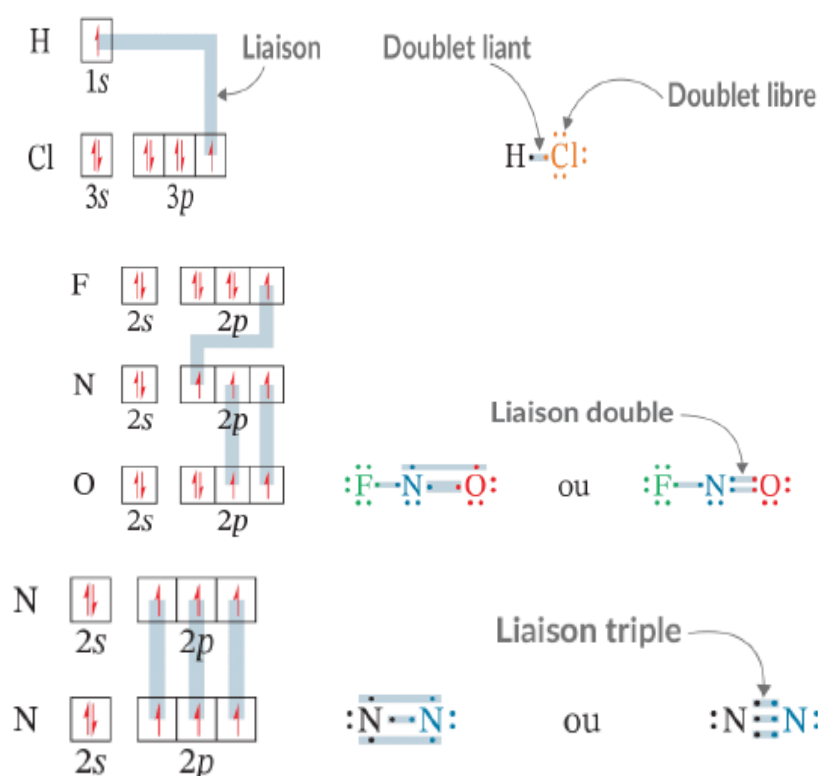


Figure VI.6. Liaison covalente dans le cas d'une simple, double et triple liaison.

Voici les étapes générales à suivre pour établir la structure de Lewis d'une molécule :

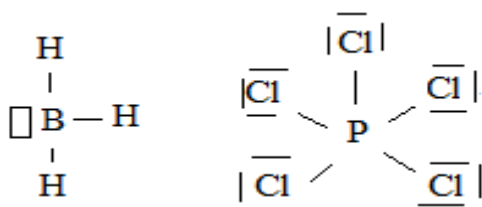
1. Identifier l'atome centrale. Il s'agit habituellement de l'atome le moins électronégatif et qui peut faire le plus grand nombre de liaisons.
2. Etablir la structure squelettique du composé en utilisant les symboles des différents atomes. La plupart du temps, le squelette adopte une structure symétrique et compacte.
3. Déterminer l'état de valence de l'atome central.
4. Représenter les électrons de valence de chacun des atomes du composé en respectant la configuration électronique (électrons célibataires et doublets d'électrons). Idéalement, utiliser des couleurs ou des symboles différents pour des atomes voisins.

5. Unir les atomes de façon à ce qu'il ne reste pas d'électrons célibataires (sauf s'il y a un nombre impair d'électron).
6. Vérifier que tous les atomes respectent la règle de l'octet (s'il y a lieu) et vérifier le nombre total d'électrons de valence.
7. S'il reste des électrons célibataires ou que C, N, O ou F ne respectent pas la règle de l'octet, vérifier les configurations électroniques.

➤ Cas exceptionnel

Quelques atomes font l'exception et peuvent avoir plus ou moins de huit électrons à la couche externe (Atomes de la troisième période) exemple BF_3 et PCl_5 :

L'atome de Bore est entouré par six électrons et l'atome de phosphore est entouré de dix électrons.



Le modèle de Lewis ne donne pas d'information sur la géométrie des composés.

VI.1.4. Autres types de liaisons

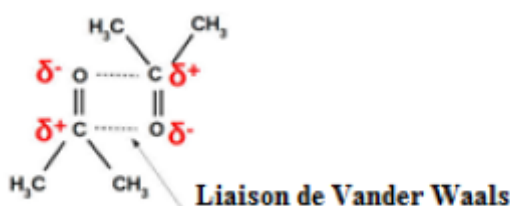
a- Liaisons d'hydrogène ou pont H

Ces liaisons sont faibles, de forces intermoléculaire ou intramoléculaire impliquant un atome H lié à O, N, F appelé donneur de pont H et un atome électronégatif O, N, F appelé receveur de pont H.



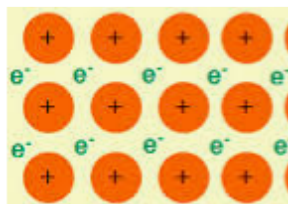
b- Liaisons de Van Der Waals

Liaisons de Van der Waals sont des liaisons plus faibles qui assurent la cohésion des liquides et des solides. C'est des interactions de type électrostatique de faible intensité, qui permettent la cohésion de deux dipôles (pôle + s'attire vers le pôle -).



c- Liaison métallique

Une liaison métallique est une liaison chimique forte résultant de l'action d'un fluide d'électrons délocalisés unissant des atomes ionisés positivement. Cette grande force de cohésion qui résulte de la délocalisation des électrons libres est responsable de la ténacité du métal. La mobilité des électrons rend les métaux bons conducteurs de la chaleur et d'électricité.



VI.2. Géométrie des molécules

VI.2.1. Méthodes de V.S.E.P.R ou Gillespie

La géométrie d'une molécule affecte ses propriétés physiques et chimiques, telles que le point de fusion, le point d'ébullition, la densité et les types de réactions qu'elle subit. En général, les longueurs de liaison et les angles de liaison doivent être déterminés par l'expérience. Cependant, il existe une procédure simple qui nous permet de prédire avec beaucoup de succès la géométrie globale d'une molécule ou ion si nous connaissons le nombre d'électrons autour d'un atome central dans sa structure de Lewis. Le fondement de cette approche repose sur l'hypothèse que les paires d'électrons dans la couche de valence de l'atome se repoussent les uns les autres. La **couche de valence** désigne la dernière couche périphérique de l'atome. Elle contient les électrons qui sont généralement impliqués dans la liaison.

Dans une liaison covalente, une paire d'électrons, appelée la paire **liante**, est responsable de la liaison des deux atomes. Cependant, dans une molécule poly atomique, dans laquelle il y a deux ou plusieurs liaisons entre l'atome central et les atomes environnants, la répulsion entre les électrons dans les différentes paires liantes les maintient les plus éloignés les uns des autres. La géométrie adoptée par la molécule sera celle qui minimisera ces répulsions. Cette approche de l'étude de la géométrie moléculaire basée sur la répulsion des paires électroniques de couches de valence de Gillespie, plus connue sous l'acronyme anglo-saxon VSEPR (Valence Shell Electronic Pair Repulsion) permet de prédire la géométrie des molécules et des ions.

La molécule est symbolisée par :

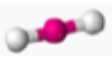
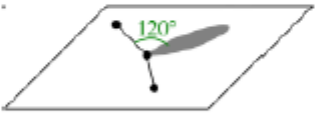
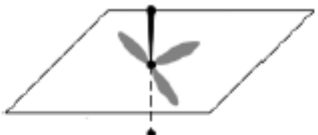
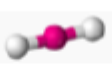
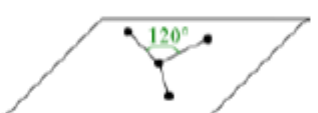
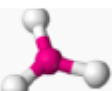
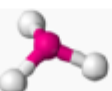


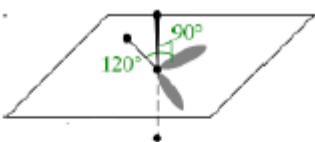
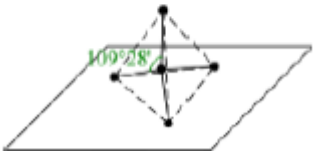
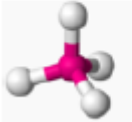
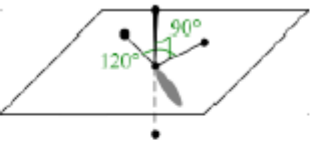
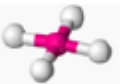
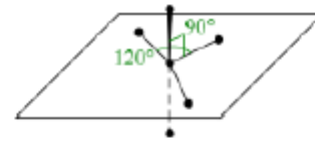
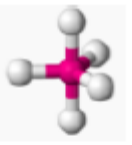
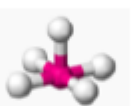
Avec :

A désigne l'atome central qui est lié à n atomes X et qui possède p paires d'électrons libres E ou p doublets non liants.

Sachant que les doublets électroniques de la couche de valence se repoussent entre eux, la géométrie de l'ensemble sera celle pour laquelle les répulsions sont minimales, donc les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles. On peut alors prévoir, à partir d'un schéma de Lewis, la géométrie de la molécule (Tableau VI.1).

Tableau VI.1. Géométrie des molécules.

Type de molécule	Forme	Arrangement d'électron	Géométrie	Exemples
AX_2E_0	Linéaire			$BeCl_2$, $HgCl_2$, CO_2
AX_2E_1	Coudée			NO_2^- , SO_2 , O_3 , CCl_2
AX_2E_2	Coudée			H_2O , OF_2
AX_2E_3	Linéaire			XeF_2 , I_3^- , $XeCl_2$
AX_3E_0	Trigonal plan			BF_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3
AX_3E_1	Pyramide A base Triangulaire			NH_3 , PCl_3

AX_3E_2	En forme T			ClF_3 , BrF_3
AX_4E_0	Tétraédrique			CH_4 , PO_4^{3-} SO_4^{2-} , ClO_4^-
AX_4E_1	Tétraèdre non régulier			SF_4
AX_4E_2	carrée			XeF_4
AX_5E_0	Bipyramide trigonale			PCl_5
AX_5E_1	Pyramide à base carrée			ClF_5 , BrF_5 , $XeOF_4$
AX_6E_0	Octaédrique Bipyramide à base carrée			SF_6 , WCl_6

VI.3. La liaison chimique dans le modèle quantique

Le modèle de Lewis de la liaison chimique suppose que chaque doublet électronique liant est situé entre les deux atomes liés – c'est un modèle à électrons localisés. Mais à cause de la dualité onde-particule de l'électron, nous savons qu'on ne peut pas décrire la localisation d'un électron dans un atome par une position précise, mais seulement par sa probabilité de présence dans la région de l'espace définie par son orbitale. Les mêmes principes s'appliquent aux électrons des

molécules, à ceci près qu'ils sont répartis sur une plus grande région. La première description de la liaison covalente en termes d'orbitales atomiques par Walter Heitler, Fritz London, John Slater et Linus Pauling vers la fin des années 1920 est appelée **théorie de la liaison de valence**. Cette théorie est une description par la mécanique quantique de la répartition des électrons dans les liaisons qui va au-delà de la théorie de Lewis et du modèle VSEPR en fournissant un moyen de calculer les valeurs numériques des angles et des longueurs des liaisons.

VI.3.1. Liaisons sigma (σ) et pi (π)

Examinons la plus simple des molécules, H_2 . Chaque atome d'hydrogène dans son état fondamental possède un électron dans l'orbitale **1s**. Dans la théorie de la liaison de valence, nous supposons que, lorsque deux atomes H se lient, leur doublet d'électrons 1s et les orbitales atomiques fusionnent (figure 3VI.7.a). La répartition résultante des électrons, avec une accumulation de la densité électronique entre les noyaux, est appelée « **liaison σ** » (liaison sigma). Formellement, une liaison σ a une symétrie cylindrique (la même dans toutes les directions autour de l'axe long de la liaison) et n'a pas de plan nodal contenant l'axe internucléaire. La molécule d'hydrogène est maintenue par une liaison σ . La fusion des deux orbitales atomiques est appelée **recouvrement des orbitales**. Plus le recouvrement des orbitales est important, plus la liaison est forte.

Lorsque des électrons de spins opposés (représentés par $\uparrow$ et $\downarrow$) de deux orbitales 1s de deux atomes d'hydrogène s'apparient et que les orbitales s se recouvrent, elles forment une liaison σ , qui est représentée ici par la surface limite du nuage électronique. Le nuage est de symétrie cylindrique autour de l'axe internucléaire et s'étend sur les deux noyaux. La liaison σ est représentée en couleur bleue (figure VI.7.a).

C'est à peu près le même type de formation d'une liaison σ qui se produit dans les halogénures d'hydrogène. Par exemple, avant que les atomes H et F ne se combinent pour former le fluorure d'hydrogène, l'atome célibataire de l'atome de fluor occupe une orbitale 2pz et l'électron célibataire de l'atome d'hydrogène occupe l'orbitale 1s. Ce sont ces deux électrons qui s'apparient pour former la liaison H-F. Ils s'apparient lorsque les orbitales qu'ils occupent se recouvrent et fusionnent en un nuage qui s'étend sur les deux atomes (figure VI.7.b).

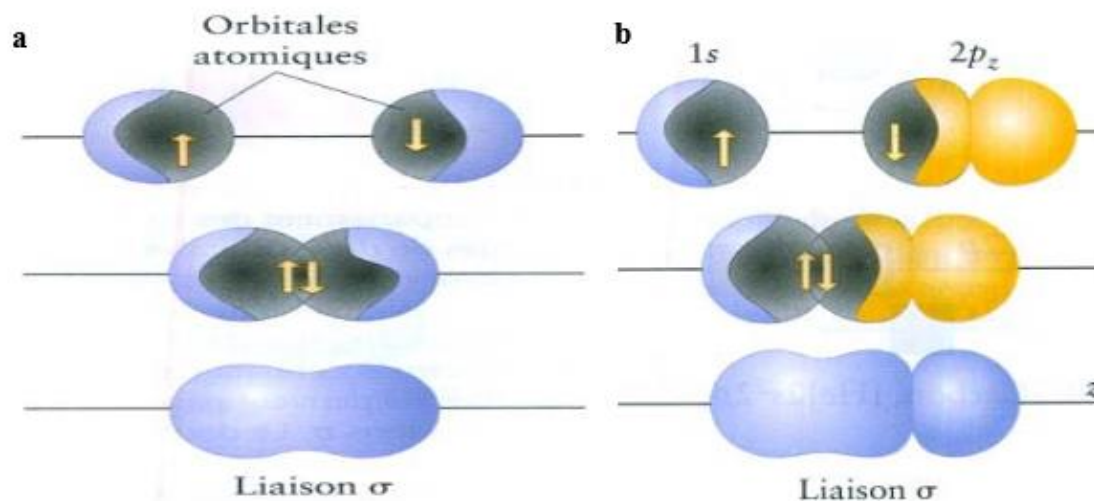
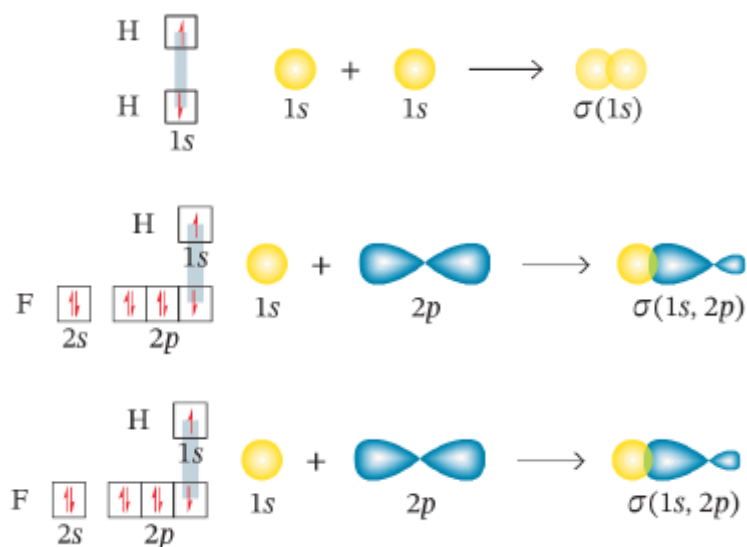


Figure VI.7. Liaison σ dans la molécule de H₂ (a) et HF (b).

Exemple :



Nous rencontrons un autre type de liaison dans la molécule d'azote N₂. Il y a un électron célibataire dans chacune des trois orbitales 2p de chaque atome d'azote. Mais lorsque nous essayons de les appairer pour former trois liaisons, deux orbitales seulement, une de chaque atome, peuvent se recouvrir selon leur axe pour former une liaison σ (figure VI.8.a). Les deux autres orbitales de chacun des atomes (2p_x et 2p_y) sont perpendiculaires à l'axe internucléaire, et chacune contient un électron célibataire (figure VI.8.b, en haut). Lorsque les électrons de ces orbitales p des atomes N s'apparient, les orbitales ne peuvent se recouvrir que latéralement. Ce recouvrement forme une « **liaison π** », une liaison où les deux électrons se trouvent dans deux lobes, un de chaque côté de l'axe internucléaire (figure VI.8.a, en bas).

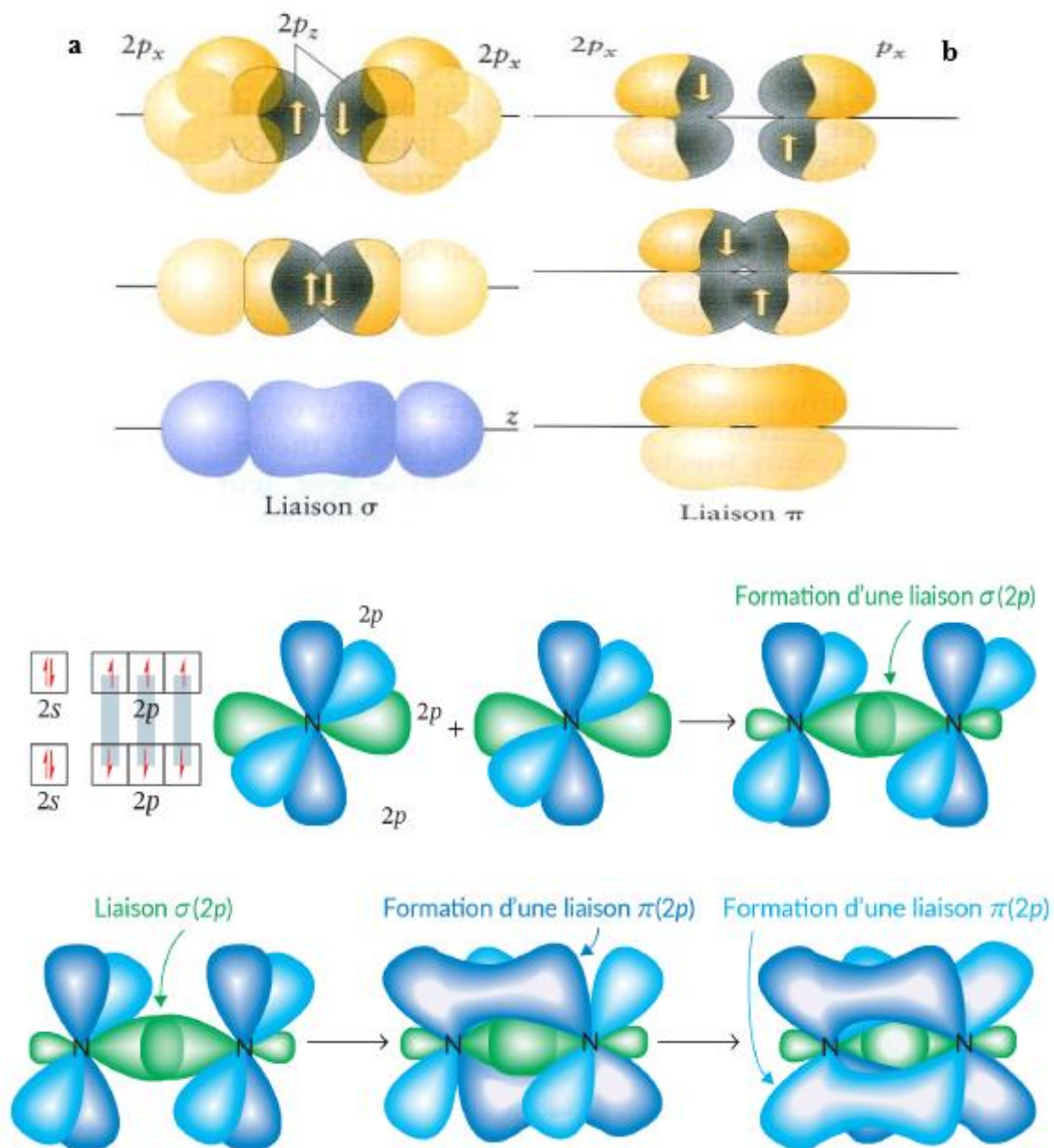


Figure VI.8. Liaison π dans la molécule de N_2 .

Nous pouvons généraliser cet exemple à la description des espèces à liaisons multiples selon la théorie de la liaison de valence :

- Une liaison simple est une liaison σ .
- Une double liaison est une liaison σ plus une liaison π .
- Une triple liaison est une liaison σ plus deux liaisons π .

VI.4. Molécules poly-atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

C'est une théorie descriptive de la liaison chimique qui eu, et a encore, un grand succès en chimie organique, car elle rend assez bien compte de faits expérimentaux, absolument incompréhensibles par la théorie de LEWIS, tels que l'existence de liaisons σ et π .

C'est également une théorie qui a ses limites, limites qui seront dépassées, du moins en partie, par la théorie des orbitales moléculaires qui sera traitée dans la section suivante.

VI.4.1. Hybridation sp^3

On partira d'un exemple illustrant la méthode générale : la molécule de méthane, CH_4 (Figure VI.9). La mécanique quantique des années 1920 a mis en évidence la structure électronique suivante pour l'atome de l'élément carbone, pris dans son état fondamental, le numéro atomique Z du carbone étant égal à 6 : $1s^2 2s^2 2p^2$.

La présence de deux électrons non appariés dans la sous-couche $2p$ de l'atome de carbone ne permet pas de comprendre la tétravalence du carbone dans le méthane. PAULING a alors eu l'idée suivante : Etant donné que les sous-couches (orbitales atomiques) $2s$ et $2p$ de l'atome de carbone sont très proches en énergie, on va, dans la théorie de la liaison de valence, les "**hybrider**", c'est à dire les "**mélanger**", afin de "créer de nouvelles espèces", qu'on appellera "orbitales atomiques hybrides de l'atome central".

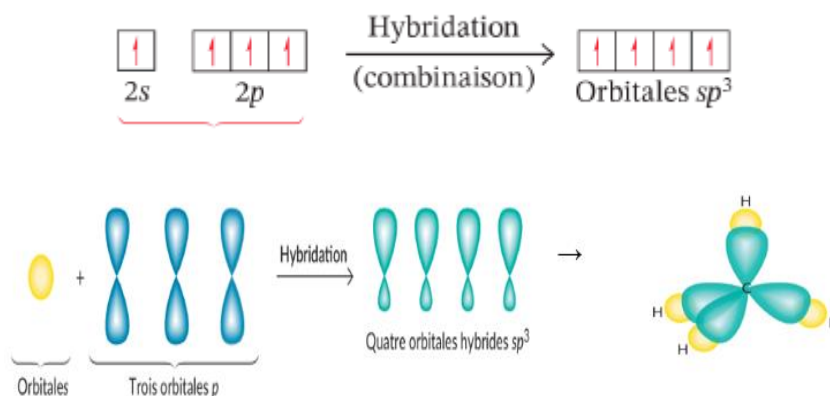


Figure VI.9. Formation, dans le CH_4 , des orbitales hybrides sp^3 à partir d'une orbitale $2s$ et de trois orbitales $2p$, ce qui conduit à la formation de quatre liaisons entre les orbitales hybrides sp^3 du carbone et l'orbitale $1s$ de l'hydrogène.

VI.4.2. L'hybridation sp^2 (trigonale)

Il a été démontré expérimentalement que les trois liaisons B-F dans le trifluorure de bore (BF_3) étaient équivalentes, c'est-à-dire qu'elles ont la même longueur et la même énergie. Cela, signifie donc, tout comme pour le méthane, que les orbitales atomiques qui ont subi un recouvrement pour former des liaisons covalentes étaient identiques au départ. Comme les

électrons célibataires du bore sont dans les orbitales de forme différente (une orbitale 2s et deux orbitales 2p à l'état excité), cela suppose que les orbitales atomiques ont été hybridées avant la formation des liaisons covalentes. La combinaison d'une orbitale atomique 2s et de deux orbitales atomiques 2p génère trois orbitales atomiques hybridées sp^2 (figure VI.10).

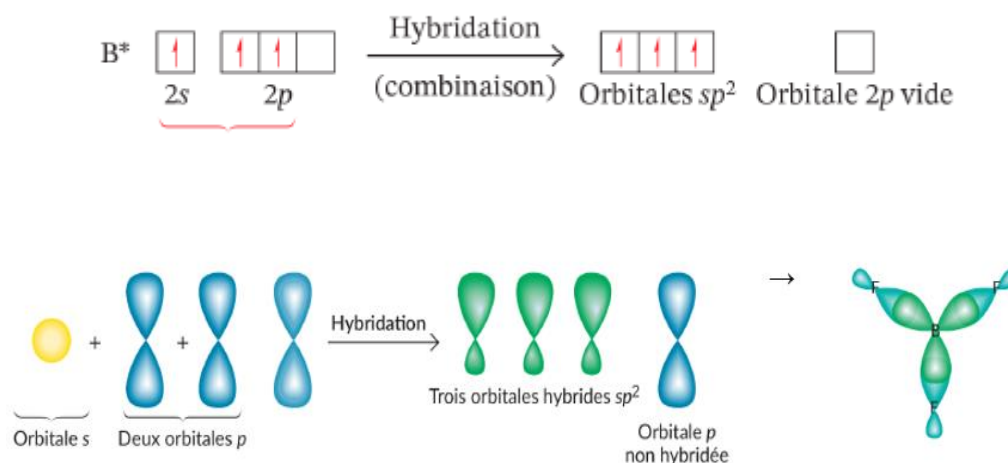
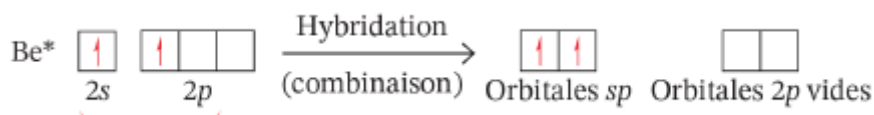


Figure VI.10. Formation des orbitales hybrides sp^2 à partir d'une orbitale 2s et de deux orbitales 2p et recouvrement des orbitales hybrides sp^2 du bore avec des orbitales du fluor.

VI.4.3. L'hybridation sp (linéaire ou digonale)

Il a été démontré expérimentalement que les deux liaisons Be-Cl dans la molécule ($BeCl_2$) étaient équivalentes : elles ont la même longueur et la même énergie. Cela, signifie donc, tout comme pour le méthane et le BF_3 , que les orbitales atomiques qui ont subi un recouvrement pour former des liaisons covalentes étaient identiques au départ. Comme les électrons célibataires du bore sont dans les orbitales de forme différente (une orbitale 2s et deux orbitales 2p à l'état excité), cela suppose que les orbitales atomiques ont été hybridées avant la formation des liaisons covalentes. La combinaison d'une orbitale atomique 2s et de deux orbitales atomiques 2p génère deux orbitales hybrides sp équivalentes (figure VI.11).



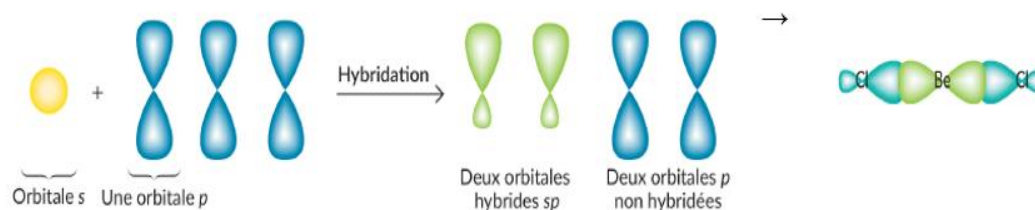
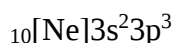


Figure VI.11. Formation des orbitales hybrides sp à partir d'une orbitale 2p et de d'une orbitale 2p et recouvrement des orbitales hybrides sp du béryllium avec des orbitales du chlore.

VI.4.4. Hybridation sp^3d

L'exemple sera illustré par la molécule de pentachlorure de phosphore, de formule PCl_5 . Voilà une molécule qui, au contraire des trois précédentes, n'existe pas si l'on s'en tient au modèle de LEWIS : la règle de l'octet n'est pas satisfaite puisque le phosphore est entouré de 10 électrons de valence, et non pas de huit. Et pourtant, PCl_5 existe bel et bien !

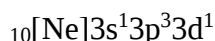
Le phosphore P (Z=15) a la structure électronique suivante, pris dans son état fondamental :



Le chlore Cl (Z=17) a la structure électronique suivante, pris dans son état fondamental :

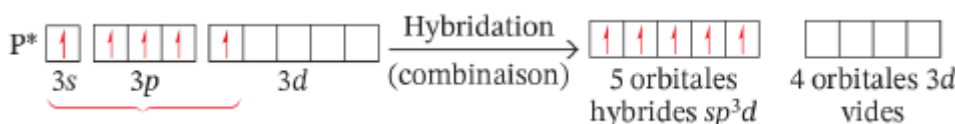


Afin d'expliquer la valence 5 du phosphore il est alors imaginé de réarranger les électrons des sous-couches 3s et 3p du phosphore, en les combinant, arbitrairement, mais en tenant compte des énergies voisines de ces différentes sous-couches, avec une partie de la sous-couche 3d. On aura alors comme structure électronique de l'atome de phosphore la structure suivante :



On aura alors :

1 orbitale 3s + 3 orbitales 3p + 1 orbitale 3d $\rightarrow$ 5 orbitales atomiques hybrides " sp^3d ".



La construction de la molécule de pentachlorure de phosphore se poursuit en créant, entre chaque orbitale atomique hybride dsp^3 de l'atome de phosphore et l'orbitale atomique 3p de l'atome de chlore possédant un électron célibataire, une orbitale moléculaire de type σ , résultant d'une fusion axiale (figure VI.12).

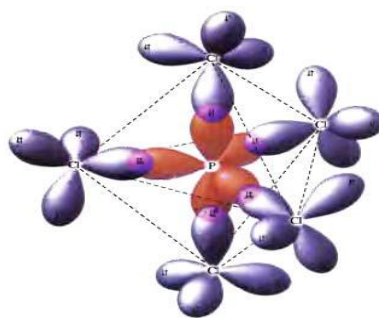
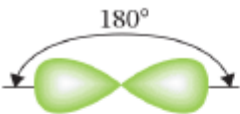
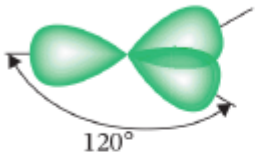
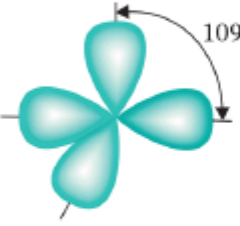
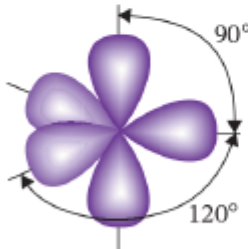
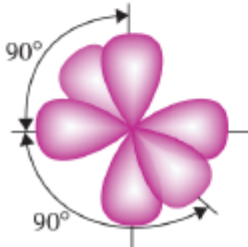


Figure VI.12. Orbitales participant à la formation des liaisons dans la molécule.

VI.4.5. Hybridation sp^3d^2

Soit la molécule SF_6 , dans laquelle le soufre doit avoir un état de valence égal à 6. La combinaison de l'orbitale 3s, des trois orbitales 3p et des deux orbitales 3d crée six orbitales hybridées sp^3d^2 . Les six liaisons S-F se forment par le recouvrement des orbitales hybrides sp^3d^2 de l'atome de soufre et des orbitales 2p du fluor (voir tableau VI.2), qui résume les différents types d'hybridation étudiés.

Tableau VI.2. Orbitales hybrides et leurs formes.

Orbitales atomiques pures de l'atome central	Hybridation de l'atome central	Nombre d'orbitales hybrides	Forme des orbitales hybrides (disposition dans l'espace)	Géométrie	Exemples
s, p	sp	2		Linéaire	BeCl_2
s, p, p	sp^2	3		Triangulaire plane	BF_3
s, p, p, p	sp^3	4		Tétraédrique	$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$
s, p, p, p, d	sp^3d	5		Bipyramidale à base triangulaire	PCl_5
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6		Octaédrique	SF_6

➤ **La méthode à suivre pour hybrider des orbitales atomiques**

L'hybridation est un prolongement de la théorie de LEWIS. Elle est surtout utile pour expliquer la géométrie d'une molécule telle que prédite par le modèle RPEV.

Afin d'hybrider les orbitales atomiques, il faut suivre les étapes suivantes :

- Déterminer l'état de valence de l'atome central pour déterminer le nombre d'électrons célibataires nécessaires.
- Combiner les orbitales atomiques afin d'obtenir des orbitales hybrides.

L'hybridation repose sur les principes suivants :

- Le concept d'hybridation ne s'applique pas aux atomes isolés. On l'utilise seulement pour expliquer la disposition des liaisons dans une molécule.
- L'hybridation est la combinaison de deux ou plusieurs orbitales atomiques non équivalentes, par exemple les orbitales s et p. ainsi les orbitales hybrides et les orbitales atomiques (pures) ont des formes très différentes.
- Le nombre d'orbitales hybrides formées est égal au nombre d'orbitales atomiques pures qui participent à l'hybridation. Il est aussi égal à la somme des indices n et p dans la classe de molécules AX_nE_p .
- L'hybridation nécessite un apport d'énergie ; cependant, afin que la molécule existe, l'énergie libérée par le système durant la formation des liaisons doit être supérieure (en valeur absolue) à l'énergie nécessaire à l'hybridation.

VI.5. Théorie des orbitales moléculaires

Dans la théorie des orbitales moléculaires, les électrons occupent des orbitales appelées orbitales moléculaires qui s'étendent sur toute la molécule. En d'autres termes, alors que dans les modèles de la structure moléculaire de Lewis et de la liaison de valence les électrons sont localisés sur des atomes ou entre des couples d'atomes, dans la théorie des orbitales moléculaires tous les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble de la molécule, et non confinés dans des liaisons particulières.

Dans ce paragraphe nous commençons, comme pour la théorie de la liaison de valence, par la molécule la plus simple, H_2 , et nous élargissons dans les paragraphes suivants les mêmes principes aux molécules plus complexes et aux solides. Dans tous les cas, les orbitales moléculaires sont construites en additionnant des orbitales atomiques appartenant aux couches de valence des atomes de la molécule. Par exemple, une orbitale moléculaire de H_2 est :

$$\Psi = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s} \quad (1)$$

Où :

Ψ_{A1s} est une orbitale 1s centrée sur un atome (A),

Ψ_{B1s} une orbitale 1s centrée sur l'autre atome (B),

Ψ est une orbitale moléculaire appelée **combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA)**.

Toute orbitale moléculaire formée à partir d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques de différents atomes est appelée **OM-CLOA**.

Remarque :

A ce stade il n'y a pas d'électrons dans l'orbitale moléculaire : une orbitale moléculaire n'est qu'une combinaison – dans ce cas, une somme – de fonctions d'onde.

Comme les orbitales atomiques, l'orbitale moléculaire de l'équation (1) est une fonction mathématique bien définie qu'on peut évaluer en chaque point de l'espace et représenter en trois dimensions.

L'OM-CLOA de l'équation (1) a une énergie inférieure à celle de chacune des orbitales atomiques utilisées pour sa construction. Les deux orbitales atomiques sont comme des ondes centrées chacune sur un noyau. Entre les noyaux, les ondes interfèrent de façon constructive dans la mesure où l'amplitude totale de la fonction d'onde est augmentée par leur recouvrement (figure VI.13). Cette amplitude accrue dans la région internucléaire signifie que la densité de probabilité de présence augmente entre les noyaux. Tout électron qui occupe cette orbitale moléculaire est attiré par les deux noyaux et son énergie est inférieure à celle qu'il aurait s'il était confiné dans une orbitale atomique sur un seul noyau.

Remarque :

Une combinaison d'orbitales atomiques qui provoque une **diminution de l'énergie globale** est appelée **orbitale liante**.

Si **N orbitales atomiques** se recouvrent, elles forment **N orbitales moléculaires**.

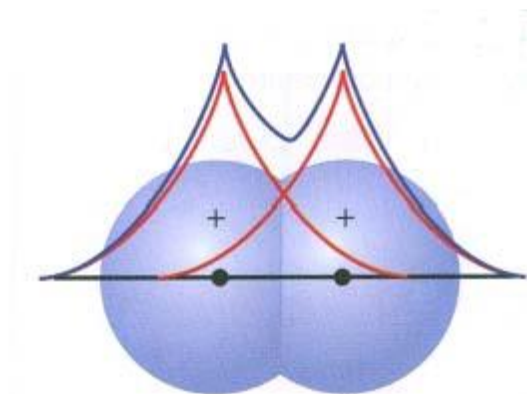


Figure VI.13. Lorsque deux orbitales $1s$ se recouvrent dans la même région de l'espace de façon à ce que leurs fonctions d'onde aient le même signe dans cette région, leurs fonctions d'onde (lignes rouges) interfèrent de façon constructive et forment une région de plus grande amplitude entre les deux noyaux (ligne bleue).

Pour l'hydrogène moléculaire, où nous construisons les OM-CLOA à partir de deux orbitales atomiques, nous prévoyons deux orbitales moléculaires. Dans la deuxième orbitale moléculaire, l'interférence due au recouvrement des deux orbitales atomiques est **destructive**. Cette orbitale est de la forme :

$$\Psi = \Psi_{A1s} - \Psi_{B1s} \quad (2)$$

Le signe négatif signifie que l'amplitude de Ψ_{B1s} est soustraite de celle de Ψ_{A1s} là où elles se recouvrent (figure VI.14) et qu'il existe une surface nodale où les orbitales atomiques s'annulent complètement. Dans la molécule d'hydrogène, la surface nodale est un plan à mi-chemin des deux atomes. Si un électron occupe cette orbitale, il est largement exclu de la région internucléaire et a donc une plus grande énergie que s'il occupait l'une des orbitales atomiques.

Remarque :

Une combinaison d'orbitales atomiques qui provoque une **augmentation de l'énergie globale** est appelée **orbitale antiliante**.

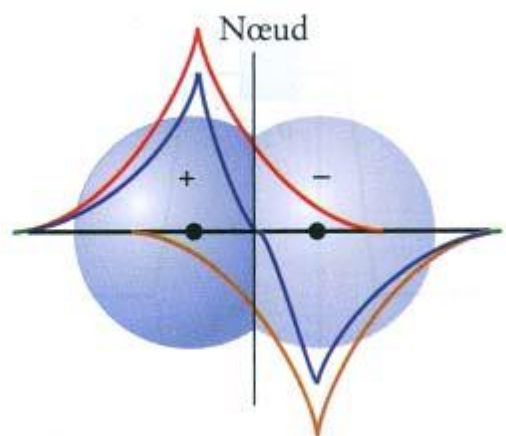


Figure VI.14. Lorsque deux orbitales 1s se recouvrent dans la même région de l'espace de façon à ce que leurs fonctions d'onde aient des signes opposés dans cette région, leurs fonctions d'onde (ligne rouge et ligne orange) interfèrent de façon destructive et forment une région de plus faible amplitude contenant un nœud entre les deux noyaux (ligne bleue).

Les énergies relatives des orbitales atomiques d'origine et des orbitales moléculaires liante et anti-liante sont représentées par un diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires comme celui de la figure VI.15. L'augmentation d'énergie de l'orbitale anti liante est à peu près égale ou un peu supérieure à la diminution d'énergie de l'orbitale liante correspondante.

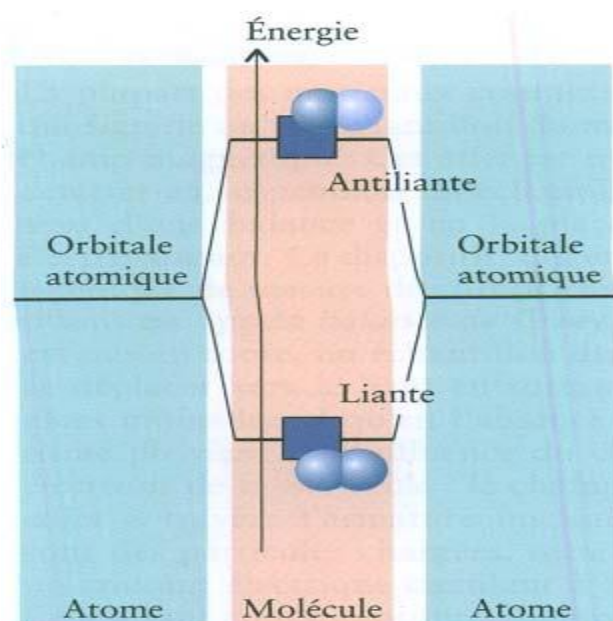


Figure VI.15. Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires liante et anti liante qu'on peut construire à partir de deux orbitales s. Les signes différents des orbitales s (qui montrent comment elles se combinent pour former l'orbitale moléculaire) sont représentés par des teintes de bleu différentes.

Configuration électronique des molécules diatomiques

Pour décrire par les orbitales moléculaires les molécules diatomiques homonucléaires :

- 1- On place les électrons d'abord dans l'orbitale moléculaire de plus faible énergie, puis dans les autres orbitales dans l'ordre des énergies croissantes.
- 2- Selon le principe d'exclusion de Pauli, chaque orbitale moléculaire peut loger jusqu'à deux électrons. S'il y a deux électrons dans une orbitale, ils doivent être appariés.
- 3- Si plusieurs orbitales de même énergie sont disponibles, les électrons commencent par les occuper toutes avec des spins parallèles (règle de Hund).

Nous illustrerons ces règles d'abord avec H_2 .

Dans H_2 , deux orbitales atomiques $1s$ fusionnent pour former deux orbitales moléculaires. Nous notons σ_{1s} l'orbitale liante et σ_{1s}^* l'orbitale anti liante. La notation $1s$ indique les orbitales atomiques à partir desquelles les orbitales moléculaires ont été formées. L'orbitale σ est une orbitale moléculaire de symétrie cylindrique et sans plan nodal contenant l'axe internucléaire. Deux électrons, un de chaque atome H, sont disponibles. Ils occupent tous les deux l'orbitale liante (l'orbitale de plus faible énergie) et la configuration est alors σ_{1s}^2 (figure VI.16). Comme seule l'orbitale liante est occupée, l'énergie de la molécule est inférieure à celle des atomes séparés et l'hydrogène existe sous forme de molécules H_2 . Deux électrons dans une orbitale σ forment une liaison σ , comme la liaison σ de la théorie de la liaison de valence. Toutefois, même un seul électron peut être capable de tenir ensemble deux atomes avec une force qui est à peu près la moitié de celle d'un doublet électronique et par conséquent -contrairement à la théorie de Lewis et à la théorie de la liaison de valence- le doublet électronique n'est pas indispensable pour une liaison. Le doublet n'est que le nombre maximum d'électrons dans une orbitale moléculaire permis par le principe d'exclusion de Pauli.

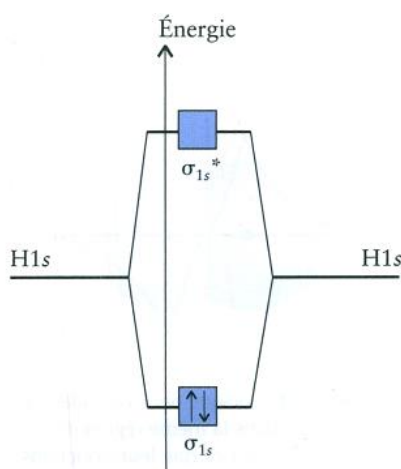


Figure VI.16. Les deux électrons d'une molécule H_2 occupent l'orbitale moléculaire de plus faible énergie (liante), ce qui donne une molécule stable.

➤ **Molécules diatomiques homo-nucléaires des éléments de la deuxième période**

- La première étape consiste à construire le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques des couches de valence fournies par les atomes.
- Comme les atomes de la 2e période ont dans leur couche de valence des orbitales 2s et 2p, nous formons des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques. Il y a en tout huit orbitales atomiques (une 2s et trois 2p pour chaque atome),
- Nous prévoyons donc de former huit orbitales moléculaires. Le recouvrement des deux orbitales 2s donne deux orbitales moléculaires, une liante (l'orbitale σ_{2s}) et une anti-liante (l'orbitale σ_{2s}^*) ; ces orbitales ressemblent aux orbitales σ_{1s} et σ_{1s}^* de H_2 .

La figure VI.17 montre l'ordre pour les éléments de la 2e période à l'exception de O_2 et F_2 , qui sont dans l'ordre représenté dans la figure VI.18.

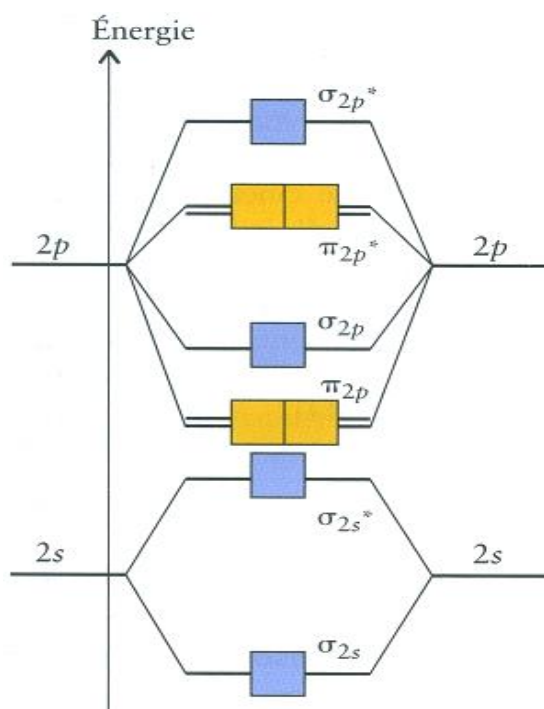


Figure VI.17. Diagramme typique des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires pour les molécules diatomiques homonucléaires de Li_2 à N_2 . Chaque case représente une orbitale moléculaire et peut loger jusqu'à deux électrons.

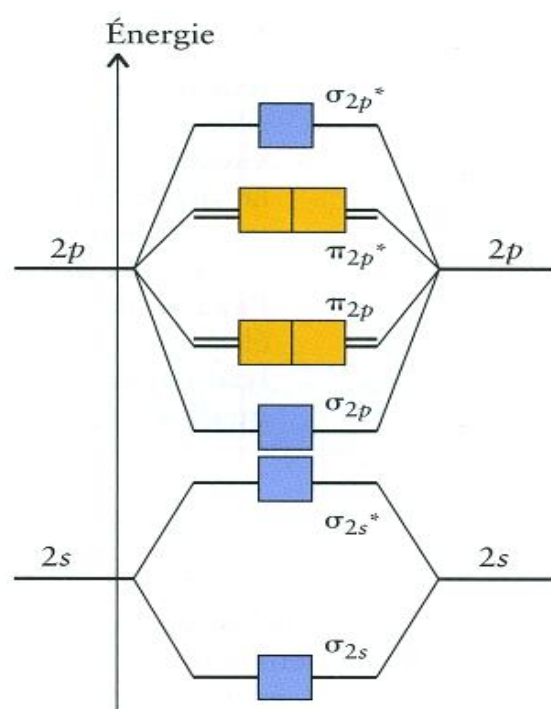


Figure VI.18. Diagramme typique des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires pour les molécules diatomiques homonucléaires de O_2 à F_2 .

Détermination de la configuration électronique et l'ordre de liaison d'une espèce diatomique homonucléaire :**Étape 1 :**

Identifiez toutes les orbitales des couches de valence, sans vous préoccuper du nombre d'électrons qu'elles contiennent. Les atomes des éléments de la 1^{ère} période (H et He) ont chacun une seule orbitale de valence, et les atomes de la 2^{ème} et de la 3^{ème} période (de Li à Ne et de Na à Ar) en ont quatre (une s et trois p).

Étape 2 :

Utilisez chaque couple d'orbitales atomiques correspondantes des couches de valence pour construire une orbitale moléculaire liante et une anti-liante, et dessinez le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires résultant.

Étape 3 :

Notez le nombre total d'électrons des couches de valence des deux atomes. Si l'espèce est un ion, ajustez le nombre d'électrons pour tenir compte de la charge.

Étape 4 :

Placez les électrons dans les orbitales moléculaires selon le principe de construction.

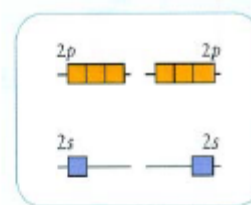
Étape 5 :

Pour déterminer l'ordre de liaison, soustrayez le nombre d'électrons dans des orbitales anti liantes du nombre d'électrons dans les orbitales liantes et divisez le résultat par 2.

Un exemple sur la détermination configuration électronique de l'état fondamental de la molécule de fluor (F₂) et le calcul de son ordre de liaison est donné sur la figure VI.19.

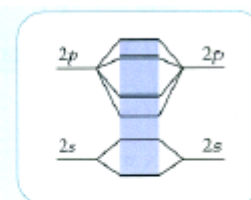
Étape 1- Identifiez les orbitales atomiques de valence.

Chaque atome apporte une orbitale 2s et trois orbitales 2p, pour un total de 8 orbitales.



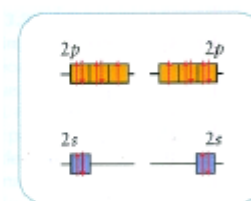
Étape 2- Construisez le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires.

Voir Figure 50



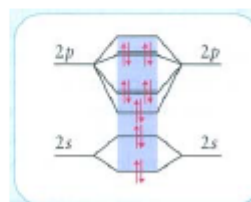
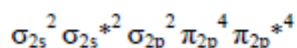
Étape 3- Comptez les électrons de valence.

$$2 \times 7 = 14$$



Étape 4- Construisez la configuration électronique.

Remplissez les orbitales dans l'ordre des énergies croissantes :



Étape 5- Déterminez l'ordre de liaison d'après :

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

$$OL = \frac{1}{2} \times [(2+2+4) - (2+4)] = 1$$

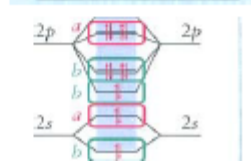


Figure VI.19. Exemple sur la détermination configuration électronique de l'état fondamental de la molécule de fluor (F_2) et le calcul de son ordre de liaison.

➤ La liaison dans les molécules diatomiques hétéronucléaires

Dans une molécule diatomique hétéronucléaire, une molécule diatomique constituée de deux atomes d'éléments différents, la liaison est polaire, les électrons étant partagés de façon inégale entre les deux atomes. Nous réécrivons donc l'équation 1 sous la forme :

$$\Psi = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B \quad (4)$$

Où les coefficients C_A et C_B ne sont pas égaux. Comme nous prenons toujours les carrés des fonctions d'onde pour les interpréter en termes de probabilité, si C_A^2 est grand, l'orbitale moléculaire ressemble plus à l'orbitale atomique de A et la densité électronique est plus importante au voisinage de A ; si C_B^2 est grand, elle ressemble plus à l'orbitale atomique de B et la densité électronique est plus importante au voisinage de B. En général, l'atome dont les orbitales atomiques ont l'énergie la plus faible est prédominant dans les orbitales moléculaires

et la densité électronique est la plus grande près de cet atome. Les valeurs relatives de C_A et C_B déterminent le type de liaison :

- Dans une *liaison covalente apolaire*, $C_A^2 = C_B^2$ et le doublet électronique est également partagé entre les deux atomes.
- Dans une *liaison ionique*, le coefficient de l'un des ions est presque nul parce que l'autre ion capte presque toute la densité électronique.
- Dans une *liaison covalente polaire*, l'orbitale atomique appartenant à l'atome le plus électronégatif a l'énergie la plus faible et apporte donc la plus grande contribution à l'orbitale moléculaire de plus faible énergie (figure VI.20). Inversement, la contribution à l'orbitale moléculaire de plus haute énergie (la plus anti liante) est plus importante pour l'orbitale atomique de plus haute énergie, qui appartient à l'atome le moins électronégatif.

Pour trouver les configurations électroniques de l'état fondamental des molécules diatomiques hétéronucléaires, nous utilisons la même approche que pour les molécules diatomiques homonucléaires.

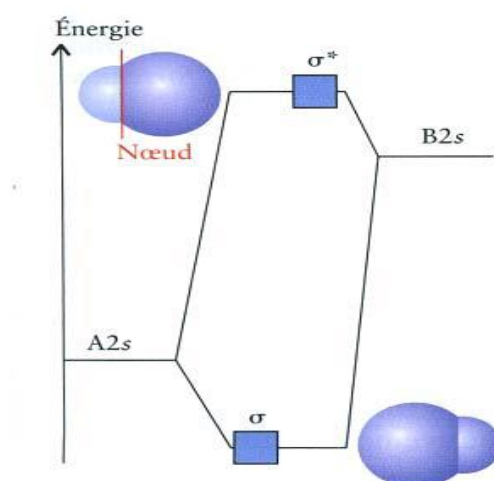


Figure VI.20. Diagramme typique des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires σ d'une molécule diatomique hétéronucléaire AB. Les contributions relatives des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires sont représentées par les tailles relatives des

➤ Les orbitales des molécules polyatomiques

La théorie des orbitales moléculaires des molécules poly atomiques suit les mêmes principes que ceux des molécules diatomiques, mais les orbitales moléculaires s'étendent sur tous les atomes de la molécule. Le doublet électronique d'une orbitale liante sert à lier l'ensemble de la molécule, et pas seulement un couple d'atomes.

La description de la liaison dans les molécules polyatomiques peut être très complexe. Cependant, nous pouvons illustrer qualitativement l'utilisation de la théorie des orbitales moléculaires en décrivant la liaison dans l'une des plus simples, mais des plus importantes molécules poly atomiques, H_2O . La molécule d'eau possède six orbitales atomiques (une $O2s$,

trois O2p et deux H1s). On utilise ces six orbitales pour construire six orbitales moléculaires dans lesquelles le degré de caractère liant net dépend du nombre de noeuds internucléaires (figure VI.21). L'orbitale moléculaire qui ne contient aucun noeud entre des atomes voisins est totalement liante et contribue, lorsqu'elle est occupée, à maintenir ensemble tous les atomes ; celle qui contient un nœud entre les atomes de chaque couple de voisins est totalement anti-liante et contribue, lorsqu'elle est occupée, à séparer tous les atomes. Il y a huit électrons à placer : six viennent de l'atome O et chaque atome H en fournit un. Les deux électrons de l'orbitale de plus faible énergie, la plus liante, rassemblent tous les atomes. Les deux électrons de l'orbitale constituée uniquement de l'orbitale O2p_x (où x est perpendiculaire au plan de la molécule) sont complètement localisés sur l'atome d'oxygène et ne contribuent pas directement à la liaison. Une telle orbitale qui ne contribue, lorsqu'elle est occupée, ni à la liaison ni à l'anti-liaison ; est appelée **orbitale non-liante**.

Dans certains cas, une orbitale non-liante est une simple orbitale atomique ; dans d'autres cas, elle est constituée d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques d'atomes qui ne sont pas voisins et dont le recouvrement est donc négligeable.

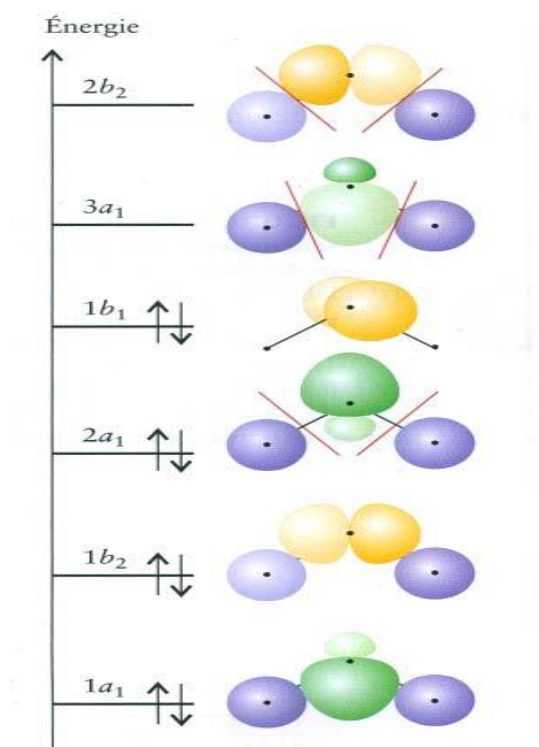


Figure VI.21. Diagramme schématisé des orbitales moléculaires de H₂O. Les orbitales sont marquées selon la notation conventionnelle pour les molécules triatomiques coudées. Les orbitales sont de plus en plus anti liantes (1_{a1}, liante ; 2_{b2}, anti-liante). L'orbitale

Exercices

Exercice 01

1. Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants :

H_2 ; Cl_2 ; H_2O ; H_3O^+ ; NH_3 ; NH_4^+ ; CH_4 ; C_2H_6 ; SF_4 ; SF_6 ; PCl_3 ; PCl_5 ; NCl_3

2. Quels sont parmi ces composés ceux qui ne respectent pas la règle de l'Octet ?

3. En se basant sur les structures électroniques des atomes de soufre et de phosphore, expliquer la formation des molécules SF_6 et PCl_5 .

4. Prévoyez les différentes valences possibles du phosphore. Les deux chlorures PCl_3 et PCl_5 existent. Expliquer pourquoi on ne connaît que le composé NCl_3 alors que le composé NCl_5 n'existe pas.

Exercice 02

Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (O M) et la structure électronique moléculaire des espèces chimiques suivantes : H_2^+ ; H_2 ; He_2^+ ; He_2

2. Calculer leur nombre de liaisons.

3. Attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire, une longueur de liaison et une énergie de dissociation :

$l(\text{\AA})$: 0,74 ; 1,06 ; 1,08 E_{diss} (J/mol) : 251 ; 256 ; 432

4. Classer ces espèces chimiques par ordre de stabilité.

Exercice 03

La famille du carbone ($Z=6$) comporte dans l'ordre les éléments suivants :

C, Si, Ge, Sn, Pb.

- Donner la configuration électronique :

1. De l'atome de carbone à l'état fondamental.

2. De l'atome de germanium (Ge) à l'état fondamental et de l'ion Ge^{2+} .

3. D'un atome X, sachant qu'il appartient à la même période que celle du germanium (Ge) et au groupe VIB.

4. Classer par ordre croissant le rayon atomique des éléments suivants : C, Si, Ge, Sn, Pb.

5. Expérimentalement, on constate que la molécule C_2 est diamagnétique. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de cette molécule en justifiant votre réponse. C ($Z=6$).

Exercice 04

La famille du bore B ($Z=5$) comporte dans l'ordre les éléments suivants :

B ; Al ; Ga ; In.

1. Donner la configuration électronique

a) De Al, Ga et In à l'état fondamental.

b) D'un élément X, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique IA.

c) D'un élément Y, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique VIIA.

2. A quelles familles appartiennent les éléments X et Y ?

3. Peut-on prévoir la nature de la liaison dans la molécule XY. Justifier votre réponse.

4. Comment varie l'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore ?

5. Comparer les énergies d'ionisation des éléments Y, Al et X.

6. Donner le diagramme énergétique des orbitales atomiques de la molécule de B_2 . En déduire la configuration électronique de B_2 . Prévoir les propriétés magnétiques de B_2 .

Exercice 05

Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de N_2 et CN.

2. En déduire les propriétés magnétiques de N_2 et CN.

3. Comparer la stabilité des espèces chimiques suivantes en justifiant vos réponses.

N_2 et N_2^+ ; CN et CN^-

Exercice 06

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) des molécules hétéro-nucléaire de : CO ; CO^+ et CO^- .

2. En déduire leur configuration électronique et leur indice de liaison.

3. Laquelle, parmi ces espèces, celle qui a la plus courte liaison ?

4. Indiquer leur propriété magnétique.

Exercice 07

1. Etablir le diagramme énergétique des orbitales moléculaires pour CN, sachant que la différence d'énergie des orbitales 2s et 2p est faible. En déduire la configuration électronique, l'ordre de liaison et la nature des liaisons dans les composés : CN, CN^+ et CN^-

2. Lesquelles sont paramagnétiques et lesquelles sont diamagnétiques ?

3. Donner la formule développée pour chacun des composés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Eddy Flamand et Jean-Luc Allard. Chimie Générale. 3^{ème} Edition Modulo, 2010, Mont-Royal (Québec).
2. Richard Mauduit et Éric Wenner. Chimie Générale en 30 fichies. Dunod, 2008, Paris.
3. Jason Overby et Reymond Chang. Chimie Générale. 6^{ème} Edition Education, 2022, Québec (Canada).
4. Jason Overby and Reymond Chang. General Chemistry. 6th Education, 2022, Québec (Canada).
5. Pierre Grécias, J.P. Migeon. Chimie 1 : Cours et tests d'application, édition TEC-OC, 2003, Paris, France.
6. Toudert Ahmed-Zaid. Cours Structure de la Matière, 2016, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (ENP), Algérie.
7. Naima Brinis. Cours Structure de la Matière, 2018, Université de Bejaia, Algérie.
8. Said Bey. Cours et exercices Structure de la Matière, 2016, Université de Bejaia, Algérie.
9. Smail Meziane. Chimie générale structure de la matière Editions BERTI 2010, Algérie.