

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



Polycopié de cours Structure de la matière

LMD - Ingénieur
Domaine : Sciences et Technologies

Dre N. KECHROUD

2025/2026

Avant-propos

La chimie est la science qui permet de comprendre et de transformer la matière, y compris celle qui est trop petite pour être observée à l'œil nu. Elle constitue un pilier fondamental de toute formation scientifique. Pourtant, pour de nombreux étudiants, ses concepts peuvent paraître abstraits et difficiles à appréhender au début.

Ce polycopié se veut non seulement un recueil de notions théoriques, mais aussi un véritable guide d'apprentissage, fondé sur trois principes essentiels : la clarté, la précision et la simplicité. Chaque notion, de l'atome aux liaisons moléculaires, est expliquée de manière progressive et détaillée, facilitant ainsi la mémorisation et rendant la lecture plus agréable. La progression est soigneusement structurée : chaque chapitre s'appuie sur le précédent afin de construire des bases solides. Par ailleurs, grâce à une mise en page claire et à des sections relativement indépendantes, ce polycopié peut être utilisé aussi bien comme manuel de référence pour approfondir un point précis que comme support complet de révision.

Apprendre la chimie ne consiste pas uniquement à mémoriser des formules : il s'agit avant tout de développer une démarche de réflexion. Dans cette optique, des questions intégrées permettent à l'étudiant de vérifier progressivement sa compréhension. Chaque chapitre se conclut par des exercices pratiques et, grâce à des corrigés détaillés, l'apprenant peut s'autoévaluer, analyser ses erreurs et consolider ses acquis avant d'aborder le chapitre suivant.

En résumé, ce polycopié constitue un outil essentiel pour tous ceux qui souhaitent maîtriser les bases de la structure de la matière. Il s'adresse aussi bien aux débutants qu'à ceux qui souhaitent approfondir leurs connaissances.

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Notions fondamentales de la chimie atomistique	
1.1. La matière et ses états.....	3
1.2. Les changements d'état de la matière	4
1.3. Structure de la matière.....	6
1.3.1. Les mélanges.....	6
1.3.1.1. Les mélanges hétérogènes.....	7
1.3.1.2. Les mélanges homogènes.....	7
1.3.2. Les méthodes de séparation des mélanges	7
1.3.2.1. Mélange constitué de plusieurs solides.....	7
1.3.2.2. Mélange constitué de solides et de liquides.....	7
1.3.2.3. Mélange constitué de liquides	8
1.3.3. Les corps purs	9
1.3.3.1. Les corps purs simples.....	9
1.3.3.2. Les corps purs composés	9
1.3.3.3. Les méthodes de séparation des corps purs composés	9
1.4. Volume molaire	10
1.5. Masse volumique (masse spécifique).....	10
1.6. Densité.....	10
1.6.1. Solides et liquides	10
1.6.2. Gaz.....	10
1.7. Notions d'atome et de molécule	11
1.7.1. L'atome	11
1.7.2. La molécule.....	11
1.7.3. La mole.....	11
1.7.4. Masse molaire atomique.....	11
1.7.5. Masse molaire moléculaire.....	12
1.8. Concentrations	12

1.8.1. Concentration molaire (molarité).....	12
1.8.2. Concentration massique	12
1.8.3. Molalité	12
1.8.4. Concentration normale.....	13
1.8.5. Fractions molaire et massique	13
1.8.6. Fraction volumique.....	13
1.8.7. Pourcentage volumique	13
1.9. Dilution d'une solution aqueuse	14
1.10. Concentration molaire commerciale	14
Exercices avec solutions.....	16

Chapitre 2 : Les constituants de l'atome

2.1. Histoire du modèle atomique	23
2.2. Modèle atomique de Dalton	24
2.3. Premières expériences de caractérisation de l'atome	24
2.4. Modèle de Rutherford	26
2.5. Structure du noyau	28
2.6. Caractéristiques de l'atome	28
2.7. Nucléides et isotopes	29
2.7.1. Les nucléides.....	29
2.7.2. Les isotopes	29
2.7.3. Détermination de la masse des isotopes	29
2.7.4. Spectrographe de masse de Bainbridge	30
2.7.5. Masse moyenne d'un élément chimique	31
2.8. Défaut de masse.....	31
2.9. Énergie de liaison et énergie de cohésion.....	31
2.10. Stabilité du noyau	32
Exercices avec solutions.....	33

Chapitre 3 : La radioactivité

3.1. Introduction.....	41
3.2. Radioactivité naturelle.....	42

3.2.1. Définition	42
3.2.2. Types de radioactivité naturelle	42
3.2.3. Courbe de stabilité	44
3.3. Décroissance radioactive	45
3.3.1. Activité (A).....	45
3.3.2. Période radioactive (T).....	45
3.3.3. Relation masse–activité	46
3.4. Familles radioactives naturelles.....	46
3.5. Radioactivité artificielle.....	47
3.6. Applications de la radioactivité	48
Exercices avec solutions.....	49

Chapitre 4 : Le modèle de Bohr

4.1. Introduction.....	55
4.2. La lumière : phénomène corpusculaire et effet photoélectrique	57
4.3. Spectre d'émission de l'hydrogène	57
4.4. Modèle de Bohr	60
4.5. Dualité onde-corpuscule – hypothèse de de Broglie.....	63
4.6. Principe d'incertitude de Heisenberg.....	63
4.7. Modèle quantique de l'atome – équation de Schrödinger.....	64
4.8. Configuration électronique d'un atome.....	68
4.9. Règle de Slater.....	70
Exercices avec solutions.....	72

Chapitre 5 : La classification périodique des éléments

5.1. Introduction.....	82
5.2. Principe de la classification périodique.....	82
5.2.1. Périodes et groupes chimiques.....	82
5.2.2. Notation abrégée de la configuration électronique	83
5.3. Électrons de valence et électrons de cœur.....	83
5.4. Périodes.....	83
5.5. Groupes ou familles chimiques	84

5.5.1. Les blocs.....	84
5.5.2. Principales familles chimiques.....	86
5.5.3. Éléments des groupes principaux.....	86
5.5.4. Exceptions au principe d'Aufbau.....	88
5.5.5. Métaux et non-métaux.....	88
5.6. Configuration électronique des ions.....	89
5.7. Périodicité des propriétés des éléments.....	90
5.7.1. Rayon atomique.....	90
5.7.2. Rayon ionique.....	91
5.7.3. Énergie d'ionisation.....	92
5.7.4. Affinité électronique.....	93
5.7.5. Électronégativité.....	93
Exercices avec solutions.....	95

Chapitre 6 : Liaisons chimiques

6.1. Introduction.....	102
6.2. Types de liaisons chimiques.....	102
6.2.1. Représentation de Lewis.....	103
6.2.2. Règle de l'octet.....	103
6.2.3. Exceptions à la règle de l'octet.....	104
6.3. Liaison covalente.....	105
6.4. Valence d'un atome.....	106
6.5. Liaison ionique.....	106
6.6. Polarité des molécules.....	107
6.6.1. Molécules diatomiques.....	107
6.6.2. Pourcentage de caractère ionique.....	108
6.7. Méthode d'écriture des structures de Lewis.....	108
6.8. Limites du modèle de Lewis : mésomérie (résonance).....	109
6.9. Théorie VSEPR.....	109
6.10. Polarité des molécules polyatomiques.....	111
6.11. Hybridation des orbitales atomiques.....	112

6.11.1. Hybridation sp : molécule BeF_2	112
6.11.2. Hybridation sp^2 : molécule BF_3.....	114
6.11.3. Hybridation sp^3 : molécule CH_4.....	116
6.11.4. Orbitales hybrides avec orbitales d	117
6.12. Molécules à liaisons multiples	119
6.13. Théorie des orbitales moléculaires	121
6.13.1. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires	121
6.13.2. Indice de liaison (ordre de liaison)	122
6.14. Molécules diatomiques homonucléaires (2e période)	122
6.15. Diamagnétisme et paramagnétisme.....	124
6.15.1. Application à la molécule O_2	124
6.15.2. Ionisation des molécules	125
Exercices avec solutions.....	127

Introduction

La chimie est la science qui étudie la composition, la structure et les transformations de la matière. Bien qu'elle soit souvent perçue comme une discipline exigeante en raison de son vocabulaire spécialisé, elle demeure étroitement liée à la vie quotidienne : des phénomènes courants tels que l'évaporation de l'eau ou l'usage du citron pour prévenir l'oxydation reposent sur des principes chimiques fondamentaux.

Construite sur des bases scientifiques posées au XIX^e siècle, la chimie moderne s'est beaucoup développée grâce aux progrès technologiques du XX^e siècle. Aujourd'hui, grâce à des outils comme l'informatique et les microscopes spécialisés, il est possible d'étudier la matière avec une grande précision et de créer des substances qui possèdent des propriétés bien particulières.

Ce polycopié, destiné principalement aux étudiants de premier cycle universitaire, offre un cours clair et accessible de structure de la matière. Il s'adresse aux étudiants des tronc communs en sciences de la matière, sciences techniques, sciences de la nature et de la vie, médecine et autres filières recevant un enseignement fondamental en chimie. Il peut également répondre aux besoins de toute personne souhaitant réviser les notions essentielles de cette discipline.

L'objectif de ce cours est d'apprendre à réfléchir comme un chimiste, c'est-à-dire à relier ce que l'on observe à grande échelle avec ce qui se passe à l'échelle très petite des atomes et des molécules. La chimie est une science fondamentale, indispensable pour comprendre le monde qui nous entoure et pour développer les technologies qui rendent notre vie quotidienne plus moderne et plus confortable.

Conforme au programme officiel du socle commun de chimie générale destiné aux étudiants de première année des sciences techniques, ce cours est organisé en six chapitres. Le premier chapitre présente les notions fondamentales de chimie générale, notamment les états de la matière, les méthodes de séparation, ainsi que les solutions et leurs concentrations. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des constituants de l'atome, en abordant les premières expériences de caractérisation, les isotopes et les techniques de séparation isotopique. Le troisième chapitre introduit les bases de la radioactivité, qu'il s'agisse de radioactivité naturelle ou artificielle, et expose les lois de la décroissance radioactive ainsi que quelques-unes de ses applications. Le quatrième chapitre décrit le modèle semi-atomique, en traitant de la dualité onde-corpuscule, du spectre de l'hydrogène, des modèles classiques de l'atome et des spectres des ions hydrogénoïdes, constituant ainsi une transition vers le modèle quantique. Le cinquième chapitre est consacré à la classification périodique des éléments et en présente les principes, les lois, les propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, ainsi qu'une analyse des

principales familles chimiques. Enfin, le sixième chapitre porte sur la liaison chimique et traite de la liaison ionique, de la liaison covalente, des structures de Lewis, de la méthode VSEPR et de l'approche quantique de la liaison.

Chaque chapitre contient des exercices corrigés et expliqués en détail pour aider les étudiants à mieux comprendre le cours et à améliorer leurs capacités à résoudre des problèmes. Enfin, ceux qui veulent aller plus loin dans l'étude de la structure de la matière trouveront, à la fin de l'ouvrage, une liste de références utiles pour approfondir leurs connaissances.

Chapitre 1

Notions fondamentales de la chimie atomistique

1.1. La matière et ses états

La matière est ce qui constitue tout objet réel. Elle occupe un certain espace et possède une masse. Ainsi, en physique, tout élément qui a une masse est considéré comme de la matière. La matière peut exister sous trois états : solide, liquide et gazeux :

- Un solide est rigide : il possède un volume et une forme qui ne changent pas. Comme l'illustre la figure 1.1, ses particules sont rangées de façon régulière, serrées les unes contre les autres et maintenues par des forces d'attraction.

- Un liquide possède un volume défini mais n'a pas de forme propre : il adopte celle du récipient qui le contient. Ses particules, bien que proches les unes des autres, exercent entre elles des forces d'attraction plus faibles que dans un solide, ce qui leur permet de se déplacer les unes par rapport aux autres tout en restant confinées dans un volume délimité par une surface libre horizontale. Par ailleurs, la distance qui sépare les particules est pratiquement identique à celle observée dans les solides (voir figure 1.1).

- Un gaz ne possède ni volume ni forme propre : il occupe entièrement l'espace du récipient qui le contient. Ses particules, très éloignées les unes des autres par rapport à leur taille, exercent entre elles des forces d'attraction quasi nulles et se déplacent librement dans toutes les directions (voir figure 1.1).

A la différence des solides et des liquides, qui sont peu compressibles, les gaz présentent une grande compressibilité.

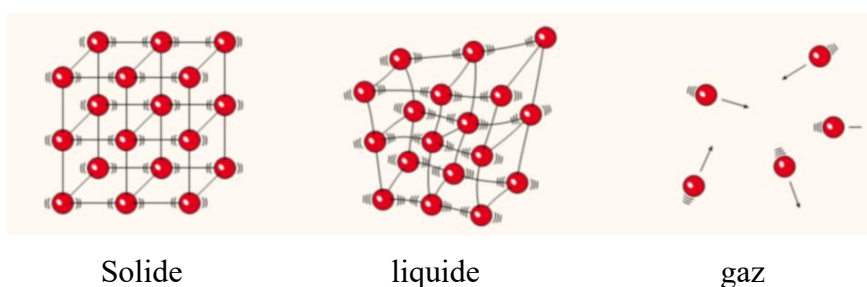


Figure 1.1 : Disposition des particules dans les solides, les liquides et les gaz

Une substance peut exister dans différents états selon la température et la pression auxquelles elle est exposée. Elle peut passer d'un état à un autre lorsque ces conditions changent. Par exemple, en abaissant la température, l'eau liquide se solidifie.

Le tableau 1.1 montre l'état de certaines substances courantes à une température de 20 °C et sous une pression de 1 atmosphère.

Tableau 1.1 : Masse volumique de certaines substances à 20°C

Substance	Etat physique	Masse volumique (g.cm ⁻³)
Oxygène	Gaz	0,001330
Hydrogène	Gaz	0,000084
Eau	Liquide	0,998200
Ethanol	Liquide	0,880000
Cuivre	Solide	7,870000
Plomb	Solide	11,340000

1.2. Les changements d'état de la matière

Une substance peut passer d'un état à un autre : de gazeux à liquide ou solide, de liquide à gazeux ou solide, et de solide à liquide ou gazeux. Ce processus s'appelle un changement d'état (voir figure 1.2).

Les changements d'état sont des transformations physiques qui se produisent à des températures spécifiques à chaque substance. Un changement physique correspond à une modification qui n'altère pas la nature de la substance, il se traduit uniquement par une variation de son état, de sa forme ou de ses dimensions, telles que :

- La fusion : passage de l'état solide à l'état liquide.
- La solidification : passage de l'état liquide à l'état solide.
- La vaporisation : passage de l'état liquide à l'état gazeux.
- La liquéfaction : passage de l'état gazeux à l'état liquide.
- La sublimation : passage de l'état solide à l'état gazeux.
- La condensation : passage de l'état gazeux à l'état liquide

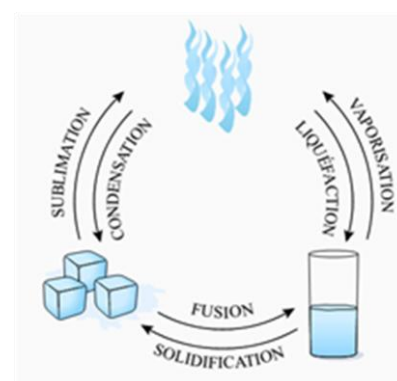


Figure 1.2 : Changement d'état physique de la matière

- **La fusion et la solidification**

Lorsque l'on chauffe de la paraffine dans un récipient, elle se transforme en liquide : on dit qu'elle fond. Le passage de l'état solide à l'état liquide s'appelle la **fusion**. Si l'on cesse de chauffer, au bout de quelques instants, le liquide devient solide : on dit que la paraffine se solidifie. Le passage de l'état liquide à l'état solide est appelé **solidification** (ou parfois **congélation**).

- **La vaporisation et la liquéfaction**

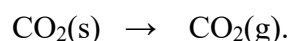
La vaporisation correspond au passage de l'état liquide à l'état gazeux. Elle peut se produire de deux manières :

- Par **évaporation** : uniquement à la surface du liquide. Le processus inverse de la vaporisation s'appelle la **liquéfaction**.
- Par **ébullition** : des bulles de gaz se forment dans le liquide. La température d'ébullition de l'eau pure est de 100°C.

- **La sublimation**

Certains corps tels que le diode I₂(s), passent directement de l'état solide à l'état gazeux : on dit qu'ils **subliment**. Pour ces solides, l'énergie nécessaire pour atteindre l'état gazeux est si faible qu'ils se transforment en vapeur sans passer par l'état liquide. Ce phénomène s'appelle la **sublimation**.

Un exemple bien connu de sublimation est la transformation du dioxyde de carbone solide en dioxyde de carbone gazeux :



A la pression atmosphérique normale (101 325 Pa), le CO₂ ne passe pas par l'état liquide. On obtient alors du CO₂ solide, appelé **glace carbonique**, **neige carbonique** ou **carboglance**. Cette glace carbonique atteint une température de -78°C et est employée comme réfrigérant à usage unique.

- **Autres transformations physiques : la dissolution et la cristallisation**

Lorsqu'on plonge un morceau de sucre dans un verre d'eau, son volume diminue progressivement jusqu'à disparaître complètement. Le sucre s'est alors dissous dans l'eau. Ce phénomène est appelé **dissolution**, et le mélange obtenu constitue une **solution**. La substance dissoute, ici le sucre, est le **soluté**, tandis que l'eau joue le rôle de **solvant**.

La **concentration** désigne la quantité de soluté dissoute dans un litre de solution. Elle s'exprime généralement en g/ℓ ou en mol/ℓ.

Si l'on ajoute un deuxième morceau de sucre à la solution, puis un troisième, un quatrième, etc., la concentration en sucre augmente tant que celui-ci continue à se dissoudre. Cependant, au bout d'un moment, on observe qu'un surplus de sucre ne se dissout plus : la solution atteint alors la **saturation**. La concentration d'une solution saturée correspond à la **solubilité** de la substance considérée.

Si l'on chauffe une solution saturée, une quantité supplémentaire de sucre peut encore se dissoudre : la solubilité du sucre augmente donc avec la température. À l'inverse, lorsque la solution refroidit, elle ne peut plus maintenir toute la matière dissoute. Une partie du sucre se dépose alors sous forme de cristaux au fond du récipient : c'est le phénomène de **crystallisation**. Pour qu'une cristallisation se produise à une température donnée, la solution doit être saturée à cette température. On peut atteindre l'état de saturation à partir d'une solution non saturée soit en la refroidissant, soit en retirant une partie du solvant, par exemple par évaporation.

1.3. Structure de la matière

On sait que la matière qui nous entoure est organisée selon plusieurs niveaux. Les substances les plus simples évoquées jusqu'ici sont les **éléments**. Ceux-ci possèdent eux-mêmes une structure : ils sont constitués d'**atomes**, formés d'un **noyau** entouré d'**électrons**. Le noyau n'est pas indivisible non plus ; il est composé de **protons** et de **neutrons**, lesquels peuvent à leur tour être décomposés en particules plus fondamentales appelées **quarks**. La figure (1.3) présente schématiquement cette organisation hiérarchisée de la matière.

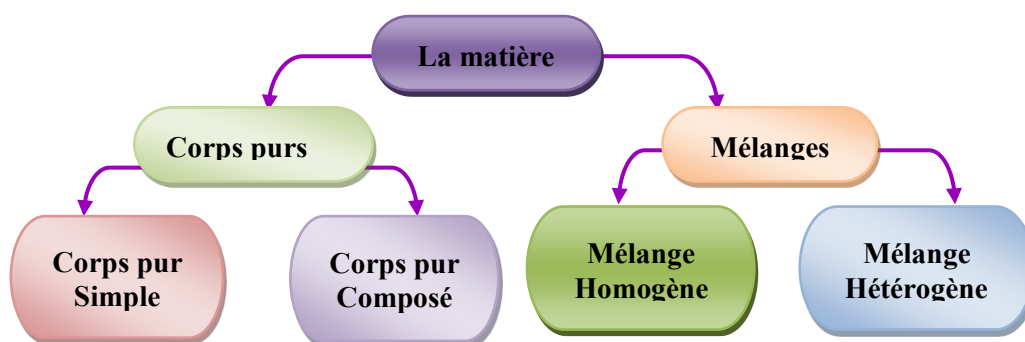


Figure 1.3 : Classification de la matière

1.3.1. Les mélanges

Un mélange est une substance composée de molécules différentes (par exemple : NaCl et H₂O ; ou huile et eau). On peut classer les mélanges en deux grandes catégories :

1.3.1.1. Les mélanges hétérogènes

Ce sont des mélanges dans lesquels on peut distinguer, à l'œil nu ou à l'aide d'instruments d'observation, les particules des différentes substances qui les composent. Ils sont constitués de plus d'une phase.

1.3.1.2. Les mélanges homogènes

Ce sont des mélanges dans lesquels les particules des différentes substances ne peuvent pas être distinguées. Ils sont constitués d'une seule phase.

Exemples : mélange de gaz quelconques, HCl dans l'eau, café avec lait, ou encore l'air (78,05 % d'azote, 20,97 % d'oxygène, 0,94 % de gaz rares comme He, Ne, Ar, Kr, Xe, 0,03 % de dioxyde de carbone et 0,01 % de dihydrogène).

1.3.2. Les méthodes de séparation des mélanges

L'analyse immédiate permet de séparer tous les constituants d'un mélange. Elle regroupe l'ensemble des procédés utilisés pour isoler les différentes substances présentes. Ces méthodes reposent sur les différences de propriétés physiques des constituants.

Les procédés pour séparer les mélanges homogènes varient selon les situations :

1.3.2.1. Mélange constitué de plusieurs solides

- **Tamissage** : utilisé lorsque les particules ont des tailles différentes. **Exemple** : séparation de la farine et de la semoule.
- **Lévigation** : utilisée lorsque les substances ont des densités différentes. **Exemple** : séparation de l'or et du sable en utilisant un courant d'eau qui emporte le sable, laissant l'or derrière.
- **Dissolution** : utilisée lorsque l'un des constituants se dissout dans un liquide tandis que les autres restent insolubles.

1.3.2.2. Mélange constitué des solides et de liquides

- **Décantation**

La décantation est une méthode de séparation liquide-solide ou liquide-liquide, basée sur la différence de densité des composants. Elle consiste à laisser le mélange au repos, ce qui permet aux particules solides les plus lourdes de se déposer au fond. En transvasant le liquide avec précaution, on peut le séparer des particules solides.

Exemple : décantation d'une eau boueuse, un schéma de du procédé de décantation est représenté sur la Figure 1.4.

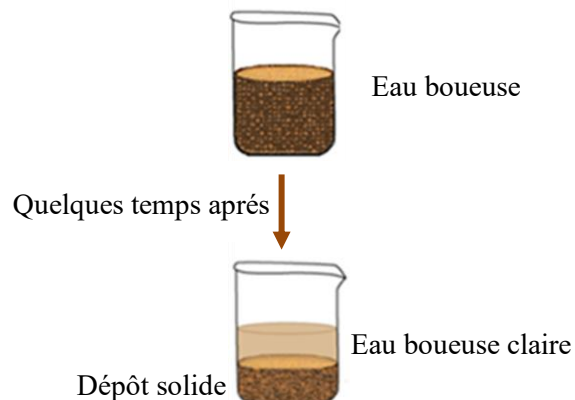


Figure 1.4 : Procédé de décantation

- **Filtration**

La filtration est une méthode de séparation qui repose sur la différence de taille des particules. Elle consiste à verser le mélange liquide (par exemple, l'eau décantée) dans un filtre en papier placé dans un entonnoir. Après passage à travers le filtre, on obtient un liquide clair appelé filtrat (Figure 1.5).

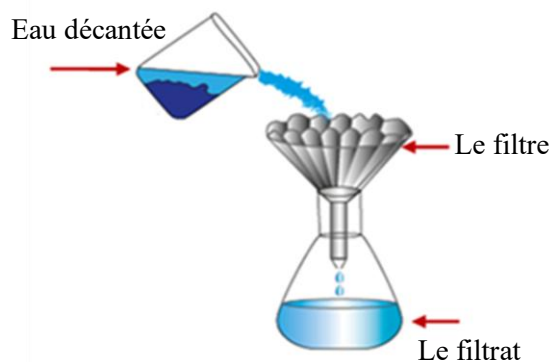


Figure 1.5 : Schéma d'un montage de filtration

1.3.2.3. Mélange constitué de liquides

- **Distillation**

La distillation est une méthode de séparation qui repose sur la différence de température d'ébullition des constituants d'un mélange. Elle consiste à chauffer le mélange homogène dans un ballon jusqu'à ébullition. La vapeur produite est ensuite dirigée dans un réfrigérant (refroidi par un courant d'eau), où elle se condense en liquide. Le liquide obtenu à la sortie du réfrigérant s'appelle le distillat (Figure 1.6).

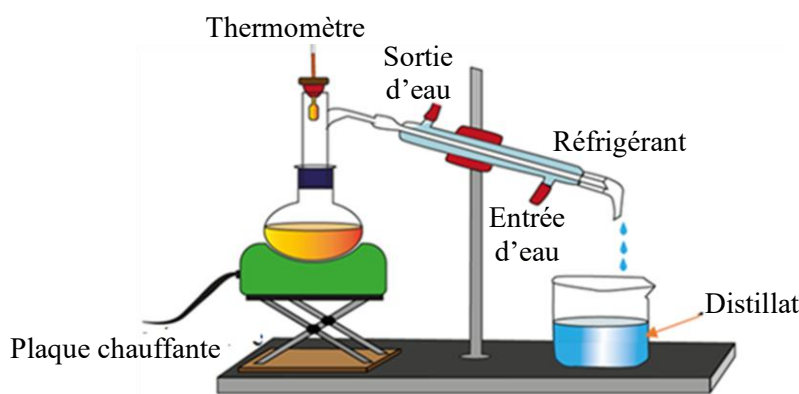


Figure 1.6 : Schéma d'une distillation

1.3.3. Les corps purs

Un corps qui résiste à tous les procédés de séparation est considéré comme un corps pur. On distingue deux types de corps purs.

1.3.3.1. Les corps purs simples

Ils sont constitués de molécules formées d'atomes identiques (exemples : S, Fe, H₂, ...). Ces substances sont indécomposables par les méthodes de séparation.

1.3.3.2. Les corps purs composés

Ce sont des corps constitués de molécules formées d'atomes différents (exemples : H₂O, H₂SO₄, HCl, ...). Ils peuvent être décomposés en d'autres substances à l'aide de procédés appropriés.

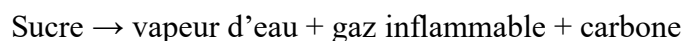
1.3.3.3. Les méthodes de séparation des corps purs composés

L'analyse élémentaire permet de séparer les corps purs composés. Elle regroupe l'ensemble des procédés utilisés pour décomposer un corps composé en ses éléments constitutifs. Ces procédés sont de nature chimique.

- **Thermolyse ou pyrolyse**

Décomposition d'une substance sous l'effet de la chaleur : *corps composé* → *corps simples*

Exemple :



- **Radiolyse**

Décomposition d'une substance par les radiations lumineuses, visibles ou invisibles (UV – ultraviolet, IR – infrarouge).

- **Électrolyse**

Décomposition d'une substance par le passage du courant électrique.

1.4. Volume molaire

Le volume molaire correspond au volume occupé par une mole d'une substance à l'état gazeux. Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), c'est-à-dire à 0 °C et 1 atm, une mole de gaz occupe un volume de 22,4 litres.

Hypothèse d'Avogadro : des volumes égaux de gaz parfaits différents, soumis aux mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules et donc le même nombre de moles.



Amedeo Carlo Avogadro (1776-1856)
Physicien et chimiste italien

1.5. Masse volumique ou masse spécifique

La masse volumique ρ d'une substance est définie comme la masse par unité de volume.

Mathématiquement, on l'écrit :

$$\rho = \frac{\text{masse}}{\text{Volume}} = \frac{m}{V} \quad (1.1)$$

Où :

ρ est la masse volumique (en kg/m³) ; m est la masse de la substance (en kg) ; V est le volume occupé par la substance (en m³)

1.6. Densité

1.6.1. Solide-Liquide

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.

$$d = \frac{\rho_{\text{corps(s ou l)}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m/V}{m'/V} = \frac{m}{m'}$$

$$d = \frac{\text{masse d'un certain volume de corps}}{\text{masse du même volume d'eau}} \quad (1.2)$$

1.6.2. Gaz

La densité d'un gaz par rapport à l'air est le rapport de la masse d'un certain volume de ce gaz à la masse du même volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression.

Dans les conditions normales, la masse volumique de l'air est de 1,293 g/ℓ. Autrement dit :

$$\begin{aligned}
 1 \text{ litre d'air} &\rightarrow 1,293 \text{ g} \\
 22,4 \ell &\rightarrow M_{air} \\
 M_{air} &= \frac{1,293 \cdot 22,4}{1} \approx 29 \text{ g/mol}
 \end{aligned}$$

M_{air} est la masse molaire du gaz.

$$d_{gaz} = \frac{\text{masse d'un volume } V \text{ du gaz}}{\text{masse du volume } V \text{ d'air}} = \frac{M_{gaz}}{M_{air}} = \frac{M_{gaz}}{29} \quad (1.3)$$

1.7. Notions d'atome et molécule

1.7.1. L'atome

L'atome est le constituant essentiel de la matière. Pour représenter les atomes, on utilise des symboles, exemples :

Carbone : C ; hydrogène : H ; aluminium : Al.

Tous les atomes sont construits sur le même modèle, mais différent par leur composition en noyau et électrons. La taille de l'atome est très petite, elle est de l'ordre de l'angström (Å) et sa masse est de l'ordre de 10^{-26} kg.

1.7.2. La molécule

Les atomes peuvent s'unir entre eux et former des molécules, exemple : H₂, O₂, Cl₂, H₂O, HCl, H₂SO₄...etc.

1.7.3. La mole

Les chimistes utilisent la mole comme unité de quantité de matière qui permet de rendre compte du nombre énorme d'atomes et de molécules contenus dans un échantillon. La mole est une quantité de matière qui contient toujours le même nombre de particules, ce nombre est représenté par le symbole N_A qui porte le nom de *constante d'Avogadro*.

$$N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Le nombre d'Avogadro représente le nombre d'atomes contenus dans 12 g de carbone 12 (¹²C).

1.7.4. Masse molaire atomique

C'est la masse d'une mole d'atomes, c'est donc la masse de N_A atomes. Par exemple, la masse molaire atomique du sodium est :

$$M_{Na} = 22,99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mole} &\rightarrow N_A \text{ d'atomes} \\
 N_A &\rightarrow 22,99 \text{ g} \\
 1 \text{ atome Na} &\rightarrow m_{Na}
 \end{aligned}$$

$$m_{Na} = \frac{22,99 \times 1}{N_A} = \frac{22,99 \times 1}{6,023 \times 10^{23}} = 3,82 \times 10^{-23} g$$

1.7.5. Masse molaire moléculaire

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

1.8. Concentration

La concentration d'une solution est une grandeur qui permet de connaître sa composition. Elle peut être exprimée de deux façons : concentration molaire ou concentration massique, selon que l'on considère la quantité de matière du soluté (en nombre de moles) ou sa masse. La concentration indique donc la quantité de soluté présente dans un certain volume de solution.

1.8.1. La concentration molaire (ou molarité)

La concentration molaire d'une espèce chimique, notée (ou M), correspond au nombre de moles de cette espèce (n) dissoutes dans un litre de solution (V). Elle se calcule à l'aide de la formule :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} \quad (1.4)$$

M étant la masse molaire du soluté ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et m la masse de soluté (g).

Son unité est la mole par litre ($\text{mol} \cdot \ell^{-1}$). Cette grandeur permet de savoir combien de particules de soluté sont présentes dans un volume donné de solution.

1.8.2. La concentration massique

La concentration massique d'une solution, notée C_m , correspond à la masse de soluté (m) dissoute dans un litre de solution (V). Elle se calcule à l'aide de la formule :

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{nM}{V} = C \times M \quad (1.5)$$

La concentration massique s'exprime en grammes par litre ($\text{g} \cdot \ell^{-1}$).

1.8.3. La molalité

La concentration molale, ou molalité (M_ℓ), se définit comme le rapport entre la quantité de matière d'un soluté et la masse du solvant. Elle s'exprime en moles par kilogramme de solvant.

$$M_\ell = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \left(\frac{\text{masse de soluté}}{\text{kg de solvant}} \right) \quad (1.6)$$

Ou encore :

$$M_\ell = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} = \text{mole de soluté par kg de solvant} \quad (1.7)$$

1.8.4. La concentration normale

La concentration normale, ou normalité, est définie comme le nombre d'équivalents-grammes de soluté contenus dans un litre de solution. Elle est exprimée par :

$$N = \frac{n_{eq-g}}{V} \quad (1.8)$$

$$\text{Avec} \begin{cases} n_{eq-g} = \frac{m}{m_{1eq-g}} \\ m_{1eq-g} = \frac{M}{Z} \end{cases} \Rightarrow N = \frac{m \cdot Z}{M \cdot V} = C \cdot Z \quad (1.9)$$

Où :

M est la masse molaire du soluté ; m est la masse de soluté ; V est le volume de la solution ; C est la concentration molaire ; Z est le facteur de valence correspondant au type de substance :

- **Pour un sel** : le nombre d'électrons de valence.
Exemple : NaCl, $Z=1$.
- **Pour un acide** : le nombre de protons H^+ libérés.
Exemple : HCl, $Z=1$; H_2SO_4 , $Z=2$.
- **Pour une base** : le nombre d'ions hydroxyle OH^- libérés.
Exemple : NaOH, $Z=1Z$; $Ca(OH)_2$, $Z=2Z$.

1.8.5. Les fractions – molaire - massique

- **La fraction molaire**

Si on considère n_1 moles de solvant et n_2 moles de soluté, les fractions molaires du solvant et du soluté sont respectivement :

$$\begin{cases} x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} \\ x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \end{cases} \quad (1.10)$$

- **La fraction massique**

C'est le pourcentage massique donné par :

$$\%_{massique} = \frac{\text{masse}_{soluté}}{\text{masse}_{solution}} \times 100 \quad (1.11)$$

Note : lorsqu'on dispose du volume de la solution, on peut le transformer en masse à l'aide de la densité de la solution.

1.8.6. La fraction volumique

Si le soluté et le solvant sont sous forme liquide, la concentration de la solution peut s'exprimer en *pourcentage volumique*.

Si V_1 est le volume du soluté et V_2 le volume du solvant, leurs fractions volumiques sont respectivement égales à χ_{V_1} et χ_{V_2} :

$$\chi_{V_1} = \frac{\text{volume du soluté}}{\text{volume de la solution}} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (1.12)$$

$$\chi_{V_2} = \frac{\text{volume du solvant}}{\text{volume de la solution}} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (1.13)$$

1.8.7. Le pourcentage volumique

Il est exprimé par la relation 1.14 :

$$\% \text{ volumique} = \frac{\text{volume du soluté}}{\text{volume de la solution}} \times 100 \quad (1.14)$$

1.9. Dilution d'une solution aqueuse

La dilution d'une solution aqueuse consiste à ajouter de l'eau à une solution initiale concentrée (solution mère) afin d'obtenir une solution moins concentrée (solution fille). Pendant cette dilution, la quantité de soluté reste constante, ce qui permet d'écrire :

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f \quad (1.15)$$

Avec n : nombre de moles ; V : volume en litres et C : concentration en $(\text{mol} \cdot \ell^{-1})$. Les indices i et f désignent respectivement la solution initiale (mère) et la solution finale (diluée).

En général, les concentrations sont connues, et les volumes correspondants sont à déterminer, avec :

V_i : volume de la solution-mère à prélever ; V_f : volume de la solution diluée correspondant à celui de la fiole jaugée.

Remarque : le facteur de dilution F est donné dans la relation (1.16).

$$F = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \frac{C_i}{C_f} = \frac{V_f}{V_i} = \frac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}} \quad (1.16)$$

F indique combien de fois la solution mère a été diluée pour obtenir la solution fille.

1.10. La concentration molaire commerciale

Sur l'étiquette des flacons commerciaux de produits chimiques, figurent la formule du composé, sa densité et son pourcentage massique. Ces données permettent de calculer la concentration molaire de l'espèce chimique. La masse d'un litre de solution est déterminée par la relation (1.17) :

$$\begin{cases} m_{\text{solution}} = \rho_{\text{solution}} \times V \\ \rho_{\text{solution}} = d \times \rho_{\text{eau}} \end{cases} \Rightarrow m_{\text{solution}} = d \times \rho_{\text{eau}} \times V \quad (1.17)$$

La masse de soluté contenue dans le flacon est donnée par :

$$\text{masse de soluté} = \frac{\% \text{ massique} \times \text{masse de la solution}}{100} \quad (1.18)$$

Soit :

$$\text{masse de soluté} = \frac{\% \text{ massique} \times d \times \rho_{\text{eau}} \times V}{100} \quad (1.19)$$

La quantité de matière du soluté peut ainsi être déduite par :

$$n_{\text{soluté}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}} = \frac{\% \text{ massique} \times d \times \rho_{\text{eau}} \times V}{M_{\text{soluté}} \times 100} \quad (1.20)$$

La concentration molaire de la solution commerciale sera donc :

$$C_{\text{soluté}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{V} = \frac{\% \text{ massique} \times d \times \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{soluté}} \times 100} \quad (1.21)$$

Exercices avec solutions**Exercice 1.1**

Dans un échantillon de méthane CH_4 de masse $m = 0,32$ g, déterminer :

- Le nombre de moles de CH_4 ,
- Le nombre de molécules de CH_4 ,
- Le nombre d'atomes de carbone (C) et d'atomes d'hydrogène (H) présents dans l'échantillon.

Données : $M_C = 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_H = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Solution

- Le nombre de moles de CH_4 :

$$n = \frac{m}{M}$$

$$M_{\text{CH}_4} = M_C + 4M_H = 12,01 + 4 \times 1,01 = 16,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Donc :

$$n = \frac{0,32}{16,05} = 0,02 \text{ mole}$$

- Le nombre de molécules de CH_4 :

$$N_{\text{CH}_4} = n \times N_A = 0,02 \times 6,023 \times 10^{23} = 0,12 \times 10^{23} \text{ molécules.}$$

- Le nombre d'atomes H et C

Une molécule de CH_4 contient 1 atome de C et 4 atomes de H

D'où :

$$N_C = N_{\text{CH}_4} = 0,12 \times 10^{23} \text{ atomes de C}$$

$$N_H = 4 \times N_{\text{CH}_4} = 4 \times 0,12 \times 10^{23} = 0,48 \times 10^{23} \text{ atomes de H}$$

Exercice 1.2

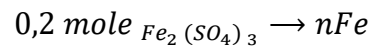
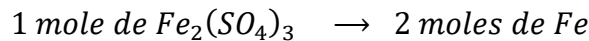
Trouver parmi les échantillons suivants, celui qui contient le plus de fer.

1. 0,2 moles de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
2. 20g de fer.
3. 0,3 atome-gramme de fer.
4. $2,5 \times 10^{23}$ atomes de fer.

Données : $M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,023 \times 10^{23}$

Solution

$$1. n_{Fe_2(SO_4)_3} = 0,2 \text{ mole}$$



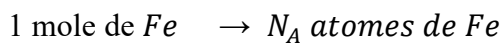
$$n_{Fe} = \frac{2 \times 0,2}{1} = 0,40 \text{ mole}$$

$$2. m_{Fe} = 20 \text{ g}$$

$$n_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} = \frac{20}{55,85} = 0,36 \text{ mole}$$

$$3. 0,3 \text{ atome-gramme de } Fe \Rightarrow n_{Fe} = 0,3 \text{ mole}$$

$$4. N_{Fe} = 2,5 \times 10^{23} \text{ atomes de } Fe$$



$$n_{Fe} \rightarrow N_{Fe}$$

$$n_{Fe} = \frac{N_{Fe} \times 1}{N_A} = \frac{2,5 \times 10^{23} \times 1}{6,023 \times 10^{23}} = 0,42 \text{ mole}$$

C'est donc le quatrième échantillon qui contient le plus de fer.

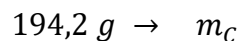
Exercice 1.3

La caféine, un stimulant présent dans le café renferme 49,48% de carbone ; 5,15% d'hydrogène ; 28,88% d'azote et 16,49% d'oxygène. Sa masse molaire est de $194,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Déterminer la formule moléculaire de la caféine.

Données : $M_C = 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_H = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_O = 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Solution

On va d'abord calculer la masse de carbone contenue dans 1 mole de caféine :



$$m_C = \frac{49,48 \times 194,2}{100} = 96,09 \text{ g}$$

En suivant le même raisonnement, on calcule les masses d'hydrogène, d'azote, et d'oxygène contenues dans 1 mole de caféine :

$$m_H = \frac{5,15 \times 194,2}{100} = 10 \text{ g}$$

$$m_N = \frac{28,88 \times 194,2}{100} = 56,08 \text{ g}$$

$$m_O = \frac{16,49 \times 194,2}{100} = 32,02 \text{ g}$$

On transforme ensuite ces masses en nombres de moles

$$1 \text{ mole de carbone} \rightarrow 12,01 \text{ g}$$

$$n_C \rightarrow 96,09 \text{ g}$$

$$n_C = \frac{96,09 \times 1}{12,01} = 8 \text{ moles}$$

En suivant le même raisonnement, on calcule les nombres de moles d'hydrogène, d'azote, et d'oxygène :

$$n_H = \frac{10 \times 1}{1,01} \approx 10 \text{ moles}$$

$$n_N = \frac{56,08 \times 1}{14,02} = 4 \text{ moles}$$

$$n_O = \frac{32,02 \times 1}{16,00} = 2 \text{ moles}$$

La formule moléculaire de la caféine est donc : $C_8H_{10}N_4O_2$.

Exercice 1.4

Un kilogramme de saccharose de formule $C_{12}H_{22}O_{11}$ a pour quantité de matière 2,92 moles.

1. Calculer la masse molaire du saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$ avec deux méthodes différentes.
2. Calculer le nombre de molécules du saccharose contenues dans cet échantillon.
3. Combien y a-t-il d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans cet échantillon ?
4. Calculer la masse d'une molécule de saccharose.
5. Calculer les pourcentages molaires puis massiques du carbone, de l'hydrogène et d'oxygène dans le saccharose.

Données : $M_C = 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_H = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_O = 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Solution

1. Calcul de la masse molaire du saccharose :

Méthode 1 :

$$M = \frac{m}{n} = \frac{1000}{2,92} = 342,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Méthode 2 :

$$M = 12 \times M_C + 22 \times M_H + 11 \times M_O$$

$$M = 12 \times 12,01 + 22 \times 1,01 + 11 \times 16 = 342,34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Le nombre de molécules du saccharose contenues dans l'échantillon :

$$1 \text{ mole de } C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow N_A \text{ molécules de } C_{12}H_{22}O_{11}$$

$$n = 2,92 \text{ moles} \rightarrow N_{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

$$N_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{n \times N_A}{1} = \frac{2,92 \times 6,023 \times 10^{23}}{1} = 17,587 \times 10^{23} \text{ molécules}$$

3. Le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène :

$$N_C = 12 \times N_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 211,04 \times 10^{23} \text{ atomes de C}$$

$$N_H = 22 \times N_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 386,91 \times 10^{23} \text{ atomes de H}$$

$$N_O = 11 \times N_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 193,46 \times 10^{23} \text{ atomes de O}$$

4. La masse d'une molécule de saccharose :

$$m_{C_{12}H_{22}O_{11}} = \frac{M \times 1}{N_A} = \frac{342,34 \times 1}{6,023 \times 10^{23}} = 56,84 \times 10^{-23} \text{ g}$$

5. Les pourcentages molaires et massiques de C, H et O

- Pourcentages molaires :

Le nombre de moles total contenu dans $C_{12}H_{22}O_{11}$ est :

$$12 + 22 + 11 = 45 \text{ moles.}$$

$$\% C = \frac{12}{45} \times 100 = 26,67\%$$

$$\% H = \frac{22}{45} \times 100 = 48,89\%$$

$$\% O = \frac{11}{45} \times 100 = 24,44\%$$

- Pourcentages massiques :

$$\% C = \frac{12 \times 12,01}{342,34} \times 100 = 42,1\%$$

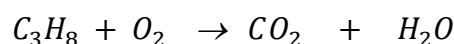
$$\% H = \frac{22 \times 1,01}{342,34} \times 100 = 6,49\%$$

$$\% O = \frac{11 \times 16,00}{342,34} \times 100 = 51,41\%$$

Exercice 1.5

Une bouteille contient 13 kg de gaz propane (C_3H_8).

1. Calculer la masse molaire moléculaire du propane. Déduire le nombre de moles de ce gaz contenues dans la bouteille (à l'unité près).
2. La combustion du propane dans le dioxygène produit du dioxyde de carbone et de l'eau :



- a. Equilibrer l'équation bilan de la réaction.
- b. Calculer le nombre de moles de dioxygène nécessaires pour brûler tout le contenu de la bouteille de gaz.

- c. Calculer le volume (en m^3) de ce dioxygène dans les CNTP.
 d. Calculer le volume d'air correspondant (l'air contient 20 % d'oxygène).

Données : $M_C = 12,01 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_H = 1,01 \text{ g.mol}^{-1}$

Solution

1. La masse molaire moléculaire du propane (C_3H_8) est :

$$M_{C_3H_8} = 3 \times M_C + 8 \times M_H$$

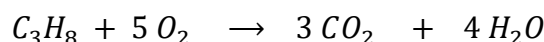
$$M_{C_3H_8} = 3 \times 12,01 + 8 \times 1,01 = 44,11 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le nombre de moles du propane contenues dans la bouteille est :

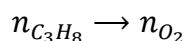
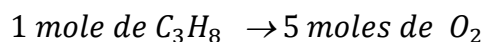
$$n_{C_3H_8} = \frac{m}{M} = \frac{13 \times 10^3}{44,11} = 294,72 \text{ moles}$$

2.

- a. L'équation bilan de la réaction :

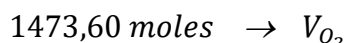
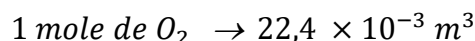


- b. D'après l'équation bilan



$$n_{O_2} = \frac{5 \times n_{C_3H_8}}{1} = 5 \times 294,72 = 1473,60 \text{ moles de } O_2$$

- c. Dans les CNTP :



$$V_{O_2} = \frac{22,4 \times 10^{-3} \times 1473,60}{1} = 33 \text{ m}^3$$

- d. Puisque l'air contient 20 % d'oxygène, le volume d'air correspondant est donc:

$$V_{air} = \frac{V_{O_2}}{0,2} = 165 \text{ m}^3$$

Exercice 1.6

On dissout dans l'eau 187,6 g de sulfate de chrome $Cr_2(SO_4)_3$ et on ajuste la solution obtenue à 1 litre. La masse volumique de cette solution est de $1,1722 \text{ kg.dm}^{-3}$. Calculer :

1. La molarité de la solution
2. La fraction molaire du sel et de l'eau
3. Le pourcentage en poids du sel

Données : $M_{Cr} = 52,00 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_S = 32,07 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16,00 \text{ g.mol}^{-1}$

Solution

1. La concentration molaire (molarité) :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V}$$

$$M = 2 \times M_{Cr} + 3 \times M_S + 12 \times M_O$$

$$M = 2 \times 52,00 + 3 \times 32,07 + 12 \times 16,00 = 392,21 \text{ g. mol}^{-1}$$

$$C = \frac{m}{M \times V} = \frac{187,6}{392,21 \times 1} = 0,48 \text{ mol. l}^{-1}$$

2. La fraction molaire du sel et de l'eau :

$$\chi_{sel} = \frac{n_{sel}}{n_{sel} + n_{eau}}$$

$$\chi_{eau} = \frac{n_{eau}}{n_{sel} + n_{eau}}$$

$$n_{sel} = \frac{m_{sel}}{M_{sel}} = \frac{187,6}{392,21} = 0,48 \text{ mole}$$

$$n_{eau} = \frac{m_{eau}}{M_{eau}}$$

$$m_{eau} = m_{solution} - m_{sel} = \rho \times V - m_{sel}$$

$$m_{eau} = 1172,2 \times 1 - 187,6 = 984,6 \text{ g}$$

$$n_{eau} = \frac{984,6}{18,02} = 54,64 \text{ moles}$$

$$\chi_{sel} = \frac{0,48}{0,48 + 54,64} = 0,009$$

$$\chi_{eau} = \frac{54,64}{0,48 + 54,64} = 0,991$$

3. Le pourcentage en poids du sel :

$$\% Cr_2(SO_4)_3 = \frac{m_{Cr_2(SO_4)_3}}{m_{solution}} \times 100 = \frac{187,6}{1172,2} \times 100 = 16 \%$$

Exercice 1.7

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

A partir de cette solution on veut préparer 1000 cm^3 d'une autre solution (B) de molarité $2,14 \text{ mol. l}^{-1}$.

1. Quels volumes de (A) et d'eau faut-il mélanger ?
2. A quel pourcentage d'acide est la solution (B) sachant que sa densité est de 1,016 ?

Solution

1. A partir de la loi de la dilution, on peut écrire:

$$C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow V_A = V_B \frac{C_B}{C_A}$$

Avec :

$$C_A = \frac{n}{V} = \frac{m}{M_{CH_3COOH} \times V} = \frac{856}{60 \times 1} = 14,27 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$C_B = 2,14 \text{ mol.l}^{-1}$$

Ainsi :

$$V_A = V_B \frac{C_B}{C_A} = 1000 \times \frac{2,14}{14,27} = 150 \text{ cm}^3$$

Le volume d'acide acétique à prélever est 150 cm^3 et le volume d'eau qu'il faut ajouter est :

$$V_{eau} = 1000 - 150 = 850 \text{ cm}^3$$

2. Le pourcentage d'acide de la solution B :

$$d_B = \frac{\rho_B}{\rho_{eau}} = 1,016$$

$$\rho_B = d_B \times \rho_{eau} = 1,016 \times 1000 = 1016 \text{ kg.m}^{-3}$$

Le volume de la solution B est 1000 cm^3 , donc la masse de ce volume sera :

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_B} \Rightarrow m_B = \rho_B \times V_B = 1016 \times 10^{-3} = 1,016 \text{ kg}$$

$$m_B = 1,016 \text{ kg} = 1016 \text{ g}$$

$$m_{CH_3COOH} = n_{CH_3COOH} \times M_{CH_3COOH}$$

$$m_{CH_3COOH} = 2,14 \times 60,04 = 128,5 \text{ g}$$

$$\% \text{ massique} = \frac{m_{CH_3COOH}}{m_B} \times 100 = \frac{128,5}{1016} \times 100 = 12,65 \%$$

Chapitre 2

Les constituants de l'atome

2.1. Histoire du modèle atomique

Dès l'Antiquité, les premiers « scientifiques » grecs pensaient que toute matière était formée de quatre éléments fondamentaux : la terre, l'eau, le feu et l'air. Cette idée s'appuyait notamment sur l'observation de la combustion du bois : en brûlant, celui-ci produit de la fumée (air), de la vapeur d'eau (eau) et des cendres (terre). Bien que simpliste, cette théorie résultait des observations de philosophes tels que Thalès et Empédocle.

La théorie atomique la plus novatrice de l'époque fut proposée au V^e siècle avant notre ère par Démocrite. Ce philosophe affirma que la matière était constituée de particules extrêmement petites et indivisibles. Selon lui, toutes les substances étaient formées de ces particules, séparées les unes des autres par du vide. Ainsi, la matière était considérée comme discontinue.

En grec ancien, le terme *atomos* signifie « indivisible », et la théorie de Démocrite a laissé son empreinte jusqu'à aujourd'hui. Démocrite n'étant pas un philosophe très influent à son époque, sa théorie ne reçut aucun soutien et fut finalement abandonnée au profit de la « théorie de la continuité de la matière » défendue par Aristote. S'appuyant sur le concept des quatre éléments de Thalès, Aristote affirmait que les *atomos* ne pouvaient exister puisqu'ils étaient invisibles à l'œil humain.

À partir du XV^e siècle, les savants commencèrent à progresser dans la compréhension de la matière et à remettre en question les conceptions aristotéliennes du monde. L'expérimentation devint progressivement la norme, et il devint courant de présenter au roi des expériences simples pour illustrer de nouvelles idées.

Au XVII^e siècle, le chimiste anglais Robert Boyle avança que la matière était formée d'un ensemble limité de substances simples, qu'il nomma *éléments*.

En 1780, Antoine-Laurent Lavoisier parvint à décomposer l'oxyde de mercure et formula la loi de la conservation de la masse, résumée par la célèbre expression : « rien ne se perd, rien ne se crée ».

Louis Joseph Proust (1754-1826), chimiste français, démontra que la composition de l'eau restait constante, quelle que soit son origine. Cette observation le conduisit à formuler la loi des proportions définies (ou loi de Proust), selon laquelle les éléments d'un composé sont toujours présents dans des proportions massiques fixes, indépendamment de la méthode de préparation. Il publia cette loi en 1794, affirmant que la matière était constituée d'éléments



Robert Boyle (1627–1691)
Chimiste et physicien Irlandais

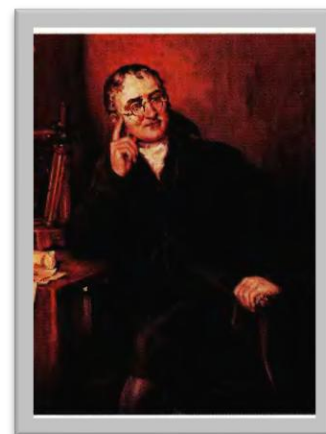
simples capables de se combiner pour former des composés. D'abord mal accueillie, sa théorie fut finalement reconnue grâce au soutien du chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius en 1811. Proust réussit également à isoler un sucre provenant du raisin, qui s'avéra être du glucose.

Avec ces scientifiques, s'ouvrait un nouvel âge de la science, davantage centré sur la recherche et l'expérimentation, et marquant l'émergence d'une première proposition sérieuse d'un nouveau modèle atomique.

2.2. Le modèle atomique de Dalton

En 1808, Dalton publie un ouvrage intitulé : “ *A New System of Chemical Philosophy*” dans lequel il présente sa théorie atomique. Il y expose les idées suivantes :

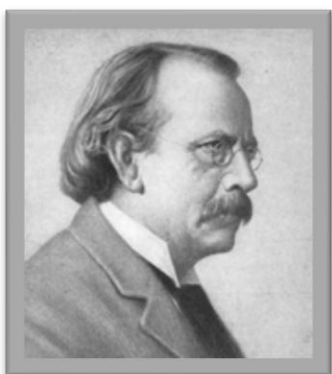
- La matière est composée de particules invisibles, indivisibles et dotées d'une masse, appelées atomes.
- Les atomes d'un élément sont identiques entre eux.
- Les atomes d'éléments différents sont distincts les uns des autres.
- Les atomes d'éléments simples peuvent se combiner selon des proportions définies pour former des atomes composés, c'est-à-dire des composés chimiques.



John Dalton, (1766-1844)
Chimiste et physicien Anglais

2.3. Les premières expériences de caractérisation de l'atome

La théorie de Dalton ayant ouvert de nouvelles perspectives, les scientifiques se sont vivement intéressés à la structure de l'atome. Ils cherchent alors à comprendre de quoi un atome est constitué et en quoi les atomes des différents éléments se distinguent les uns des autres.



J.J Thomson (1856 – 1940)
Physicien Anglais
Prix Nobel de physique en 1906

Les premières expériences importantes contribuant à la compréhension de la composition de l'atome furent menées par le physicien anglais J. J. Thomson entre 1898 et 1903. Il étudiait le comportement des décharges électriques dans des tubes partiellement sous vide, appelés tubes à rayons cathodiques (Figure 2.1). Thomson observa que, lorsqu'un potentiel élevé était appliqué à un tel tube, un faisceau qu'il nomma *rayon cathodique*, car émis par l'électrode négative, la cathode, était produit.

Comme ce faisceau provenait de l'électrode négative et était repoussé par le pôle négatif d'un champ électrique extérieur, Thomson en conclut qu'il était constitué de particules chargées négativement, que l'on appelle aujourd'hui des électrons.

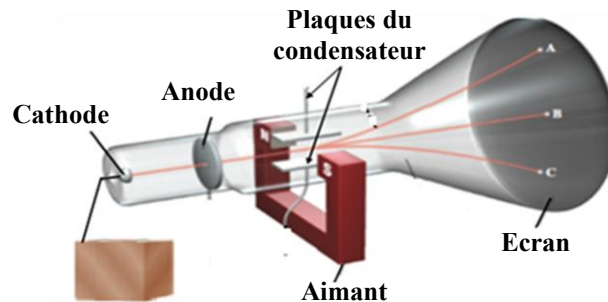


Figure 2.1 : Déviation des rayons cathodiques sous l'influence d'un champ électrique

En mesurant la déviation du faisceau d'électrons dans un champ magnétique, il réussit ainsi à déterminer le rapport charge/masse d'un électron.

$$\frac{e}{m} = 1,76 \cdot 10^{11} \text{ C/kg}$$

où e représente la charge d'un électron (en coulombs, C) et m , la masse de l'électron (en kg).

A travers ses expériences, Thomson cherchait à percer les secrets de la structure de l'atome. Il en conclut que tous les atomes renferment des électrons et, puisqu'ils sont électriquement neutres, qu'ils doivent aussi comporter des charges positives. Il proposa alors le modèle atomique suivant (Figure 2.2) :

'Un atome se présente comme une masse positive diffuse au sein de laquelle des électrons chargés négativement sont dispersés de manière aléatoire.'

Ce modèle est souvent nommé *modèle du plum-pudding*, car les électrons y sont dispersés dans la charge positive comme des raisins dans un pudding.

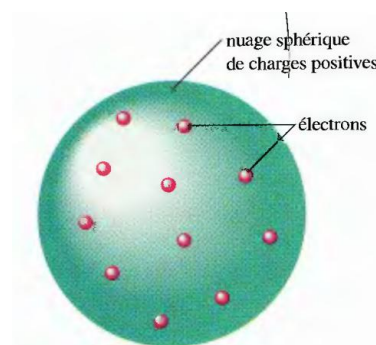


Figure 2.2 : Le modèle atomique de J.J. Thomson

En 1909, Robert Millikan (1868-1953) réalisa à l'université de Chicago des expériences ingénieuses en utilisant des gouttelettes d'huile ionisées. Ces expériences lui permirent de mesurer avec précision la charge de l'électron (Figure 2.3). En combinant cette valeur, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C, au rapport charge/masse déterminé par Thomson, Millikan cacula alors la masse de l'électron qu'il estima à $9,11 \cdot 10^{-31}$ kg.



Robert A. Millikan (1868-1953)
Physicien américain

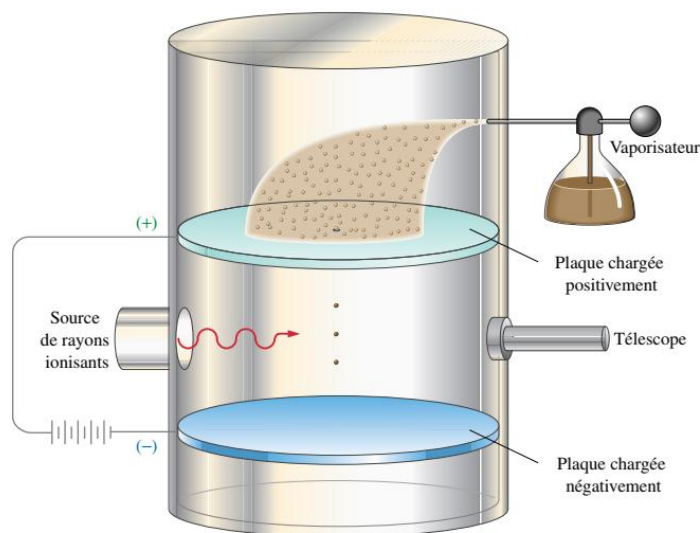
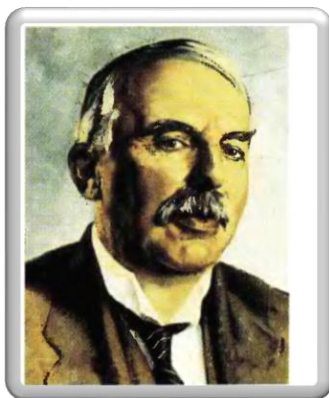


Figure 2.3 : Schéma du dispositif de Millikan employé pour mesurer la charge de l'électron

2.4. Le modèle de Rutherford



Ernest Rutherford (1871-1937)
Physicien et chimiste
Néo-Zélando-Britannique
Prix Nobel de Chimie en 1908

En 1911, Rutherford testa le modèle « plum-pudding » de Thomson en bombardant, avec Geiger et Marsden, une feuille d'or par des particules α (ions He^{2+}) (voir figure 2.4).

Ils constatèrent que la plupart des particules α traversaient la feuille sans déviation, ou avec une déviation très faible, un résultat attendu par Rutherford.

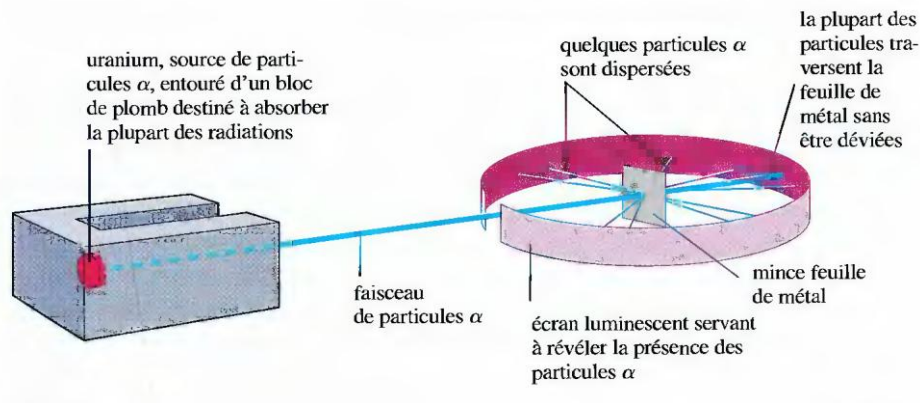


Figure 2.4 : Expérience de Rutherford sur le bombardement d'une feuille mince d'or avec des particules α

Il fut toutefois surpris de constater que certaines particules α étaient fortement déviées et que d'autres étaient même rétrodiffusées vers la source du faisceau (Figure 2.5-a).

Pour Rutherford, ces résultats démontraient que le modèle « plum-pudding » de Thomson était incorrect. Les fortes déviations des particules α s'expliquaient par la présence, au centre de l'atome, d'une concentration de charge positive (Figure 2.5-b). La plupart des particules traversent la feuille car l'atome est essentiellement vide ; celles qui sont déviées ont rencontré le noyau, et les quelques particules α réfléchies ont frappé un noyau particulièrement dense

Rutherford conclut que l'atome est principalement vide, mais contient un noyau massif, très petit et chargé positivement, appelé **noyau atomique**. Sa charge positive est compensée par les électrons qui forment le cortège électronique autour du noyau.

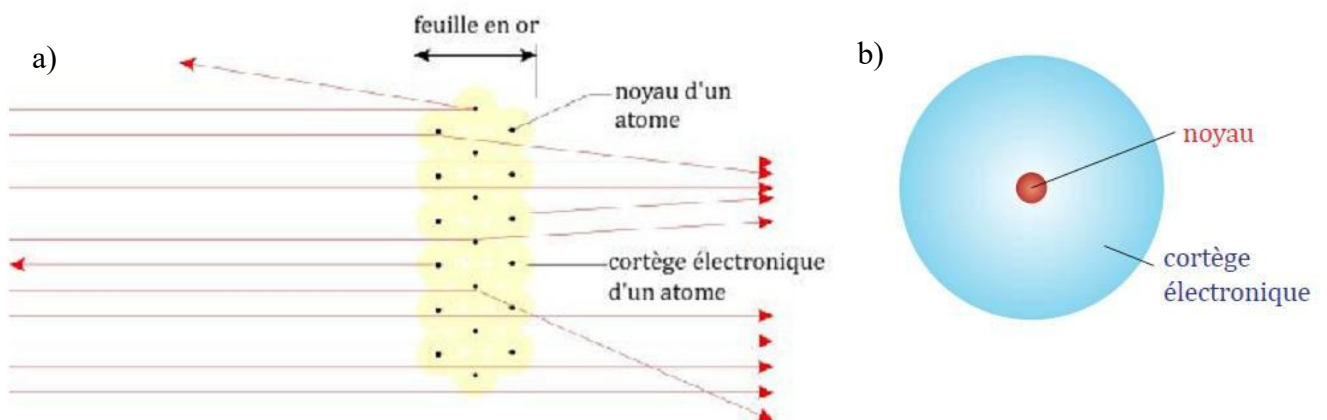


Figure 2.5 : a) Résultats de l'expérience de Rutherford, b) Modèle atomique de Rutherford

2.5. La structure du noyau

À la suite du modèle nucléaire de Rutherford, la structure du noyau fut étudiée en détail. En 1919, Rutherford découvrit le proton, constituant du noyau portant une charge élémentaire positive, analogue à l'électron qui porte une charge élémentaire négative. Un noyau ne peut pas être constitué uniquement de protons, car ils se repoussent en raison de leur charge positive. Il doit contenir un autre type de particule pour séparer les protons et assurer la stabilité du noyau : le neutron, dont l'existence fut confirmée expérimentalement en 1932. Le neutron n'a pas de charge électrique.



James Chadwick (1891 – 1974)
Physicien Anglais

2.6. Les caractéristiques de l'atome

On sait maintenant que l'atome possède un noyau, qui contient des protons (particules chargées positivement) et des neutrons (particules sans charge), ces dernières assurant la stabilité du noyau. Autour du noyau gravitent des électrons, des particules chargées négativement. Ce cortège électronique détermine le volume de l'atome. Pour un atome globalement neutre, la charge négative du nuage électronique est égale en valeur absolue à la charge positive des protons dans le noyau. Le nuage d'électrons définit le volume de l'atome. Dans un atome globalement neutre, la charge négative des électrons compense exactement la charge positive des protons du noyau. Les caractéristiques des particules élémentaires, à savoir l'électron, le proton et le neutron sont résumées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Caractéristiques des particules élémentaires

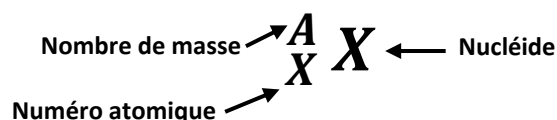
Particule élémentaire	Proton	Neutron	Électron
Symbole	p	n	e^-
Charge (C)	$1,6 \times 10^{-19}$	0	$-1,6 \times 10^{-19}$
Masse (kg)	$1,673 \times 10^{-27}$	$1,675 \times 10^{-27}$	$9,11 \times 10^{-31}$
Masse (uma)	1,0078	1,0090	$5,4819 \times 10^{-4}$

2.7. Nucléides et isotopes

2.7.1. Les nucléides

Un nucléide est un noyau atomique défini par son nombre de nucléons A et son numéro atomique Z . Le symbole chimique de l'atome est X . Le nombre de neutrons N se calcule par :

$$N = A - Z$$

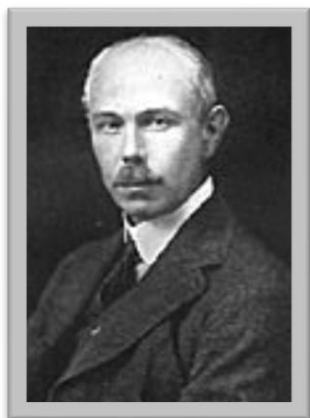


2.7.2. Les isotopes

Les nucléides ayant le même numéro atomique Z mais des nombres de masse A différents sont appelés isotopes. Un élément chimique regroupe l'ensemble des nucléides partageant le même numéro atomique Z (ou nombre de protons ou nombre de charge). Par exemple, on trouve dans la nature les deux isotopes suivants de l'élément chlore :

Isotope	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$
Nombre de masse A	35	37
Nombre de protons Z	17	17
Nombre d'électrons Z	17	17
Nombre de neutrons $A-Z$	18	20

2.7.3. Détermination de la masse des isotopes



Francis William Aston (1877-1945)
Prix Nobel de Chimie, 1922

En 1912, J.J Thomson obtient des spectres de masses de plusieurs composés gazeux : N_2 , O_2 , CO , ou CO_2 , mettant en évidence la présence d'ions négatifs et les ions multichargés. L'année suivante, il découvre les isotopes du Néon avec $A = 20$ et $A = 22$. En 1919, Francis William Aston construit ce qu'il appelle un *spectrographe de masse* et introduit le tri des ions selon leur vitesse. Cette méthode lui permet de déterminer les abondances isotopiques du néon et de montrer les écarts entre les masses atomiques réelles et les nombres entiers.

2.7.4. Spectrographe de masse de Bainbridge

Le spectrographe de Bainbridge permet de déterminer la masse ainsi que le pourcentage de chaque isotope d'un élément chimique. Il est principalement constitué de (Figure 2.6). Il est essentiellement composé :

- D'une source d'ions : un gaz est introduit dans la source, où il est bombardé par des électrons, ce qui entraîne la formation d'ions positifs.

- D'un filtre de vitesse : les ions produits pénètrent dans le sélecteur de vitesse, où des champs électrique E et magnétique B , uniformes et perpendiculaires, agissent sur les ions de masse m et de charge $+q$. Les ions subissent alors :

- la force électrique : $F_e = qE$
- la force magnétique : $F_m = q(V \wedge B)$

Le faisceau d'ions n'est pas dévié lorsque ces forces se compensent. Ainsi, la vitesse initiale V des ions capables de pénétrer dans la chambre d'analyse est donnée par :

$$V = \frac{E}{B} \quad (2.1)$$

Les ions sont ensuite soumis uniquement à un champ magnétique et décrivent, dans la chambre d'analyse en vide poussé, une trajectoire circulaire dont le rayon est donné par la relation :

$$R = \frac{mV}{qB} \quad (2.2)$$

Si n est le nombre de nucléons (nombre massique) de l'ion, sa masse m est approximativement égale à $n \times 1,67 \times 10^{-27}$ kg. On ne considère que les ions de charge $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C

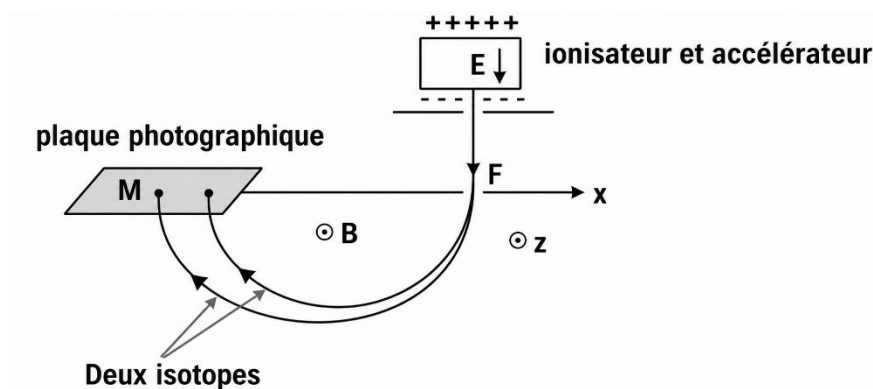


Figure 2.6 : Spectrographe de Bainbridge

2.7.5. La masse moyenne d'un élément chimique

Un grand nombre d'éléments existe à l'état naturel sous forme d'un mélange d'isotopes. La masse moyenne d'un élément est donnée par la relation :

$$M = \frac{\sum M_i \cdot x_i}{100} \quad (2.3)$$

Où : M_i est masse de l'isotope i et x_i son abondance relative (%).

Ci-dessous, sont présentés quelques isotopes naturels, leurs abondances et leurs masses correspondantes.

Elément chimique	Isotopes	Masse atomique (g/mol)	Abondance (%)	Masse molaire moyenne (g/mol)
Hydrogène (H)	^1H	1,007 825	99,9850	1,00798
	^2H	2,014 102	0,0150	
	^3H	3,016 050	0,0001	
Magnésium (Mg)	^{24}Mg	23,985043	78,7000	24,30955
	^{25}Mg	24,985837	10,1300	
	^{26}Mg	25,982593	11,1700	
Chlore (Cl)	^{35}Cl	34,968850	75,7700	35,45273
	^{37}Cl	36,965900	24,2300	

2.8. Défaut de masse

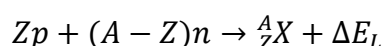
La masse réelle d'un noyau atomique est toujours inférieure à la somme des masses de ses nucléons, appelée masse théorique. La différence Δm entre la masse des nucléons et celle du noyau est appelée défaut de masse. Selon le principe d'équivalence masse-énergie d'Einstein, ce défaut de masse se transforme en énergie ΔE :

$$\Delta E = \Delta mc^2 \quad (2.4)$$

c étant la célérité de la lumière : $c = 3 \cdot 10^8$ m/s

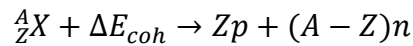
2.9. Energie de liaison et énergie de cohésion

L'énergie de liaison (ΔE_L) est définie comme étant l'énergie libérée lors de la formation d'un noyau atomique à partir des particules élémentaires : protons et neutrons :



Le défaut de masse est négatif, par conséquent cette énergie l'est aussi.

L'énergie de cohésion (ΔE_{coh}) est l'énergie qu'il faudrait apporter au noyau pour le dissocier en ses nucléons :



Le défaut de masse est positif, par conséquent cette énergie l'est aussi.

Nous avons alors :

$$\Delta E_{coh} = -\Delta E_L \quad (2.8)$$

Les unités utilisées en physique nucléaire sont :

- L'électron-volt ; c'est l'énergie acquise par un électron accéléré par une tension électrique d'un volt. Compte tenu de la valeur de la charge électrique élémentaire, on a : $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.
- Le méga électron-volt : $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$.

2.10. Stabilité du noyau

L'énergie de cohésion par nucléon définie par la relation $\Delta E' = -\Delta E/A$, mesure la stabilité d'un noyau : plus $\Delta E'$ est grande, plus le noyau est stable. En général, cette énergie est inférieure à 8,9 MeV quel que soit l'élément considéré.

La courbe d'Aston, représentée sur la figure 2.6 donne la variation de l'énergie de cohésion par nucléon des noyaux atomiques ($\frac{\Delta E_{coh}}{A}$) en fonction de A .

Cette courbe, montre que le noyau le plus stable est ${}^{56}\text{Fe}$, alors que les noyaux les plus légers sont nettement moins stables, ainsi que les plus lourds dont la stabilité diminue quand A croît.

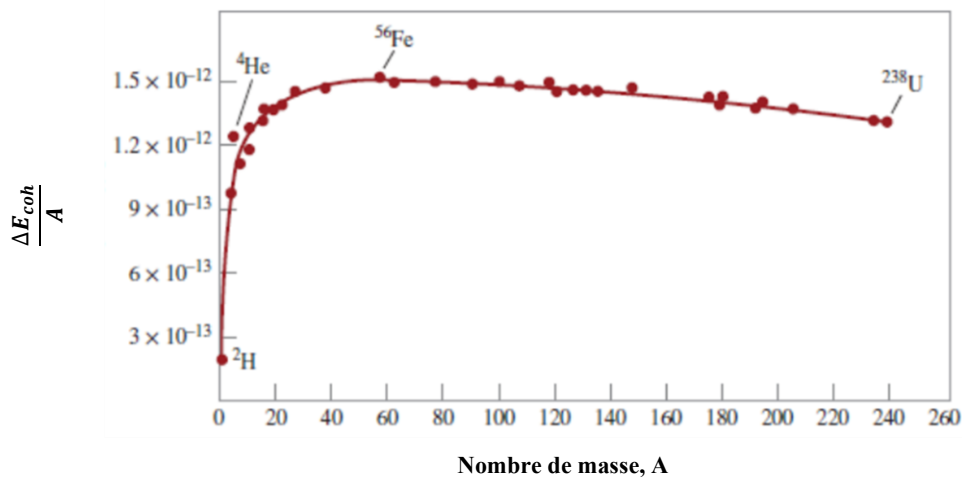


Figure 2.6 : Courbe de l'énergie de liaison nucléaire

Exercices avec solutions

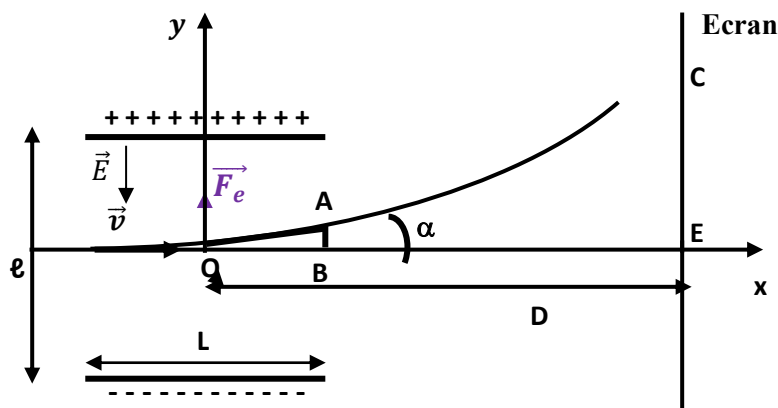
Exercice 2.1

Entre les armatures d'un condensateur plan à air, il existe une différence de potentiel $V_1 = 50 \text{ V}$. Ces armatures de forme carrée (de côté $L=12 \text{ cm}$) sont séparées d'une distance $\ell = 10 \text{ cm}$. Un électron entre avec une vitesse initiale $v = 2 \times 10^4 \text{ km.s}^{-1}$ dans le plan médian du condensateur.

1. Calculer la force exercée sur l'électron ainsi que l'accélération à laquelle il est soumis.
2. Déterminer le point d'impact de cet électron sur un écran situé à une distance $D=125 \text{ cm}$ du centre du condensateur

Données : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$; $m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Solution



1. Le champ électrique E est lié à la différence de potentiel V_1 par la relation suivante :

$$V_1 = E \times \ell \Rightarrow E = \frac{V_1}{\ell}$$

L'électron est soumis à une force électrique \vec{F}_e de module :

$$F_e = eE = \frac{eV_1}{\ell}$$

D'après la loi fondamentale de la dynamique :

$$\sum \vec{F} = m_e \vec{\gamma} \Rightarrow F_e = m_e \gamma \Rightarrow \gamma = \frac{F_e}{m_e} = \frac{eV_1}{m_e \ell}$$

$$F_e = \frac{eV_1}{\ell} = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 50}{10 \times 10^{-2}} = 8 \times 10^{-17} \text{ N}$$

$$\gamma = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 50}{9,11 \times 10^{-31} \times 10 \times 10^{-2}} = 8,78 \times 10^{13} \text{ m.s}^{-2}$$

2. Cherchons les équations du mouvement de l'électron à l'instant t , suivant les axes ox et oy :

- Suivant l'axe ox , le mouvement est rectiligne uniforme :

$$x = vt \Rightarrow t = \frac{x}{v}$$

- Suivant l'axe oy, le mouvement est uniformément accéléré :

$$y = \frac{1}{2} \gamma t^2 = \frac{1}{2} \frac{eE}{m_e v^2} x^2$$

C'est une équation de la forme :

$$y = A x^2 ; A \text{ étant une constante}$$

L'électron parcourt un arc de parabole, L étant la longueur du condensateur, on aura donc à la sortie du condensateur $x = L$:

$$y = \frac{1}{2} \frac{eE}{m_e v^2} L^2$$

Dès que l'électron quitte la zone où règne le champ électrique (après le condensateur), il ne sera soumis à aucune force. Il décrit une trajectoire rectiligne tangente à la parabole au point A (fin du condensateur). 'C' est le point d'impact et CE est l'ordonnée de ce point d'impact.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{AB}{OB} = \frac{CE}{OE} \Rightarrow CE = \frac{OE \times AB}{OB}$$

Puisque

$$\left\{ \begin{array}{l} OE = D \text{ et } OB = \frac{L}{2} \\ AB = y = \frac{1}{2} \frac{eE}{m_e v^2} L^2 \Rightarrow CE = \frac{D \times \frac{1}{2} \frac{eE}{m_e v^2} L^2}{\frac{L}{2}} = \frac{eEDL}{m_e v^2} = \frac{eV_1 DL}{\ell m_e v^2} \\ E = \frac{V_1}{\ell} \end{array} \right.$$

$$CE = \frac{eV_1 DL}{\ell m_e v^2} = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 50 \times 125 \times 10^{-2} \times 12 \times 10^{-2}}{9,11 \times 10^{-31} \times 10 \times 10^{-2} \times (2 \times 10^7)^2}$$

$$CE = 0,033 \text{ m}$$

Exercice 2.2

Dans l'expérience de Millikan, une gouttelette d'huile de masse volumique $\rho_{\text{huile}} = 0,9 \text{ g.cm}^{-3}$, sphérique tombe dans l'air ($\rho_{\text{air}} = 1,21 \text{ kg.m}^{-3}$) avec une vitesse maximale $v_1 = 6,32 \text{ mm.s}^{-1}$.

1. Calculer le rayon et la masse de cette gouttelette.

2. La gouttelette étant soumise à un champ électrique d'un condensateur plan $E = 4,5 \times 10^5 \text{ V.m}^{-1}$, remonte à une vitesse $v_2 = 11,8 \text{ mm.s}^{-1}$. Calculer la charge q portée par la gouttelette, on pourra négliger la poussée d'Archimède.

On donne : $n = 1,8 \times 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Solution**1.** Calcul du rayon et de la masse de la gouttelette

La gouttelette subit une chute libre, son mouvement est donc descendant. Les forces qui s'exercent sur la gouttelette non chargée sont : le poids \vec{P} , la poussée d'Archimède \vec{P}' et la force de frottement \vec{f} . Le bilan des forces s'écrit :

$$\vec{P} + \vec{P}' + \vec{f} = m\vec{\gamma}$$

La gouttelette atteint sa vitesse maximale, on peut donc écrire :

$$\vec{P} + \vec{P}' + \vec{f} = \vec{0} \Rightarrow P = P' + f$$

La gouttelette étant sphérique, son poids est:

$$P = mg = \rho Vg = \rho \frac{4}{3}\pi r^3 g$$

La force de frottement est donnée par la loi de Stokes:

$$f = 6\pi\eta r v_1$$

La poussée d'Archimède est donnée par l'expression suivante :

$$P' = \rho_{air} Vg = \rho_{air} \frac{4}{3}\pi r^3 g$$

On réécrit le bilan des forces :

$$\rho \frac{4}{3}\pi r^3 g = \rho_{air} \frac{4}{3}\pi r^3 g + 6\pi\eta r v_1 \Rightarrow \frac{4}{3}g r^2 (\rho - \rho_{air}) = 6\eta v_1$$

D'où:

$$r^2 = \frac{6\eta v_1}{\frac{4}{3}(\rho - \rho_{air})g} = \frac{9\eta v_1}{2g(\rho - \rho_{air})} \Rightarrow r = \sqrt{\frac{9\eta v_1}{2g(\rho - \rho_{air})}}$$

Application numérique :

$$r = \sqrt{\frac{9 \times 1,8 \times 10^{-5} \times 6,32 \times 10^{-3}}{2 \times (900 - 1,21) \times 9,8}} = 7,62 \times 10^{-6} m$$

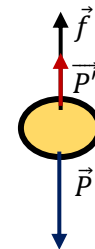
La masse de la gouttelette est :

$$m = \rho V = \rho \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$m = 900 \times \frac{4}{3} \times 3,14 \times (7,62 \times 10^{-6})^3 = 1,67 \times 10^{-12} kg$$

2. Calcul de la charge q portée par la gouttelette :

En présence du champ électrique, la gouttelette étant soumise à une force électrique \vec{f}_e remonte (donc son mouvement est ascendant) et si on néglige la poussée d'Archimède, la vitesse limite v_2 sera atteinte lorsque :



$$f_e = f + P$$

On peut donc écrire :

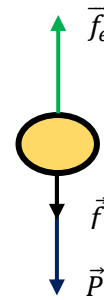
$$qE = 6\pi\eta r v_2 + mg$$

D'où :

$$q = \frac{6\pi\eta r v_2 + mg}{E}$$

$$q = \frac{6 \times 3,14 \times 1,8 \times 10^{-5} \times 7,62 \times 10^{-6} \times 11,8 \times 10^{-3} + 1,67 \times 10^{-12} \times 9,8}{4,5 \times 10^5}$$

$$q = 1,04 \times 10^{-16} \text{ C}$$



Exercice 2.3

Dans l'expérience de Millikan, on considère une gouttelette d'huile sphérique de masse volumique $\rho_{\text{huile}}=0,9\text{g.cm}^{-3}$ et de rayon r . Elle tombe dans l'air avec une vitesse $v = 6,29 \times 10^{-3}\text{m.s}^{-1}$. Calculer le rayon de la gouttelette, si le coefficient de Stokes $\eta = 1,8 \times 10^{-5}\text{kg.m}^{-1}$. On négligera la masse volumique de l'air.

Solution

La gouttelette subit : le poids \vec{P} , la poussée d'Archimède \vec{P}' et la force de frottement \vec{f} . Le bilan des forces s'écrit :

$$\vec{P} + \vec{P}' + \vec{f} = m\vec{\gamma}$$

La gouttelette atteint sa vitesse maximale, on peut donc écrire :

$$\vec{P} + \vec{P}' + \vec{f} = \vec{0} \Rightarrow P = P' + f$$

La gouttelette étant sphérique, son poids est :

$$P = mg = \rho Vg = \rho \frac{4}{3}\pi r^3 g$$

La force de Stokes :

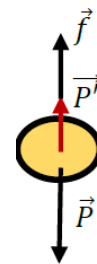
$$f = 6\pi\eta r v$$

La Poussée d'Archimède :

$$P' = \rho_{\text{air}} Vg = \rho_{\text{air}} \frac{4}{3}\pi r^3 g$$

On réécrit le bilan des forces :

$$\rho \frac{4}{3}\pi r^3 g = \rho_{\text{air}} \frac{4}{3}\pi r^3 g + 6\pi\eta r v \Rightarrow \frac{4}{3}g r^2(\rho - \rho_{\text{air}}) = 6\eta v$$



D'où :

$$r^2 = \frac{6\eta v}{\frac{4}{3}(\rho - \rho_{air})g} = \frac{9\eta v}{2g(\rho - \rho_{air})} = \frac{9 \times 1,8 \times 10^{-5} \times 6,29 \times 10^{-3}}{2 \times 9,81 \times (900)} = 58.10^{-12} \text{ m}$$

$$\Rightarrow r = \sqrt{58.10^{-12}} = 7,62.10^{-6} \text{ m} = 7,62 \mu\text{m}$$

Exercice 2.4

Un échantillon de magnésium Mg est analysé à l'aide d'un spectrographe de Bainbridge. Les ions monoatomiques porteurs de deux charges élémentaires pénètrent dans l'analyseur par une fente F à la vitesse 10^5 m.s^{-1} et sont soumis à l'action d'un champ magnétique de 1 Tesla. On observe sur le détecteur d'une plaque photographique trois taches T_1 , T_2 et T_3 dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Numéro de la tache	T_1	T_2	T_3
Nombre d'ions détectés par seconde	1572	202	226
Distance entre la fente et la tache : d (cm)	2,5	2,6	2,7

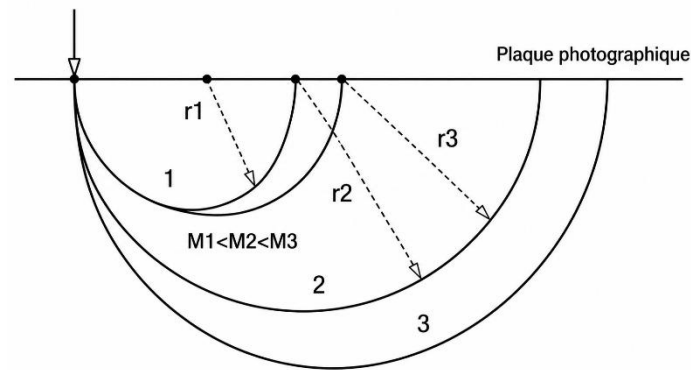
Sachant que les intensités des taches sont proportionnelles au nombre d'ions détectés par seconde, déterminer :

1. Le nombre d'isotopes du magnésium naturel.
2. La masse en uma de l'isotope le plus léger.
3. L'abondance relative en pourcentage de chaque isotope et la masse atomique du magnésium naturel en uma.

Solution

1. Puisque le détecteur de la plaque photographique a détecté trois taches donc le nombre d'isotopes du magnésium naturel est trois (03).
2. Dans l'analyseur les ions sont soumis à l'action d'un champ magnétique et décrivent une trajectoire circulaire, on peut écrire :

$$F_m = F_e \Rightarrow qvB = M \frac{v^2}{r} \Rightarrow M = \frac{rqB}{v}$$



La charge élémentaire des ions de magnésium (Mg^{+2}) est $q=2e$

Le rayon le plus petit correspond à l'isotope le plus léger, ainsi on aura :

$$M_1 = \frac{2er_1B}{v} \text{ avec } r_1 = \frac{d_1}{2}$$

$$M_1 = \frac{2er_1B}{v} = \frac{ed_1B}{v}$$

$$M_1 = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 2,5 \times 10^{-2} \times 1}{10^5} = 4 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$M_1 = 24,096 \text{ uma}$$

3. Abondance relative de chaque isotope et la masse atomique moyenne de l'isotope naturel.

On doit d'abord déterminer la masse des autres isotopes, on a :

$$M_2 = \frac{ed_2B}{v} = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 2,6 \times 10^{-2} \times 1}{10^5} = 4,16 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$M_2 = 25,060 \text{ uma}$$

$$M_3 = \frac{ed_3B}{v} = \frac{1,6 \times 10^{-19} \times 2,7 \times 10^{-2} \times 1}{10^5} = 4,32 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$M_3 = 26,024 \text{ uma}$$

Le nombre d'ions total détecté par secondes est :

$$T_{total} = \sum T_i = 1572 + 202 + 226 = 2000 \text{ ions}$$

Soient X_1 , X_2 et X_3 les abondances relatives des isotopes correspondant respectivement aux masses M_1 , M_2 et M_3 .

On a :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_t = 2000 \Rightarrow 100\% \\ 1572 \Rightarrow X_1 = \frac{1572 \times 100}{2000} = 78,6\% \\ 206 \Rightarrow X_2 = \frac{202 \times 100}{2000} = 10,1\% \\ 226 \Rightarrow X_3 = \frac{226 \times 100}{2000} = 11,3\% \end{array} \right.$$

La masse atomique moyenne de l'isotope naturel est définie par :

$$M_{moy} = \frac{\sum M_i X_i}{100} = \frac{M_1 X_1 + M_2 X_2 + M_3 X_3}{100}$$

$$M_{moy} = \frac{24,096 \times 78,6 + 25,06 \times 10,1 + 26,024 \times 11,3}{100}$$

$$M_{moy} = 24,411 \text{ uma}$$

Exercice 2.5

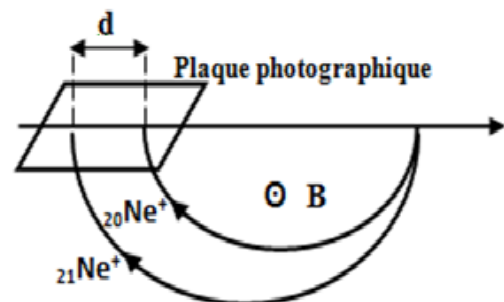
On utilise un spectrographe de masse de Bainbridge pour séparer les ions. La vitesse des ions à la sortie du filtre de vitesse est $v = 2,89 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Déterminer la distance d séparant les points d'impact de ces deux ions sur la plaque photographique.

On donne : $N_A = 6,023 \times 10^{23}$; $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$; $B = 0,2 \text{ Tesla}$.

Solution

Dans l'analyseur on a :

$$\|\vec{F}_m\| = \|\vec{F}_c\| \Rightarrow qvB = m \frac{v^2}{r} \Rightarrow r = \frac{mv}{qB}$$



Les ions $^{20}\text{Ne}^+$ de masse m_1 et de charge élémentaire ($q=e$) décrivent une trajectoire circulaire de rayon r_1 :

$$r_1 = \frac{m_1 v}{eB} = \frac{M_1 v}{N_A e B}$$

Les ions $^{21}\text{Ne}^+$ de masse m_2 et de charge élémentaire $q=e$) décrivent une trajectoire circulaire de rayon r_2 :

$$r_2 = \frac{m_2 v}{eB} = \frac{M_2 v}{N_A e B}$$

A titre de remarque, l'isotope le plus léger correspond au rayon le plus petit.

$$r_2 - r_1 = \frac{d}{2} = \frac{M_2 v}{N_A e B} - \frac{M_1 v}{N_A e B} = \frac{v}{N_A e B} (M_2 - M_1)$$

$$d = \frac{2v}{N_A e B} (M_2 - M_1) d$$

$$d = \frac{2 \times 2,89 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{6,023 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} \times 0,2} \times (21 - 20) \times 10^{-3} = 0,03 \text{ m} = 3 \text{ cm}$$

Exercice 2.6

Le chlore naturel est composé à 75,78 % de ^{35}Cl (masse atomique 34,969 uma) et à 24,22 % de ^{37}Cl (masse atomique 36,966 uma). Calculez la masse atomique du chlore.

Solution

On calcule la masse atomique avec l'équation (2.7) :

$$M = \frac{\sum M_i \cdot x_i}{100} = \frac{M_1 \times x_1 + M_2 \times x_2}{100}$$

$$M = \frac{34,969 \times 75,78 + 36,966 \times 24,22}{100} = 35,453 \text{ uma}$$

Ce résultat est logique car M qui se situe entre les masses des deux isotopes est plus proche de la valeur de ^{35}Cl , l'isotope le plus abondant.

Exercice 2.7

Le magnésium ($Z=12$) possède trois isotopes ^{24}Mg , ^{25}Mg et ^{26}Mg leurs abondances naturelles sont respectivement : 78,6%, 10,1 % et 11,3%.

Calculer la masse molaire atomique approchée du magnésium et expliquer pourquoi le résultat obtenu n'est qu'approximatif.

Solution

On pourra donc dans la plupart des cas, et si on n'a pas besoin d'une extrême précision ; assimiler le nombre de masse A et masse molaire atomique pour un isotope donné.

On peut faire l'approximation $m_p \approx m_n = 1 \text{ uma}$, on néglige de plus la masse des électrons et surtout le défaut de masse du noyau.

$$M_{moy} = \sum X_i M_i \approx M_i = \sum X_i A_i$$

$$M_{Mg} = 0,786 \times 24 + 0,101 \times 25 + 0,113 \times 26 = 24,327 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Si on vérifie sur une table on constate que ces approximations ne faussent que très peu le résultat. Le premier chiffre après la virgule reste correct.

Chapitre 3

La radioactivité

3.1. Introduction

La découverte des rayons X par Wilhelm Röntgen en 1895, présentée à l'Académie des sciences de Paris en janvier 1896, attira l'attention d'Henri Becquerel, spécialiste des phénomènes de fluorescence. Quelques jours plus tard, celui-ci dépose du sel d'uranium phosphorescent sur des plaques photographiques vierges, les enveloppe de papier noir et les expose au soleil. Une fois développées, les plaques révèlent l'image des cristaux de sel : Becquerel suppose alors que le sel d'uranium absorbe l'énergie solaire et la réémet sous forme de rayons X, capables d'impressionner les plaques. Cependant, il découvre par hasard que des plaques conservées dans l'obscurité et déjà imprégnées de sel d'uranium sont elles aussi impressionnées. Il met ainsi en évidence l'émission spontanée de radiations par une substance inerte.

Quelques années plus tard, Pierre et Marie Curie poursuivent l'étude de ces phénomènes et donnent le nom de **radioactivité** aux propriétés que possèdent certains éléments de se transformer spontanément en d'autres éléments par désintégration de leur noyau atomique, accompagnée d'une émission de particules ou de rayonnements électromagnétiques.

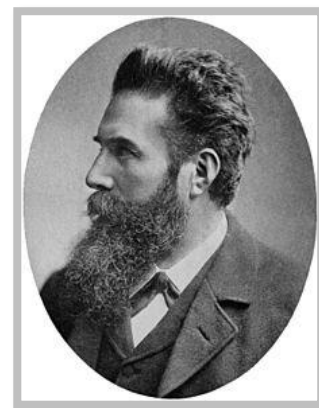


Henri Becquerel
1852 - 1908
Prix Nobel de Physique
en 1903

En 1898, ils découvrent la radioactivité du polonium puis celle du radium. En 1903, Pierre et Marie Curie partagent le prix Nobel de physique avec Henri Becquerel pour leurs travaux sur la radioactivité.



**Pierre et Marie Curie dans leur
Laboratoire de l'École
municipale de physique et de
chimie industrielles, vers 1906.**



Wilhelm Röntgen
1845-1923
Prix Nobel de Physique en
1901

3.2. La radioactivité naturelle

3.2.1. Définition

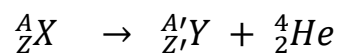
On appelle radioactivité naturelle la transformation spontanée d'un noyau atomique accompagnée de l'émission d'un rayonnement. Il s'agit d'une réaction nucléaire, car elle affecte le noyau de l'atome, par opposition aux réactions chimiques, qui n'impliquent que les électrons et ne modifient pas le noyau.

3.2.2. Les types de radioactivité naturelle

Il existe quatre principaux types de rayonnements radioactifs, désignés par : α , β^- , β^+ et γ .

- **Radioactivité α .**

Dans ce type de radioactivité, des particules d'hélium (${}^4_2\text{He}$) sont expulsées du noyau avec des vitesses relativement faibles :

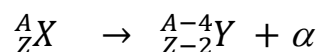


Les lois de conservation de Soddy s'écrivent :

$$\text{Conservation du nombre de masse : } A = A' + 4 \Rightarrow A' = A - 4$$

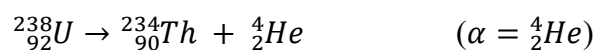
$$\text{Conservation du nombre de charge : } Z = Z' + 2 \Rightarrow Z' = Z - 2$$

On a donc :



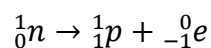
Ces particules sont arrêtées par quelques centimètres d'air ou par une feuille de papier, mais elles sont très ionisantes et donc dangereuses. La radioactivité α concerne les noyaux lourds ($A > 200$).

Exemple

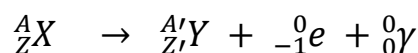


- **Radioactivité β^-**

Les rayonnements β^- sont des électrons ($e^- \equiv {}^0_{-1}e \equiv \beta^-$). Ces particules sont émises par le noyau lorsqu'un neutron (1_0n) se transforme en proton (1_1p) selon :



La radioactivité β^- concerne les noyaux qui présentent un excès de neutrons. La désintégration d'un noyau s'écrit alors :

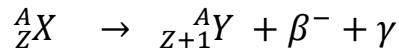


Au cours de cette transformation, le noyau émet un électron (${}^0_{-1}e^-$) ainsi qu'un photon γ , dépourvu de masse et de charge, permettant de respecter les lois de conservation de Soddy) :

$$\text{Conservation du nombre de masse : } A = A' + 0 + 0 \Rightarrow A = A'$$

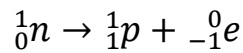
Conservation du nombre de charge : $Z = Z' - 1 + 0 \Rightarrow Z' = Z + 1$

On a donc :



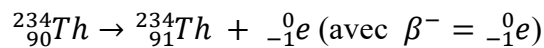
Remarque

Il n'y a pas d'électron dans le noyau, mais celui-ci peut en émettre en transformant un neutron excédentaire en un électron et un proton suivant le bilan :



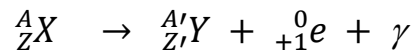
Le rayonnement β^- possède un pouvoir de pénétration moyen, il peut être arrêté par une feuille d'aluminium de quelques millimètres d'épaisseur. Son pouvoir d'ionisation est également modéré. Il s'agit d'une réaction isobarique, car le nombre de masse A demeure inchangé au cours de la transformation.

Exemple



- **Radioactivité β^+ :**

La radioactivité β^+ concerne les noyaux qui possèdent un excès de protons. Elle peut être décrite par la transformation :

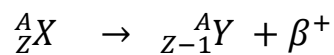


Lors de cette désintégration, le noyau émet un positon (${}_{+1}^0e$). Les lois de conservation de Soddy s'appliquent alors :

Conservation du nombre de masse : $A = A' + 0 \Rightarrow A = A'$

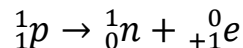
Conservation du nombre de charge : $Z = Z' + 1 \Rightarrow Z' = Z - 1$

On a donc :



Remarque

Le positon ne peut provenir que de la transformation d'un proton excédentaire selon le bilan suivant :



Le rayonnement β^+ est également moyennement pénétrant et peut être arrêté par une feuille d'aluminium de quelques millimètres d'épaisseur. Son pouvoir d'ionisation est moyen. Il s'agit d'une réaction isobarique (puisque le nombre de masse A n'est pas modifié) qui ne concerne que les noyaux artificiels.

3.2.3. La courbe de stabilité

Dans un noyau atomique, des forces électrostatiques répulsives s'exercent entre les protons, tandis que des forces gravitationnelles attractives agissent entre les nucléons. À ces interactions s'ajoutent les forces nucléaires d'interaction forte, attractives et de très courte portée (environ 10^{-15} m), qui assurent la cohésion de nombreux noyaux malgré la répulsion électrique entre protons. Sous l'action de ces différentes forces :

- Certains noyaux sont stables : ils ont une grande durée de vie.
- D'autres sont instables : ils sont susceptibles de se désintégrer en émettant des rayonnements, on dit qu'ils sont radioactifs.

La courbe de la stabilité correspond à l'ensemble des noyaux stables (Figure 3.1). On constate que :

- Pour $Z < 20$, ces noyaux stables se situent sur la bissectrice $N = Z$ (nombre de neutrons = nombre de protons)
- pour $Z > 20$, les noyaux stables se situent au-dessus de $N = Z$.

Pour les noyaux instables :

- Si le noyau est situé au-dessus de la Vallée de la Stabilité : il est radioactif β^-
- Si le noyau est situé en-dessous de la Vallée de la stabilité : il est radioactif β^+
- Certains noyaux lourds $A > 170$ se désintègrent spontanément en émettant une particule α .

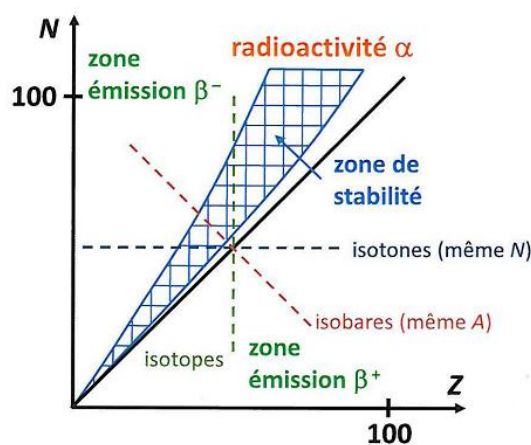


Figure 3.1 : Courbe de stabilité

Les nombres magiques et doublement magiques sont des nombres obtenus expérimentalement, ils correspondent à un nombre de protons ou de neutrons particulièrement stables : si A ou Z sont égaux à 2, 8, 20, 28, 50, 82 ou 126, alors les nucléides correspondants sont particulièrement stables. Par exemple, le plomb $^{208}_{86}\text{Pb}$ qui contient $208 - 82 = 126$ neutrons, est très stable. On

parle d'un nombre doublement magique lorsque le nombre de protons et de neutrons sont tous les deux des nombres magiques.

Remarque

Les isobares ont le même nombre de masse A et les isotones ont le même nombre de neutrons N .

3.3. La décroissance radioactive

Les noyaux radioactifs ne se désintègrent pas tous à la même vitesse : certains mettent beaucoup de temps, d'autres très peu. Chaque nucléide radioactif possède donc sa propre constante radioactive λ , définie comme la probabilité qu'un noyau se désintègre par unité de temps.

Dans un échantillon de matière radioactive constitué de noyaux d'une même espèce, le nombre de noyaux décroît au cours du temps et est noté $N(t)$. Si N_0 désigne le nombre de noyaux initialement présents, on a la relation :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3.1)$$

3.3.1. Activité (A)

L'activité ou la vitesse radioactive A est le **nombre** de désintégrations par unité de temps :

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (3.2)$$

A s'exprime en désintégrations par seconde (dps), en Becquerel (Bq) ou en Curie (Ci) :

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ dps} ; 1 \text{ dps} = 1 \text{ Bq}$$

3.3.2. Période radioactive (T)

La période T , ou temps de demi-vie $t_{1/2}$, d'un noyau radioactif est le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux présents à $t=0$ se soit désintégré (Figure 3.2).

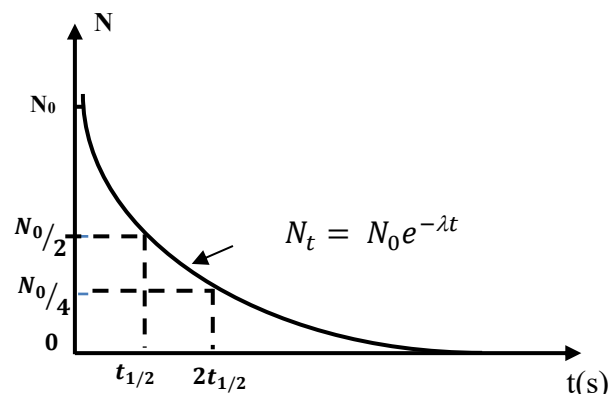


Figure 3.2 : Courbe de décroissance radioactive

Temps	Nombre de noyaux
$t = 0$	$N_t = N_0$
$t = T$	$N_t = \frac{N_0}{2}$
$t = 2T$	$N_t = \frac{N_0}{2} = \frac{N_0}{2^2}$
$t = 3T$	$N_t = \frac{N_0}{2^2} = \frac{N_0}{2^3}$
$t = nT$	$N_t = \frac{N_0}{2^n}$

La période radioactive est inversement proportionnelle à la constante radioactive λ :

$$T = \frac{\text{Log}2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (3.3)$$

La période T ne dépend ni du nombre initial de noyaux, ni de la température, ni de la pression.

Elle est propre à chaque radioélément. Exemples de périodes :

- ^{14}C : 5730 ans
- ^{18}Ne : 1672 ms
- ^{235}U : 703,8 millions d'années

3.3.3. La relation masse-activité

La masse molaire M d'un radionucléide correspond à la masse de N_A noyaux, où N_A est le nombre d'Avogadro. La masse m d'un échantillon contenant N noyaux est alors donnée dans l'équation (3.4) :

$$m = M \frac{N}{N_A} = M \frac{N_0}{N_A} e^{-\lambda t} = m_0 e^{-\lambda t} \quad (3.4)$$

3.4. Les familles radioactives naturelles

Une famille radioactive est un ensemble de nucléides issus d'un même noyau initial, appelé noyau père, qui se transforme au cours d'une série de désintégrations successives jusqu'à atteindre un noyau stable. Les trois familles radioactives naturelles les plus connues sont celles de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , dont les noyaux pères possèdent des demi-vies très longues.

- ^{238}U aboutit à ^{206}Pb après 8 désintégrations α et 6 désintégrations β^-
- ^{235}U aboutit à ^{207}Pb après 8 désintégrations α et 4 désintégrations β^-
- ^{232}Th aboutit à ^{208}Pb après 6 désintégrations α et 4 désintégrations β^-

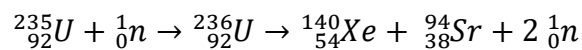
3.5. La radioactivité artificielle

Elle se produit lorsqu'on bombarde des noyaux cibles avec des particules projetées (projectiles). On distingue trois principaux types de radioactivité artificielle

- **La fission nucléaire**

La fission est une réaction nucléaire provoquée par l'impact d'un neutron « lent » sur un noyau lourd, appelé noyau cible. Celui-ci se scinde alors en deux ou plusieurs noyaux plus légers et plus stables (les produits de fission) ainsi qu'en plusieurs neutrons émis à très grande vitesse. L'énergie libérée apparaît principalement sous forme d'énergie cinétique des neutrons (environ 80 % de l'énergie totale), et sous forme de rayonnements γ .

Exemple : la fission de $^{235}_{92}\text{U}$

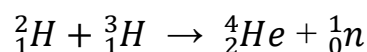


Cette fission produit d'abord un noyau $^{236}_{92}\text{U}$ dans un état fortement excité (donc instable). C'est ce noyau qui se scindera ensuite en deux fragments de fission. Dans l'exemple considéré, ces fragments correspondent au $^{140}_{54}\text{Xe}$ et au $^{94}_{38}\text{Sr}$, avec émission de deux neutrons. Les neutrons émis lors de la fission peuvent à leur tour induire la fission d'autres noyaux. Il peut alors s'établir une réaction en chaîne qui, si elle n'est pas contrôlée, devient rapidement incontrôlable. C'est le principe de la bombe à fission (ou bombe atomique).

- **La fusion nucléaire**

Deux noyaux légers peuvent s'assembler pour former un noyau plus lourd et plus stable, dont la masse est inférieure à la somme des masses des noyaux initiaux. Cette différence de masse se traduit par un dégagement d'énergie. Pour que la fusion puisse avoir lieu, les noyaux doivent disposer d'une énergie cinétique suffisamment grande pour surmonter la répulsion électrostatique qui les sépare. Cela nécessite des températures très élevées, de l'ordre de 10^7 K, d'où l'expression fusion thermonucléaire.

Exemple : la fusion deutérium (^2_1H) / tritium (^3_1H)



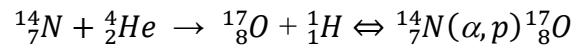
- **La transmutation**

La transmutation est une réaction nucléaire au cours de laquelle un noyau cible est transformé en un ou plusieurs nucléides dont le nombre de masse est égal, ou très proche, de celui du noyau initial. Les nucléides ainsi produits peuvent être stables ou radioactifs, selon la réaction mise en jeu.

Une notation abrégée est souvent utilisée pour représenter les transmutations nucléaires. Dans cette notation : le noyau cible est écrit en premier, il est suivi d'une parenthèse contenant la

particule bombardante et la particule éjectée. Enfin, après la parenthèse, on indique le noyau produit.

Exemple :



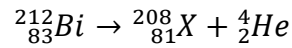
3.6. Applications de la radioactivité

- La radioactivité, accompagnée de l'émission de neutrons, constitue la principale forme d'énergie libérée lors des réactions nucléaires de fission.
- La radiothérapie est l'une des méthodes les plus efficaces pour traiter certains cancers.
- L'irradiation bêta et gamma est utilisée en hygiène alimentaire.
- La datation au carbone 14 permet de déterminer l'âge des objets anciens, jusqu'à environ 40 000 ans.

Exercices avec solutions

Exemple 3.1

Un échantillon contenant $2,80 \times 10^{20}$ noyaux de Bismuth (${}^{212}_{83}\text{Bi}$) radioactifs présente $4,48 \times 10^{16}$ désintégrations en 15 minutes. La désintégration α du Bismuth s'écrit :



1. Déterminer la période radioactive du Bismuth.
2. Calculer le nombre de noyaux correspondants.

Solution

1. Période radioactive T :

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

Constante radioactive :

$$A_0 = \lambda N_0 \Rightarrow \lambda = \frac{A_0}{N_0}$$

$$\lambda = \frac{4,48 \times 10^{16}}{15 \times 2,80 \times 10^{20}} = 1,07 \times 10^{-5} \text{min}^{-1}$$

D'où :

$$T = \frac{0,693}{\lambda} = \frac{0,693}{1,07 \times 10^{-5}} = 64766,35 \text{ min}$$

2. Le nombre de noyaux correspondant :

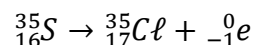
$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$N_t = 2,80 \times 10^{20} \times e^{-1,07 \times 10^{-5} \times 15}$$

$$N_t = 2,799 \times 10^{20} \text{ noyaux}$$

Exercice 3.2

Le soufre ${}^{35}_{16}\text{S}$ radioactif de constante $3,2 \times 10^{-4} \text{h}^{-1}$, se transforme par émission β^- en chlore stable selon la réaction suivante :



L'échantillon de soufre a une activité initiale de $60 \mu\text{Ci}$, combien de temps faut-il pour atteindre une activité de $1 \mu\text{Ci}$?

Solution

Pour déterminer le temps nécessaire pour que l'activité passe de $60 \mu\text{Ci}$ à $1 \mu\text{Ci}$, on utilise la loi de décroissance radioactive :

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}$$

On écrit le rapport des activités :

$$\frac{A_t}{A_0} = e^{-\lambda t}$$

On résout l'équation pour t :

$$t = -\frac{1}{\lambda} \text{Ln} \left(\frac{A_t}{A_0} \right) = \frac{1}{\lambda} \text{Ln} \left(\frac{A_0}{A_t} \right)$$

$$t = \frac{1}{3,2 \times 10^{-4}} \text{Ln} \left(\frac{60}{1} \right) = 12,79 \times 10^3 \text{ h}$$

Exercice 3.3

Le radium ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ est un noyau radioactif dont la désintégration produit un isotope du radon ${}^A_Z\text{Rn}$ ainsi qu'une particule α (${}^4_2\text{He}$). Sa constante radioactive est $\lambda = 66,14 \text{ an}^{-1}$.

1. Ecrire la réaction de désintégration du radium 226.
2. On considère un échantillon contenant à $t=0$, un nombre $N_0 = 4,0 \times 10^{23}$ noyaux de ${}^{226}_{88}\text{Ra}$.

On suppose qu'à $t=0$, le nombre de noyaux du radon ${}^A_Z\text{Rn}$ dans l'échantillon est nul.

- a. Déterminer le nombre de noyaux de l'isotope ${}^A_Z\text{Rn}$ du radon présent dans l'échantillon au bout d'une heure.
- b. En déduire la masse de ${}^A_Z\text{Rn}$ au bout d'une heure.

On donne : $M_{{}^{222}_{86}\text{Rn}} = 222 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

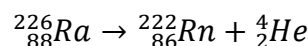
Solution

1. ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^A_Z\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$

Les lois de conservation de Soddy nous permettent d'écrire :

$$\begin{cases} 226 = A + 4 \\ 88 = Z + 2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A = 222 \\ Z = 86 \end{cases} \Rightarrow {}^A_Z\text{Rn} \equiv {}^{222}_{86}\text{Rn}$$

Il s'agit donc de l'isotope 222 du radon :



- 2.

- a. $N_0 = 4 \times 10^{23}$ noyaux de ${}^{226}_{88}\text{Ra}$

à $t = 0 : \lambda = 66,14 \text{ ans}^{-1} = 7,55 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$

$$N_0 = N_t + N_d$$

N_d : nombre de noyaux ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ désintégrés au bout du temps t.

N_t : nombre de noyaux ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ restant à l'instant t.

Le nombre de noyaux ${}^{222}\text{Rn}$ présents dans l'échantillon au bout d'une heure est égal au nombre de noyaux ${}^{226}\text{Ra}$ désintégrés :

$$N_d = N_0 - N_t = N_0 - N_0 e^{-\lambda t} = N_0(1 - e^{-\lambda t})$$

$$N_d = 4 \times 10^{23} \times (1 - e^{(-7,55 \times 10^{-3} \times 1)}) = 3,009 \times 10^{21} \text{ noyaux}$$

Au bout d'une heure, $3,009 \times 10^{21}$ noyaux de ^{222}Rn sont donc formés.

b. La masse de ^{222}Rn formée au bout d'une heure :

$$m_{^{222}\text{Rn}} = \frac{N_d \times M}{N_A} = \frac{3,009 \times 10^{21} \times 222}{6,023 \times 10^{23}} = 1,109 \text{ g}$$

Exercice 3.4

- Une certaine substance radioactive dont la période ou demi-vie est de 10 s émet 2×10^7 particules alpha par seconde.
 - Calculer sa constante de désintégration.
 - Combien y a-t-il de noyaux radioactifs dans cette substance.
 - Combien restera-t-il après 30 secondes.
- L'activité spécifique de l'Uranium ^{238}U mesurée en laboratoire montre que 1mg d'un échantillon d'uranium ^{238}U émet 740 particules alpha par minute.
 - Calculer la constante de désintégration de l'uranium ^{238}U et sa période.
 - Quel temps faudra-il pour que la quantité de l'uranium contenue dans l'échantillon diminue de 10% ; 75% et 90% ?

Solution

1.

a. Calcul de la constante de désintégration :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,693}{10} = 0,0693 \text{ s}^{-1}$$

b. Nombre de noyaux radioactifs dans la substance :

$$N_0 = \frac{A_0}{\lambda} = \frac{2 \times 10^7}{0,0693} = 28,86 \times 10^7 \text{ noyaux}$$

c. Nombre de noyaux restants après 30 seconds

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

$$N_t = 28,86 \times 10^7 \times e^{(-0,0693 \times 30)} = 3,61 \times 10^7 \text{ noyaux}$$

2.

a. Calcul de la constante de désintégration radioactive de ^{238}U :

$$\begin{cases} \lambda = \frac{A_0}{N_0} \\ N_0 = \frac{m_0 N_A}{M} \end{cases} \Rightarrow \lambda = \frac{A_0 M}{m_0 N_A}$$

$$\lambda = \frac{740 \times 238}{1 \times 10^{-3} \times 6,023 \times 10^{23}} = 2,924 \times 10^{-16} \text{min}^{-1}$$

$$\lambda = 2,924 \times 10^{-16} \times 60 \times 24 \times 365 = 1,54 \times 10^{-10} \text{année}^{-1}$$

Calcul de la période radioactive

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{1,54 \times 10^{-10}} = 4,5 \times 10^9 \text{années}$$

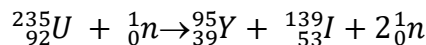
- b.** Le temps nécessaire pour que la quantité de l'uranium contenue dans l'échantillon diminue de :

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_0}{N_t}$$

$$\begin{cases} 10\% \Rightarrow N_t = 0,9 \times N_0 \Rightarrow t = 6,84 \times 10^8 \text{années} \\ 75\% \Rightarrow N_t = 0,25 \times N_0 \Rightarrow t = 90 \times 10^8 \text{années} \\ 90\% \Rightarrow N_t = 0,1 \times N_0 \Rightarrow t = 1,49 \times 10^{10} \text{années} \end{cases}$$

Exemple 3.5

Considérons la fission de l'uranium 235 :



Quelle est l'énergie libérée par 1 g de ${}_{92}^{235}\text{U}$?

Les masses en uma sont les suivantes :

$${}_{92}^{235}\text{U} : 235,0439 \quad {}_{39}^{95}\text{Y} : 94,9036 ; {}_{53}^{139}\text{I} : 138,9036 ; {}_0^1\text{n} : 1,009$$

Solution

Cette réaction s'accompagne d'une perte de masse :

$$\Delta m = (m_{{}_{39}^{95}\text{Y}} + m_{{}_{53}^{139}\text{I}} + 2 \times m_{{}_0^1\text{n}}) - (m_{{}_{92}^{235}\text{U}} + m_{{}_0^1\text{n}})$$

$$\Delta m = m_{{}_{39}^{95}\text{Y}} + m_{{}_{53}^{139}\text{I}} + m_{{}_0^1\text{n}} - m_{{}_{92}^{235}\text{U}}$$

$$\Delta m = 94,9036 + 138,9036 + 1,009 - 235,0439$$

$$\Delta m = -0,2277 \text{ uma} = -3,7798 \times 10^{-28} \text{kg}$$

Cette masse est équivalente à une quantité d'énergie :

$$\Delta E = \Delta mc^2 = -3,7798 \times 10^{-28} \times (3 \times 10^8)^2$$

$$\Delta E = -3,40 \times 10^{-11} \text{J/noyau}$$

Pour une mole d'uranium, nous avons :

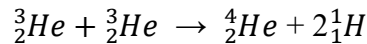
$$3,40 \times 10^{-11} \times 6,023 \times 10^{23} = 2,0478 \times 10^{13} \text{ J/mol}$$

La fission de 1 g d'uranium libère donc :

$$\frac{2,0478 \times 10^{13}}{235} = 8,714 \times 10^{10} \text{ J/g}$$

Exercice 3.6

Pour la réaction nucléaire suivante :



Identifier le type et déterminer la quantité d'énergie libérée.

Les masses en uma sont les suivantes :

$${}^1_1\text{H} : 1,0078 ; {}^3_2\text{He} : 3,0160 ; {}^4_2\text{He} : 4,0026$$

Solution

- Deux noyaux légers (${}^3_2\text{He}$) assemblés pour former un noyau plus lourd et stable (${}^4_2\text{He}$) : c'est donc une fusion nucléaire.
- La fusion libère de l'énergie grâce à la perte de masse entre les réactifs et les produits

$$\Delta E = \Delta mc^2 = \left((m_{{}^4_2\text{He}} + 2m_{{}^1_1\text{H}}) - (2m_{{}^3_2\text{He}}) \right) c^2$$

$$\Delta m = \left((m_{{}^4_2\text{He}} + 2m_{{}^1_1\text{H}}) - (2m_{{}^3_2\text{He}}) \right)$$

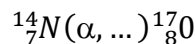
$$\Delta m = (4,0026 + 2 \times 1,0078) - (2 \times 3,0160)$$

$$\Delta m = -0,0138 \text{ uma} = -2,2908 \times 10^{-29} \text{ kg}$$

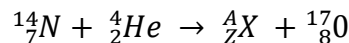
$$\Delta E = -2,2908 \times 10^{-29} \times (3 \times 10^8)^2 = -2,062 \times 10^{-12} \text{ J}$$

Exercice 3.7

Compléter la réaction ci-dessous et donner son type :

**Solution**

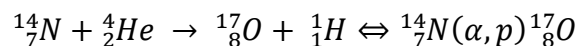
α , noyau d'hélium (${}^4_2\text{He}$) joue ici le rôle de particule bombardante, le noyau cible est ${}^{14}_7\text{N}$ est et le noyau produit de la réaction nucléaire est ${}^{17}_8\text{O}$ est. Pour déterminer la particule éjectée ${}^A_Z\text{X}$, nous utiliserons les lois de Soddy :



$$14+4 = A + 17 \Rightarrow A = 1$$

$$7+2 = Z + 8 \Rightarrow Z = 1$$

Nous avons donc :



C'est donc une réaction de transmutation nucléaire.

Exercice 3.8

La teneur en ^{14}C d'un manche de harpon en bois, retrouvé dans un ancien village, représente 61,9 % de la teneur en ^{14}C du même type de bois provenant d'un arbre récemment coupé. Quel âge a le harpon ?

La demi-vie du carbone-14 est de 5730 ans.

Solution

L'âge t de l'objet peut être calculé à partir de l'équation qui relie le rapport entre le ^{14}C présent aujourd'hui dans l'échantillon et sa teneur initial :

$$t = -\frac{1}{\lambda} \text{Ln} \left(\frac{N_t}{N_0} \right) = \frac{t_{\frac{1}{2}}}{\text{Ln}2} \text{Ln} \left(\frac{N_0}{N_t} \right) = \frac{5730}{0,693} \text{Ln} \left(\frac{100}{61,9} \right) = 3989 \text{ ans}$$

Chapitre 4

Les électrons dans l'atome - Niveaux énergétiques -

4.1 Introduction

En 1911, le physicien britannique Ernest Rutherford, s'appuyant sur l'analogie formelle entre les interactions électrostatiques et gravitationnelles, propose un modèle planétaire de l'atome, appelé 'modèle de Rutherford'.

Selon ce modèle, interprétable à l'aide de la mécanique newtonienne, les électrons gravitent autour du noyau sous l'effet des forces électrostatiques attractives, décrivant des trajectoires circulaires ou elliptiques, à l'image des planètes orbitant autour du Soleil. Le modèle de Rutherford ne permettant pas d'expliquer certains phénomènes, notamment le spectre d'émission de l'hydrogène, il fut remis en cause en 1913 par son élève, le physicien danois Niels Bohr.

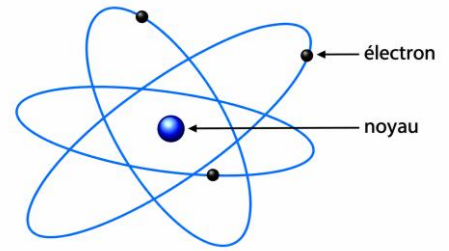


Figure 4.1 : Le modèle planétaire de Rutherford



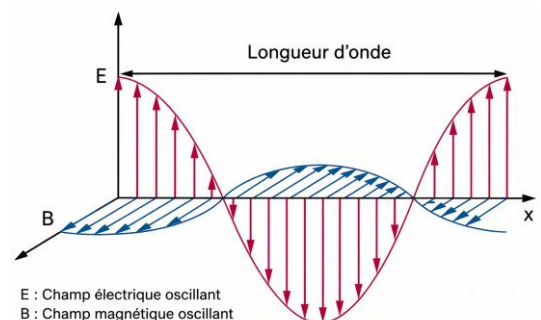
Niels Bohr (1885-1962)
Physicien Danois
Prix Nobel de Physique en 1922

Pour interpréter les spectres d'émission atomique, Bohr utilise les travaux des physiciens allemands Max Planck sur le rayonnement des corps chauffés ou rayonnement thermique et Albert Einstein sur l'effet photoélectrique. Il présente un modèle qui spécifie l'organisation du cortège électronique. Ce modèle tient compte du fait que les électrons d'un atome n'existent que sur certaines orbites autour du noyau. L'état de plus basse énergie est l'état fondamental.

Ce chapitre introduit la notion de 'quantification de l'énergie', qui constitue une première approche de la mécanique quantique.

4.2. Effet ondulatoire de la lumière

La lumière est une onde lumineuse ou électromagnétique, constituée de la propagation d'un champ électrique perpendiculaire à un champ magnétique, ces deux champs étant également perpendiculaires à la direction de propagation. Les principales caractéristiques d'une onde sont :



- **La longueur d'onde λ**

C'est la distance qui sépare deux maxima ou deux minima consécutifs. La longueur d'onde peut être exprimée en nanomètres (nm), en centimètres (cm) ou en angströms (Å) :

$$1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm} = 10^9 \text{ nm} = 10^{10} \text{ \AA}$$

- **La fréquence ν**

C'est le nombre de longueurs d'onde parcourues en une seconde. L'unité de fréquence est le hertz, de symbole Hz :

$$1 \text{ Hz} = 1\text{s}^{-1}$$

La fréquence est reliée à la longueur d'onde par la relation :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (4.1)$$

c étant la vitesse de la lumière dans le vide, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

- **La période T**

C'est le temps nécessaire pour parcourir une longueur d'onde λ . La période T s'exprime en secondes. La longueur d'onde λ est reliée à la vitesse de la lumière dans le vide par la relation :

$$\lambda = c \times T \quad (4.2)$$

- **Le nombre d'onde σ (ou $\bar{\nu}$)**

C'est l'inverse de la longueur d'onde λ :

$$\sigma = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (4.3)$$

Sa valeur s'exprime cm^{-1} , nm^{-1} , etc.

Une onde lumineuse périodique est appelée radiation. L'œil humain n'est sensible qu'à une partie de ces certaines radiations, correspondant au domaine est 400 à 780 nm. La lumière visible ne représente donc qu'une fraction du spectre électromagnétiques, lequel inclut également les rayons X, les ultraviolets, les infrarouges et les ondes hertziennes (Figure 4.1).

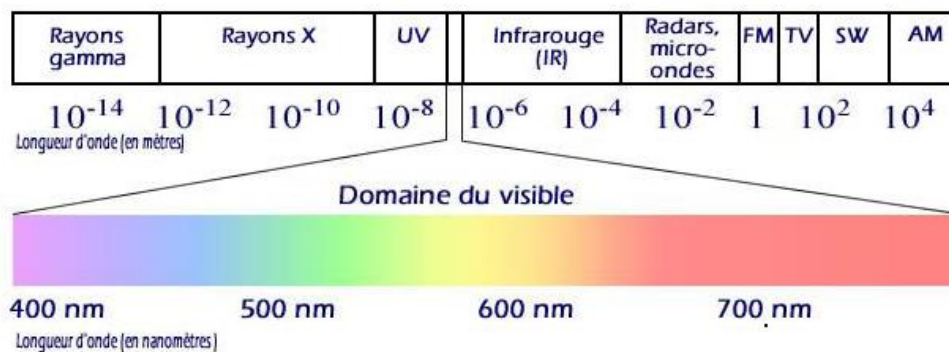


Figure 4.1 : Spectre électromagnétique

4.3. La lumière est un phénomène corpusculaire – L'effet photoélectrique –

Lorsqu'on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique dont la fréquence est supérieure à la fréquence du seuil ν_0 , l'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal ($E_0 = h \cdot \nu_0$), est dissipé sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons (figure 4.2).

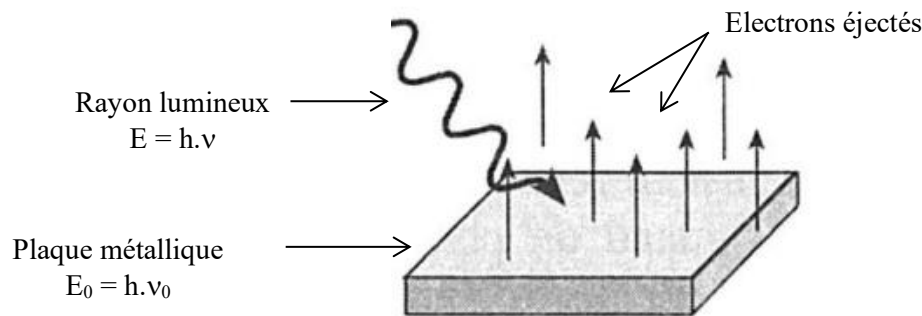


Figure 4.2 Effet photoélectrique

Selon Einstein, la lumière est constituée de photons (grains de lumière) Transportant chacun un quantum d'énergie :

$$E = h\nu \quad (4.4)$$

L'énergie nécessaire pour arracher des électrons de la plaque et les amener à la surface du métal est :

$$E_0 = h\nu_0 \quad (4.5)$$

L'excédent d'énergie appelé énergie cinétique, sera transmis aux électrons, ce qui constitue l'effet « photoélectrique » :

$$E_c = E - E_0 = h(\nu - \nu_0) \quad (4.6)$$

4.4. Spectre d'émission de l'hydrogène

Une vapeur d'hydrogène atomique, excitée par chauffage ou par bombardement électronique, émet une lumière dont le spectre est discontinu : on parle alors de spectre de raies d'émission. La photo du spectre est présentée ci-dessous, accompagnée des longueurs d'onde des quatre raies les plus intenses dans le domaine visible.

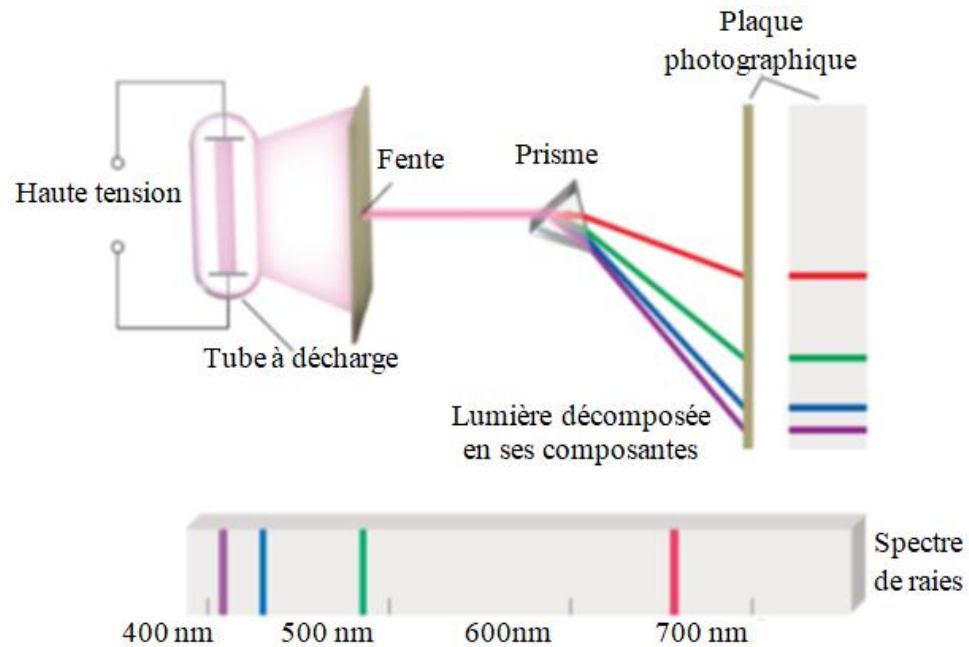


Figure 4.3 : Spectre optique de l'hydrogène

Dès 1865, Balmer observa que l'écartement entre les raies diminuait régulièrement avec la longueur d'onde et qu'il existait une relation linéaire entre les quatre nombres d'onde. Rydberg proposa alors une équation empirique permettant de relier la longueur d'onde λ aux niveaux d'énergie n selon la relation :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ avec } n = 2, 3, 4, \dots \quad (4.7)$$

R_H est la constante de Rydberg ; $R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$

Le spectre d'émission de l'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'UV, le visible et l'IR. Les longueurs d'ondes de ces raies sont données par la relation généralisée de Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \text{ avec } n_i > 0 \text{ et } n_f > n_i \quad (4.8)$$

Le spectre d'émission de l'hydrogène se répartit en cinq séries (voir tableau 4.1) qui portent chacune le nom du physicien qui l'a étudiée.

Tableau 4.1 : Séries du spectre de l'atome d'hydrogène, transitions et domaine spectral correspondant

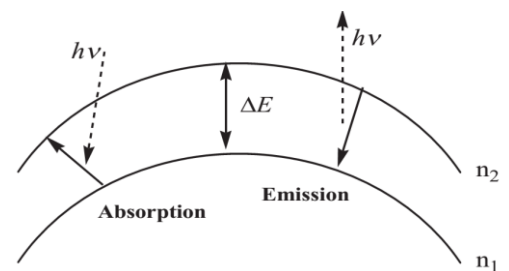
Série	n_i	n_f	Domaine spectral
Lyman	1	2,3, ...	UV lointain
Balmer	2	3, 4, ...	Visible
Paschen	3	4, 5, ...	Proche infrarouge
Brackett	4	5, 6, ...	Infrarouge
Pfund	5	6, 7, ...	Infrarouge lointain

• **Interprétation du spectre d'émission de l'hydrogène :**

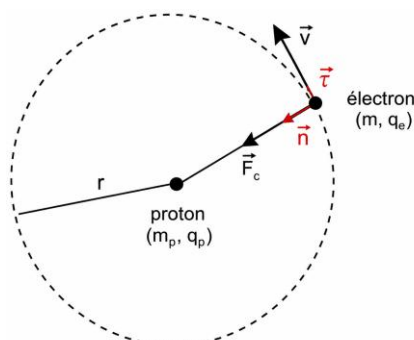
A partir du modèle atomique de Rutherford, dans lequel l'électron de l'atome d'hydrogène décrit une orbite circulaire autour du noyau, Niels Bohr élabore une théorie destinée à corriger les limites de ce modèle. Cette théorie repose sur les postulats suivants :

1. Quand l'atome se trouve dans son état de plus basse énergie, l'électron occupe une orbite située au plus près du noyau.
2. Si de l'énergie est fournie à l'atome, l'électron peut passer vers une orbite plus éloignée du noyau. Il n'y reste cependant pas longtemps : il revient rapidement vers une orbite de plus basse énergie en libérant l'excédent d'énergie reçu.

Cette énergie, émise sous forme de photons (lumière), correspond à la différence d'énergie entre les deux orbites.



4.5. Le modèle de Rutherford



L'atome est formé d'un noyau central chargé positivement, autour duquel gravitent, comme dans un modèle planétaire, des particules de charge négative : les électrons. Considérons un atome d'hydrogène et supposons que, conformément au modèle planétaire de Rutherford, l'électron de charge $q_e = -e$ et de masse m ,

décrit une trajectoire circulaire avec une vitesse V autour du proton, de charge $q_e = e$ (avec $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C) et de masse $m_p \gg m$.

L'électron est soumis à la force de Coulomb d'intensité :

$$F_c = k \cdot \frac{|q_e q_p|}{r^2} = k \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (4.9)$$

$k = 9 \cdot 10^8$ MKSA (constante de Coulomb)

L'énergie totale de l'électron : $E_T = E_p + E_c$

- E_p est l'énergie potentielle :

$$dE_p = -F_c dr = -k \frac{e^2}{r^2} dr \Rightarrow E_p = -k \int_r^\infty \frac{e^2}{r^2} dr \quad (4.10)$$

On pose $E_p = 0$ quand $r \rightarrow \infty$: $E_p = -k \frac{e^2}{r}$

E_c est l'énergie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 \quad (4.11)$$

D'après la loi fondamentale de la dynamique :

$$\Sigma \vec{F} = m\vec{\gamma} \Rightarrow k \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \Rightarrow \frac{1}{2} mv^2 = k \frac{e^2}{2r} = E_c \quad (4.12)$$

D'où :

$$E_T = E_p + E_c = -k \frac{e^2}{r} + k \frac{e^2}{2r} = -k \frac{e^2}{2r} \quad (4.13)$$

Comme l'énergie totale E_T varie de manière continue avec la distance r , le mouvement de l'électron autour du noyau devrait s'accompagner d'une émission continue de rayonnement. L'électron perdrait alors progressivement de l'énergie, se rapprocherait du noyau et finirait par s'y écraser. Le modèle de Rutherford montre ainsi ses limites et doit être amélioré.

4.6. Le modèle de Bohr

Afin d'améliorer le modèle de Rutherford, en 1913 Niels Bohr a énoncé deux postulats : L'électron autour du noyau ne peut occuper que des orbites spécifiques, ces orbites sont déterminées par la condition de quantification suivante :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (4.14)$$

Avec :

n : nombre entier ; m : masse de l'électron ; r : rayon de l'orbite de l'électron autour du noyau ; v : vitesse linéaire de l'électron sur son orbite ; h : constante de Planck.

L'électron ne rayonne (ou n'absorbe) de l'énergie que lorsqu'il passe d'une orbite à une autre.

L'énergie de l'atome subit la variation :

$$\Delta E = E_{nf} - E_{ni} = h\nu \quad (4.15)$$

• **Calcul du rayon de Bohr dans le cas de l'atome d'hydrogène :**

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{ke^2}{2r} \Rightarrow v^2 = \frac{ke^2}{mr} \quad (4.16)$$

$$(mvr)^2 = \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \quad (4.17)$$

Nous avons aussi :

$$v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = \frac{ke^2}{mr} \quad (4.18)$$

Ainsi on obtient :

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k m e^2} = a_0 n^2 \quad (4.19)$$

Avec :

$$\begin{cases} h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s} \\ m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \\ k = 9 \times 10^9 \text{ SI} \end{cases}$$

Pour $n = 1$: $r_1 = a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 k m e^2} = 0,53 \text{ \AA}$: On l'appelle rayon de Bohr

Pour $n > 1$; on a :

$$r_n = a_0 n^2 \quad (4.20)$$

• **Calcul de l'énergie dans le cas de l'atome d'hydrogène**

Comme nous avons :

$$\begin{cases} E_T = -k \frac{e^2}{2r} \\ r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k m e^2} \end{cases} \Rightarrow E_T = -\frac{1}{n^2} \frac{2 \pi^2 m k^2 e^4}{h^2} \quad (4.21)$$

L'énergie totale de l'électron sur une orbite stationnaire est donnée dans l'équation (4.22) :

$$E_T = -\frac{2 \pi^2 m k^2 e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2} \quad (4.22)$$

E_T dépend uniquement de n et ne peut prendre que quelques valeurs particulières, elle est quantifiée :

$$E_n = -\frac{2 \pi^2 m k^2 e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2} ; \quad n = 1, 2, 3, 4... \quad (4.23)$$

Pour $n = 1$: $E_1 = -13,6$ eV, c'est l'énergie à l'état fondamental, d'un électron de l'atome d'hydrogène (Figure 4.4).

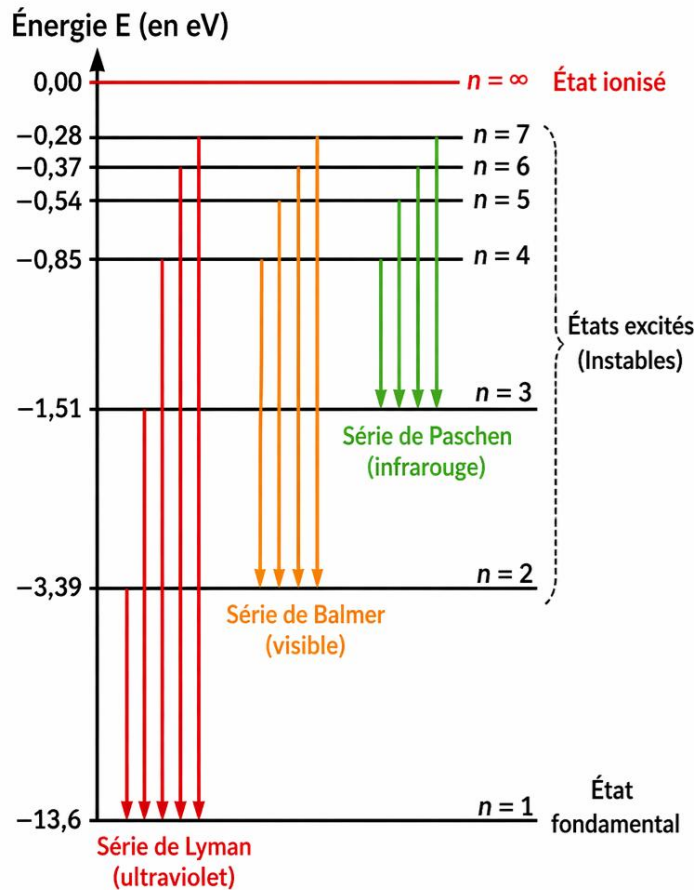


Figure 4.4 : Diagramme énergétique de l'électron dans un atome d'hydrogène

Pour $n > 1$:

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} = \frac{E_1}{n^2} \tag{4.24}$$

• **L'énergie d'ionisation**

Elle est définie comme étant l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome (passage de l'électron de l'état fondamental à l'infini) :

$$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV} \tag{4.25}$$

• **Cas des hydrogénoïdes**

Un ion hydrogénoïde est un ion qui possède un seul électron et Z protons.

Exemple : He^+ ; Li^{+2} ; Be^{+3}

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

$$r_n = a_0 \times \frac{n^2}{Z} (\text{\AA}) \quad (4.26)$$

$$E_n = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) \quad (4.27)$$

4.7. La dualité onde-corpuscule - Hypothèse de Louis de Broglie

Dans ses travaux sur l'effet photoélectrique, Einstein (1905) a démontré que la lumière possède à la fois une nature ondulatoire et corpusculaire. De Broglie (1924) a émis l'hypothèse que toute particule en mouvement peut se voir associer un mouvement ondulatoire de longueur d'onde λ .

La lumière possède une double nature :

- Ondulatoire : $E = h\nu$ (d'après Planck).
- Corpusculaire : $E = mc^2$ (d'après Einstein).

$$\begin{cases} h\nu = mc^2 \\ \nu = \frac{c}{\lambda} \end{cases} \Rightarrow h \frac{c}{\lambda} = mc^2 \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mc} \quad (4.28)$$

Cette relation traduit le double aspect onde (λ) et corpuscule (m). De Broglie a généralisé cette dualité onde-corpuscule à toute particule de masse m et de vitesse v :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.29)$$

Les ondes associées aux grands objets sont petites donc, elles ne peuvent pas être observées.

4.8. Principe d'incertitude de Heisenberg

Il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'une particule aussi petite qu'un électron.

Les incertitudes sur la position Δx et sur la quantité de mouvement de la particule Δp , associées à ces mesures sont liées par la relation de Heisenberg :

$$\Delta x \times \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (4.30)$$

Δx (m) ; Δp (kg.m.s⁻¹) ; h (J.s).

Ce principe montre qu'on ne peut localiser l'électron dans l'espace. On parle alors de probabilité de présence de l'électron dans une orbitale atomique.

4.9. Modèle quantique de l'atome - Equation de Schrödinger

Le principe de Heisenberg impose que la description des micro-objets s'effectue en terme de probabilité. Pour un électron dans l'atome, l'incertitude sur sa position est comparable à la taille de l'atome lui-même. On ne peut donc connaitre que sa probabilité de présence autour du noyau. Schrödinger a développé une équation fondamentale de la mécanique quantique qui décrit comment l'état quantique d'un système physique évolue dans le temps.

Soit p la probabilité de présence de la particule au temps t en un point de coordonnées x, y et z . Pour un élément de volume dV autour du point $M(x,y,z)$, on a une probabilité de présence égale à :

$$dp = \Psi^2 dV \quad (4.31)$$

$\frac{dp}{dV} = \Psi^2$ est la densité de probabilité de présence de l'électron au point considéré.

Pour tout le volume V occupé par la particule :

$$\int_0^\infty \Psi^2 dV = 1 \quad (4.32)$$

Ψ est la fonction d'onde associée à l'électron.

4.10. Equation de Schrödinger

$$\nabla^2 \Psi(x, y, z) + \frac{4\pi^2}{\lambda} \Psi(x, y, z) = 0 \quad (4.33)$$

Avec :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.34)$$

Selon De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (4.35)$$

L'énergie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (4.36)$$

D'où

$$p = \sqrt{2mE_c} \quad (4.37)$$

$$E_c = E_T - V \quad (4.38)$$

E_T étant l'énergie totale associée à la particule et V son énergie potentielle.

Donc :

$$p = \sqrt{2m(E_T - V)} \quad (4.39)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(E_T - V)}} \quad (4.40)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\nabla^2 \Psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E_T - V) \Psi(x, y, z) = 0 \quad (4.41)$$

4.10.1. Résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est résolue en utilisant les coordonnées sphériques adaptées à la symétrie du système. On a :

$$r \geq 0; \quad 0 \leq \theta \leq \pi; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Avec :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \\ r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \\ dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \end{cases} \quad (4.42)$$

Avec r : la distance à l'origine, θ : angle du segment OM avec l'axe OZ et φ : angle de projection de OM dans les plans xOy avec l'axe Ox (figure 4.8). En séparant les variables on obtient :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (4.43)$$

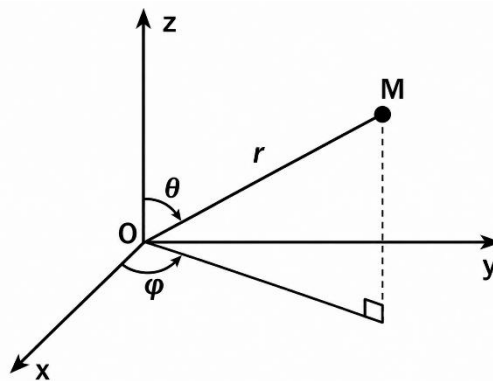


Figure 4.5 : Représentation des coordonnées sphériques en fonction des coordonnées cartésiennes

La résolution de l'équation de Schrödinger amène naturellement trois nombres entiers :

n, ℓ, m_ℓ :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r)\Theta_{\ell,|m_\ell|}(\theta)\Phi_{m_\ell}(\varphi) \quad (4.44)$$

Ou : $n \in \mathbb{N}^*$; $\ell \in \mathbb{N}$; $0 \leq \ell \leq n - 1$; $m_\ell \in \mathbb{Z}$ et $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$

Chaque orbitale atomique (OA), solution de l'équation de Schrödinger est alors représentée par un triplet (n, ℓ, m_ℓ) et correspond à une valeur propre E_{n,ℓ,m_ℓ}

- **Le nombre quantique principal n**

Ce nombre représente le numéro de chaque période de la classification des éléments, comme il caractérise le rayon de l'orbitale et son énergie.

$$n \in \mathbb{N}^* \Rightarrow n \geq 1$$

- **Le nombre quantique orbital ℓ**

Il définit une sous-couche d'énergie et caractérise la forme de l'orbitale.

$$0 \leq \ell \leq n - 1$$

Tableau 4.2 : Valeurs du nombre orbital ℓ et les sous couches correspondantes

ℓ	0	1	2	3
Sous couche	s	p	d	f

- **Le nombre quantique magnétique m_ℓ**

C'est un entier positif ou négatif, soit $2\ell + 1$ valeurs possibles, il traduit l'orientation prise par les orbitales soumises à un champ magnétique.

$$-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$$

- **Le nombre quantique de spin m_s**

C'est le moment cinétique de rotation d'une particule.

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Les nombres n , ℓ , m_ℓ et m_s , permettent de caractériser l'état quantique de l'électron. L'orbitale est alors notée de la manière suivante :

$$n, \ell, m_\ell$$

Par exemple, une orbitale caractérisée par les nombres quantiques

$n = 3$, $\ell = 1$ et $m_\ell = -1$ sera notée : $3p_{-1}$.

Tableau 4.3 : Exemples de symboles d'OA

n	1	2	3	4
ℓ	0	1	2	3
m_ℓ	0	0	-2	+1
Symbole de l'orbitale atomique	1s	2p ₀	3d ₂	4f ₊₁

Quelque soit l'atome, l'état quantique d'un électron dans une OA peut être décrit de façon complète en utilisant la notation simplifiée :

$$(n, \ell, m_\ell, m_s)$$

4.10.2. Forme des OA et états quantiques

La distribution des probabilités ou nuage électronique est un moyen de représentation d'une OA.

- **Les orbitales s ($\ell = 0$)**

Lorsque $\ell = 0$, on a aussi $m_\ell = 0$, ce qui signifie qu'il n'y a qu'une seule orbitale par niveau n (1s, 2s, 3s...).

Toutes les orbitales s ont une forme sphérique, et leur taille croit avec le nombre quantique principal n (figure 4.9).

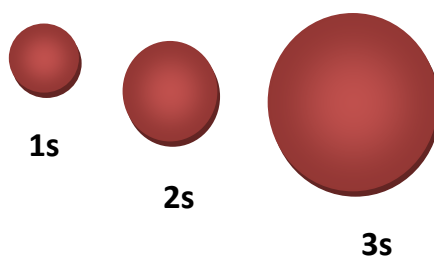


Figure 4.6 : Formes des orbitales 1s, 2s et 3s

- **L'orbitale p ($\ell = 1$)**

Lorsque $\ell = 1$, m_ℓ peut prendre trois valeurs différentes : -1 , 0 et $+1$, il y aura, ainsi, pour chaque valeur de n (à l'exception de $n = 1$), trois orbitales p différentes. Ces orbitales bilobées se distinguent par leur orientation (valeur de m_ℓ). Il y a trois orbitales p pour chaque niveau $n \geq 2$, orientées selon les axes x , y , et z (nommées p_x , p_y p_z).

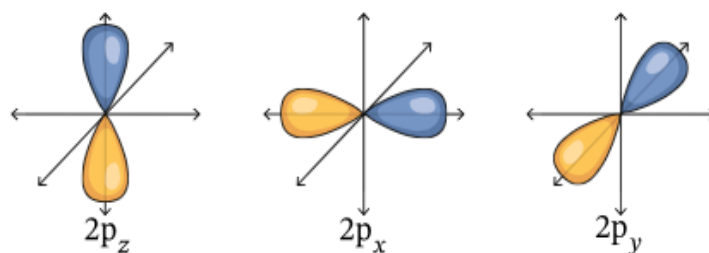


Figure 4.7 : Surfaces de contour des trois orbitales 2p

- **Orbitales d ($\ell = 2$)**

Ces orbitales apparaissent pour $n \geq 3$, elles ont des formes complexes comme des trèfles. Il existe cinq orbitales d (pour $m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$).

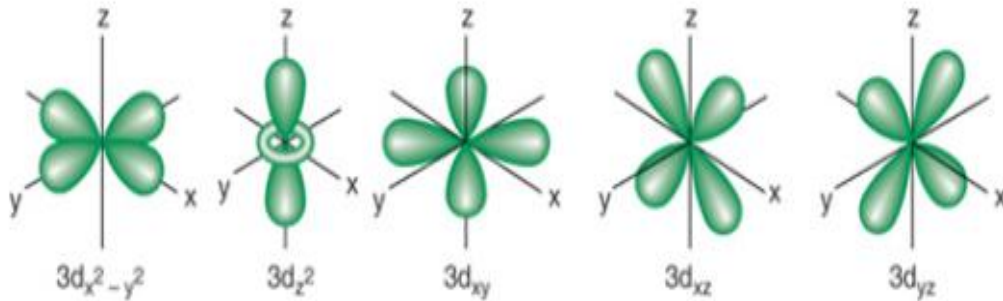


Figure 4.8 : Formes des orbitales 3d

- **Orbitales f ($\ell = 3$)**

Elles ont des formes plus complexes. Le nombre de lobes d'une orbitale peut être estimé avec la formule 2^ℓ . Il existe sept orbitales f (pour $m_\ell = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$). Leurs formes sont encore plus compliquées que celles des orbitales d et ne sont pas présentées ici.

4.11. Configuration électronique d'un atome

La configuration électronique est la répartition des électrons dans les orbitales d'un atome. Celles-ci sont schématisées par des cases dans lesquelles on fait figurer des électrons sous la forme de flèches selon certaines règles :

- **Principe d'exclusion de Pauli**

Chaque orbitale peut contenir jusqu'à deux électrons avec des spins opposés.

- **Règle de Klechkowski (dit aussi principe d'Aufbau)**

Les Z électrons de l'atome remplissent les orbitales par ordre croissant d'énergie à partir du niveau fondamental et selon la valeur croissante de $(n+\ell)$. L'ordre d'occupation des OA est :

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

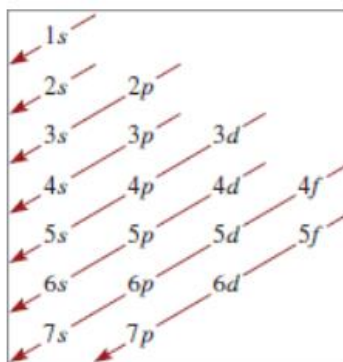


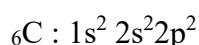
Figure.4.9 : Règle de Klechkowski (principe d'Aufbau).

• La règle de Hund

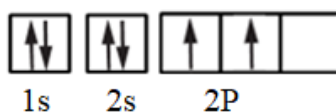
Les électrons occupent d'abord les orbitales de même énergie individuellement avant de commencer à s'apparier dans les mêmes cases quantiques.

4.12. Notation de la configuration électronique

On indique le type de sous-couche (s, p, d...) précédé du numéro de la couche et le nombre d'électrons contenus dans la sous-couche est noté en exposant. Par exemple, pour le carbone ($Z=6$) :

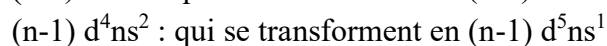
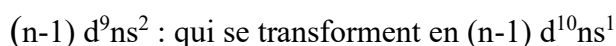


On peut aussi représenter les OA par des cases quantiques, pour ${}^6\text{C}$:



Exceptions à la règle de Klechkowski (Aufbau)

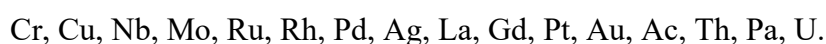
Les exceptions à la règle de l'Aufbau viennent souvent d'une stabilité particulière des sous-couches remplies ou demi-remplies. Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type :



Exemple :



D'autres atomes font exception à ce principe tels que :



4.13. Règle de Slater

Pour un atome polyélectronique, J.C. Slater en 1930 a suggéré que tout électron d'un atome est attiré par tous les protons du noyau et repoussé par les autres électrons présents dans l'atome. La méthode de calcul proposée par Slater consiste à prendre chaque électron individuellement et considérer qu'il est soumis à la charge ponctuelle du noyau partiellement masquée par les autres électrons. Ceux-ci forment un écran dont l'effet est symbolisé par σ . La charge « effective » à laquelle est soumis l'électron est égale à :

$$Z^* = Z - \sigma \quad (4.45)$$

L'énergie d'un électron « individualisé » selon Slater s'écrit :

$$E_n = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \text{ (eV)} \quad (4.46)$$

Le rayon atomique a pour expression :

$$r_n = \frac{n^{*2}}{Z^*} a_0 \quad (4.47)$$

L'énergie totale du nuage électronique est égale à la somme des énergies de chaque électron.

La règle de Slater permet d'évaluer σ . Voici la démarche à suivre :

- Ecrire la configuration électronique de l'élément comme suit :
(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p).
- Sélectionner l'électron pour lequel on cherche la charge effective.
- La contribution partielle σ_i à la constante d'écran totale σ , des autres électrons dépend :
 - Du type d'orbitale (s, p), (d) ou (f) de l'électron.
 - De la couche électronique n de l'électron.
 - De la valeur de σ_i résumée dans le tableau 4.4

Tableau 4.4 : Constantes d'écran du modèle de Slater

Electron d'origine	Contribution des autres électrons (σ_i)					
	$n - 2 ;$ $n - 3 ; \dots$	$n - 1$	n			$n + 1 ;$ $n + 2 ; \dots$
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

Tableau 4.5 : Le nombre quantique apparent n^*

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

Exercices avec solutions**Exercice 4.1**

Une surface de cuivre éclairée par une radiation monochromatique de longueur d'onde 2537 Å, a pour potentiel d'arrêt $V_0 = 0,24$ V. Calculer la longueur d'onde du seuil d'extraction du cuivre (λ_0).

Solution

Longueur d'onde du seuil d'extraction du cuivre λ_0 :

$$E = E_0 + E_c \quad \text{avec} \quad E_c = \frac{1}{2} mc^2 = eV_0$$

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} mc^2 \Rightarrow h \frac{c}{\lambda} = h \frac{c}{\lambda_0} + eV_0$$

$$\lambda_0 = \frac{\lambda h c}{hc - \lambda e V_0}$$

$$\lambda_0 = \frac{2537 \times 10^{-10} \times 6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 - 2537 \times 10^{-10} \times 1,6 \times 10^{-19} \times 0,24}$$

$$\lambda_0 = 266,8 \times 10^{-9} \text{m} = 266,8 \text{nm}$$

Exercice 4.2

Lorsqu'une lumière de longueur d'onde égale à 350 nm frappe une surface de sodium métallique, on observe l'émission d'électrons. L'énergie cinétique des électrons est 1,3 eV. Calculer :

1. La fréquence seuil ν_0 du sodium.
2. Le travail d'extraction d'une mole d'électrons de sodium.

Solution

1. La fréquence seuil ν_0 du sodium :

$$E_c = h(\nu - \nu_0) \Rightarrow \nu - \nu_0 = \frac{E_c}{h}$$

$$\Rightarrow \nu_0 = \nu - \frac{E_c}{h} = \frac{c}{\lambda} - \frac{E_c}{h}$$

$$\nu_0 = \frac{3 \times 10^8}{350 \times 10^{-9}} - \frac{1,3 \times 1,6 \times 10^{-19}}{6,62 \times 10^{-34}} = 0,543 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

2. Le travail d'extraction d'une mole d'électrons de sodium :

$$E_0 = h\nu_0 = 6,62 \times 10^{-34} \times 0,543 \times 10^{15} = 3,59 \times 10^{-19} \text{ J}$$

E_0 correspond au travail d'extraction d'un électron.

Le travail d'extraction d'une mole d'électrons de sodium est :

$$E'_0 = N_A E_0 = 6,023 \times 10^{23} \times 3,59 \times 10^{-19} = 21,62 \times 10^4 J$$

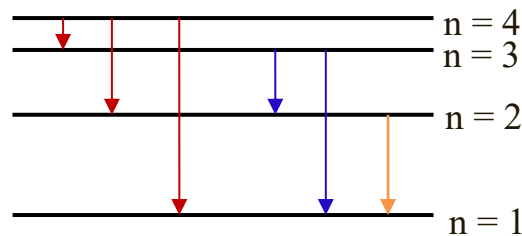
Exercice 4.3

1. Si l'électron de l'hydrogène est excité au niveau $n = 4$, combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors de son retour au niveau $n = 1$?
2. Classez les transitions correspondantes par fréquence décroissante des photons émis.

Solution

1. La désexcitation peut s'effectuer par étapes, de sorte que six transitions sont possibles voir tableau ci-dessous :

4→3	4→2	4→1
3→2	3→1	2→1



Classer ces transitions par fréquence décroissante des photons émis, revient à les classer par valeur décroissante de la différence d'énergie ΔE entre les deux niveaux concernés. Ce classement nécessite le calcul de l'énergie ΔE entre les deux niveaux concernés :

$$\Delta E_{n_i \rightarrow n_f} = E_{n_f} - E_{n_i} \text{ avec } E_n = \frac{-13,6}{n^2}$$

E_n (eV)	
$E_1 = -13,6$	$E_2 = -3,4$
$E_3 = -1,51$	$E_4 = -0,85$
$\Delta E_{n_i \rightarrow n_f}$ (eV)	
$\Delta E_{4 \rightarrow 3} = E_3 - E_4 = -0,66$	$\Delta E_{4 \rightarrow 2} = E_2 - E_4 = -2,55$
$\Delta E_{4 \rightarrow 1} = E_1 - E_4 = -12,75$	$\Delta E_{3 \rightarrow 2} = E_2 - E_3 = -1,89$
$\Delta E_{3 \rightarrow 1} = E_3 - E_1 = -12,09$	$\Delta E_{2 \rightarrow 1} = E_1 - E_2 = -10,2$

2. Le classement des transitions correspondantes :

- Par énergie

$$|\Delta E_{4 \rightarrow 1}| > |\Delta E_{3 \rightarrow 1}| > |\Delta E_{2 \rightarrow 1}| > |\Delta E_{4 \rightarrow 2}| > |\Delta E_{3 \rightarrow 2}| > |\Delta E_{4 \rightarrow 3}|$$

- Par fréquence

$$\nu_{4 \rightarrow 1} > \nu_{3 \rightarrow 1} > \nu_{2 \rightarrow 1} > \nu_{4 \rightarrow 2} > \nu_{3 \rightarrow 2} > \nu_{4 \rightarrow 3}$$

Exercice 4.4

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène peut se décomposer en plusieurs séries, on se limitera ici aux cinq premières nommées respectivement série de Lyman, Balmer, Paschen, Brackett et Pfund.

1. A quels phénomènes physiques correspondent ces raies ?
2. Quelle est l'expression générale donnant la longueur d'onde d'une raie ?
3. Les raies de chaque série sont encadrées par deux raies limites nommées λ_{\min} pour la limite inférieure et λ_{\max} pour la limite supérieure. A quoi correspondent ces deux limites ? Etablir une formule générale permettant le calcul de ces deux limites.
4. Calculer λ_{\min} et λ_{\max} pour les quatre premières séries.

Solution

1. Une série de raies est un ensemble de raies qui correspondent au retour sur un même niveau n .

Série	Lyman	Balmer	Paschen	Brackett	Pfund
n	1	2	3	4	5

2. L'expression générale de la longueur d'onde d'une raie est donnée par l'expression suivante :

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

3. La raie limite λ_{\min} correspond à la transition :

$$n_f = n_{\infty} \rightarrow n_i$$

$$\lambda_{\min} = \frac{n_i^2 n_f^2}{R_H (n_f^2 - n_i^2)} = \frac{n_i^2}{R_H}$$

La première raie $\lambda_1 = \lambda_{\max}$ correspond à la transition :

$$n_f = n_{i+1} \rightarrow n_i$$

$$\lambda_{max} = \frac{n_i^2 n_{i+1}^2}{R_H(n_{i+1}^2 - n_i^2)}$$

Série	Lyman	Balmer	Paschen	Brackett
n_i	1	2	3	4
λ_{min} (nm)	90,9	363,63	818,18	1454,54
λ_{max} (nm)	121,21	654,54	1870,13	4040,40

Exercice 4.5

La raie de la plus petite longueur d'onde du spectre d'émission de l'hydrogène ${}^9_4\text{Be}^{3+}$ se situe à 57,3 Å.

1. A quelle transition électronique correspond-elle ?
2. A quelle série appartient cette raie et en déduire son domaine dans le spectre électromagnétique ?
3. Calculer l'énergie correspondante en J et en eV.
4. Calculer la longueur d'onde relative à la même transition dans l'atome d'hydrogène et en déduire son énergie.
5. Comparer les énergies ainsi que les rayons des orbites de Bohr relatives à l'atome d'hydrogène et à l'hydrogénoïde ${}^9_4\text{Be}^{3+}$.

Solution

1. La plus petite longueur d'onde correspond à λ_{min}

$$\lambda_{min} = 57,3 \text{ \AA}, \text{ il s'agit donc de la transition } n_i \rightarrow \infty$$

2. La série et le domaine de la raie

$$\frac{1}{\lambda_{min}} = R_H Z^2 \times \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{\infty} \right) \Rightarrow n_i^2 = \lambda_{min} R_H Z^2$$

$$n_i^2 = 57,3 \times 10^{-10} \times 1,1 \times 10^7 \times 4^2 = 1 \Rightarrow n_i = 1$$

$$n_i = 1 \Rightarrow \begin{cases} \text{série de Lyman} \\ \text{domaine UV} \end{cases}$$

3. Calcul de l'énergie correspondante

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

$$\Delta E = \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{57,3 \times 10^{-10}} = 346,6 \times 10^{-19} \text{ J} = 216,6 \text{ eV}$$

4. On considère la même transition $n_i \rightarrow \infty$ dans le cas de l'atome d'hydrogène ($Z=1$) :

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

$$\lambda = \frac{1}{R_H} = \frac{1}{1,1 \times 10^7} = 90,9 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{90,9 \times 10^{-9}} = 21,85 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E = 21,85 \times 10^{-19} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}$$

5. Comparaison des énergies

$$\frac{\Delta E(\text{Be}^{3+})}{\Delta E(\text{H})} = \frac{216,6}{13,6} = 15,92 \approx 16 = 4^2$$

Nous avons ainsi :

$$\Delta E(\text{Be}^{3+}) = 16 \Delta E(\text{H})$$

Comme pour Be^{3+} nous avons $Z = 4$, ainsi on peut écrire :

$$\Delta E(\text{Be}^{3+}) = Z^2 \Delta E(\text{H})$$

Comparaison des rayons :

Nous avons le rayon de la première orbite de l'atome d'hydrogène dans le modèle de Bohr est :

$$r_H = a_0 = 53 \text{ \AA}$$

$$\begin{cases} r_{\text{Be}^{3+}} = \frac{a_0 n^2}{Z} \\ r_H = a_0 = 53 \text{ \AA} \\ n = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} r_{\text{Be}^{3+}} = \frac{r_H}{Z} = 0,132 a_0 \\ Z \times r_{\text{Be}^{3+}} = r_H \end{cases}$$

Exercice 4.6

L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène a pour expression :

$$\psi_{1s} = N e^{\left(\frac{-r}{a_0}\right)}$$

1. Exprimer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'un volume compris entre les sphères r et $r+dr$.
2. Définir la densité de probabilité de présence radiale.
3. Quel est le rayon r de la sphère sur laquelle la densité de probabilité de présence est maximale ?
4. Calculer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'une sphère de rayon $0,2a_0$ et au-delà de cette sphère.

On donne : $\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{(n+1)}}$ avec $\alpha > 0$ et n entier ≥ 0

Solution

1. La probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'un volume compris entre les sphères r et $r + dr$ est :

$$dP = \Psi dV$$

C'est une orbitale 1s, donc de forme sphérique et son volume est :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Rightarrow dV = 4\pi r^2 dr$$

$$\Psi^2 = \left[Ne^{\left(\frac{-r}{a_0}\right)} \right]^2 = N^2 e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} \Rightarrow dP = 4\pi N^2 r^2 e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr$$

2. La densité de probabilité de présence radiale est :

$$\frac{dP}{dr} = 4\pi N^2 r^2 e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)}$$

3. Calcul du rayon r de la sphère sur laquelle la densité de probabilité de présence est maximale.

$$\frac{dP}{dr} \text{ est maximale} \Rightarrow \frac{d^2P}{dr^2} = 0$$

$$\frac{d^2P}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left[4\pi N^2 r^2 e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} \right]$$

$$\frac{d^2P}{dr^2} = 0 \Rightarrow 4\pi N^2 \left[2r e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} - \frac{2r^2}{a_0} e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} \right] = 0$$

$$\Rightarrow 8\pi N^2 r \left(1 - \frac{r}{a_0} \right) e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} = 0$$

$\left\{ \begin{array}{l} r = 0: \text{ impossible car l'électron ne se trouve pas sur le noyau} \\ r \rightarrow \infty : \text{ non, car cet électron existe donc son rayon est défini} \end{array} \right.$
 donc la seule solution est : $r = a_0$

4. Calcul de la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'une sphère de rayon $0,2a_0$ et au-delà de cette sphère.

- On va d'abord calculer la constante de normalisation N

$$\int_0^\infty dP = 1 \Rightarrow \int_0^\infty 4\pi N^2 r^2 e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr = 1 \Rightarrow 4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr = 1$$

On pose: $\alpha = \frac{2}{a_0}$

Nous avons alors:

$$4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\alpha r} dr = 1 \Rightarrow 4\pi N^2 \left(\frac{2!}{\alpha^3} \right) = 1 \Rightarrow 4\pi N^2 \left(\frac{2!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^3} \right) = 1$$

La constant de normalization sera alors :

$$N^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

- Calcul de la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'une sphère de rayon $0,2a_0$:

$$P_{0,2a_0} = \int_0^{0,2a_0} dP = \int_0^{0,2a_0} 4\pi N^2 r^2 e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr = 4\pi N^2 \int_0^{0,2a_0} r^2 e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr$$

$$P_{0,2a_0} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{0,2a_0} r^2 e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr$$

Pour calculer cette intégrale, on va utiliser la méthode d'intégration par parties :

$$\int U dV = UV - \int V dU$$

On pose : $\begin{cases} U = r^2 \Rightarrow dU = 2r dr \\ dV = e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr \Rightarrow V = \frac{-a_0}{2} e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} \end{cases}$

$$\frac{4}{a_0^3} \int_0^{0,2a_0} r^2 e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr = \frac{4}{a_0^3} \left[\left(r^2 \left(\frac{-a_0}{2} \right) e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} \right)_0^{0,2a_0} + a_0 \int_0^{0,2a_0} r e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr \right]$$

De la même manière, on intègre par parties pour $\int_0^{0,2a_0} r e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr$

On pose $\begin{cases} U = r \Rightarrow dU = dr \\ dV = e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} dr \Rightarrow V = \frac{-a_0}{2} e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} \end{cases}$

D'où :

$$P_{0,2a_0} = \frac{4}{a_0^3} \left[\left(r^2 \left(\frac{-a_0}{2} \right) e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} \right)_0^{0,2a_0} + a_0 \left(r \left(\frac{-a_0}{2} \right) e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} \right)_0^{0,2a_0} - \frac{a_0^3}{4} \left(e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} \right)_0^{0,2a_0} \right]$$

a_0 est le rayon de Bohr et il est égal à $0,53 \text{ \AA}$

$$P_{0,2a_0} = \left[e^{\left(\frac{-2r}{a_0}\right)} \left(-2 \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 - 2 \left(\frac{r}{a_0} \right) - 1 \right) \right]_0^{0,2a_0} = 0,008$$

- Calcul de la probabilité de présence de l'électron au-delà du rayon $0,2a_0$:

$$P_{au\text{-delà de } r=0,2a_0} = 1 - P_{0,2a_0} = 1 - 0,008 = 0,992$$

Exercice 4.7

La résolution de l'équation de Schrödinger donne des fonctions d'onde Ψ_{nlm} traduisant le mouvement de l'électron dans son orbitale atomique (O.A). Certaines de ces solutions sont :

$$\Psi_{000}; \Psi_{100}; \Psi_{110}; \Psi_{210}; \Psi_{301}; \Psi_{21-1}; \Psi_{311}$$

1. Parmi ces solutions, quelles sont celles qui n'ont pas de sens physique ? Expliquer.
2. Quelles sont les solutions qui ont un sens physique ? Comment les nomme-t-on ?

3. Donner le nombre de cases quantiques pouvant représenter ces orbitales atomiques (OA) et représenter l'électron dans la case quantique convenable.

Solution

1. $\Psi_{n\ell m}$ a un sens si les valeurs des nombres entiers de n , ℓ et m_ℓ respectent les conditions suivantes :

$$n \geq 1 ; 0 \leq \ell \leq n - 1 ; -\ell \leq m_\ell \leq +\ell$$

Les impossibilités sont :

Ψ_{000} : n ne peut être nul.

Ψ_{110} : ℓ ne peut être égale à n .

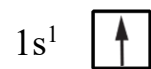
Ψ_{301} : m_ℓ ne peut supérieur à ℓ .

2. Les solutions qui ont un sens physique sont :

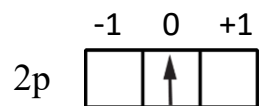
$$\Psi_{100} ; \Psi_{210} ; \Psi_{21-1} ; \Psi_{311}$$

3. Le nombre de cases quantiques est donné par le nombre de valeurs de m_ℓ .

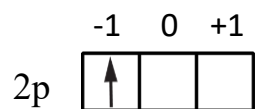
$\Psi_{100} \Rightarrow n = 1 ; \ell = 0 ; m_\ell = 0$: une valeur de m_ℓ , donc *une case quantique* pour représenter la sous-couche $1s$:



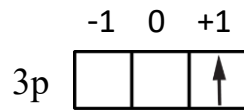
$\Psi_{210} \Rightarrow n = 2 ; \ell = 1$: les valeurs possibles de m_ℓ sont -1,0 et +1, trois valeurs de m_ℓ donc trois cases quantiques pour représenter la sous-couche $2p$ et comme $m_\ell = 0$, l'électron sera donc dans la case du milieu :



$\Psi_{21-1} \Rightarrow n = 2 ; \ell = 1$: les valeurs possibles de m_ℓ sont -1,0 et +1, trois valeurs de m_ℓ donc trois cases quantiques pour représenter la sous-couche $2p$ et comme $m_\ell = -1$, l'électron sera donc dans la première case de la $2p$:



$\Psi_{311} \Rightarrow n = 3 ; l = 1$: les valeurs possibles de m_l sont -1, 0 et +1, trois valeurs de m_l donc trois cases quantiques pour représenter la sous-couche 3p et comme $m_l = +1$, l'électron sera donc dans la troisième case de la 3p : 3p



Exercice 4.8

1. Calculer la charge effective Z^* pour un électron 4s et 3d de ${}_{29}\text{Cu}$, puis pour un électron 4p de ${}_{34}\text{Se}$.
2. Calculer en utilisant l'approximation de Slater, l'énergie des orbitales 4s, puis 3d de K ($Z=19$). Conclure.

Solution

1. ${}_{29}\text{Cu}$ a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$

On peut l'écrire sous la forme : $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^{10}) (4s^1)$

- L'électron 4s a comme électrons d'écran : 18 électrons (s, p, d) de la couche n-1 ($\sigma_i = 0,85$) ; 8 électrons de la couche (n-2) ($\sigma_i = 1$) et deux électrons de la couche (n-3) avec ($\sigma_i = 1$)

On en déduit :

$$Z_{4s}^* = Z - \sum \sigma = 29 - (18 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 3,7$$

- L'électron 3d a comme électrons d'écran : 9 électrons de la couche n : $\sigma_i = 0,35$; 8 électrons (s, p) de la couche n-1 : $\sigma_i = 1$ et 10 électrons s de la couche n-2 : $\sigma_i = 1$.

On en déduit :

$$Z_{3d}^* = Z - \sum \sigma = 29 - (9 \times 0,35 + 8 \times 1 + 10 \times 1) = 7,85$$

$${}_{34}\text{Se} \text{ a pour configuration électronique : } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$$

On peut l'écrire sous la forme : $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^{10}) (4s^2 4p^4)$

L'électron 4p a comme électrons d'écran : 5 électrons (s, p) de la couche n : $\sigma_i = 0,35$, 18 électrons (s, p, d) de la couche n-1 : $\sigma_i = 0,85$, 8 électrons (s, p) de la couche n-2 : $\sigma_i = 1$ et 2 électrons s de la couche n-3 : $\sigma_i = 1$.

On en déduit :

$$Z_{4p}^* = Z - \sum \sigma = 34 - (5 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1)$$

$$Z_{4p}^* = 6,95$$

2. Calcul des énergies

$$E_n = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

La configuration électronique de ${}_{19}\text{K}$ est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

On écrira : $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (4s^1)$

Pour l'électron 4s, nous avons :

$$Z_{4s}^* = Z - \sum \sigma = 19 - (8 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 2,2$$

$$E_{4s} = -13,6 \times \frac{(2,2)^2}{(3,7)^2} = -4,81 \text{ eV}$$

Pour $n = 4$ nous avons $n^* = 3,7$

Dans le cas où nous ne respectons pas la règle de Klechkowski, on aura alors : ${}_{19}\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$

$$Z_{3d}^* = Z - \sum \sigma = 19 - (8 \times 1 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 1$$

$$E_{3d} = -13,6 \times \frac{1^2}{3^2} = -1,51 \text{ eV}$$

Mais après le calcul des énergies E_{4s} et E_{3d} on remarque que :

$$E_{4s} < E_{3d} \Rightarrow \text{L'ordre de remplissage est } 4s \text{ } 3d \text{ et non pas } 3d \text{ } 4s$$

Donc la configuration la plus juste est :

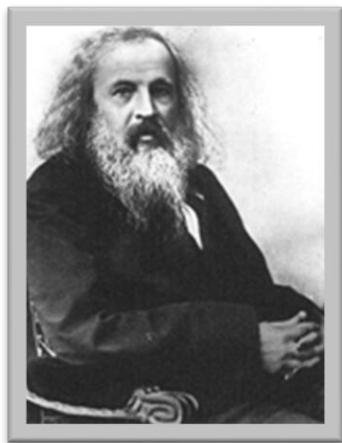
$${}_{19}\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$$

Chapitre 5

La classification périodique des éléments

5.1. Introduction

Dans sa version actuelle, le tableau périodique résulte des travaux menés indépendamment par deux chimistes : le Russe Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1869) et l'Allemand Julius Lothar Meyer. Toutefois, on attribue en général à Mendeleïev la conception du Tableau périodique.



Dimitri Mendeleïev (1834 – 1907)
chimiste Russe

A son époque, Mendeleïev disposait de 63 éléments et les a classés sur des lignes selon des masses croissantes de gauche à droite. Les éléments présentant des propriétés similaires étaient regroupés dans des colonnes.

Dans sa classification, Mendeleïev a volontairement laissé des cases vides, estimant que de nouveaux éléments seraient un jour découverts. Entre 1875 et 1886, trois de ces éléments annoncés voient effectivement le jour : le gallium, le scandium et le germanium.

A l'époque de Mendeleïev, les gaz rares n'étaient pas encore connus et ne figuraient donc pas dans son tableau périodique. Découverts plus tard par William Ramsay en 1898, ces éléments ont été intégrés au tableau en y ajoutant une nouvelle colonne, devenue la dernière colonne du tableau périodique.

La disposition moderne du tableau périodique a été proposée en 1912 (par Seaborg) dans laquelle les éléments sont placés en fonction de l'ordre croissant du numéro atomique Z .

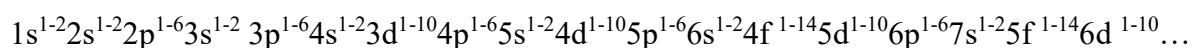
5.2. Principe de la classification périodique

5.2.1. Périodes et groupes chimiques

La construction du tableau périodique (TP) repose sur une classification des éléments selon l'ordre croissant de leur numéro atomique Z . Cette classification comporte **sept lignes** et **dix-huit colonnes**.

- Une ligne du TP est appelée **période**.
- Une colonne du TP est appelée **famille chimique** ou **groupe chimique**.

Les éléments du TP sont classés suivant le remplissage de leurs orbitales atomiques (OA), en respectant le principe d'Aufbau (règle de Klechkowski) :



5.2.2. Notation abrégée de la configuration électronique

On peut simplifier la représentation de la configuration électronique en utilisant le symbole du gaz noble (ou gaz rare) correspondant entre crochets pour remplacer la partie de la configuration déjà complétée.

Exemple : les notations $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ et $[\text{Ne}] 3s^1$ sont équivalentes et représentent toutes deux la configuration électronique du sodium (${}_{11}\text{Na}$).

5.3. Les électrons de valence et les électrons de cœur

Les électrons de valence sont situés dans la couche périphérique d'un atome, c'est-à-dire celle ayant le plus grand nombre quantique principal n . Ils sont éloignés du noyau et soumis à un effet d'écran important. Les électrons de valence sont moins fortement liés au noyau et sont responsables des réactions chimiques de l'atome.

5.4. Périodes

Une période regroupe tous les éléments dont la sous-couche externe possède le même nombre quantique n . Le numéro de la période correspond à cette valeur de n . A l'intérieur de chaque période, les éléments sont organisés selon l'ordre de remplissage des électrons dans les sous-couches : d'abord ns , puis, selon les éléments, $(n-2)f$, et/ou $(n-1)d$, et/ou np .

Tableau 5.1 : Disposition des éléments chimiques au sein des périodes dans le tableau périodique.

Période	Configuration externe de l'élément chimique	Exemple
n=1	1s¹⁻²	${}^2\text{He} : 1s^2$
n=2	2s¹⁻² 2p¹⁻⁶	${}^8\text{O} : [\text{He}] 2s^2 2p^4$
n=3	3s¹⁻² 3p¹⁻⁶	${}^{16}\text{S} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
n=4	4s¹⁻² 3d¹⁻¹⁰ 4p¹⁻⁶	${}^{32}\text{Ge} : [\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$
n=5	5s¹⁻² 4d¹⁻¹⁰ 5p¹⁻⁶	${}^{53}\text{I} : [\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^5$
n=6	6s¹⁻² 4f¹⁻¹⁴ 5d¹⁻¹⁰ 6p¹⁻⁶	${}^{80}\text{Hg} : [\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
n=7	7s¹⁻² 5f¹⁻¹⁴ 6d¹⁻¹⁰	${}^{93}\text{Np} : [\text{Rn}] 7s^2 5f^4 6d^1$

5.5. Groupes ou familles chimiques

Les éléments situés dans une même **colonne** du tableau périodique forment un **groupe** ou une **famille chimique**, partageant une configuration similaire de leurs **électrons de valence**.

Le tableau comporte **18 groupes**, tandis que les éléments dont les sous-couches *f* sont incomplètes aux niveaux $n=6$ et $n=7$ sont regroupés dans les **lanthanides** et **actinides**.

Chaque groupe est identifié par un **chiffre romain**, indiquant le **nombre total d'électrons de valence** de ses éléments.

5.5.1. Les blocs

La classification périodique fait apparaître une structure en blocs, qui correspond au remplissage progressif des sous-couches *s*, *p*, *d* et *f* (figure 5.1).

- **Le bloc s** : il correspond aux colonnes 1 et 2 notées respectivement **IA** et **IIA**
- **Le bloc p** : il correspond aux colonnes 13 à 18 notées respectivement **IIIA** à **VIIIA**.

Tableau 5.2 : Exemples d'éléments appartenant aux groupes IA et IIA

n = 3	Colonne	IA	IIA
	Élément	$_{11}\text{Na}$	$_{12}\text{Mg}$
	Configuration externe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
	Electrons de valence	1	2

Tableau 5.3 : Exemples d'éléments appartenant aux groupes IIIA jusqu'à VIIIA

n = 3	Colonne	Élément	Configuration	Electrons de valence
	IIIA	$_{13}\text{Al}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	3
	IVA	$_{14}\text{Si}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	4
	VA	$_{15}\text{P}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	5
	VIA	$_{16}\text{S}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	6
	VIIA	$_{17}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	7
	VIIIA	$_{18}\text{Ar}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	8

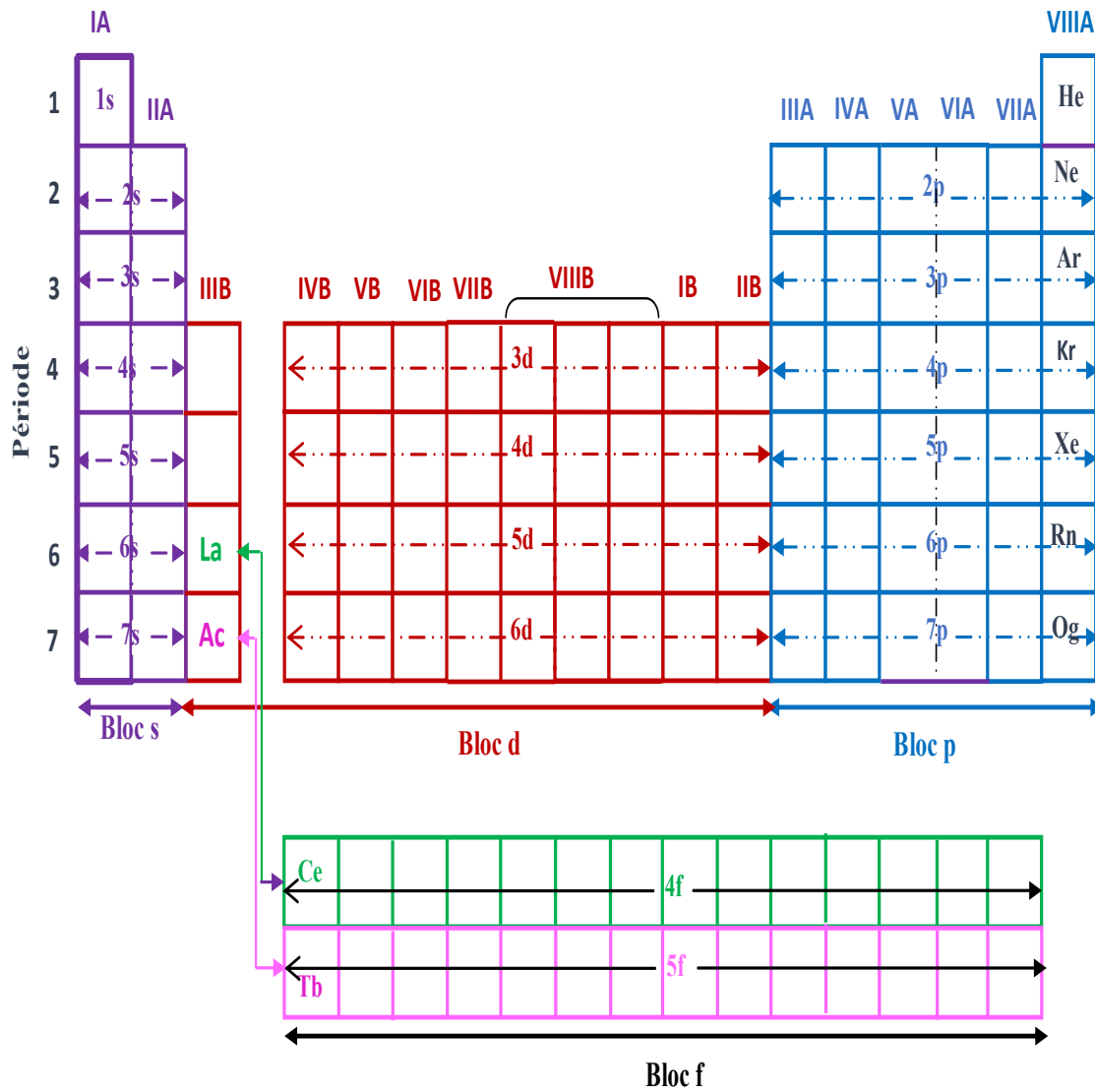


Figure 5.1 : Structure du tableau périodique

• Le bloc d

Le bloc d comporte dix colonnes, notées de IIIB à IIB. Pour ces éléments, le remplissage des orbitales atomiques se termine dans la sous-couche en $(n-1) d$ après ns^2 .

Tableau 5.4 : Exemples d'éléments appartenant à IB jusqu'à VIIIB

Colonne	Élément	Configuration	Electrons de valence
IIIB	$_{21}\text{Sc}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	3
IVB	$_{22}\text{Ti}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	4

VB	${}_{23}\text{V}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$	5
VIB	${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	6
VIIIB	${}_{25}\text{Mn}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	7
VIIIB	${}_{26}\text{Fe}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	8
	${}_{27}\text{Co}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$	
	${}_{28}\text{Ni}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$	
IB	${}_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	1
IIB	${}_{30}\text{Zn}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	2

- **Le bloc f**

Le bloc f comprend les lanthanides ou terres rares et les actinides. Pour les éléments de ce bloc, on adopte la règle de remplissage suivante :

$$ns^2 (n-1) d^{0-1} (n-2) f^{1-14}$$

5.5.2. Les principales familles chimiques

Les éléments sont organisés en colonnes, chacune correspondant à une famille chimique. L'élément hydrogène (H) est exclu de cette étude.

Tableau 5.5 : Principales familles chimiques du tableau périodique

Nom	Colonne	Groupe	Configuration externe
Alcalins	1	IA	ns^1
Alcalino-terreux	2	IIA	ns^2
Chalcogènes	16	VIA	$ns^2 np^4$
Halogènes	17	VIIA	$ns^2 np^5$
Gaz rares ou nobles	18	VIIIA	$ns^2 np^6$

5.5.3. Les éléments des groupes principaux

Les éléments dont la configuration électronique se termine par une sous-couche s ou p sont dits éléments des groupes principaux. Ceux dont les atomes possèdent une sous-couche d incomplète sont des éléments de transition, qui sont des métaux situés dans les colonnes 3 à 11 du tableau périodique.

Métaux de transition																											
Alcalins																											
Alcalino-terreux																											
Chalcogènes																											
Halogènes																											
Gaz rares																											
Lanthanides																											
Actinides																											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18										
H 1.01	He 4.00	Li 6.94	Be 9.01	B 10.81	C 12.01	N 14.02	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18	Na 22.99	Mg 24.31	Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95										
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.41	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80										
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95	Tc 98.00	Ru 101.10	Rh 102.90	Pd 106.40	Ag 107.90	Cd 112.40	In 114.80	Sn 118.70	Sb 121.80	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29										
Cs 132.91	Ba 137.33	La 138.91	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.90	Re 186.20	Os 190.20	Ir 192.20	Pt 195.08	Au 197.00	Hg 200.60	Tl 204.40	Pb 207.20	Bi 209.00	Po (209)	At (210)	Rn (222)										
Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (267)	Db (268)	Sg (269)	Bh (270)	Hs (277)	Mt (278)	Ds (281)	Rg (282)	Cn (285)	Nh (286)	Fl (289)	Mc (290)	Lv (293)	Ts (294)	Og (294)										
Ce 140.10	Pr 140.90	Nd 144.20	Pm (145)	Sm 150.40	Eu 152.00	Gd 157.30	Tb 158.90	Dy 162.50	Ho 164.90	Er 167.30	Tm 18.90	Yb 173.00	Lu 175.00	Th 232.00	Pa 231.00	U 238.00	Np (237)	Pu (244)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (251)	Es (252)	Fm (257)	Md (258)	No (259)	Lr (266)

Figure 5.2 : Familles chimiques du tableau périodique

5.5.4. Quelques exceptions au principe d'Aufbau

Certaines exceptions au principe d'Aufbau existent, et le chrome (Cr, $Z = 24$) en constitue la première que l'on rencontre. Selon le principe de remplissage des orbitales, sa configuration électronique devrait être $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$. Cependant, l'expérience montre que la configuration $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ est en réalité plus stable.

De manière générale, on retiendra que les configurations électroniques comportant des orbitales $(n-1) d^5 ns^1$ à demi occupées et les orbitales $(n-1) d^{10} ns^1$ remplies conduisent à une configuration électronique plus stable, appelée symétrie sphérique.

5.5.5. Les métaux et les non-métaux

Le tableau périodique est organisé en trois grandes parties :

- **Les métaux**

Tous ces éléments sont des solides à température ambiante, sauf le mercure, et présentent des propriétés physiques et chimiques similaires : ils conduisent l'électricité et forment des ions positifs. On peut distinguer :

Les métaux alcalins : il s'agit des éléments de la première colonne du tableau périodique, donc du bloc s, à l'exception de l'hydrogène. Ces éléments possèdent un électron dans leur couche de valence (figure 5.3).

Les métaux alcalino-terreux : il s'agit des six éléments chimiques de la 2^e colonne du tableau périodique, correspondant au groupe IIA.

Les métaux de transition : ce sont des éléments chimiques dont les atomes possèdent une sous-couche d incomplète.

- **Les non métaux**

Ils possèdent des propriétés inverses à celles des métaux : ce sont des isolants et ils forment des ions négatifs.

- **Les métalloïdes**

La frontière entre les métaux et les non-métaux est représentée par une ligne en forme d'escalier (figure 5.4). Les éléments situés le long de cette ligne sont appelés semi-métaux ou métalloïdes. Ils possèdent des propriétés intermédiaires entre celles des métaux conducteurs et des non-métaux isolants, et se comportent donc comme des semi-conducteurs.

H	Non métal (ou métalloïde)																Métal										He
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
Fr	Ra	Ac																									
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu												
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr												

Métal
 Non métal
 Métalloïde

Note : les noms des éléments sont indiqués par leur symbole chimique.

Figure 5.3 : Tableau périodique représentant les métaux et les non métaux

5.6. Configuration électronique des ions

Pour atteindre une couche de valence complète, les atomes ont tendance à perdre ou à gagner des électrons selon leur position dans le TP. Ainsi, ils peuvent soit perdre n électrons pour former des cations X^{n+} , soit gagner n électrons pour former des anions X^{n-} .

- Un atome de non-métal tend généralement à gagner, parfois jusqu'à trois électrons, pour atteindre la structure électronique d'un gaz noble.
- Lorsqu'un atome métallique perd un ou plusieurs électrons, il se transforme en cation. En général, les électrons de valence p (lorsqu'ils sont présents) sont retirés en premier, suivis des électrons de valence s . Il peut arriver que des électrons des orbitales d soient également perdus.
- Pour les cations issus des métaux de transition, les premiers électrons retirés sont ceux dont le nombre quantique principal est le plus élevé, c'est-à-dire les électrons de valence s . Par ailleurs, on dit que des espèces sont isoélectroniques lorsqu'elles possèdent le même nombre d'électrons ; par exemple, F^- , Na^+ et Ne comptent tous les trois 10 électrons.

5.7. Périodicité des propriétés des éléments

La classification des éléments du tableau périodique repose principalement sur les similitudes de leurs propriétés physiques et chimiques. Ainsi, les tendances observées dans ces propriétés caractéristiques permettent de prédire avec précision le comportement et les réactions des éléments.

5.7.1. Le rayon atomique

La taille atomique désigne généralement le volume autour du noyau dans lequel se concentre environ 90 % de la densité électronique totale.

- **Le rayon covalent**

Il correspond à la moitié de la distance séparant les noyaux de deux atomes identiques liés par une liaison covalente.

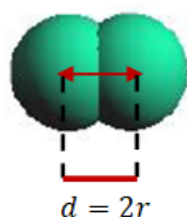


Figure 5.4 : Représentation du rayon covalent

- **Le rayon métallique**

Il s'agit de la moitié de la distance d'équilibre séparant les noyaux de deux atomes dont les nuages électroniques se recouvrent. Cette distance interatomique se mesure de centre nucléaire à centre nucléaire. »

- **Le rayon orbitalaire**

Dans le modèle de Slater appliqué aux atomes polyélectroniques, on remplace la charge nucléaire Z par une charge effective Z^* .

Le rayon orbitalaire (ou rayon « hydrogénoïde » corrigé) s'écrit alors :

$$r = a_0 \frac{n^{*2}}{Z^*} \quad (5.1)$$

Où :

- a_0 est le rayon de Bohr
- $Z^* = Z - \sigma$ est la charge nucléaire effective (avec σ l'indice d'écran déterminé par les règles de Slater)
- n^* est le nombre quantique principal effectif (souvent égal à n sauf pour certaines orbitales).

- **La variation du rayon atomique dans une période**

Le rayon atomique diminue généralement lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite au sein d'une même période du tableau périodique. En effet, comme l'indique l'équation (5.1), pour des éléments ayant le même nombre quantique principal n , le rayon atomique est inversement lié à la charge effective Z^* . Or, cette charge effective augmente progressivement le long de la période, ce qui entraîne une réduction du rayon.

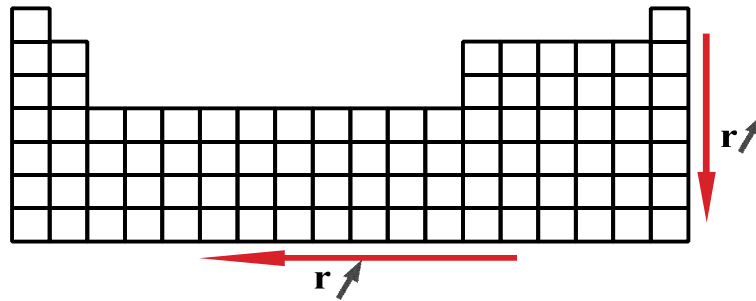


Figure 5.5 : Variation du rayon atomique dans le tableau périodique

Au sein d'un même groupe du tableau périodique, la charge effective reste globalement stable. Toutefois, l'augmentation du nombre quantique principal n éloigne les électrons de valence du noyau, ce qui entraîne une augmentation du rayon atomique.

5.7.2. Le rayon ionique

Les ions présentent une taille différente de celle de leurs atomes d'origine. Lorsqu'un ou plusieurs électrons sont ajoutés, le rayon ionique augmente : les anions (ions négatifs) sont en effet toujours plus grands que leurs atomes neutres. L'ajout d'électrons augmente les répulsions électroniques, ce qui entraîne une expansion du rayon de l'ion.

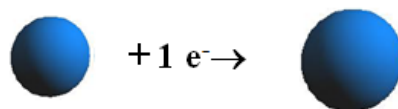


Figure 5.6 : variation du rayon ionique (cas d'un anion)

À l'inverse, la perte d'électrons réduit les répulsions entre les électrons restants, ce qui entraîne une diminution du rayon ionique : les cations (ions positifs) sont donc plus petits que leurs atomes neutres.

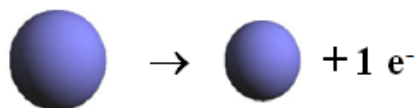


Figure 5.7 : variation du rayon ionique (cas d'un cation)

De manière générale, au sein d'une série d'ions isoélectroniques, le rayon ionique diminue à mesure que le numéro atomique Z augmente.

Tableau 5.6 : Comparaison du rayon de certains ions isoélectroniques

Ion	Nombre de protons Z	Nombre d'électrons
O^{2-}	8	10
F^-	9	10
Na^+	11	10
Mg^{2+}	12	10
Al^{3+}	13	10
$r (Al^{3+}) < r (Mg^{2+}) < r (Na^+) < r (F^-) < r (O^{2-})$		

5.7.3. Energie d'ionisation

L'énergie de première ionisation correspond à la quantité minimale d'énergie nécessaire pour arracher l'électron le moins lié de la couche externe d'un atome. On la désigne plus simplement sous le nom d'énergie d'ionisation.

- La première ionisation : $A(g) + E_{i1} \rightarrow A^+(g) + e^-$
- La deuxième ionisation : $A^+(g) + E_{i2} \rightarrow A^{2+}(g) + e^-$
- La $n^{\text{ième}}$ ionisation : $A^{(n-1)+}(g) + E_{in} \rightarrow A^{n+}(g) + e^-$

Ces énergies sont toujours positives, puisqu'il faut fournir de l'énergie pour vaincre l'attraction exercée par le noyau et retirer un électron.

Pour les atomes polyélectroniques (chapitre 4, modèle de Slater) nous avons :

$$E_i = 13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} \quad (5.2)$$

Lorsque la charge effective Z^* augmente, la force d'attraction entre le noyau et les électrons se renforce. Il devient donc plus difficile d'arracher un électron, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'ionisation (E_i).

- Au sein d'une même période, le nombre quantique principal n^* reste constant tandis que la charge effective Z^* augmente de gauche à droite ; en conséquence, l'énergie d'ionisation (E_i) augmente.

- Dans une même colonne du tableau périodique, le nombre quantique principal n^* augmente de haut en bas, tout comme le nombre de couches électroniques ; par conséquent, l'énergie d'ionisation E_i diminue.

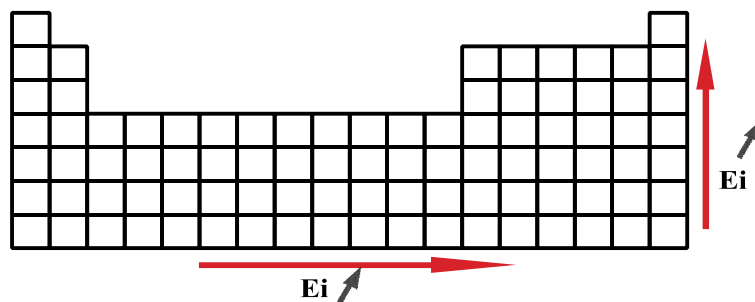
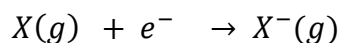


Figure 5.8 : Variation de l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique

5.7.4. Affinité électronique

L'affinité électronique (AE) correspond à la capacité d'un atome neutre à l'état gazeux à capter un électron et à former un anion :



L'affinité électronique peut être positive ou négative. Plus sa valeur est élevée, plus l'atome a tendance à capturer des électrons. Elle augmente généralement de gauche à droite le long d'une période et de bas en haut le long d'une colonne du tableau périodique.

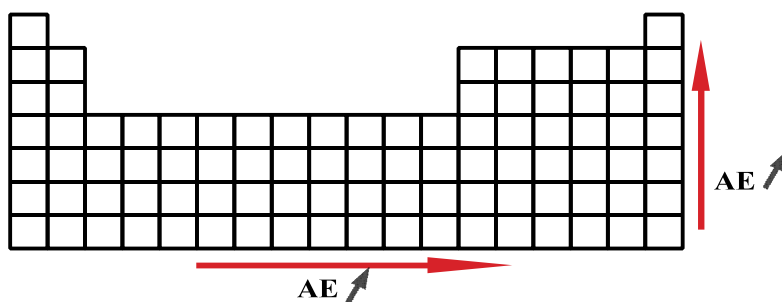


Figure 5.9 : Variation de l'affinité électronique dans le tableau périodique

5.7.5 L'électronégativité

L'électronégativité représente la tendance d'un atome à attirer le doublet d'électrons partagé dans une liaison avec un autre atome. Elle peut être quantifiée selon différentes échelles, notamment celles de Mulliken et de Pauling, cette dernière étant celle utilisée dans le tableau périodique.

- **Echelle de Mulliken**

Mulliken a utilisé la moyenne arithmétique de l'affinité électronique et de l'énergie d'ionisation :

$$\chi = \frac{1}{2}(E_i + AE) \quad (5.3)$$

En raison de la difficulté à mesurer les affinités électroniques, la table de Mulliken est incomplète.

- **Echelle de Pauling**

Pauling a élargi l'échelle de l'électronégativité en se basant sur la différence des énergies de liaison entre liaisons homonucléaires et hétéronucléaires.

$$\Delta\chi_{AB} = \chi_B - \chi_A = (E_{AB} - (E_{AA}E_{BB})^{1/2})^{1/2} \quad (5.4)$$

E_{AB} , E_{AA} , et E_{BB} sont les énergies de liaison des molécules atomiques A-B, A-A, et B-B.

- Au sein d'une même période, l'électronégativité croît en se déplaçant du groupe IA vers le groupe VIIA.
- Dans une colonne du tableau périodique, l'électronégativité diminue en descendant de la période $n = 1$ à $n = 7$. Elle évolue dans le même sens que l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique.

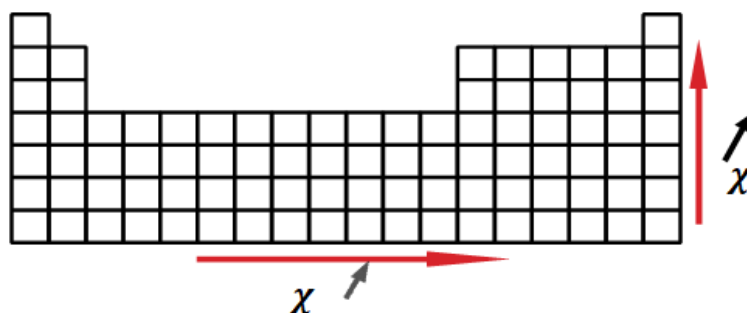


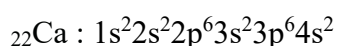
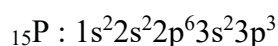
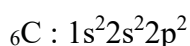
Figure 5.10 : Variation de l'électronégativité dans le tableau périodique

*Exercices avec solutions***Exemple 5.1**

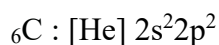
Indiquer la configuration électronique abrégée du carbone (${}_6\text{C}$), du phosphore (${}_{15}\text{P}$) et du calcium (${}_{20}\text{Ca}$).

Solution

Pour chaque atome étudié, les électrons sont ajoutés aux différentes sous-couches selon l'ordre croissant d'énergie, c'est-à-dire en suivant la séquence indiquée dans la figure 5.1



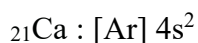
Dans la configuration électronique abrégée du carbone, le $1s^2$, correspondant à la configuration de l'hélium, est remplacé par le symbole $[\text{He}]$:



Dans la configuration électronique abrégée du phosphore, la sous-couche $1s^2 2s^2 2p^6$, correspondant à la configuration du néon, est remplacée par le symbole $[\text{Ne}]$.



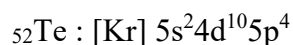
Dans la configuration électronique abrégée du calcium, la sous-couche $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, correspondant à la configuration de l'argon, est remplacée par le symbole $[\text{Ar}]$:

**Exercice 5.2**

Indiquer la configuration électronique abrégée du tellure (${}_{52}\text{Te}$) et du nickel (${}_{28}\text{Ni}$), puis préciser leur position dans le tableau périodique (période, groupe et bloc).

Solution

Le gaz rare précédant le tellure est le krypton ($Z = 36$). Selon le principe d'Aufbau, la configuration électronique abrégée du tellure s'écrit donc :



- La configuration électronique du tellure se termine par une sous-couche p, ce qui indique qu'il appartient aux éléments des groupes principaux.
- Le tellure ($Z = 52$) possède une couche externe correspondant à $n = 5$, ce qui indique qu'il se situe dans la période 5 du tableau périodique.

- Le numéro du groupe chimique correspond au nombre d'électrons de la couche externe. Le tellure possède 6 électrons de valence (2 dans la sous-couche 5s et 4 dans la 5p) et sa configuration externe se termine par une sous-couche p, ce qui le place dans le groupe VIA et dans le bloc p.

Le gaz rare précédant le nickel est l'argon ($Z = 18$). Selon le principe d'Aufbau, la configuration électronique abrégée du nickel s'écrit donc :



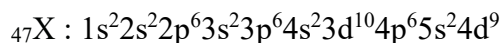
- La configuration électronique du nickel se termine par une sous-couche d, ce qui en fait un élément de transition.
- Le numéro de période de l'élément ${}^{28}\text{Ni}$ correspond au niveau principal d'énergie (n) de sa couche externe : $n = 4$, ce qui situe l'élément dans la 4^e période.
- Le numéro du groupe chimique correspond au nombre d'électrons présents dans la couche externe. Pour ${}^{28}\text{Ni}$, on compte 10 électrons de valence (2 dans la sous-couche 4s et 8 dans la sous-couche 3d). Sa configuration électronique externe se termine par une sous-couche d, ce qui le place dans le groupe VIII B du bloc d (voir figure 5.3).

Exercice 5.3

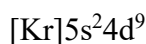
Pour un atome X possédant 47 électrons (${}_{47}\text{X}$), déterminer sa configuration électronique à l'état fondamental, représenter les orbitales de sa couche de valence à l'aide de cases quantiques, et en déduire sa position dans le tableau périodique (période, groupe et bloc).

Solution

Pour déterminer la configuration électronique de l'atome X, on répartit ses 47 électrons dans les différentes orbitales conformément au principe d'Aufbau :



Le gaz rare qui précède cet atome est le krypton, possédant 36 électrons. La configuration électronique abrégée de l'atome X s'écrit donc :



Cet atome appartient aux éléments qui constituent une exception à la règle d'Aufbau : sa configuration électronique $[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$ est en réalité plus stable.



L'atome X, qui constitue donc une exception à la règle de remplissage des orbitales et possède 47 électrons, est l'argent (Ag, $Z = 47$). Il se situe dans la cinquième période ($n = 5$) et dans le groupe IB (avec un électron sur sa couche externe) du tableau périodique.

Exercice 5.4

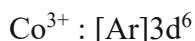
Donner la configuration électronique abrégée des ions Co^{3+} ($Z = 27$) et O^{2-} ($Z = 8$).

Solution

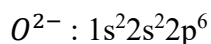
Le gaz rare qui précède le cobalt est l'argon, dont la configuration électronique abrégée est :



Pour former l'ion Co^{3+} , il faut retirer trois électrons de l'atome de cobalt : les deux électrons de la sous-couche $4s^2$ ainsi qu'un électron de la sous-couche $3d$. La configuration électronique abrégée de Co^{3+} s'écrit donc :



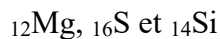
L'ion O^{2-} est obtenu en ajoutant deux électrons à l'atome d'oxygène. Sa configuration électronique devient :



La configuration électronique de l'ion O^{2-} est identique à celle du gaz rare suivant l'hydrogène dans le tableau périodique, à savoir le néon, qui possède 10 électrons. La configuration électronique abrégée de O^{2-} s'écrit donc : $[\text{Ne}]$.

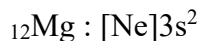
Exercice 5.5

Classer par ordre croissant les rayons atomiques des éléments suivants :



Solution

Pour situer ces atomes dans le tableau périodique, nous allons écrire leurs configurations électroniques abrégées :



2. Attribuer à chaque élément son électronégativité prise parmi les valeurs suivantes :
2,19 ; 2,18 ; 1,91 ; 1 ; 0,95.

Solution

1.

Élément	Configuration électronique	Famille chimique
${}_{20}\text{Ca}$	$[\text{Ar}]4s^2$ { Période 4 Groupe IIA Bloc s	Alcalino-terreux
${}_{15}\text{P}$	$[\text{Ne}]3s^23p^3$ { Période 3 Groupe VA Bloc p	Non-métaux réactifs
${}_{38}\text{Sr}$	$[\text{Kr}]5s^2$ { Période 5 Groupe IIA Bloc s	Alcalino-terreux
${}_{33}\text{As}$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$ { Période 4 Groupe VA Bloc p	Metalloïdes
${}_{28}\text{Ni}$	$[\text{Ar}]4s^23d^8$ { Période 4 Groupe VIII B Bloc d	Métaux de transition

2.

Ca , Ni et As sont dans la même période, puisque l'électronégativité augmente de gauche à droite dans une période, l'ordre croissant de l'électronégativité est :

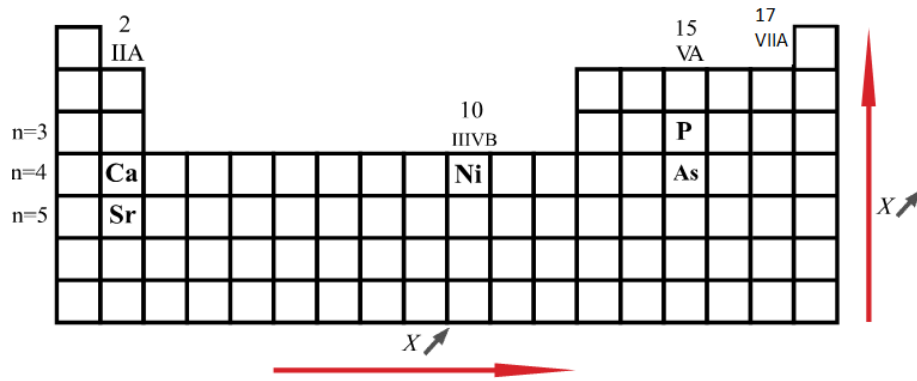
$$\chi(\text{Ca}) < \chi(\text{Ni}) < \chi(\text{As})$$

Ca et Sr sont dans le même groupe (groupe IIA), l'électronégativité augmente du bas vers le haut dans une période. L'ordre croissant de l'électronégativité est :

$$\chi(\text{Sr}) < \chi(\text{Ca})$$

As et P sont aussi dans le même groupe (groupe VA), l'ordre croissant de l'électronégativité est :

$$\chi(\text{As}) < \chi(\text{P})$$



Le classement par ordre croissant de l'électronégativité pour tous les éléments devient alors :

$$\chi(\text{Sr}) < \chi(\text{Ca}) < \chi(\text{Ni}) < \chi(\text{As}) < \chi(\text{P})$$

Elément	³⁸ Sr	²⁰ Ca	²⁸ Ni	³³ As	¹⁵ P
L'électronégativité (χ)	0,95	1	1,91	2,18	2,19

Exercice 5.8

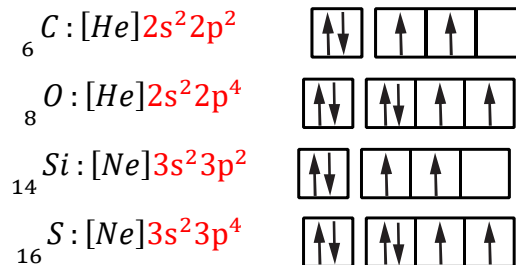
L'atome d'un élément X a moins de 18 électrons et possède deux électrons célibataires.

1. Quelles sont les configurations électroniques possibles ?
2. Déterminer la configuration effective et la nature de X sachant qu'il appartient à la même période que le sodium (¹¹Na) et au même groupe que le sélénium (³⁴Se).

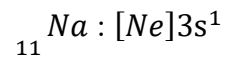
Solution

1.

Les éléments de $Z < 18$ dont les atomes ont deux électrons célibataires sont donnés ci-dessous et les cases quantiques de la couche de valence sont représentées pour mettre en évidence les deux électrons célibataires :

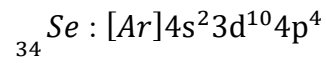


2. La configuration électronique du sodium est :



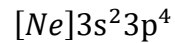
X appartient donc à la troisième période.

La configuration électronique du sélénium est :



X appartient donc au groupe VIA.

La configuration électronique de l'élément X est :



L'élément X est donc le soufre de numéro atomique $Z = 16$ (${}_{16}\text{S}$)

Chapitre 6
Liaisons chimiques

6.1. Introduction

Gilbert Newton Lewis était un physicien et chimiste américain célèbre pour avoir développé la théorie du partage d'électrons dans les liaisons chimiques ainsi que la théorie des acides et des bases. Il a clarifié de nombreux aspects de la valence des éléments chimiques grâce aux modèles électroniques.



G.N. Lewis (1875-1946)
Chimiste Américain

En 1904, il formula la règle de l'octet, qui décrit la tendance des atomes à se stabiliser en entourant leur couche externe de huit électrons de valence. En 1916, il définit la liaison covalente comme le partage d'une paire d'électrons entre deux atomes. Puis, en 1923, il proposa une théorie électronique des acides et des bases, selon laquelle un acide accepte une paire d'électrons tandis qu'une base en fournit une.

6.2. Les types de liaisons chimiques

A l'exception des gaz nobles, situés dans la dernière colonne du tableau périodique, qui existent sous forme monoatomique, la plupart des atomes participent à des liaisons chimiques et constituent ainsi des molécules, des solides ou des liquides. D'ailleurs, même les gaz nobles peuvent se condenser à très basse température ou sous forte pression. Pour caractériser les différents types de liaisons, deux notions essentielles interviennent : l'énergie de liaison (ou, inversement, l'énergie de dissociation) et l'électronégativité des atomes impliqués.

On classe généralement les liaisons chimiques en deux grandes catégories : les liaisons fortes et les liaisons faibles.

Parmi les liaisons fortes, on distingue traditionnellement trois types limites :

- **La liaison covalente**

Elle s'établit entre des atomes d'électronégativités proches et se caractérise par la mise en commun d'une paire d'électrons.

- **La liaison ionique**

Elle se forme entre des atomes dont les électronégativités sont très différentes.

- **La liaison métallique**

C'est une liaison chimique que l'on observe entre des atomes métalliques. Dans ce type de liaison, les électrons de valence ne sont pas attachés à un seul atome : ils sont libres de se déplacer et forment un nuage d'électrons autour des atomes, devenus des ions positifs. Ce

mouvement des électrons permet de maintenir les atomes liés entre eux et explique certaines propriétés des métaux, comme leur conductivité électrique et leur malléabilité.

6.2.1. Représentation de Lewis

La plupart des propriétés chimiques d'un atome découlent du comportement des électrons situés dans ses orbitales externes, car ce sont eux qui réagissent aux perturbations provenant de l'environnement. On distingue deux grandes catégories d'électrons :

- **Les électrons de cœur**

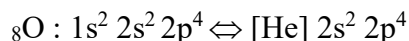
Ils sont localisés dans les orbitales internes. Ils possèdent les énergies les plus faibles, restent fortement liés au noyau et n'interviennent pas dans les liaisons ;

- **Les électrons de valence**

Ils occupent les orbitales externes. Dotés d'énergies plus élevées, ils déterminent l'essentiel des propriétés chimiques de l'atome. Les électrons de valence correspondent ainsi à ceux de la dernière couche électronique et des sous-couches en cours de remplissage.

La représentation de Lewis permet de représenter de manière schématique les électrons de valence. Elle utilise le symbole chimique de l'élément entouré de points, chaque point représentant un électron de valence.

Exemple : considérons l'atome d'oxygène, sa configuration électronique est :



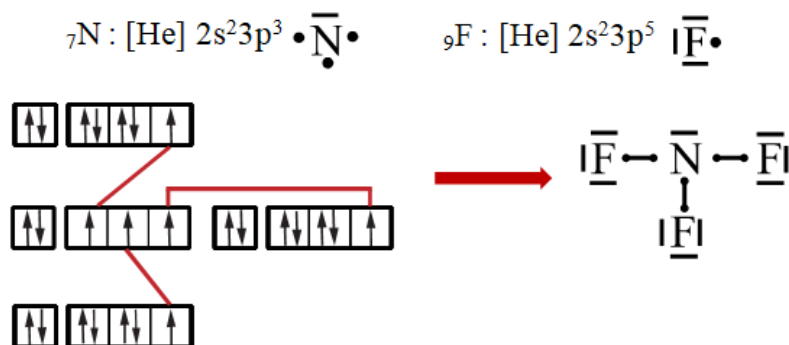
Sa configuration de valence est :



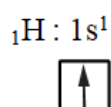
6.2.2. La règle de l'octet

Les gaz rares ont huit électrons sur leur couche externe (sauf l'hélium, qui n'en possède que deux), ce qui leur confère une grande stabilité. Ils présentent donc une réactivité chimique très faible. Par contre, tous les autres éléments ne disposent pas de huit électrons sur leur couche externe et tendent donc à former des molécules afin d'atteindre une configuration électronique similaire à celle des gaz rares. Les atomes partagent autant de doublets d'électrons qu'il est nécessaire pour entourer leur couche externe de quatre doublets, c'est-à-dire pour compléter un octet.

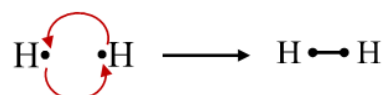
La règle de l'octet permet d'expliquer, par exemple, la formation du trifluorure d'azote NF_3 :



La règle de l'octet ne s'applique pas aux atomes d'hydrogène et d'hélium, situés dans la première période. Ces atomes ne cherchent pas à compléter un octet, mais à entourer leur couche externe d'un seul doublet pour obtenir la configuration $1s^2$. On parle alors de la règle du duet. Par exemple, pour la molécule H_2 : la configuration électronique d'un atome d'hydrogène est :



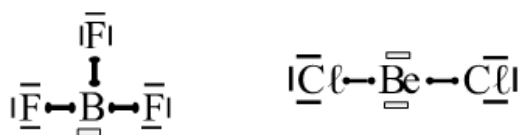
La notation de Lewis pour la molécule H_2 est schématisée comme suit :



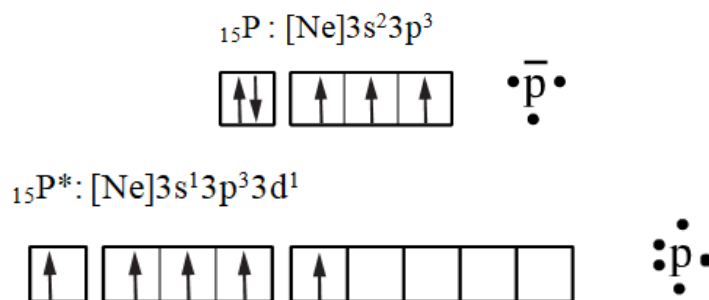
Les deux électrons partagés aident chaque atome d'hydrogène à atteindre la configuration du gaz noble l'hélium.

6.2.3. Exception à la règle de l'octet

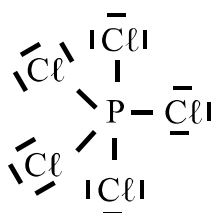
Le béryllium, possédant deux électrons de valence, ne peut former que deux liaisons, ce qui limite le nombre d'électrons qui l'entourent à quatre au maximum (soit deux doublets d'électrons). Son octet est donc incomplet. De même, le bore, avec ses trois électrons de valence, ne peut établir que trois liaisons, ce qui lui permet d'être entouré de seulement six électrons au maximum (soit trois doublets).



Dans le cas de PCl_5 , le phosphore doit atteindre un état excité afin de disposer de cinq électrons célibataires. Cela se produit par le transfert d'un électron de la sous-couche $3s$ vers une orbitale $3d$.



Les cinq électrons disponibles vont maintenant établir chacun une liaison avec un atome de chlore.

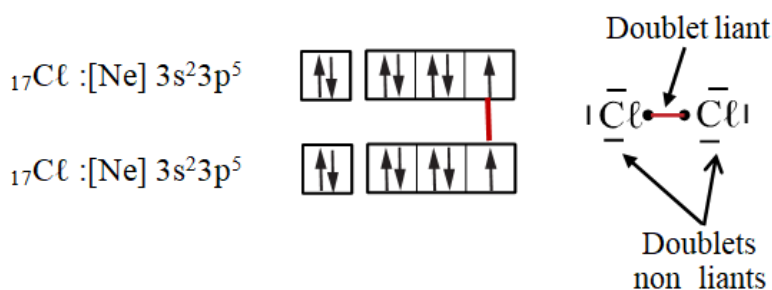


6.3. Liaison covalente

Le modèle de liaison chimique le plus simple a été proposé par Gilbert N. Lewis. Bien avant l'avènement de la mécanique quantique, ce physico-chimiste américain suggéra que la liaison covalente dans les molécules ou les ions polyatomiques résulte du partage d'une ou plusieurs paires d'électrons de valence, les électrons de cœur étant trop fortement liés au noyau pour participer à la liaison. Comme nous l'avons vu précédemment, chaque orbitale de valence occupée peut contenir soit une paire d'électrons, soit un électron célibataire. Ainsi, il existe deux façons de constituer la ou les paires d'électrons partagées entre deux atomes A et B :

- **Liaison covalente simple**

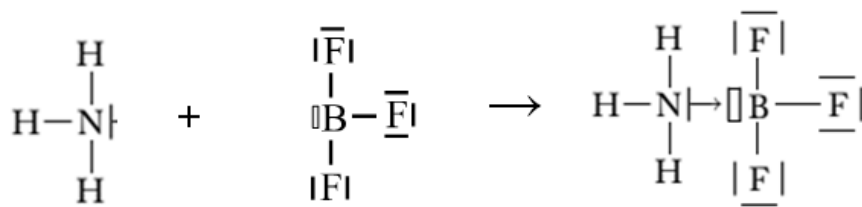
Chaque atome fournit un électron célibataire pour former une liaison. Par exemple, dans la molécule de Cl_2 , les deux électrons célibataires des atomes de chlore s'associent pour créer une liaison covalente simple :



Le doublet liant est celui impliqué dans la liaison, ceux qui ne participent pas sont dit libres ou non liants.

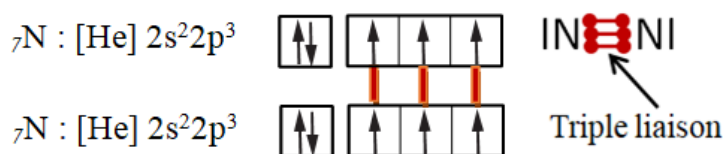
- **Liaison de coordination (anciennement dite liaison dative)**

Lorsqu'un atome fournit deux électrons à un autre atome qui présente une lacune électronique, on parle de liaison de coordination. *Exemple* : D'après les formules de Lewis de BF_3 et NH_3 , on en déduit que NH_3 donne son doublet libre à BF_3 pour former la molécule de borazane NH_3BF_3 .



- **Liaisons multiples**

Deux atomes peuvent se lier par plusieurs liaisons simultanées. Pour le diazote (N_2) les atomes sont liés par une triple liaison (trois doublets d'électrons)



6.4. La valence d'un atome

La valence d'un élément chimique se définit comme le nombre maximal de liaisons chimiques (ou doublets liants) qu'il est capable de former. Cette notion dépend directement de la configuration électronique de ses électrons de valence. En général, un atome cherche à ajuster sa configuration électronique de manière à atteindre celle du gaz noble le plus proche, c'est-à-dire à posséder une couche électronique complète.

Les gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) possèdent naturellement une couche de valence complète, ce qui les empêche de se lier à d'autres atomes : leur valence est donc nulle. C'est pourquoi ils se trouvent dans la nature sous forme de gaz monoatomiques. À l'inverse, certains éléments comme l'hydrogène, l'oxygène et le carbone présentent respectivement une valence d'un, deux et quatre, et sont appelés univalent (ou monovalent), bivalent (ou divalent) et tétravalent.

6.5. La liaison ionique

On parle de liaison ionique lorsqu'une différence d'électronégativité très importante existe entre deux atomes. Dans ce cas, un transfert complet d'un ou de plusieurs électrons

s'effectue de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif, entraînant la formation de deux ions.

Exemple :



6.6. Polarité des molécules

6.6.1. Molécules diatomiques

La différence d'électronégativité entre deux atomes liés permet de distinguer une liaison covalente non polaire d'une liaison polaire. Lorsque les atomes sont identiques, leur électronégativité est la même : ils se partagent alors équitablement le doublet d'électrons liants, ce qui donne une liaison covalente non polaire.

Lorsque les atomes possèdent des électronégativités différentes, le partage des doublets d'électrons devient inégal. Les électrons se trouvent alors plus près du noyau de l'atome le plus électronégatif : la liaison formée est dite covalente polaire. Si la différence d'électronégativité devient très importante, un véritable transfert d'électrons peut se produire de l'atome le moins électronégatif vers celui qui l'est le plus, entraînant la formation d'une liaison ionique.

Il n'existe pas de limite strictement définie entre les liaisons covalentes et les liaisons ioniques.

Toutefois, certaines règles permettent généralement de différencier ces deux types de liaisons :

- Si la différence d'électronégativité est inférieure à 0,5, la liaison est covalente non polaire.
- Si la différence d'électronégativité est comprise entre 0,5 et 1,6, la liaison est covalente polaire.
- Si la différence d'électronégativité est supérieure à 2,0, la liaison est ionique.
- Lorsque la différence d'électronégativité est comprise entre 1,7 et 2,0 et qu'un métal prend part à la liaison, elle est considérée comme ionique.
- Si la liaison s'effectue à partir de non-métaux, elle est covalente polaire.

Dans une liaison covalente non polaire, comme dans la molécule H_2 , la charge électrique est répartie de façon uniforme. Dans une liaison covalente polaire, comme dans HCl , la répartition du doublet d'électrons est inégale : les électrons ont une probabilité plus élevée de se trouver près de l'atome de chlore, qui possède une électronégativité plus élevée (Figure 6.1).

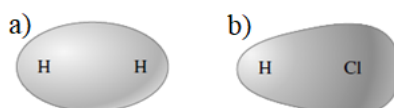
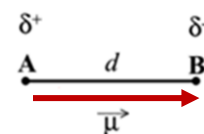


Figure 6.1 : Liaisons covalentes : (a) non polaire ; (b) polaire

6.6.2. Le pourcentage de caractère ionique

Si les atomes A et B ont des électronégativités différentes, il y a déplacement du nuage électronique vers l'élément le plus électronégatif (par exemple B) ; d'où l'apparition de charges partielles δ^+ sur A et δ^- sur B.

Un moment dipolaire $\vec{\mu}$ se forme, orienté par convention, de la charge positive vers la charge négative.



$$\mu = q \times d = |\delta \times e| \times d \quad (6.1)$$

L'intensité de la charge q , est liée à la charge partielle δ par l'expression suivante :

$$q = |\delta \times e| \quad (6.2)$$

La charge élémentaire, $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C.

Pour une liaison purement ionique ($\delta=1$), le moment dipolaire μ sera égal à :

$$\mu_i = |e| \times d \quad (6.3)$$

Le moment dipolaire peut aussi être exprimé en Debyes (D) :

$$1D = 3,336 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

Le pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison polaire est lié à la valeur de δ :

- Si $\delta = 0$: la liaison est covalente à 100 % \Rightarrow (% i) = $100 \times \delta = 0$ %
- Si $\delta = 1$: la liaison est ionique à 100 % \Rightarrow (% i) = $100 \times \delta = 100$ %

Comme le moment dipolaire réel $\mu_{réel}$ est exprimé par :

$$\mu_{réel} = |\delta \times e| \times d \quad (6.4)$$

On en déduit :

$$\delta = \frac{\mu_{réel}}{\mu_i} = \frac{|\delta \times e| \times d}{|e| \times d} \quad (6.5)$$

Le pourcentage ionique est égale à :

$$(\% i) = 100 \times \delta = \frac{\mu_{réel}}{\mu_i} \times 100 \quad (6.6)$$

6.7. Une méthode d'écriture des structures de Lewis

Dans ce qui suit, nous présenterons les étapes générales permettant de déterminer la structure de Lewis d'une molécule :

1. Identifier l'atome central : il s'agit en général de celui qui est le moins électronégatif et capable de former le plus grand nombre de liaisons.
2. Ecrire la structure squelettique de la molécule en utilisant les symboles des différents atomes.
3. Déterminer le nombre des électrons de valence de l'atome central.

4. Représenter les électrons de valence de chaque atome du composé en respectant leur configuration électronique, c'est-à-dire en indiquant les électrons célibataires ainsi que les doublets d'électrons.
5. Relier les atomes de manière à éliminer les électrons célibataires, sauf dans le cas où la molécule possède un nombre impair d'électrons.

6.8. Limite du modèle de Lewis : mésomérie ou résonance

Dans certains cas, le modèle de Lewis ne permet pas une description correcte des liaisons. Considérons par exemple le trioxygène (ou ozone). Il existe deux représentations de Lewis possibles pour la molécule, suggérant une différence entre les deux liaisons O-O :



L'expérience montre que les deux liaisons sont identiques, présentant un caractère intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double. Il a donc été nécessaire d'introduire un nouveau concept pour décrire de telles molécules : la mésomérie.

La méthode de mésomérie (ou méthode de résonance) consiste à prendre en compte l'ensemble des formules équivalentes décrivant une même molécule. Ces représentations, appelées formules limites, formes mésomères ou encore structures de résonance, n'ont pas de réalité

physique isolée et doivent être considérées collectivement. Comme l'illustre le cas de la molécule d'ozone, la structure réelle correspond en quelque sorte à une moyenne de ces différentes formes mésomères. La résonance est notée à l'aide d'une double flèche :



6.9. La théorie VSEPR

En 1957, le chimiste canadien R. J. Gillespie a élaboré la théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion), c'est-à-dire la répulsion des paires d'électrons de valence autour de

l'atome central. À partir de l'analyse de la structure de Lewis, cette méthode permet de prédire la géométrie des molécules ou des ions simples. Elle s'applique aussi bien aux molécules qu'aux ions.

Les règles de Gillespie reposent sur des considérations électrostatiques. Elles stipulent que, pour un atome A donné, toutes les paires électroniques, qu'elles soient liantes, non liantes ou même des électrons célibataires, s'organisent de manière à minimiser les répulsions électrostatiques.

La formule VSEPR du composé étudié s'écrit alors de la façon suivante : AX_nE_m

On note :

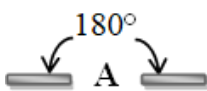

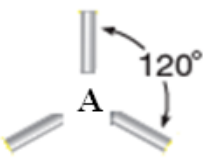
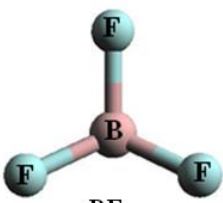
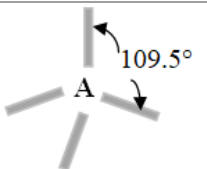
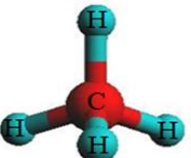
A pour l'atome central

X pour les liaisons provenant des paires de valence, leur nombre étant *n* (une liaison multiple étant considérée comme une seule liaison)

E pour les paires électroniques non liantes, dont le nombre est *m*.

Selon la valeur de $n + m$, la molécule adoptera une géométrie correspondante : linéaire si $n + m = 2$, triangulaire équilatérale si $n + m = 3$ tétraédrique si $n + m = 4$, et ainsi de suite.

Tableau 6.2 : Disposition des doublets d'électrons selon la méthode VSEPR

Nombre de doublets d'électrons	Forme géométrique de la molécule	Disposition géométrique des doublets d'électrons	Exemple
2	Linéaire AX_2		 BeCl ₂
3	Triangulaire AX_3		 BF ₃
4	Tétraédrique AX_4		 CH ₄



Ronald James Gillespie (1924 – 2021)
Chimiste canadien
d'origine britannique

Les molécules dont l'atome central possède plus de quatre liaisons sont rares, mais elles existent :

- AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 , ...

Ces molécules ont la forme d'une bipyramide à base triangulaire, un exemple de molécule de type AX_5 est le pentachlorure de phosphore (PCl_5). L'atome central (P dans ce cas) se trouve au centre de la base triangulaire commune, les trois atomes de chlore situés dans le plan du triangle sont en positions équatoriales, les deux autres situés de part et d'autre du triangle sont en positions axiales. L'angle formé par les deux liaisons équatoriales est de 120° , celui formé par une liaison axiale et une liaison équatoriale est de 90° .

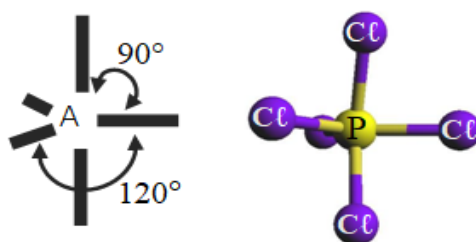


Figure 6.2 : Géométrie de la molécule PCl_5

- AX_6 , AX_5E , AX_4E_2 , ...

Ces molécules ont une forme octaédrique et les angles sont tous de 90° . L'hexafluorure de soufre (SF_6) est un exemple de molécule de type AX_6 .

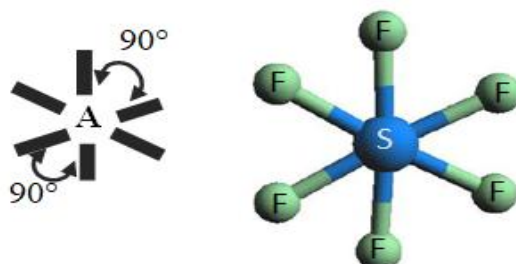


Figure 6.3 : Géométrie de la molécule SF_6

6.10. Polarité des molécules à plus de deux atomes

Pour les molécules composées de plus de deux atomes, il est important de tenir compte de leur géométrie. Par exemple, la molécule H_2O , de géométrie angulaire (l'angle $H-O-H$ est de 105°), est polaire. Les liaisons $O-H$ étant polaires, deux dipôles se forment et, lorsqu'ils sont combinés vectoriellement dans l'espace, ils ne s'annulent pas.

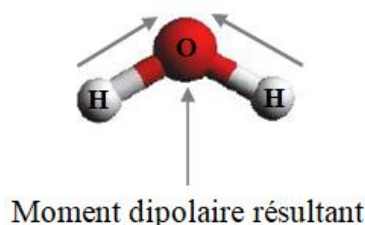
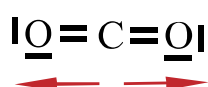


Figure 6.4 : Représentation schématique des dipôles dans la molécule H_2O

Dans le cas de la molécule CO_2 , bien qu'elle comporte deux liaisons covalentes polaires, elle reste non polaire. Les deux moments dipolaires ont la même intensité, mais comme ils sont orientés en sens opposé, leurs effets se compensent.



La molécule ne s'orientera pas lorsqu'elle est soumise à un champ électrique, car son moment dipolaire résultant est nul, ce qui la rend non polaire. Ces deux exemples illustrent clairement que la géométrie de la molécule est un facteur essentiel pour déterminer sa polarité. En général, les molécules de type AX_2 , AX_3 , AX_4 , AX_5 et AX_6 , présentant une géométrie parfaitement symétrique, sont non polaires.

6.11. L'hybridation des orbitales atomiques

La théorie VSEPR est une approche qualitative, fondée sur l'expérience, développée à partir de la théorie de Lewis. En se basant sur l'équation de Schrödinger et sur la théorie de la liaison de valence, Pauling a proposé en 1931 la théorie de l'hybridation des orbitales atomiques (OA). Cette théorie permet de prédire les valeurs des angles de liaison en fournissant une explication mathématique

Lorsqu'on combine un certain nombre d'orbitales atomiques (OA), on obtient un nombre égal d'orbitales hybrides (OH). Chaque OH est équivalente aux autres, mais orientée dans une direction différente. On distingue les hybridations sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d et sp^3d^2 .

6.11.1. Hybridation sp : exemple la molécule BeF_2



D'après le modèle VSEPR, la molécule BeF_2 est linéaire avec deux liaisons $Be-F$ identiques, en accord avec l'expérience.



Figure 6.5 : Géométrie de la molécule BeF_2

Pour expliquer la formation de cette molécule selon la théorie de l'hybridation, nous allons examiner les électrons de valence des atomes de fluor (F) et de béryllium (Be).

Tableau 6.3 : Configurations électroniques de ${}_9F$ et ${}_4Be$

Atomes	${}_9F$	${}_4Be$
Configuration électronique	$[He] 2s^2 3p^5$	$[He] 2s^2$
Electrons de valence représentés dans les cases quantiques		

L'électron célibataire de l'orbitale p de l'atome de fluor (F) peut s'apparier avec un électron célibataire de l'atome de béryllium (Be) pour former une liaison covalente polaire. À l'état fondamental, l'atome de Be n'a pas suffisamment d'électrons non appariés pour se lier aux deux atomes de F . Toutefois, à l'état excité, un électron $2s$ peut passer dans une orbitale $2p$, ce qui donne à Be deux électrons non appariés. L'atome de Be peut alors subir une hybridation, formant ainsi deux orbitales hybrides sp capables de créer deux liaisons.

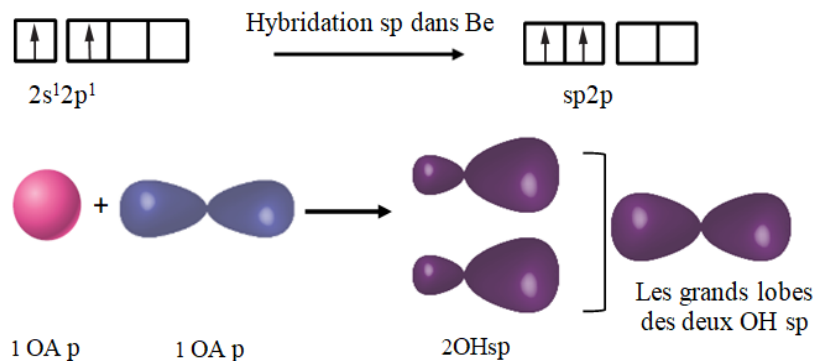


Figure 6.6 : Formation des orbitales hybrides sp

Chaque nouvelle orbitale possède deux lobes, mais contrairement aux orbitales p , un lobe est beaucoup plus volumineux que l'autre. Les deux OH sp ainsi formées ont une forme identique, et leurs grands lobes sont orientés dans des directions opposées. Une seule des orbitales $2p$ de Be est impliquée dans l'hybridation ; les deux autres orbitales $2p$ restent non hybridées et vacantes. Les électrons des OH sp peuvent alors former des liaisons avec les deux atomes de fluor, comme illustré sur la figure (6.7).



Figure 6.7 : Formation des deux liaisons équivalentes Be—F dans la molécule BeF_2

Comme les OH sp sont équivalentes mais orientées dans des directions opposées, BeF_2 possède deux liaisons identiques et adopte une géométrie linéaire. Pour simplifier l'illustration, les deux autres orbitales p de valence de chaque atome de fluor, contenant chacune une paire d'électrons non liants, ne sont pas représentées sur la figure 6.7.

6.11.2. Hybridation sp^2 : exemple la molécule BF_3

D'après le modèle *VSEPR*, la molécule BF_3 a une géométrie trigonale plane :

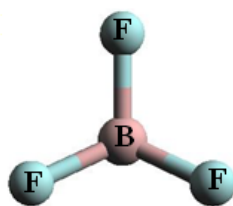
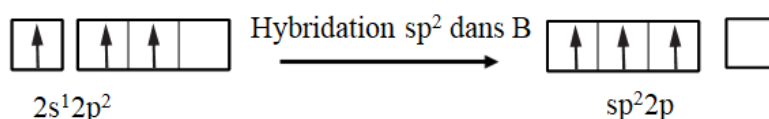


Figure 6.8 : Géométrie de la molécule BF_3

Tableau 6.4 : Configurations électroniques de ${}_5\text{B}$ et ${}_9\text{F}$

Atomes	${}_5\text{B}$	${}_9\text{F}$
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^5$
Electrons de valence sous forme de cases quantiques		

A l'état fondamental, l'atome de bore (B) possède trois électrons de valence : deux appariés et un célibataire. A l'état excité, B présente trois électrons non appariés : un dans l'orbitale $2s$ et deux dans les orbitales $2p$. Le mélange de l'orbitale $2s$ avec deux des orbitales $2p$ permet ainsi de former trois orbitales hybrides sp^2 équivalentes.



Les trois OA sp^2 sont situées dans le même plan, à 120° les unes des autres (figure 6.9).

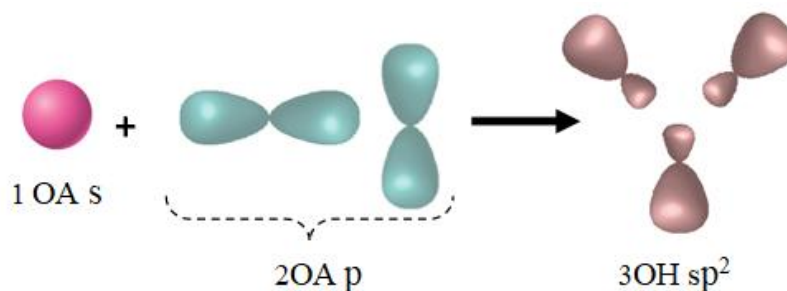


Figure 6.9: Formation des orbitales hybrides sp^2

Chaque liaison B—F est formée par le chevauchement d'une OH sp^2 du bore avec une orbitale 2p du fluor. Sur la figure 6.10, les trois orbitales sp^2 du bore sont représentées en omettant les petits lobes dirigés vers le centre de la structure, car ils ne participent pas au recouvrement. La molécule BF_3 est trigonale plane, avec tous les angles F—B—F égaux à 120° . Ce résultat est en accord avec les données expérimentales et les prévisions de la théorie VSEPR.

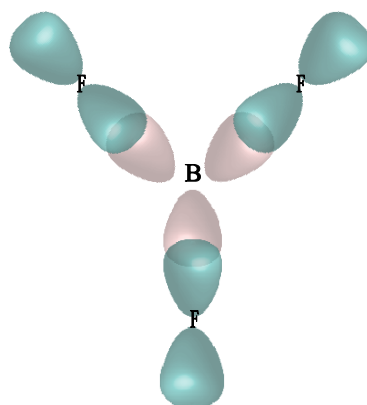


Figure 6.10 : Formation des trois liaisons équivalentes B—F dans la molécule BF_3

6.11.3. Hybridation sp^3 : exemple la molécule CH_4

Considérons la molécule CH_4 : selon le modèle VSEPR, une molécule de type AX_4 adopte une géométrie tétraédrique.

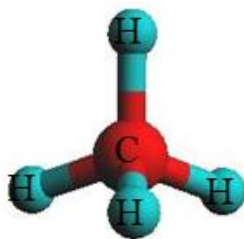


Figure 6.11 : Géométrie de la molécule CH_4

L'atome de carbone possède six électrons de valence, dont quatre sont appariés et deux sont célibataires. Par conséquent, dans son état fondamental, il ne peut former que deux liaisons avec des atomes d'hydrogène.

Tableau 6.5 : Configurations électroniques de ${}_6C$ et ${}_1H$

Atomes	${}_6C$	${}_1H$
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^1$
Electrons de valence sous forme de cases quantiques		

Afin de former les quatre liaisons C—H du méthane, un électron de l'orbitale 2s du carbone doit être promu vers une orbitale 2p, ce qui correspond à l'état excité du carbone :

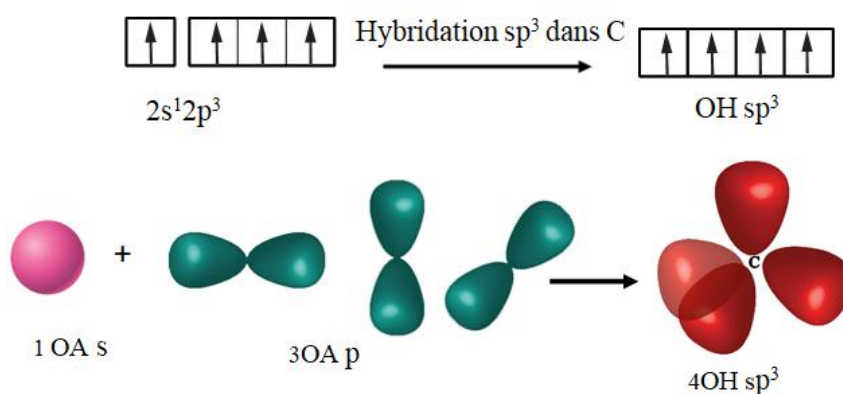


Figure 6.12 : Formation des $OH \ sp^3$

L'OA $2s$ se combine avec les trois orbitales $2p$ pour donner quatre OH sp^3 équivalentes sur le carbone. Comme l'illustre la figure 6.13, ces quatre orbitales sp^3 sont orientées vers les sommets d'un tétraèdre régulier. La molécule de CH_4 adopte donc une géométrie tétraédrique, avec des angles H—C—H de $109,5^\circ$ chacun.

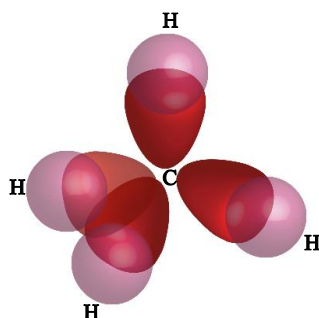


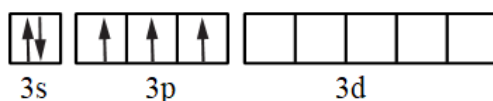
Figure 6.13 : Formation des quatre liaisons équivalentes C—H dans la molécule CH_4

Il existe une forte analogie entre la théorie de l'hybridation et la règle de l'octet. Quel que soit le type d'hybridation, un atome possédant une orbitale s et trois orbitales p dispose toujours de quatre OH, capables d'accueillir au total huit électrons. Pour les éléments de la deuxième période du tableau périodique, huit électrons représentent le maximum que peut contenir la couche de valence. C'est pourquoi ces éléments respectent généralement la règle de l'octet.

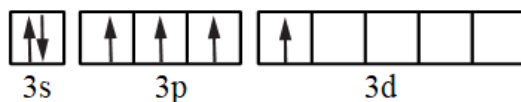
6.11.4. Orbitales hybrides mettant en jeu les orbitales d

Pour un atome appartenant à la troisième période ou au-delà, il n'est pas toujours possible d'expliquer la géométrie moléculaire en considérant uniquement l'hybridation des orbitales s et p . Pour comprendre la formation de molécules aux géométries bipyramidale trigonale ou octaédrique, il est nécessaire d'inclure les orbitales d dans le modèle d'hybridation.

Dans ce type de molécules, un même atome peut utiliser une ou plusieurs orbitales $3d$, en plus des orbitales $3s$ et $3p$, pour former des OH. Dans ces cas, la règle de l'octet n'est pas respectée. Nous examinerons des exemples concrets montrant la participation des orbitales $3d$ à l'hybridation. Prenons l'exemple de la molécule PCl_5 , dont la géométrie moléculaire est celle d'une bipyramide à base triangulaire. Pour décrire correctement les liaisons dans PCl_5 , il faut considérer cinq OH.



A l'état excité, le phosphore possède cinq électrons célibataires : un dans l'orbitale s , trois dans les orbitales p et un dans une orbitale d :



La géométrie des OH sp^3d est bipyramidale à base triangulaire (figure 6.14).

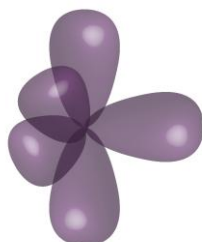
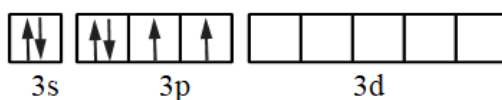


Figure 6.14 : Formation des orbitales hybrides sp^3d dans la molécule PCl_5

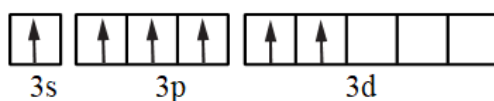
Pour former la molécule PCl_5 , les cinq électrons célibataires du phosphore se lient chacun à un électron célibataire de chacun des cinq atomes de chlore.

Considérons maintenant la molécule SF_6 , qui possède également une couche de valence étendue. Pour décrire sa géométrie octaédrique, l'atome central de soufre doit disposer de six OH pour former les liaisons avec les six atomes de fluor.

A l'état fondamental, l'atome S possède 6 électrons de valence, 4 appariés et 2 non appariés :



A l'état excité, S aura 6 électrons non appariés, 1 dans l'orbitale s , 3 dans l'orbitale p et 2 dans l'orbitale d :



Les six OH sp^3d^2 de l'atome central de soufre sont représentées dans la figure 6.15. Chacun des six électrons célibataires du soufre s'apparie alors avec un électron célibataire de chacun des six atomes de fluor pour former la molécule SF_6 .

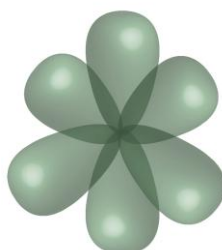


Figure 6.15 : Formation des orbitales hybrides sp^3d^2 dans la molécule SF_6

En résumé, la théorie de l'hybridation constitue une extension des théories de Lewis et VSEPR. Pour déterminer l'état d'hybridation approprié de l'atome central d'une molécule, il convient de suivre les étapes suivantes :

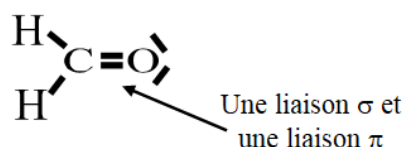
1. Déterminer la structure de Lewis de la molécule.
2. Prédire la disposition générale des paires d'électrons (paires liantes et non liantes) à l'aide du modèle *VSEPR*.
3. Dédurre l'hybridation de l'atome central en faisant correspondre l'arrangement des paires d'électrons à ceux des OH.

6.12. Les molécules à liaisons multiples

Dans les liaisons covalentes que nous avons étudiées jusqu'à présent, la densité électronique est concentrée le long de la ligne joignant les noyaux, appelée axe internucléaire. Cette densité passe par le centre de la région de chevauchement, formant un type de liaison covalente appelé liaison sigma (σ). Parmi les exemples de formation de liaisons sigma, on peut citer :

- Le chevauchement de deux orbitales *s*, une de chaque atome *H* dans la molécule H_2 .
- Le chevauchement d'une orbitale *s* de l'atome *H* et d'une orbitale *p* de l'atome *Cl* dans la molécule HCl .
- Le chevauchement de deux orbitales *p*, une de chaque atome *Cl* dans la molécule Cl_2 .

Pour décrire les liaisons multiples, il faut prendre en compte un second type de liaison, résultant du recouvrement de deux orbitales *p* orientées perpendiculairement à l'axe internucléaire. Ce chevauchement latéral des orbitales *p* donne naissance à ce que l'on appelle une liaison pi (π). Dans la plupart des cas, les liaisons simples sont des liaisons σ . Une double liaison est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π , tandis qu'une triple liaison comprend une liaison σ et deux liaisons π . Par exemple, dans la molécule de formaldéhyde, les deux liaisons C—H sont des liaisons σ , et la double liaison C=O est composée d'une liaison σ et d'une liaison π .



Une liaison π est une liaison dans laquelle les régions de chevauchement se trouvent au-dessus et en dessous de l'axe internucléaire. Contrairement à une liaison σ , la densité électronique dans une liaison π n'est pas concentrée le long de l'axe internucléaire.

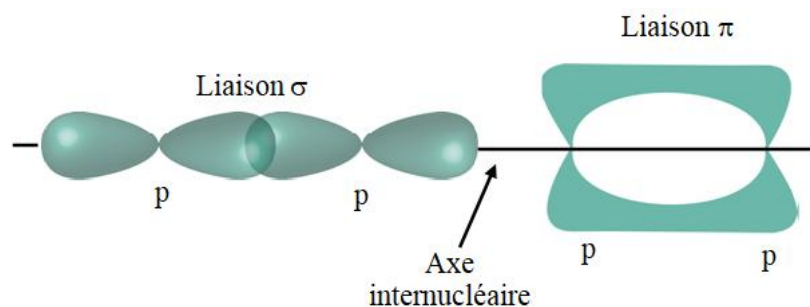


Figure 6.16 : Comparaison entre les liaisons σ et π

L'orientation latérale des orbitales p dans une liaison π entraîne un chevauchement moins efficace. Par conséquent, les liaisons π sont généralement plus faibles que les liaisons σ .

Considérons l'éthylène (C_2H_4), qui possède une double liaison. Les trois angles de liaison autour de chaque atome de carbone sont d'environ 120° , ce qui indique que chaque carbone utilise des orbitales hybrides sp^2 pour former des liaisons σ avec l'autre carbone et avec les atomes d'hydrogène. Chaque orbitale hybride sp^2 d'un atome de carbone contient un électron. La figure 6.17 illustre la formation de la liaison $C-C_\sigma$, issue du chevauchement de deux orbitales sp^2 , une sur chaque carbone. Deux électrons participent à cette liaison. Ensuite, les liaisons $C-H_\sigma$ se forment par le chevauchement des orbitales sp^2 restantes de chaque carbone avec les orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène. Ces orbitales peuvent également se chevaucher latéralement entre elles, comme le montre la figure. La densité électronique résultante se situe au-dessus et en dessous de l'axe de la liaison $C-C$, formant ainsi une liaison π . Par conséquent, la double liaison $C=C$ de l'éthylène est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π .

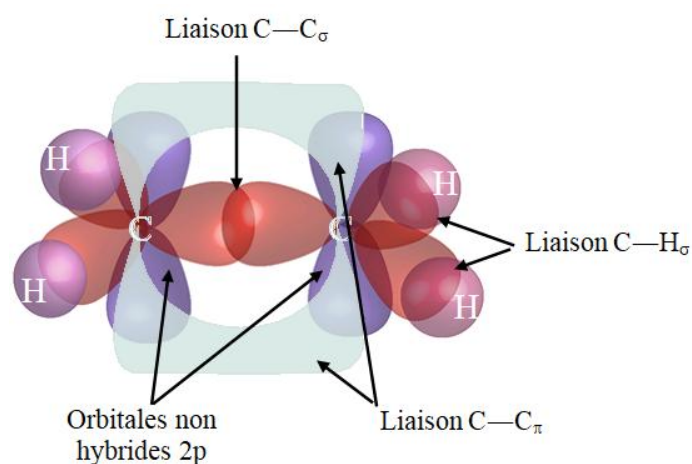


Figure 6.17 : Liaisons σ et π dans l'éthylène

6.13. La théorie des orbitales moléculaires

Il n'est pas toujours possible de représenter certaines liaisons chimiques à l'aide du modèle de Lewis. Pour expliquer le comportement de ces molécules aux propriétés particulières, on utilise la théorie des orbitales moléculaires (OM). Ces orbitales correspondent à des fonctions mathématiques qui décrivent les régions d'une molécule où la probabilité de présence des électrons est la plus élevée. Les OM sont obtenues en combinant de manière appropriée les OA des atomes constituant la molécule. La méthode qui permet de construire ces OM à partir des OA est appelée Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (CLOA).

6.13.1. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires

La répartition des électrons de la molécule dans les OM obéit aux mêmes règles que pour les orbitales atomiques OA :

- Les électrons occupent d'abord les niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par ordre croissant d'énergie).
- Chaque OM peut accueillir au maximum deux électrons.
- Lorsque plusieurs OM possèdent la même énergie, les électrons s'y placent d'abord individuellement avant de s'apparier.

Cela peut être visualisé à l'aide du diagramme des niveaux d'énergie des OM présenté ci-après. Comme l'illustre la figure 6.18, la combinaison des deux OA 1s de chaque atome d'hydrogène conduit à la formation d'une OM liante, σ_{1s} , qui correspond à un niveau d'énergie inférieur à celui des OA isolées qui forme une OM antiliante σ^* .

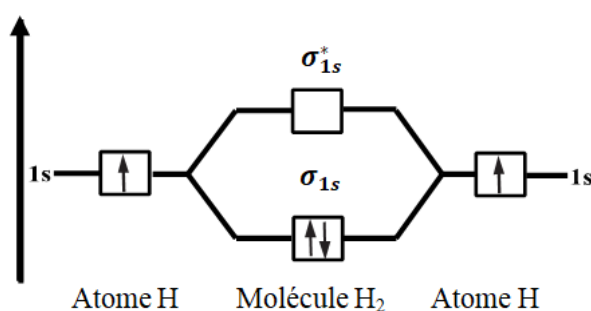


Figure 6.18 : Le diagramme énergétique de la molécule H₂

Cela a pour conséquence de concentrer la densité électronique dans la région de l'espace située entre les deux noyaux atomiques, ce qui traduit une forte probabilité de présence des électrons, ou une densité de charge électronique élevée, entre les atomes liés.

A titre de remarque, par convention, les orbitales sont notées σ ou π , et une étoile (*) en exposant est utilisée pour désigner les orbitales antiliantes, dont l'énergie ΔE est supérieure à celle des orbitales liantes ΔE .

6.13.2. L'indice de liaison (ou ordre de liaison)

Les électrons présents dans les OM liantes renforcent la liaison entre les atomes, tandis que ceux occupant les OM antiliantes l'affaiblissent. On définit l'indice de liaison n_l (également appelé ordre de liaison) comme la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons antiliants n^* . Il se calcule selon la relation (6.7) :

$$n_l = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad (6.7)$$

Plus l'ordre de liaison est élevé, plus la liaison chimique est forte et plus la molécule obtenue est stable. Un ordre de liaison égal à 0 signifie que la molécule n'est pas plus stable que les atomes séparés ; sa formation n'est donc pas favorisée. Cette grandeur correspond, de manière utile, au nombre de liaisons tel que défini dans la représentation de Lewis. À noter que les électrons situés dans des orbitales non liantes n'interviennent pas dans le calcul de l'ordre de liaison. Dans le cas de H_2 :

$$n_l = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

On constate que la théorie des OM conduit au même résultat que le modèle de Lewis pour la molécule H_2 : la formation d'une liaison covalente simple. Cela montre que, bien que fondées sur des approches différentes, les deux descriptions aboutissent à la même conclusion.

6.14. Les molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période

Pour les molécules diatomiques homonucléaires A_2 formées à partir des deux premiers éléments de la deuxième période, le lithium et le béryllium, le diagramme des OM est analogue à celui des molécules issues des éléments de la première période. On commence par remplir entièrement les OM σ_{1s} et σ^*_{1s} , puis on s'intéresse aux OM issues des OA de la couche de valence, c'est-à-dire les orbitales 2s. La combinaison de ces OA conduit à un autre doublet d'OM, σ_{2s} et σ^*_{2s} , dont l'énergie est plus élevée que celle des OM issues de la première couche. A partir du troisième élément de la deuxième période du tableau périodique, la formation de la liaison fait également intervenir les orbitales p . Les orbitales moléculaires résultent alors de la combinaison des orbitales atomiques 2p. Or, chaque combinaison de deux OA génère deux OM ; ainsi, les trois orbitales atomiques 2p produisent au total six orbitales moléculaires.

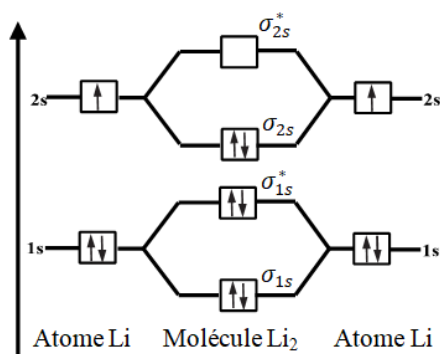


Figure 6.19 : Diagramme des niveaux d'énergie des OM pour la molécule Li_2

De plus, chaque paire d'OM comprend une orbitale liante, dont le niveau d'énergie est inférieur à celui des OA isolées, et une orbitale antiliante, dont l'énergie est supérieure à celle des OA isolées. La figure 6.20 illustre le diagramme général des OM pour les molécules diatomiques Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 et N_2 . Pour simplifier la présentation, les orbitales σ_{1s} et σ^*_{1s} n'y sont pas représentées.

On observe que, pour ces molécules, les orbitales π_{2p} ont une énergie inférieure à celle de σ_{2p} . Pour les molécules O_2 , F_2 et Ne_2 , c'est l'orbital σ_{2p} qui se situe à une énergie inférieure à celle des orbitales π_{2p} (figure 6.21).

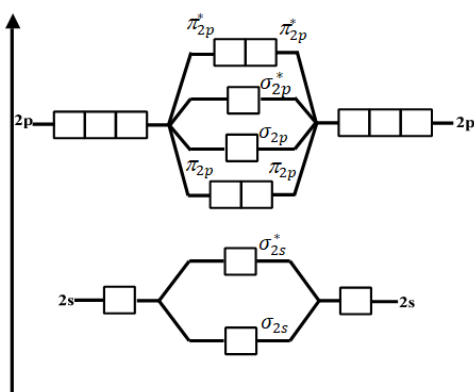


Figure 6.20 : Diagramme des niveaux d'énergie des OM pour Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2

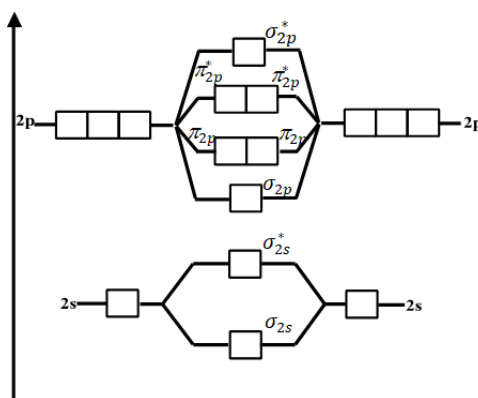


Figure 6.21 : Diagramme des niveaux d'énergie des OM pour O_2 , F_2 , Ne_2

La configuration électronique des OM s'écrit de la même manière que celle des OA. Les électrons occupent progressivement les OM selon l'ordre croissant de leur énergie. Le nombre d'OM reste toujours égal au nombre d'OA ayant participé à la combinaison. Le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund s'appliquent également lors du remplissage des OM.

6.15. Diamagnétisme et paramagnétisme

Les électrons se comportent comme de petits aimants et, selon leur disposition, ils confèrent différentes propriétés magnétiques à la matière. Lorsque tous les électrons d'une molécule sont appariés, les moments magnétiques s'annulent par paires. La substance ne possède alors pas de moment magnétique permanent et est dite diamagnétique. Lorsqu'elle est placée dans un champ magnétique extérieur, elle est repoussée par les pôles de l'aimant. A l'inverse, les molécules comportant des électrons célibataires (non appariés) présentent un moment magnétique non nul et sont dites paramagnétiques. Lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique extérieur, ces molécules sont attirées par les pôles de l'aimant. L'unité couramment utilisée pour exprimer le moment magnétique est le magnéton de Bohr. Le moment magnétique d'une molécule paramagnétique possédant n électrons célibataires peut être estimé à l'aide de la formule suivante :

$$\mu_B = n(n + 2)^{1/2} \quad (6.8)$$

n étant le nombre d'électrons célibataires.

6.15.1. Application à la molécule O₂

Pour établir le diagramme des niveaux d'énergie des OM d'une molécule composée de deux atomes d'oxygène, nous allons répartir les 12 électrons de valence dans les OM. Nous veillerons à remplir d'abord les orbitales les moins énergétiques, en ajoutant un électron à la fois dans les orbitales de même énergie avant de procéder à leur appariement (figure 6.22).

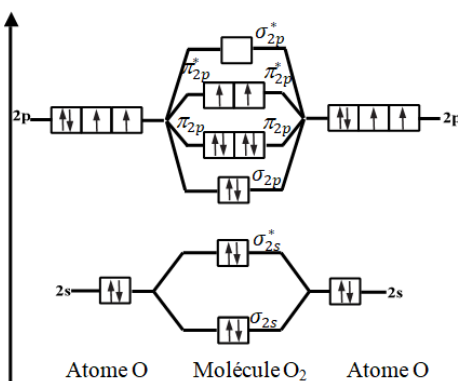
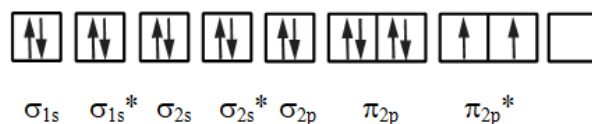


Figure 6.22 : Diagramme des niveaux énergétiques des OM obtenues par la formation de la molécule d'oxygène à partir des OA des deux atomes d'oxygène

En suivant l'ordre croissant d'énergie des OM, la configuration électronique de la molécule d'oxygène (O₂) dans son état fondamental s'écrit comme suit :



L'indice ou bien l'ordre de liaison est donc :

$$n_l = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

Il en résulte une double liaison entre les deux atomes d'oxygène. De plus, la présence de deux électrons non appariés dans les OM π_{2p}^* indique que la molécule O₂ est paramagnétique, ce qui a été confirmé expérimentalement.

6.15.2. L'ionisation des molécules

Comme pour les atomes isolés, les molécules peuvent également être ionisées, c'est-à-dire qu'on peut leur retirer ou leur ajouter des électrons. Cette ionisation entraîne des modifications de l'énergie et de la longueur de la liaison. L'effet de l'ionisation dépend de la nature de l'OM de l'électron retiré ou ajouté : si l'OM est liante ou non liante, elle déterminera l'influence sur la liaison.

- Si on ajoute un électron dans une OM liante :
 - L'anion obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale.
 - L'indice de liaison augmente d'une demi liaison.
 - L'énergie de la liaison augmente.
 - La longueur de la liaison diminue.
- Si on ajoute un électron dans une OM anti- liante :
 - L'anion obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale.
 - L'indice de liaison diminue d'une demi liaison.
 - L'énergie de la liaison diminue.
 - La longueur de la liaison augmente.
- Si on enlève un électron d'une OM liante :
 - Le cation obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale.
 - L'indice de liaison diminue d'une demi liaison.
 - L'énergie de la liaison diminue.
 - La longueur de la liaison augmente.
- Si on enlève un électron d'une OM anti- liante :
 - Le cation obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale.

- L'indice de liaison augmente d'une demi liaison.
- L'énergie de la liaison augmente.
- La longueur de la liaison diminue.

Exercices avec solutions

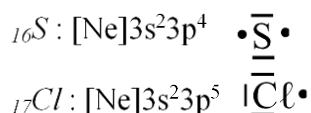
Exercice 6.1

Représenter la structure de Lewis du dichlorure de soufre (SCl_2), un liquide rouge fumant employé dans la fabrication d'insecticides. Les numéros atomiques du soufre et du chlore sont

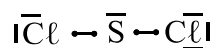
$$Z(Cl) = 17 ; Z(S) = 16.$$

Solution

Ecrivons la structure de Lewis des atomes qui constituent la molécule la molécule :



L'atome de soufre va mettre en commun ses deux électrons célibataires avec les électrons célibataires de deux atomes de chlore, formant ainsi des liaisons covalentes.



Dans la molécule SCl_2 , chaque atome de chlore (Cl) et le soufre (S) sont entourés de huit électrons, respectant ainsi la règle de l'octet pour les trois atomes.

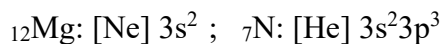
Exercice 6.2

Représenter la molécule de nitrure de magnésium (Mg_3N_2) en utilisant la notation de Lewis. Les numéros atomiques du magnésium et de l'azote sont respectivement :

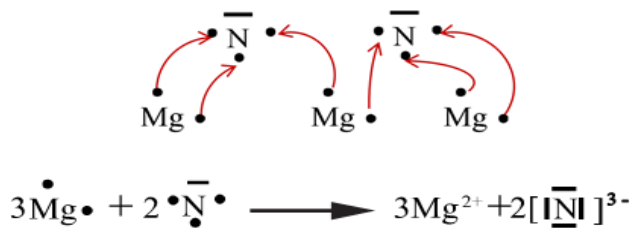
$$Mg (Z=12) ; N (Z=7).$$

Solution

Les configurations électroniques du magnésium et de l'azote sont :



Pour former la molécule Mg_3N_2 , trois atomes de magnésium vont céder leurs électrons de valence aux deux atomes d'azote :



Exercice 6.3

Ordonner ces liaisons en fonction de l'augmentation de leur polarité :



Les valeurs d'électronégativité des atomes H, Cl, K et F sont respectivement : 2,1 ; 3 ; 2 et 4.

Solution

Pour les trois liaisons données, la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ est :

$$\Delta\chi(\text{H-Cl}) = \chi(\text{Cl}) - \chi(\text{H}) = 3 - 2,1 = 0,9$$

$$\Delta\chi(\text{K-F}) = \chi(\text{F}) - \chi(\text{K}) = 4 - 2 = 2$$

$$\Delta\chi(\text{Cl-F}) = \chi(\text{F}) - \chi(\text{Cl}) = 4 - 3 = 1$$

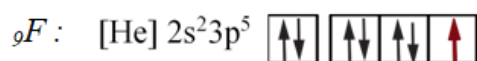
Plus l'écart d'électronégativité est grand plus la polarité est importante, Ainsi nous avons :

**Exercice 6.4**

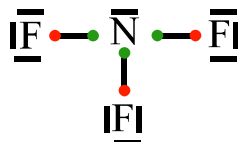
Ecrire la structure de Lewis de la molécule NF_3 . Les électronégativités de N et F sont respectivement : 3 et 4.

Solution

- Configurations électroniques de N et F :



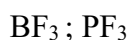
- L'atome central est l'azote, car il est le moins électronégatif.
- Chacun des trois atomes de fluor a sept électrons de valence, trois doublets et un électron célibataire. Unissons les atomes de façon à ce qu'il ne reste pas d'électrons célibataires.



Tous les atomes respectent la règle de l'octet.

Exercice 6.5

Prédire si chacune des molécules suivantes a un moment dipolaire :

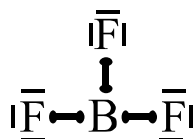
**Solution**

Pour déterminer les dipôles de liaison et leur combinaison afin d'obtenir le moment dipolaire global, il est nécessaire de connaître la structure de Lewis et la géométrie VSEPR de chaque composant.

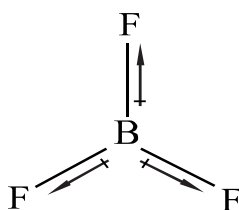
- **La molécule BF₃**

L'atome central est le bore, avec 24 électrons de valence (3 pour le bore et 7 pour chaque fluor).

Structure de Lewis de BF₃ :



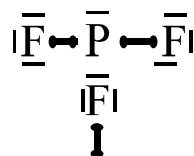
Selon le modèle VSEPR, la molécule BF₃ est de type AX₃, avec une géométrie trigonale plane et des angles de liaisons de 120°.



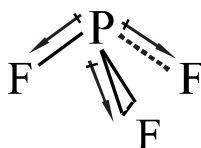
Le fluor, plus électronégatif que le bore, rend chaque liaison B–F de la molécule de trifluorure de bore (BF₃) polaire, et les trois moments dipolaires de liaison ont la même intensité. Cependant, la molécule adopte une géométrie trigonale plane et symétrique, ce qui entraîne l'annulation de ces trois moments dipolaires. Par conséquent, la molécule BF₃ ne possède pas de moment dipolaire global.

- **La molécule PF₃**

L'atome central est le phosphore, la structure de Lewis de PF₃ :



D'après le modèle VSEPR, La molécule PF₃ est de type AX₃E, c'est une pyramide à base triangulaire.



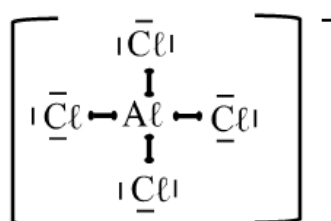
Le fluor étant plus électronégatif que le bore, chaque liaison P–F dans la molécule est polaire, et les trois moments dipolaires de liaison sont tous orientés vers le bas.

Exercice 6.6

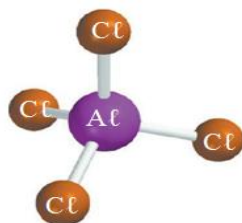
En utilisant le schéma de Lewis et les règles de Gillespie, déterminer la géométrie de l'ion $AlCl_4^-$.

Solution

Pour définir la géométrie moléculaire, il faut écrire la structure de Lewis, trouver l'arrangement des paires d'électrons et des liaisons, puis définir la géométrie moléculaire en fonction des paires de liaisons. La structure de Lewis de l'ion $AlCl_4^-$ est :



Il y a quatre paires d'électrons autour de l'atome central, la disposition des paires d'électrons est donc tétraédrique, la molécule est de type AX_4 . Par conséquent, $AlCl_4^-$ a une géométrie tétraédrique et les angles $Cl-Al-Cl$ sont tous de $109,5^\circ$.



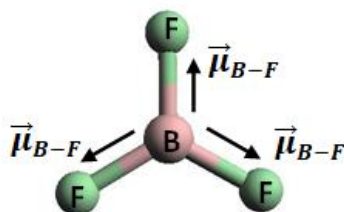
L'ion $AlCl_4^-$

Exercice 6.7

Indiquer si la molécule BF_3 présente un moment dipolaire et justifier la réponse.

Solution

Le fluore (F) est plus électronégatif que le bore (B), chaque liaison $B-F$ dans BF_3 (trifluorure de bore) est polaire, et les trois moments dipolaires de liaison sont égaux. La forme trigonale plane de la molécule entraîne l'annulation des trois moments dipolaires, rendant BF_3 non polaire.



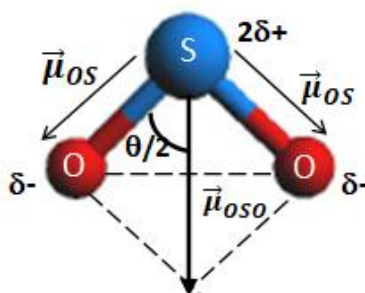
Exercice 6.7

Dans la molécule de SO_2 , l'angle SOS est de $115,2^\circ$ et la longueur de la liaison S–O est de $1,43 \text{ \AA}$. Le moment dipolaire est de $1,59 \text{ D}$.

- Déterminez les charges portées sur le soufre et les oxygènes dans SO_2 .
- Calculez le pourcentage ionique de la liaison S–O dans SO_2 .

Solution

- Le soufre, plus électronégatif que l'oxygène, porte une charge partielle négative, tandis que chaque atome d'oxygène a une charge partielle positive.



D'après la géométrie de la molécule SO_2 , le moment de la liaison S–O peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\mu_{SO} = \frac{\mu_{OSO}}{2\cos(\theta/2)} = \frac{1,59 \times 3,336 \times 10^{-30}}{2\cos\left(\frac{115,2}{2}\right)} = 4,896 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

Expression du moment dipolaire réel μ_{SO} :

$$\mu_{SO} = |\delta \times e| \times d$$

On en déduit :

$$\delta \times e = \frac{\mu_{SO}}{d} = \frac{4,896 \times 10^{-30}}{1,43 \times 10^{-10}} = 3,424 \times 10^{-20} \text{ C}$$

Charge portée par chaque atome O :

$$-\delta \times e = -3,42 \times 10^{-20} \text{ C}$$

Charge portée par l'atome S :

$$2 \times \delta \times e = 6,84 \times 10^{-20} \text{ C.}$$

- Pourcentage ionique de la liaison SO :

$$(\% i) = \frac{\mu_{SO}}{\mu_i} \times 100 = \frac{\mu_{SO}}{e \times d} \times 100$$

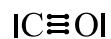
$$(\% i) = \frac{4,896 \times 10^{-30}}{1,6 \times 10^{-19} \times 1,43 \times 10^{-10}} \times 100 = 21,4\%$$

Exercice 6.8

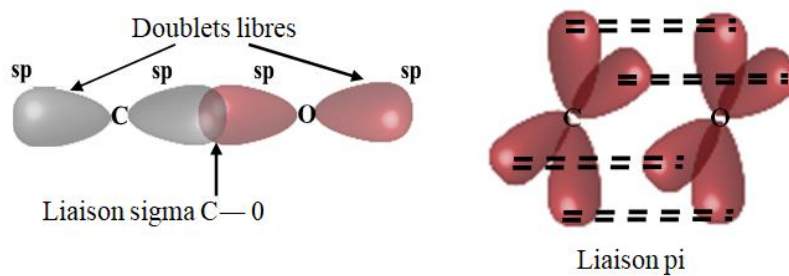
Indiquer l'état d'hybridation de l'atome central de la molécules CO

Solution

La structure de Lewis de la molécule CO est :



La liaison triple est constituée d'une liaison σ , formée par le recouvrement de deux orbitales sp , et de deux liaisons π , résultant du recouvrement latéral d'orbitales $2p$. Les doublets non liants occupent des orbitales sp . Étant donné que la molécule CO ne comporte que deux atomes, sa géométrie est linéaire.



Références

1. Atkins, Peter, Julio de Paula, James Keeler, (2018). *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press. 11th édition.
2. Burdge, Julia, (2023). *Chemistry: Atoms First ISE*. McGraw-Hill Education. 5th édition.
3. Burrows, Andrew, John Holman, Andrew Parsons, Gwen Pilling, Gareth Price, (2017). *Chemistry³: Introducing Inorganic, Organic and Physical Chemistry*. Oxford University Press. 3rd édition.
4. Chang, Raymond, Jason Overby, (2022). *Chemistry*. McGraw-Hill Education. 14th édition.
5. Chang, Raymond, Jason Scott Overby, (2011). *General Chemistry: The Essential Concepts*. McGraw-Hill Education. 6th édition.
6. Corwin, Charles H., (2018). *Introductory Chemistry: Concepts and Critical Thinking*. Pearson Education. 8th édition.
7. Gilbert, Thomas R., Rein V. Kirss, Natalie Foster, Stacey Lowery Bretz, (2017). *Chemistry: An Atoms-Focused Approach*. W. W. Norton & Company. 2nd édition.
8. Gilbert, Thomas R., Rein V. Kirss, Natalie Foster, Stacey Lowery Bretz, Geoffrey Davies, (2017). *Chemistry: The Science in Context*. W. W. Norton & Company. 5th édition.
9. Overby, Jason, Raymond Chang, (2019). *Chemistry*. McGraw-Hill Education. 4th édition.
10. NurseEDU, (2021). *Chemistry Made Easy: An Illustrated Study Guide for Students to Easily Learn Chemistry*. Nedu LLC. 1st édition.
11. Chang, Raymond, Jason Overby, (2019). *Chemistry*. McGraw-Hill Education. 13th édition.
12. Chang, Raymond, Kenneth A. Goldsby, (2014). *Chimie Générale*. McGraw-Hill Education. 4e édition.
13. Petrucci, Ralph H., F. Geoffrey Herring, Jeffry D. Madura, Carey Bissonnette, (2017). *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. Pearson. 11th édition.
14. Stoker, Stephen H., (2016). *General, Organic & Biological Chemistry*. Cengage Learning. 7th édition.
15. Young, Susan M., William J. Vining, (2017). *General Chemistry: Atoms First*. Pearson.
16. Brown, Theodore L., H. Eugene LeMay Jr., Bruce E. Bursten, Catherine J. Murphy, Patrick M. Woodward, Matthew W. Stoltzfus, Michael W. Lufaso, (2017). *Chemistry: The Central Science*. Pearson. 14th édition.

Références

17. Brown, Theodore L., H. Eugene LeMay Jr., Bruce E. Bursten, Catherine J. Murphy, Patrick M. Woodward, Matthew W. Stoltzfus, (2017). *Chemistry: The Central Science*. Pearson. 4th édition.
18. Silberberg, Martin Stuart, (2007). *Principles of General Chemistry*. McGraw-Hill Higher Education. 1st édition.
19. Zumdahl, Steven S., Susan A. Zumdahl, Donald J. DeCoste, (2014). *Chemistry: Student Solutions Manual*. Cengage Learning. 9th édition.
20. Zumdahl, Steven S., Susan A. Zumdahl, Donald J. DeCoste, (2023). *Chemistry*. Cengage Learning. 11th édition.
21. Bezzi, Nacer, Fatiha Barka Bouaifel, (2021). *Chimie générale : structure de la matière : cours et exercices corrigés*. Ellipses.