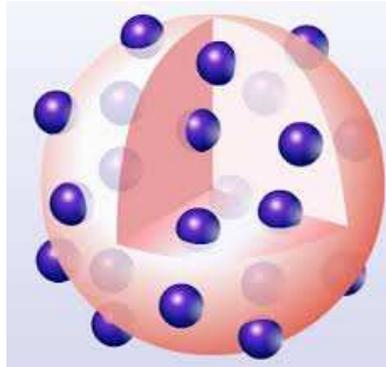


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique



Université Abderrahmane MIRA de Bejaia
Faculté : Faculté de Technologie
Département de Technologie

Polycopié de cours
Structure de la matière



Présenté par
Kechroud Nassima

Année 2015 / 2016

Avant propos

Ce polycopié a été rédigé dans le but d'offrir un cours aussi simple et direct que possible du module de structure de la matière. Il s'adresse aux étudiants des troncs communs sciences de la matière, sciences techniques, sciences de la nature et de la vie, médecine et autres, qui reçoivent un enseignement général de chimie. Il peut aussi répondre à la demande de tous ceux qui ont besoin de revenir aux notions fondamentales de la chimie.

Cet ouvrage est structuré en six chapitres en respectant le programme d'enseignement officiel du socle commun de chimie générale destiné aux étudiants de première année des sciences techniques.

Le chapitre I porte essentiellement sur les notions fondamentales de chimie générale (les états de la matière et méthodes de séparation, les solutions et concentrations). Le chapitre II est consacré aux principaux constituants de l'atome, sont présentées dans ce chapitre les premières expériences de caractérisation de l'atome, les isotopes et leur méthode de séparation. Dans le chapitre III sont présentées quelques notions de la radioactivité tels que la radioactivité naturelle, la radioactivité artificielle, les lois de la décroissance radioactive et quelques applications de la radioactivité. Avant d'aborder le modèle quantique de l'atome dans le chapitre IV, on introduit le modèle semi-atomique (dualité onde-corpuscule de la lumière, spectre optique de l'hydrogène, modèles classiques de l'atome, spectre des ions hydrogénoïdes). Le chapitre V est consacré à la classification périodique des éléments, plusieurs points sont traités dans ce chapitre (principe de la classification périodique, lois et propriétés, propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, les familles chimiques). En fin le chapitre VI aborde la liaison chimique (liaison ionique, liaison covalente, structure de Lewis, la méthode VSEPR, la liaison covalente dans le modèle quantique.

Ceux qui désirent rentrer plus avant dans les nombreux concepts théoriques qui essaient le domaine de la structure de matière trouveront à la fin de cet ouvrage quelques références bibliographiques.

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| Chapitre I : Notions fondamentales | 1 |
| Chapitre II : Les constituants de la matière..... | 11 |
| Chapitre III : La radioactivité..... | 22 |
| Chapitre IV : Les électrons dans l'atome – Niveaux énergétiques - | 30 |
| Chapitre V : La classification périodique des éléments | 48 |
| Chapitre VI : Les liaisons chimiques..... | 57 |
| Références bibliographiques | 84 |

Chapitre I : Notions fondamentales

I.1 La matière et ses états

La matière est la substance qui compose tout corps ayant une réalité tangible. Cette matière occupe de l'espace et possède une masse. Ainsi, en physique, tout ce qui a une masse est une matière.

La matière peut se présenter sous trois états : solide, liquide et gazeux :

- un solide est rigide : il a un volume et une forme fixes. Comme le montre la figure I.1, les particules sont disposées régulièrement, empilées les unes contre les autres en s'attirant mutuellement.

- un liquide a un volume fixe mais aucune forme précise : il prend la forme de son contenant. Les particules, bien que serrées les unes contre les autres, s'attirent moins que dans les solides et peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres, mais en restant à l'intérieur d'un volume séparé de l'air par une surface horizontale. D'autre part, la distance entre particules est sensiblement la même que dans les solides (figure I.1).

- un gaz n'a ni volume ni forme fixes : il prend le volume et la forme de son contenant. Les particules sont très espacées par rapport à leurs dimensions, ne s'attirent pratiquement pas entre elles, et s'agitent au hasard dans tous les sens (figure I.1). Contrairement aux solides et aux liquides, qui sont peu compressibles, les gaz sont très compressibles.

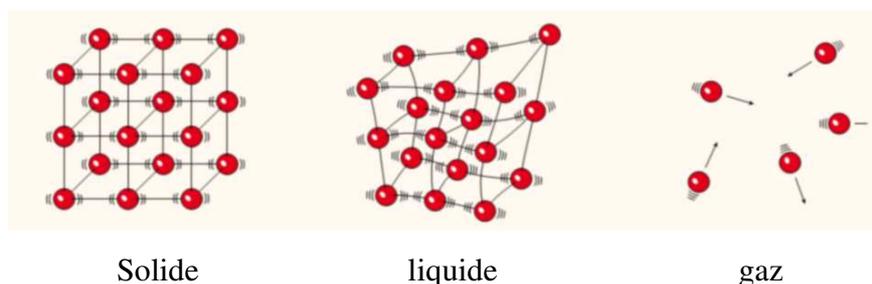


Figure I.1 : Disposition des particules dans les solides, les liquides et les gaz

Une substance matérielle peut se trouver dans l'un ou l'autre de ces états suivant les conditions de température et de pression auxquelles elle est soumise. Elle passera d'un état à un autre en modifiant ces conditions. Par exemple, en diminuant la température l'eau liquide se transforme en un solide.

Le tableau 1.1 présente les états de quelques substances courantes à 20°C et 1 atmosphère de pression.

Tableau I.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 |

I.2 Les changements d'état de la matière

Une substance matérielle peut passer de l'état gazeux à l'état liquide ou solide, de l'état liquide à l'état gazeux ou solide, de l'état solide à l'état gazeux ou liquide ; c'est un changement d'état (figure I.2).

Les changements d'état sont des **changements physiques** qui se produisent à des températures caractéristiques de la substance. Un changement physique est une transformation qui ne change pas la nature d'une substance, il implique simplement un changement dans son état, sa forme ou ses dimensions physiques tels 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

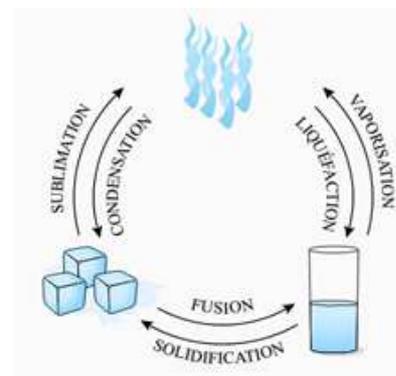


Figure I.2 : Changement d'état physique de la matière

Lors d'un changement d'état d'un corps, la chaleur intervient comme facteur essentiel et la température comme caractéristique physique principale.

➤ La fusion et la solidification

Si nous chauffons de la paraffine dans un récipient, nous constatons qu'elle devient liquide. On dit qu'elle fond. On appelle **fusion** le passage de l'état solide à l'état liquide. Si nous

cessons de chauffer, au bout de quelques instants, le liquide est remplacé par un solide. On dit que la paraffine se solidifie. On appelle **solidification** (ou parfois **congélation**) le passage de l'état liquide à l'état solide.

➤ **La vaporisation et la liquéfaction**

La vaporisation est le passage de l'état liquide à l'état gazeux. Ce changement d'état peut se faire de deux façons :

- par évaporation (seulement à la surface du liquide)
- par ébullition (des bulles de gaz se forment dans le liquide).

La température d'ébullition de l'eau pure est de 100°C.

La liquéfaction est le changement d'état inverse de la vaporisation.

➤ **La sublimation**

Certains corps tels que l'iode $I_2(s)$, passent directement de l'état solide à l'état gazeux : on dit qu'ils se subliment. En effet, pour certains solides, l'énergie nécessaire pour passer à l'état gazeux est si faible qu'ils se volatilisent sans même passer par l'état liquide. C'est la **sublimation**.

Un exemple très connu de sublimation est la conversion du dioxyde de carbone solide en dioxyde de carbone gazeux : $CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$.

Sous la pression atmosphérique normale (101 325 Pa), le CO_2 ne devient pas liquide. Sous cette pression, on obtient du $CO_2(s)$ appelé glace carbonique, neige carbonique ou encore carboglace. Cette glace carbonique est alors à une température de $-78^\circ C$ et est employée comme réfrigérant à usage unique.

➤ **Autres transformations physiques : La dissolution et la cristallisation**

- Si on introduit un morceau de sucre dans un verre d'eau, le volume du morceau de sucre diminue graduellement et, après quelque temps, il a complètement « disparu ». Le sucre est **dissous** dans l'eau. Le phénomène s'appelle **dissolution** et le mélange obtenu est une **solution**. Le corps dissous, ici le sucre, est appelé **soluté**, l'eau est le **solvant**.

On appelle **concentration**, la quantité d'une substance dissoute (soluté) dans un litre de solution. La concentration s'exprime en g/l ou mol/l.

- Si on ajoute encore un morceau de sucre à la solution, puis un troisième, un quatrième... Tant qu'il y a dissolution du sucre, la concentration de sucre dans la solution augmente. Mais

on constate bientôt qu'une nouvelle quantité de sucre ne se dissout plus : la solution est **saturée**. La concentration d'une **solution saturée** exprime la **solubilité** du corps considéré.

- Si on chauffe la solution saturée : une nouvelle quantité de sucre peut se dissoudre. La solubilité du sucre augmente donc avec la température. Au contraire, en se refroidissant, la solution « abandonne » en partie le corps dissous. Des cristaux de sucre sont reformés dans le fond du mélange. C'est la **crystallisation**. Pour que la cristallisation puisse avoir lieu à une température déterminée, il faut que, à cette température, la solution soit saturée. On peut atteindre le point de saturation d'une solution non saturée soit en la refroidissant, soit en éliminant une partie du solvant, par exemple par évaporation.

Le corps dissous peut être liquide comme par exemple, une solution d'alcool dans de l'eau. Il peut être gazeux comme par exemple, les eaux minérales « gazeuses » qui contiennent souvent du dioxyde de carbone en solution. Lorsqu'on chauffe ces eaux, la solubilité du dioxyde de carbone diminue et le gaz s'échappe de la solution. Le solvant lui-même peut être solide. Ainsi, la fonte est une solution de carbone dans du fer.

I.3 Structure de la matière

On sait que la matière qui nous entoure possède divers niveaux d'organisation. Les substances les plus simples dont il a été question jusqu'à maintenant sont les éléments. Ces éléments ont également une structure : ils sont composés d'atomes, eux-mêmes formés de noyaux et d'électrons. Même le noyau a une structure, il est formé de protons et de neutrons, lesquels peuvent se scinder en particules encore plus élémentaires, les quarks. La figure I.3 illustre ce qu'on sait à propos de l'organisation de la matière.

I.3.1 Les mélanges

Un mélange est une substance composée de molécules différentes (NaCl + eau ; huile + eau). Les mélanges peuvent être rangés en deux catégories :

I.3.1.1 Les mélanges hétérogènes

Ce sont des mélanges où nous pouvons distinguer, à l'œil nu ou à l'aide d'instruments grossissant, les particules des corps qui les constituent. Ce sont des mélanges constitués de plus d'une phase.

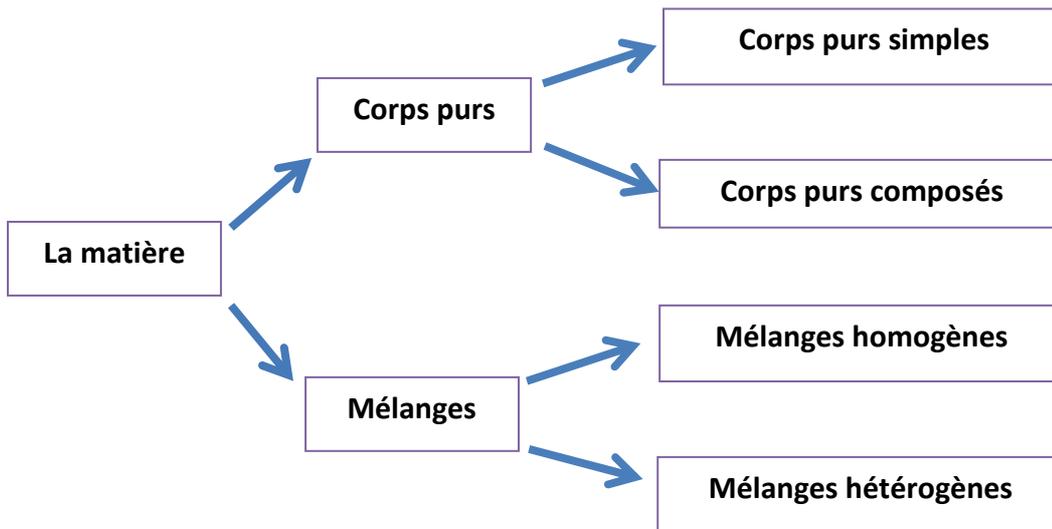


Figure I.3 : Constitution de la matière

I.3.1.2 Les mélanges homogènes

Ce sont des mélanges où nous ne pouvons pas distinguer les particules des corps qui les constituent. Ce sont des mélanges constitués d'une seule phase.

Exemples : mélange de deux gaz quelconques ; HCl + eau ; café + lait ; air (78.05% d'azote, 20.97% d'oxygène, 0.94% gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe), 0.03% de dioxydes de carbone et 0.01% d'hydrogène).

I.3.1.3 Les méthodes de séparations des mélanges

L'analyse immédiate permet de séparer tous les constituants d'un mélange. Elle comprend tous les procédés utilisés pour séparer les différents constituants d'un mélange. Ces procédés de séparations sont basés sur les différences des propriétés physiques présentées par les constituants.

Les procédés utilisés pour séparer les mélanges homogènes varient suivant les cas :

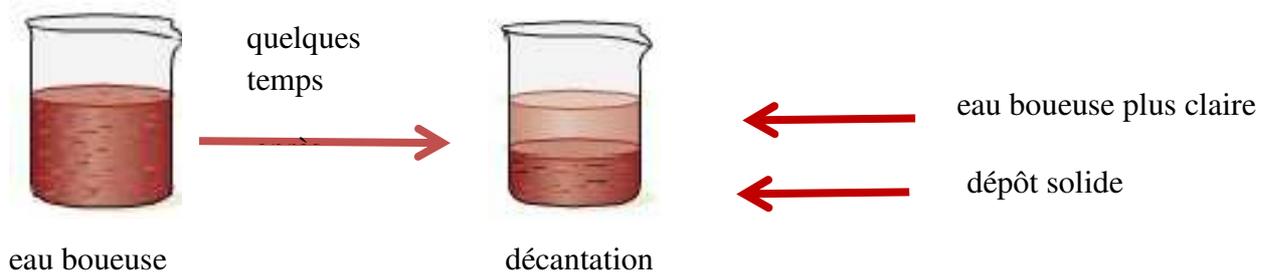
➤ **Mélange constitué de plusieurs solides :**

- a) **Tamissage** : s'ils sont de grosseurs différentes, exemple : farine + semoule
- b) **Lévigation** : s'ils sont de masses volumiques différentes, exemple : séparation de l'or du sable par lavage par un courant d'eau qui entraîne le sable.

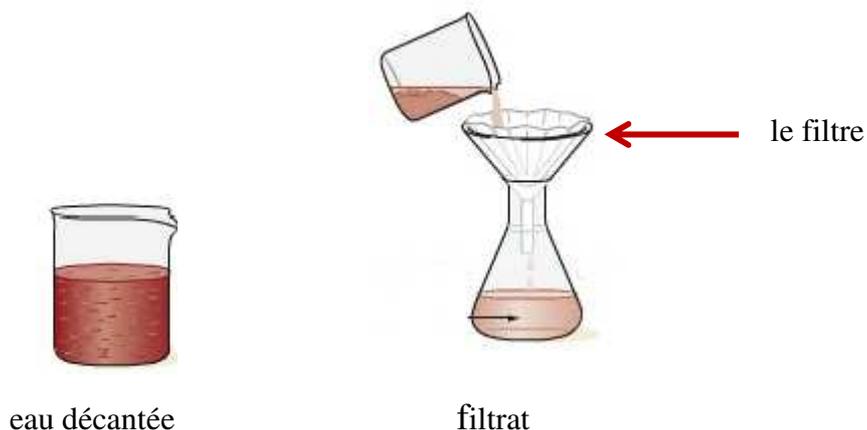
c) **Dissolution** : si l'un des constituants est soluble dans un liquide qui ne dissout pas les autres.

➤ **Mélange constitué des solides et de liquides :**

a) **Décantation** : la décantation est une méthode de séparation liquide-solide ou liquide-liquide, basée sur la différence de densité des corps. Elle consiste à laisser le mélange au repos, les particules solides lourdes se déposent lentement au fond. En versant avec précaution (transvaser), on peut séparer le liquide de ces particules, exemple : décantation d'une eau boueuse.



b) **Filtration** : la filtration est une méthode de séparation basée sur la différence de la grosseur des particules. Elle consiste à verser le mélange liquide (eau décantée) dans un filtre en papier placé sur un entonnoir, on recueille après traversée du filtre un liquide limpide : c'est le filtrat.



➤ **Mélange constitué de liquides.**

a) **Distillation** : la distillation est une méthode basée sur la différence de température d'ébullition (température à laquelle bout un corps) des différents constituants. Elle consiste à

chauffer le mélange homogène jusqu'à l'ébullition dans un ballon, la vapeur obtenue est conduite dans un réfrigérant (refroidit par un courant d'eau) où elle se liquéfie. Le liquide recueilli à la sortie du réfrigérant est appelé distillat.

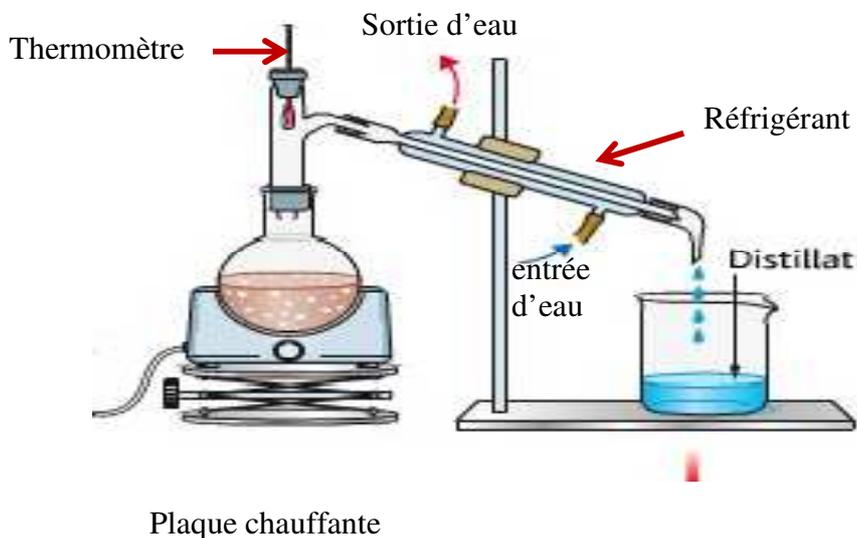


Figure I.4 : Schéma d'une distillation

I.3.2 : Les corps purs

Un corps qui résiste à tous les essais de séparation constitue un corps pur. Il existe deux espèces de corps purs.

I.3.2.1 Les corps purs simples

ils sont constitués de molécules dont les atomes sont identiques (Exemples : S, Fe, H₂ ...etc). Ils sont indécomposables par les procédés de séparation.

I.3.2.2. Les corps purs composés

Ce sont des corps qui sont constitués de molécules dont les atomes sont différents (Exemples : H₂O, H₂SO₄ , HCl.....etc). . Ils sont décomposables en d'autres corps par les procédés de séparation.

I.3.3. Les méthodes de séparations des corps purs composés :

L'analyse élémentaire permet de séparer les corps purs composés. Elle comprend tous les procédés qui permettent de décomposer un corps composé. Ces procédés sont de nature chimique.

➤ **Thermolyse ou pyrolyse** : décomposition d'une substance par la chaleur. (corps composé → corps simple)

Exemple : sucre → vapeur d'eau + gaz inflammable + carbone.

➤ **Radiolyse** : décomposition d'une substance par les radiations lumineuses visibles ou invisibles (UV (ultraviolet), IR (infrarouge)).

➤ **Electrolyse** : Décomposition par l'électricité.

I.4 Masse volumique ou masse spécifique

La masse volumique d'une substance est l'une des propriétés de la matière que les chimistes utilisent souvent comme « marque d'identification ». La masse volumique est la masse par unité de volume, soit :

$$\rho = \frac{\text{masse}}{\text{Volume}} = \frac{m}{V} \quad (\text{g/cm}^3)$$

I.5 Densité

➤ **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.

$$d = \frac{\rho_{\text{corps(s ou l)}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m/V}{m'/V} = \frac{m}{m'} = \frac{\text{masse d'un certain volume de corps}}{\text{masse du même volume d'eau}}$$

➤ **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 :

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

M_{air} est la masse molaire du gaz.

$$d_{\text{gaz}} = \frac{\text{masse d'un volume } V \text{ du gaz}}{\text{masse du volume } V \text{ d'air}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29} \Rightarrow M_{\text{gaz}} = d_{\text{gaz}} \cdot 29$$

I.6 Les solutions

Une solution est obtenue par dissolution d'une espèce chimique dans un solvant. L'espèce chimique dissoute s'appelle le soluté : il peut être sous forme solide, liquide ou gaz,

tandis que le solvant est sous forme liquide. Une solution est dite aqueuse si le solvant est l'eau. *Exemple* : dans une solution d'eau salée, le sel constitue le soluté, tandis que l'eau joue le rôle de solvant. Une solution est dite saturée quand le solvant ne peut plus dissoudre le soluté.

I.6.1 Concentrations

| Concentration | Unité | Expression |
|------------------------------------|--------------------|---|
| Concentration molaire ou molarité | (mol / l) ou M | $C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$ |
| Concentration molale ou molalité | (mol/kg) ou molale | $M = C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}}$ |
| Concentration normale ou normalité | (éqg/l ou N) | $N = \frac{n_{\text{eq-g}}}{V} ; n_{\text{eq-g}} = \frac{m}{m_{1\text{eq-g}}} ; m_{1\text{eq-g}} = \frac{M}{Z}$ $N = \frac{m \cdot Z}{M \cdot V} = C_M \cdot Z$ <p>Z est :</p> <ul style="list-style-type: none"> - dans le cas d'un sel : le nombre d'électrons de valence (exemple, pour NaCl, Z = 1) - dans le cas d'un acide : le nombre de protons H⁺ libéré, exemple : HCL (Z = 1), H₂SO₄ (Z = 2). - dans le cas d'une base : le nombre d'anions OH⁻ libéré, exemple : NaOH (Z = 1), Ca(OH)₂ (Z = 2). |
| Concentration massique | (g/l) | $C = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = C_M \cdot M$ |

I.6.2 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 :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad ; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

➤ **La fraction massique** : c'est le pourcentage massique donné par :

$$\%massique = \frac{masse_{soluté}}{masse_{solution}} \cdot 100$$

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

➤ **La fraction volumique** : c'est le pourcentage volumique exprimé par :

$$\%volumique = \frac{volume_{soluté}}{volume_{solution}} \cdot 100$$

I.6.3 Dilution d'une solution aqueuse

La dilution d'une solution aqueuse consiste à en diminuer la concentration par ajout de solvant (eau). La solution initiale de concentration supérieure est appelée **solution-mère**. La solution finale de concentration inférieure est appelée **solution-fille (solution diluée)**.

Lors d'une dilution, il y a conservation de la quantité de matière de soluté de telle sorte que l'on peut écrire :

$$n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f$$

Avec n : quantité de matière ; V : volume et C : concentration

i : initial c'est-à-dire relatif à la solution-mère.

f : final c'est-à-dire relatif à la solution diluée.

Généralement, on connaît la valeur des concentrations ; le problème étant de déterminer celle des volumes ; V_i : volume de solution-mère à prélever et V_f : volume de solution diluée correspondant à celui de la fiole jaugée.

Chapitre II : Les constituants de l'atome

II.1 Histoire du modèle atomique

Dès l'antiquité, les premiers "scientifiques" grecs croyaient que la matière était constituée de quatre éléments: la terre, l'eau, le feu et l'air. Cette croyance trouve une explication dans l'observation de la combustion d'un morceau de bois. Pendant la combustion, il y a production de fumée (air), de vapeur d'eau (eau) et de cendre (terre). Cette théorie quoique simple était le résultat d'observations de philosophes tel que **Thalès** et **Empédocle**.

La théorie atomique la plus originale de l'époque fût proposée au V^e siècle avant notre ère par Démocrite. Ce savant philosophe proposa que la matière était constituée de particules infiniment petites et indivisibles. Toutes substances étaient faites de ces particules. Entre ces particules existait un espace vide. '**La matière était donc discontinue**'.

En grec ancien le mot '*atomos*' signifie indivisible et la théorie de Démocrite a laissé ses traces jusqu'à nos jours.

Démocrite n'étant pas un philosophe très populaire en son temps, sa théorie ne trouva aucun appui et elle fût donc rejetée au profit d'une '**théorie de la continuité de la matière**' proposée par **Aristote**. Ce dernier s'appuyait sur le concept des quatre éléments de base de Thalès et affirmait que les *atomos* ne pouvaient exister puisque invisibles à ses yeux.

Vers le 15^e siècle des savants commencèrent à progresser dans la connaissance de la matière et à remettre en doute les concepts aristotéliens du monde et de la matière. L'expérimentation et la présentation devant le roi d'expériences simples devenaient à la mode.

Robert Boyle (chimiste Anglais du 17^e siècle) proposa que la matière était faite de quelques substances simples appelées **éléments**.

Dans les années 1780, Antoine-Laurent Lavoisier réussit à décomposer l'oxyde de mercure et énonça la loi de la conservation de la masse. Le fameux "**rien ne se perd, rien ne se crée**".

Louis Joseph Proust, (1754-1826), chimiste Français, montra la constance de la composition de l'eau, quelle que fût sa provenance. Il fut amené à énoncer la loi des proportions définies, parfois appelée loi de Proust. Cette loi stipule que les éléments d'un composé sont tous présents dans des proportions massiques fixées, indépendamment de la manière dont le composé a été préparé. Proust intégra cette loi dans un article qu'il publia en 1794. Pour Proust la matière était constituée d'éléments simples qui pouvaient se combiner en

éléments composés. Sa loi fut cependant mal acceptée, jusqu'à ce que Jöns Jacob Berzelius, un chimiste Suédois, lui apporte son soutien en 1811. Proust réussit également à isoler un sucre du raisin, qui était en fait du glucose.

Avec ces scientifiques commençait un nouvel âge pour la science, plus axé sur la recherche et l'expérimentation et enfin une proposition sérieuse d'un nouveau modèle atomique.

II.2 Le modèle atomique de Dalton

En 1808, Dalton publia un volume intitulé : ' A New System of Chemical Philosophy' dans lequel il exposa sa théorie des atomes :

- La matière est composée de particules invisibles, indivisibles, massiques appelées atomes.
- Les atomes d'un élément donné sont identiques.
- Les atomes d'éléments différents sont uniques.
- Les atomes d'éléments simples se combinent dans des proportions bien définies pour former des atomes composés (les composés).



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

II.3 Les premières expériences de caractérisation de l'atome

La théorie de Dalton étant une bonne idée, les scientifiques s'intéressent vivement à la structure de l'atome. De quoi est fait un atome et en quoi les atomes des divers éléments diffèrent-ils entre eux ?

➤ L'électron

Les premières expériences importantes à la compréhension de la composition de l'atome furent réalisées par le physicien Anglais J.J. Thomson (voir la figure II.1) entre 1898 et 1903. Il étudiait le comportement des décharges électriques des tubes partiellement sous-vide,



Sir Joseph John Thomson (1856 – 1940) était un physicien Anglais de l'université de Cambridge. Il a reçu le prix Nobel de physique en 1906.

appelés tubes à rayons cathodiques. Thomson découvrit que lorsqu'on appliquait un potentiel élevé à un tel tube, 'un rayon qu'il a appelé rayon cathodique (parce qu'il était émis par l'électrode négative ou cathode) était produit. Vu que ce rayon provenait de l'électrode négative et était repoussé par le pôle négatif d'un champ électrique extérieur, Thomson a émis l'hypothèse que ce rayon était composé de particules négatives, appelées aujourd'hui 'électrons'.

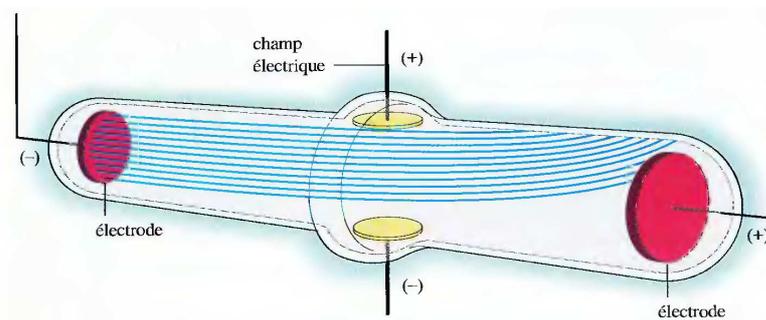


Figure II.1 : Déviation des rayons cathodiques sous l'influence d'un champ électrique

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 ces expériences, Thomson cherchait à comprendre la structure de l'atome. Selon lui, tous les atomes contenaient des électrons et puisque ils étaient électriquement neutres, ils devaient également contenir des charges positives. Thomson proposa donc le modèle atomique suivant (voir figure II.2) :

'un atome consiste en un nuage diffus de charges positives dans lequel sont dispersés au hasard des électrons négatifs'.

Ce modèle est souvent appelé le modèle de 'plum-pudding' car les électrons sont dispersés dans le mélange (nuage de charges positives) à la manière de raisins dans le plum-pudding.

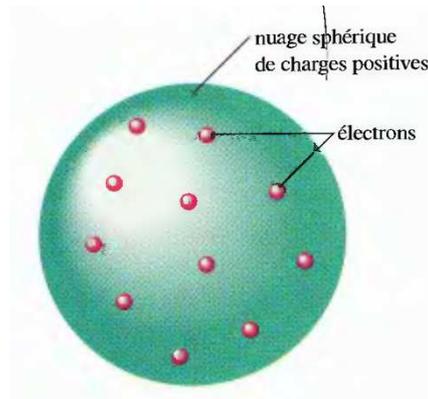


Figure II.2 : Le modèle plum-pudding de l'atome

En 1909, Robert Millikan (1868-1953) effectua à l'université de Chicago des expériences très astucieuses à l'aide des gouttelettes d'huile ionisées. Ces expériences lui permirent de déterminer avec précision la charge de l'électron (voire figure II.3). A partir de cette valeur de la charge de l'électron ($e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) et du rapport charge/masse déterminé par Thomson, Millikan put calculer la masse de l'électron qu'il évalua à $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$.



Robert A. Millikan
(1868-1953)
est né dans l'Illinois, États-Unis d'Amérique

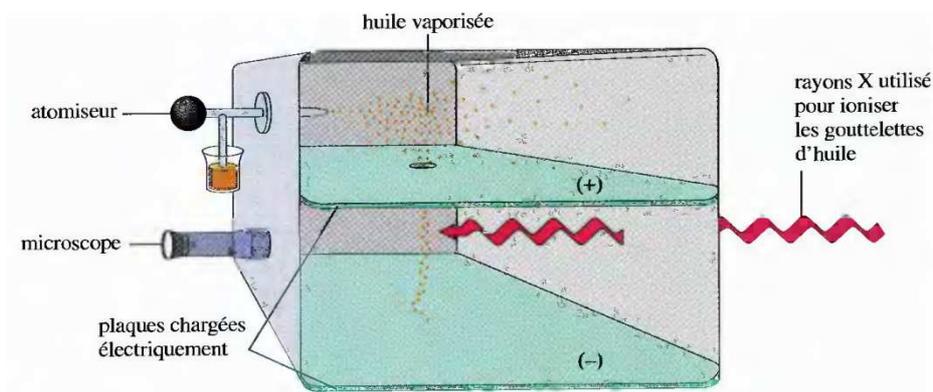


Figure II.3 : Représentation schématique de l'appareil utilisé par Millikan pour déterminer la charge électrique de l'électron

II.4 Le modèle de Rutherford



1871-1937
physicien et chimiste
Néo-Zélando-Britannique
Prix Nobel de Chimie en 1908

En 1911, Ernest Rutherford voulut vérifier le modèle 'plum-pudding' de Thomson. Pour ce faire, il mit au point avec deux de ses étudiants Hans Geiger et Ernest Marsden une expérience qui révolutionna la vision de l'atome. Ils bombardèrent une mince feuille de métal (feuille d'or) avec des particules α (des ions He^{2+}) (voir figure II.4)

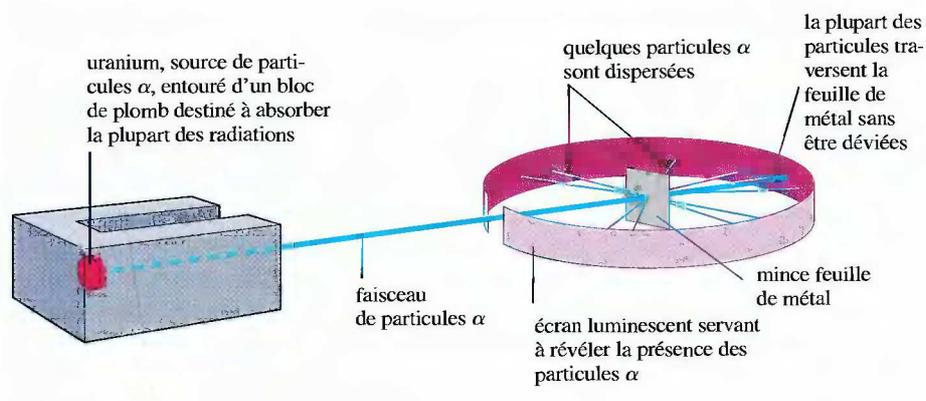


Figure II.4 : Expérience de Rutherford sur le bombardement d'une feuille mince d'or avec des particules α

➤ Ils constatèrent que la majorité des particules n'étaient pas déviées, ou alors très peu, en traversant la feuille, Rutherford s'attendait à ce résultat.

➤ Il fut cependant très étonné de voir que quelques particules subissaient une forte déviation et que d'autres particules revenaient directement vers la source du faisceau (voir figure II.5).

➤ Pour Rutherford, ces résultats prouvaient que le modèle 'plum-pudding' de Thomson n'était pas exacte et que les importantes déviations des particules α ne pouvaient s'expliquer que par la présence, au centre de l'atome, d'une concentration de charge positive (voir figure II.5-b). La plupart des particules traversent directement la feuille parce que le volume de l'atome est principalement composé de vide; les particules déviées sont celles qui ont heurté

le centre positif de l'atome, les quelques particules α réfléchies sont celles qui ont frappé le centre positif beaucoup plus dense.

➤ Rutherford conclut que l'atome est constitué essentiellement de vide, mais il existe un obstacle massif, de très petite taille et chargé positivement à l'intérieur de l'atome. Cet obstacle est appelé le « **noyau atomique** ». La charge positive du noyau est neutralisée par la charge négative des électrons. Les électrons constituent le **cortège électronique** autour du noyau.

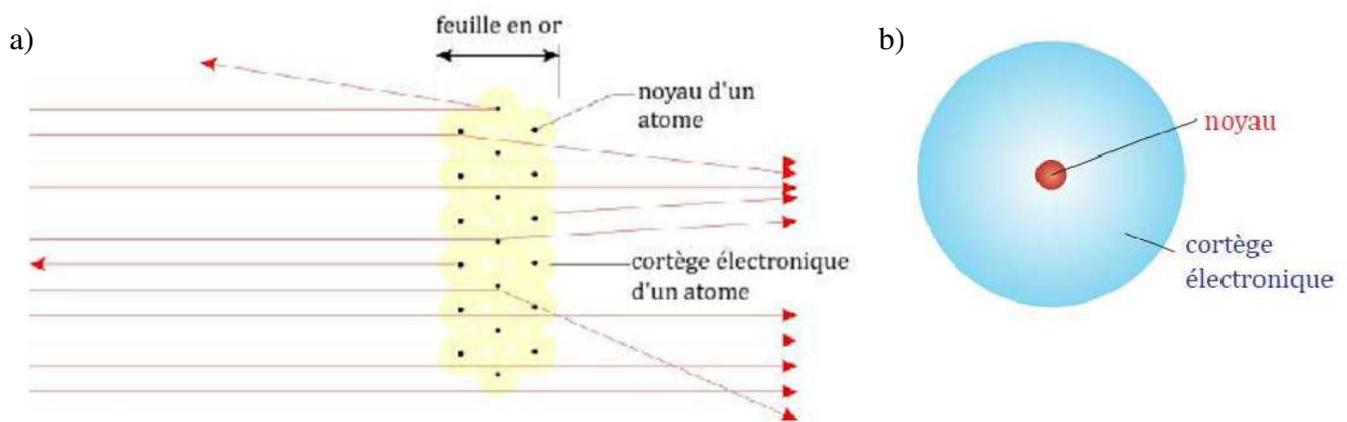


Figure II.5 : a) Résultats de l'expérience de Rutherford, b) Modèle atomique de Rutherford

II.5 La structure du noyau

Suite au modèle nucléaire de l'atome de Rutherford, la structure du noyau a été étudiée en détail. En 1919, Rutherford découvrit un des constituants du noyau atomique : le proton, porteur de la charge élémentaire positive (analogue à l'électron, porteur de la charge



James Chadwick (1891 – 1974)
physicien Anglais

élémentaire négative). Or, un noyau ne peut pas être constitué uniquement de protons. En effet, deux ou plusieurs protons se repoussent à cause des forces de répulsion entre charges positives. Ainsi, il faut qu'il y ait dans le noyau atomique un deuxième type de particules qui séparent les protons, garantissant ainsi la stabilité du noyau. Cette particule, dont l'existence a été prouvée expérimentalement en 1932, est appelée le neutron. Le neutron n'a pas de charge électrique.

II.6 Les caractéristiques de l'atome

On sait maintenant que l'atome est constitué d'un noyau, dans lequel se trouvent les protons (particules chargées positivement) et les neutrons (particules sans charge), ces dernières garantissent la stabilité du noyau. Autour de ce dernier gravitent des particules chargées négativement, les électrons. 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. Les caractéristiques des particules élémentaires, à savoir l'électron, le proton et le neutron sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Caractéristiques des particules élémentaires

| Particule élémentaire | proton | neutron | électron |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Symbole | P | n | e⁻ |
| Charge (C) | 1,6.10⁻¹⁹ | 0 | - 1,6.10⁻¹⁹ |
| Masse (kg) | 1,673.10⁻²⁷ | 1,675.10⁻²⁷ | 9,1.10⁻³¹ |

II.7 Nucléides et isotopes

II.7.1 Les nucléides

Un nucléide est un noyau atomique caractérisé par le nombre de nucléons A qu'il contient et le numéro atomique Z . X étant le symbole chimique de l'atome. Le nombre de neutrons $N = A - Z$.



II.7.2 Les isotopes

Des nucléides qui possèdent un même numéro atomique Z et des nombres de masse A différents sont dits isotopes. On appelle élément chimique l'ensemble des nucléides de même numéro atomique Z .

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 | 17 | 17 |
| Nombre de neutrons | 18 | 20 |

II.7.2.1 Détermination de la masse des isotopes

En 1912, J.J Thomson obtient des spectres de masses de plusieurs composés gazeux : N_2 , O_2 , CO , CO_2 , etc. Il met en évidence les ions négatifs et les ions multichargés. L'année suivante, il découvre les isotopes $A = 20$ et $A = 22$ du Néon. En 1919, Francis William Aston construit ce qu'il définit lui-même comme un 'spectrographe de masse', il introduit le tri des ions en fonction de leur vitesse, ce qui lui permet de déterminer les abondances isotopiques du néon et de mettre en évidence les écarts entre les masses atomiques réelles et les nombres entiers.



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

II.7.2.2 Spectrographe de masse de Bainbridge

Le spectrographe de Bainbridge permet de déterminer la masse et le pourcentage de chaque isotope constitutif de l'élément chimique. Le spectrographe de Bainbridge est essentiellement composé (voir figure II.6) :

✓ d'une source d'ions : on injecte un gaz dans la source d'ions, ce gaz est bombardé par des électrons, il se forme alors des ions chargés positivement.

✓ d'un filtre de vitesse : les ions produits sont introduits dans le **sélecteur de vitesse**, où les ions (de masse m et charge $+q$) sont soumis à un champ électrique E et à un champ magnétique B uniformes et perpendiculaires. Les ions sont soumis à :

- la force électrique $F_e = q \cdot E$

- la force magnétique $F_m = q (\mathbf{V} \wedge \mathbf{B})$.

La déviation du faisceau est nulle si ces forces se compensent. La vitesse initiale V des ions qui peuvent pénétrer dans la chambre d'analyse est donc égale à :

$$V = E / B$$

Les ions sont ensuite soumis à l'action d'un seul champ magnétique et décrivent dans la chambre d'analyse (où règne un vide poussé) une trajectoire circulaire dont le rayon est donné par la relation :

$$R = m.V / q.B$$

Si n est le nombre de nucléons (nombre massique) de l'ion, sa masse m est sensiblement égale à n fois $1,67.10^{-27}$ kg. On ne prend en compte que les ions de charge $q = +1,6.10^{-19}$ C.



Kenneth Bainbridge
1904 – 1996
Physicien nucléaire de nationalité
Américaine

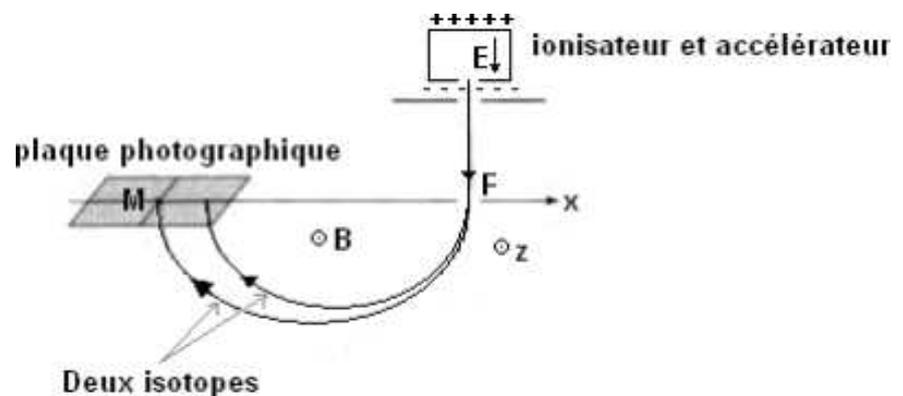


Figure II.6 : Spectrographe de Bainbridge

II.7.2.3 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:

$$M = \frac{\sum M_i \cdot x_i}{100}$$

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

On présente dans le tableau suivant quelques isotopes naturels, leurs abondances et leurs masses correspondantes.

| Élément chimique | Isotopes | Masse atomique (g/mol) | Abondance (%) | Masse molaire moyenne (g/mol) |
|------------------------------------|--------------------|------------------------|-----------------|-------------------------------|
| L'hydrogène ${}_1\text{H}$ | ${}^1\text{H}$ | 1,007 825 | 99,9850 | 1,00798 |
| | ${}^2\text{H}$ | 2,014 102 | 0,0150 | |
| | ${}^3\text{H}$ | 3,016 050 | 0,0001 | |
| Le magnésium ${}_{12}\text{Mg}$ | ${}^{24}\text{Mg}$ | 23,985043 | 78,7000 | 24,30955 |
| | ${}^{25}\text{Mg}$ | 24,985837 | 10,1300 | |
| | ${}^{26}\text{Mg}$ | 25,982593 | 11,1700 | |
| Le chlore ${}_{17}\text{Cl}$ | ${}^{35}\text{Cl}$ | 34,968850 | 75,7700 | 35,45273 |
| | ${}^{37}\text{Cl}$ | 36,965900 | 24,2300 | |

II.8 Défaut de masse et énergie de liaison

Les physiciens ont constatés que la masse réelle d'un noyau était moins élevée que la masse de ces constituants, appelée masse théorique. Considérant par exemple le noyau d'hélium ${}_2^4\text{He}$:

$$M_{\text{réelle}} = 6,6647 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_{\text{theo}} = 2 m_p + 2 m_n = 2 \times 1,6726 \times 10^{-27} + 2 \times 1,6750 \times 10^{-27} = 6,6952 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Le défaut de masse :

$$\Delta m = m_{\text{theo}} - m_{\text{réelle}} = 0,0305 \times 10^{-27} \text{ kg} ; \Delta m > 0$$

Ce défaut de masse se transforme en énergie ΔE d'après l'équivalence masse-énergie, dans le cas du noyau d'hélium :

$$\Delta E = \Delta m \cdot C^2 = 0,0305 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2 = 2,741 \times 10^{-12} \text{ J}$$

C étant la célérité de la lumière : $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Cette énergie, dite énergie de cohésion est définie comme étant l'énergie nécessaire pour détruire un noyau en neutrons et en protons (elle est toujours positive).

On définit également l'énergie de liaison E_l ($E_l = -\Delta E$), comme étant l'énergie nécessaire pour former le noyau à partir de ses constituants (elle est toujours négative).

Unité de l'énergie de cohésion : les unités utilisées en physique nucléaire :

- l'eV : l'électron volt est l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel (ddp) de 1 volt ($eV = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $1V = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).
- le MeV : $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$.

II.9 Stabilité du noyau

L'énergie de cohésion par nucléon définit par la relation : $\Delta E' = -\Delta E/A = E_l/A$ mesure la stabilité des noyaux (plus $\Delta E'$ est grande, plus le noyau est stable).

En général, l'énergie de cohésion par nucléon est inférieure à 8,9 MeV quelque soit l'élément considéré. La courbe d'Aston, représentée par la figure II.7 donne la variation de : $-E_l/A = \Delta E/A$ en fonction de A . Cette courbe permet de visualiser facilement les noyaux les plus stables. Ceux-ci correspondent aux plus basses valeurs de $-E_l/A$.

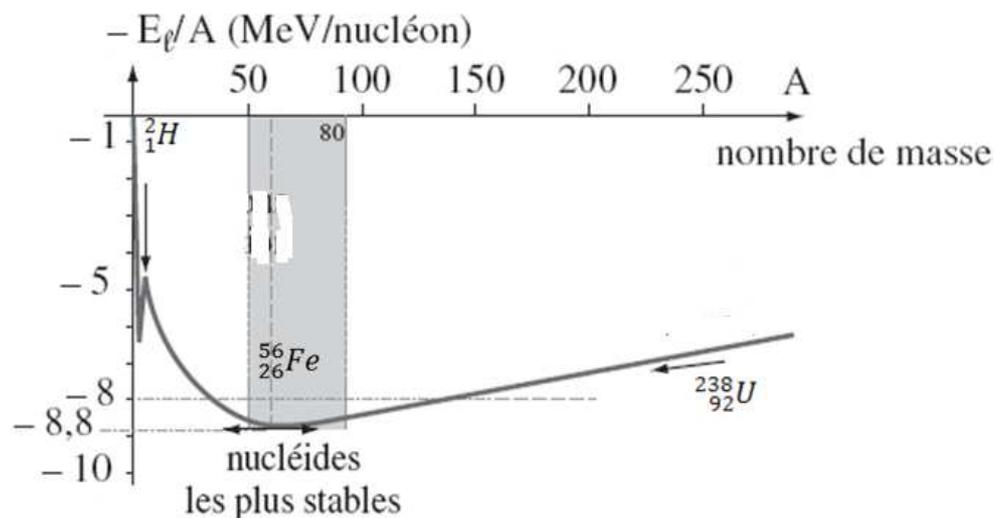


Figure II.7 : La courbe d'Aston

Chapitre III : La radioactivité

III.1 Introduction

La découverte en 1895 des rayons X, par Wilhem Röntgen, présentée à l'Académie des Sciences de Paris en janvier 1896, a attiré l'attention d'Henri Becquerel, spécialiste des phénomènes de fluorescence. Quelques jours plus tard, il dépose du sel phosphorescent d'uranium sur des plaques photographiques vierges, les enveloppe dans du papier noir et les expose au soleil. Une fois développées, ces plaques révèlent l'image des cristaux de sel d'uranium. Becquerel pense alors que l'énergie solaire est absorbée par le sel d'uranium avant d'être réémise sous forme de rayons X qui impressionnent les plaques photographiques.



Wilhem Röntgen
1845-1923
Prix Nobel de Physique en
1901



Henri Becquerel
1852-1908
Prix Nobel de Physique
en 1901

Il découvre par hasard que ces plaques déjà imprégnées de sel d'uranium rangées à l'obscurité dans un placard sont également impressionnées. Becquerel découvre ainsi l'émission spontanée de radiation par une substance inerte. Quelques années plus tard, Pierre et Marie Curie, se lancent alors sur les traces de ces nouvelles substances et donnent le nom de radioactivité aux propriétés que possèdent certains éléments de se transformer spontanément en un autre élément par désintégration du noyau atomique avec émission de particules ou rayonnements électromagnétiques. En 1898, ils découvrent la radioactivité du Polonium et celle du Radium et partagent le Prix Nobel de physique avec Becquerel en 1903.



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

III.2 La radioactivité naturelle

III.2.1 Définition

On appelle radioactivité naturelle la transformation spontanée d'un noyau atomique au cours de laquelle un rayonnement est émis. La radioactivité est une réaction dite nucléaire car elle concerne le noyau de l'atome par opposition aux réactions chimiques qui ne concernent que le cortège électronique sans modifier le noyau.

III.2.2 La courbe de stabilité

Dans un noyau atomique, il existe des forces électrostatiques répulsives entre les protons, des forces gravitationnelles attractives entre les nucléons et des forces nucléaires attractives d'interaction forte à courte portée (10^{-15} m) entre les nucléons qui assurent la cohésion de certains noyaux.

Sous l'action de ces différentes forces : certains noyaux sont stables, ils ont une grande durée de vie et d'autres sont instables, ils sont susceptibles de se désintégrer en émettant des rayonnements, on dit qu'ils sont radioactifs.

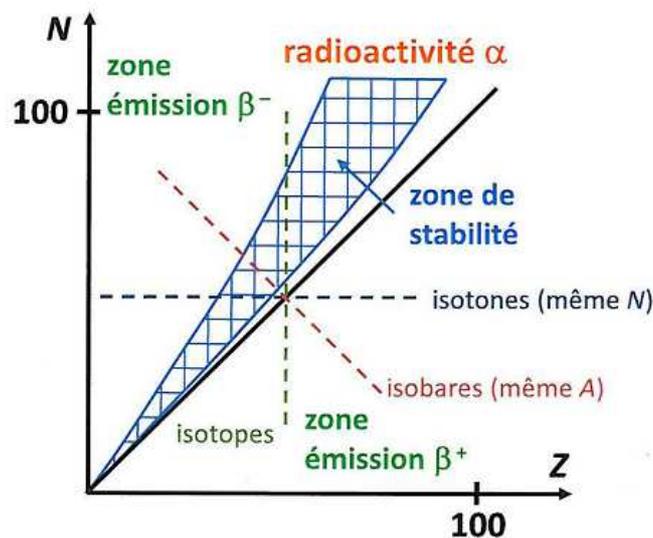


Figure III.1 : Courbe de stabilité des noyaux

La courbe de stabilité (figure III.1) correspond à l'ensemble des noyaux stables ; 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 .

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, 126, alors les nucléides correspondants sont particulièrement stables ; exemple : le plomb $^{208}_{86}\text{Pb}$ contient $208 - 86 = 126$ neutrons, il est très stable.

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

Remarque :

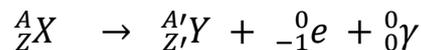
Les isobares ont même nombre de masse A

Les isotones ont même nombre de neutrons N

III.2.3 Les type de radioactivité

➤ **La radioactivité β^-**

La radioactivité β^- concerne les noyaux présentant un excès de neutrons.

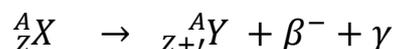


Lors de cette désintégration, il y a émission d'un électron (${}_{-1}^0 e^-$) et d'un photon γ (sans charge ni masse) nécessaire pour assurer les lois de conservation de Soddy :

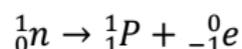
Conservation du nombre de masse : $A = A' + 0 + 0 \Rightarrow A = A'$

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^- est moyennement pénétrant, arrêté par une feuille d'aluminium de quelques mm d'épaisseur. Son pouvoir d'ionisation est moyen. Il s'agit d'une réaction isobarique puisque A n'est pas modifié.

➤ **La radioactivité β^+ :**

La radioactivité β^+ concerne les noyaux présentant un excès de protons :

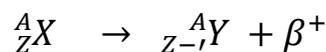


Lors de cette désintégration, il y a émission d'un positon (${}^0_{+1}e$), pour cette réaction les lois de conservation de Soddy s'écrivent :

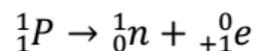
Conservation du nombre de masse : $A = A' + 0 \Rightarrow A = A'$

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

On a donc :



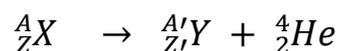
Remarque : Ce positon ne peut provenir que de la transformation d'un proton excédentaire suivant le bilan suivant :



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

➤ **La radioactivité α :**

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

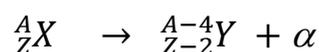


Les lois de conservation de Soddy s'écrivent :

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

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 ($A > 200$).

III.2.4 Loi de décroissance radioactive

Les noyaux radioactifs n'ont pas toujours la même capacité de désintégration, certains mettent beaucoup de temps, d'autres très peu. Chaque nucléide radioactif possède donc sa propre constante radioactive λ , que l'on définit comme étant la probabilité du noyau de se désintégrer par unité de temps.

Dans un échantillon de matière radioactive constitué de noyaux radioactifs d'une espèce donnée, le nombre de noyaux va décroître au cours du temps, et sera noté $N(t)$. Si on appelle N_0 le nombre de noyaux initialement présents, on a la relation :

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

- **Activité ou vitesse radioactive (A)** : c'est le nombre de désintégrations par unité de temps :

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

A est exprimée en désintégration par seconde (dps), Becquerel (Bq), ou Curie (Cu).

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

➤ **Période radioactive** : la période (T) ou temps de demi-vie ($t_{1/2}$) d'un noyau radioactif est le temps au bout duquel la moitié des noyaux radioactifs présents à $t=0$ est désintégrée (voire Figure III.2). La période radioactive est inversement proportionnelle à la constante radioactive λ

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

La variation du nombre de noyaux en fonction du temps est donnée par la figure suivante

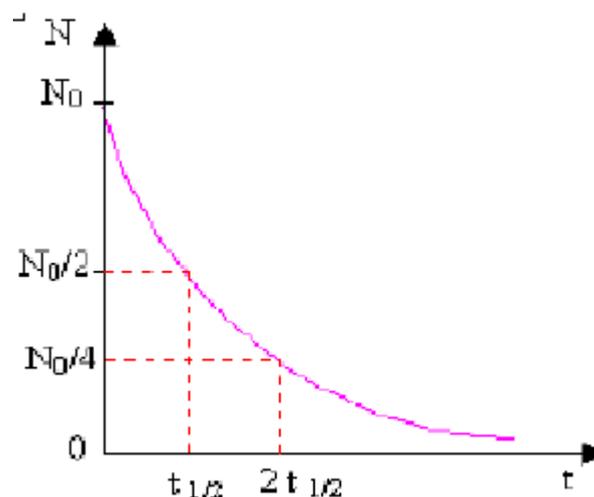


Figure III.2 Courbe de décroissance radioactive

A à $t = T = t_{1/2}$, on a : $N_t = \frac{N_0}{2}$

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

Elle caractérise un radioélément, exemple de période :

^{14}C : 5730 ans

^{18}Ne : 1672 ms

^{235}U : 703,8 millions d'années !

III.2.5 Les familles radioactives naturelles

Une famille radioactive est une suite de nucléides descendant d'un même noyau, le noyau père, par une suite de désintégrations successives jusqu'à l'obtention d'un noyau stable. Les trois familles les plus connues sont celles de ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th qui sont les noyaux pères naturels qui ont une demi-vie très longue.

^{238}U finit par donner ^{206}Pb après 8 désintégrations α et 6 désintégrations β^-

^{235}U finit par donner ^{207}Pb après 8 désintégrations α et 4 désintégrations β^-

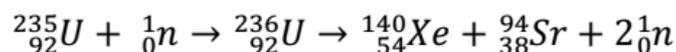
^{232}Th finit par donner ^{208}Pb après 6 désintégrations α et 4 désintégrations β^-

III.3 La radioactivité artificielle

Elle a lieu quand on bombarde des noyaux cibles par des particules (projectiles). On distingue trois types de radioactivité artificielle:

➤ **La fission nucléaire** : c'est une réaction nucléaire provoquée par l'impact d'un neutron « lent » sur un noyau lourd dit : noyau-cible ; celui-ci se divise alors en deux noyaux plus légers et plus stables (les produits de fission), et en neutrons possédant une très grande vitesse. L'énergie est donc libérée sous forme d'énergie cinétique des neutrons (~80% de l'énergie totale libérée), et de rayonnement γ .

Exemple : la fission de ^{235}U :



Cette fission produit un noyau de ^{236}U dans un état très excité (instable). C'est ce noyau qui va subir la fission et former deux fragments. Ces derniers produisent du ^{140}Xe et du ^{94}Sr avec émission de 2 neutrons.

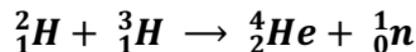
Remarque : d'autres produits de fission sont possibles pour la fission de ^{235}U , il n'y a pas que la désintégration proposée ci-dessus en Strontium et Xénon.

Réactions en chaîne : les neutrons émis lors de la fission peuvent à leur tour provoquer la fission d'autres noyaux ; il peut se produire une **réaction en chaîne** qui devient rapidement incontrôlable (principe de la bombe à fission, ou bombe atomique).

➤ **La fusion nucléaire :** deux noyaux légers sont « assemblés » pour former un noyau plus stable et plus lourd (mais dont la masse est inférieure à la somme des masses des noyaux légers mis en jeu). Pour que la fusion soit possible, les deux noyaux doivent posséder une grande énergie cinétique de façon à vaincre les forces de répulsion électrostatiques. Ainsi, rapprocher les noyaux légers et les faire fusionner nécessite des températures très élevées, de l'ordre de 107 K (c'est pourquoi on parle de fusion thermonucléaire).

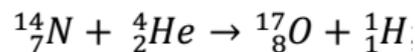
Dans une bombe à fusion (bombe H), le détonateur est assuré par une bombe A. L'énergie libérée par la fusion (sous forme d'énergie cinétique des particules émises) est cependant très supérieure à l'énergie apportée pour faire fusionner les noyaux.

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

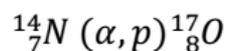


➤ **La transmutation :** cette réaction produit des nucléides de nombre de masse égal ou très voisin de celui du nucléide qui a servi de cible. Les nucléides formés sont soit stables soit radioactifs.

Exemple :



Sous forme abrégée on écrit :



III.4 Les applications de la radioactivité

➤ La radioactivité est, avec l'émission de neutrons, la forme essentielle de l'énergie dégagée par les réactions nucléaires de fission.

➤ La radiothérapie fait partie, depuis près d'un siècle, des méthodes thérapeutiques les plus efficaces pour lutter contre des maladies cancéreuses.

- L'irradiation bêta et gamma est utilisée en hygiène alimentaire. Environ 20 000 tonnes de produits destinés à l'alimentation (épices et condiments, crevettes surgelées, volaille, etc.) sont stérilisés chaque année en France par irradiation gamma ou par des électrons accélérés.
- La datation au carbone 14 des objets anciens (jusqu'à environ 40 000 ans).

Chapitre IV : Les électrons dans l'atome

- Niveaux énergétiques -

IV.1 Introduction

En 1911, le savant Anglais **Ernest Rutherford**, en utilisant l'analogie formelle entre les interactions électrostatique et gravitationnelle, propose logiquement un modèle planétaire (figure IV.1) pour l'atome ou '**modèle de Rutherford**', explicable à l'aide de la Mécanique de Newton :

«Les électrons tournent autour du noyau sous l'effet des forces électrostatiques attractives : leurs mouvements sont circulaires ou elliptiques comme ceux des planètes autour du Soleil »

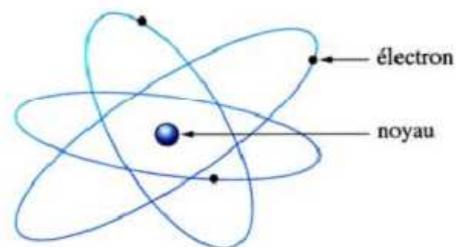


Figure IV.1 : Le modèle planétaire de Rutherford

Le modèle de Rutherford n'étant pas en mesure d'expliquer des phénomènes tels que le spectre d'émission de l'hydrogène, il fut remis en question par son élève, le physicien Danois Niels Bohr en 1913.



Niels Bohr
1885-1962

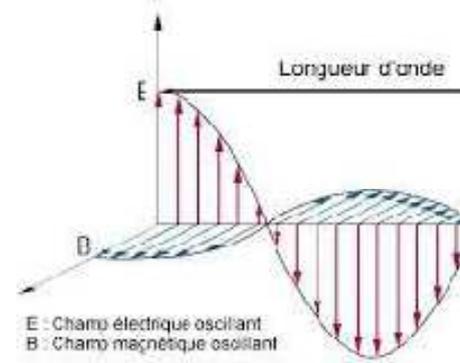
Physicien Danois
Prix Nobel de Physique en 1922

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.

IV.2 La lumière est un phénomène ondulatoire

La lumière est une onde lumineuse ou onde électromagnétique, (propagation d'un champ électrique perpendiculaire à un champ magnétique, tous deux perpendiculaires à la direction de propagation).



Les caractéristiques d'une onde sont :

- **la longueur d'onde λ** : c'est la distance séparant deux maximums ou deux minimums successifs. On exprime la longueur d'onde en nanomètre (nm), centimètre (cm) ou Angstrom (\AA): $1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm} = 10^9 \text{ nm} = 10^{10} \text{ \AA}$

- **la fréquence ν** : c'est le nombre de longueurs d'onde parcourues pendant une seconde. L'unité de la fréquence est le Hertz dont le symbole est Hz ; $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$.

La fréquence est liée à la longueur d'onde par l'expression suivante :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}; \text{ c étant la vitesse de la lumière dans le vide, } c = 3.10^8 \text{ m/s.}$$

- **la période T** : c'est le temps correspondant au parcours d'une longueur d'onde λ , T est exprimée en seconde. La longueur d'onde λ est liée à la vitesse de la lumière dans le vide par l'expression :

$$\lambda = c.T \quad (1)$$

- **le nombre d'onde σ (ou \square)**: c'est l'inverse de la longueur d'onde λ et son unité est cm^{-1} , nm^{-1} :

$$\sigma = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2)$$

Une onde lumineuse périodique est appelée radiation. L'œil humain n'est sensible qu'à certaines radiations lumineuses dont le domaine est 400 – 780 nm. La lumière visible n'est qu'une partie de l'ensemble des ondes électromagnétiques qui comprennent les rayons X, les ultraviolets, les rayons infrarouges et les ondes hertziennes (figure IV.1).

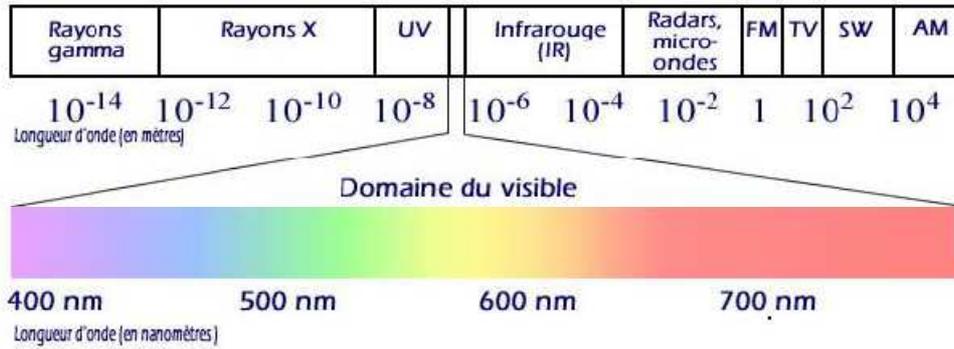


Figure IV.1 : Spectre électromagnétique

IV.3 La lumière est un phénomène corpusculaire – L'effet photoélectrique –

Lorsqu'on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence supérieure à la fréquence du seuil ν_0 , l'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal ($E_0 = h.\nu_0$), est dissipé sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons (figure IV.2).

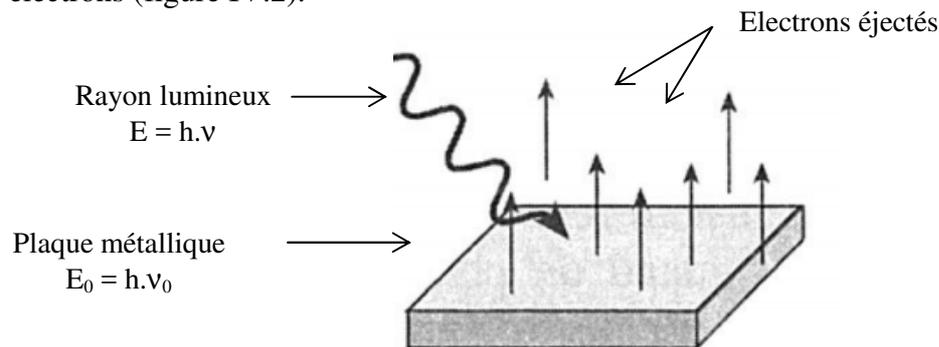


Figure IV.2 Effet photoélectrique

D'après Einstein, la lumière est porteuse de grains de matière, les « quanta », appelés aussi « photons », porteurs chacun d'une énergie :

$$E = h.\nu \tag{3}$$

h est la constante de Planck ; $h = 6,62.10^{-34}$ J.s

Ces grains d'énergie viennent frapper les atomes métalliques de la plaque, et s'ils ont suffisamment d'énergie, arrachent des électrons de la plaque, d'où la production de l'électricité. C'est ce qui constitue l'effet « photoélectrique ».

Si $\nu > \nu_0$; $E > E_0$; d'où il y a excès d'énergie qui sera transmise aux électrons sous forme d'énergie cinétique E_c :

$$E_c = h (\nu - \nu_0) \quad (4)$$

Si $\nu < \nu_0$: il n'y a pas d'effet photoélectrique.

IV.4 Spectre d'émission de l'hydrogène

Une vapeur atomique d'hydrogène excitée par chauffage ou par bombardement électronique émet une lumière dont le spectre est discontinu : on l'appelle un spectre de raies d'émission. Une photo du spectre est donnée ci-dessous ainsi que les valeurs des longueurs d'onde des 4 raies les plus intenses dans le domaine visible.

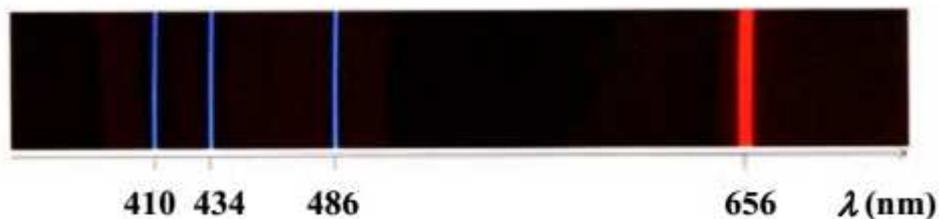


Figure IV.3 : Spectre optique de l'hydrogène

Dès 1865, Balmer a remarqué que l'écartement entre les raies diminue régulièrement avec la longueur d'onde et qu'il existait une relation linéaire entre les quatre nombres d'onde et Rydberg a proposé alors une équation empirique qui permet de relier la longueur d'onde λ aux niveaux d'énergie n par la relation :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (5)$$

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

n_2 un nombre entier, $n_2 > 2$.

Le spectre d'émission de l'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'UV, le visible et l'IR (voir figure IV.4). Les longueurs d'ondes de ces raies sont données par la relation généralisée de Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma = \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (6)$$

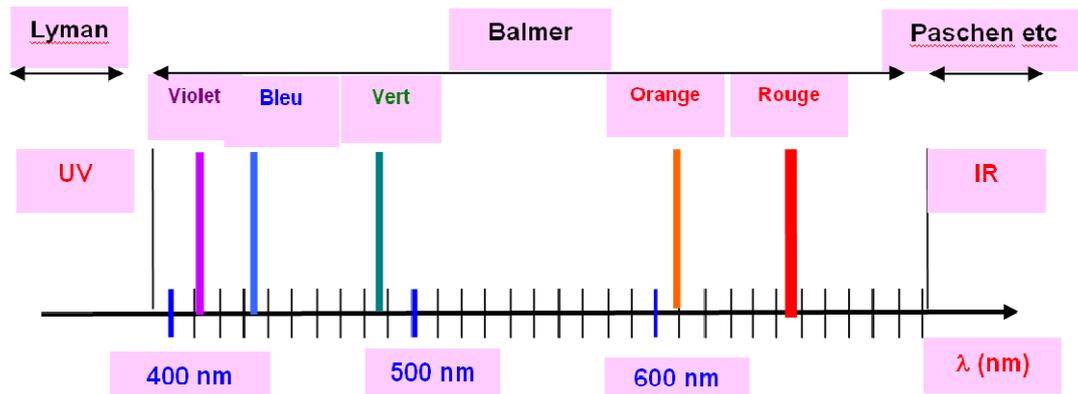


Figure IV.4 : Spectre de l'atome d'hydrogène

Le spectre d'émission de l'hydrogène se répartit en cinq séries (tableau IV.1) qui portent chacune le nom du physicien qui l'a étudiée.

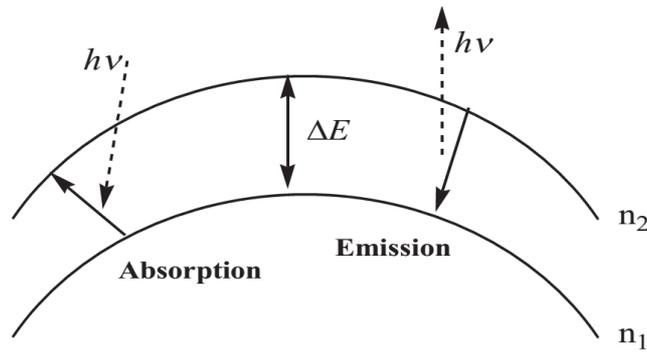
Tableau IV.1 : Séries du spectre de l'atome d'hydrogène, transitions et domaine spectral correspondant.

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

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

Partant du modèle atomique de Rutherford (l'électron de l'atome d'hydrogène forme autour du noyau une orbite circulaire). Niels Bohr propose une théorie permettant de remédier aux défauts du modèle de Rutherford. Elle est fondée sur les postulats suivants:

1. lorsque l'atome est au repos (énergie minimale), l'électron est sur une orbite proche du noyau.
2. si on lui fournit de l'énergie, il passe sur orbite plus loin. L'électron ne reste pas longtemps sur une orbite, il retombe vers la plus basse en libérant l'énergie qu'il avait reçue pour monter. Cette énergie émise sous forme de photons (lumière) correspond à la différence d'énergie des deux orbites.



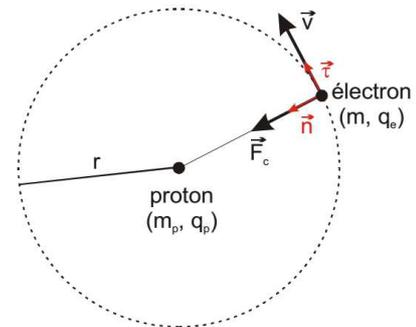
IV.5 Le modèle de Rutherford

L'atome est constitué d'un noyau central, chargé positivement, autour duquel gravitent, à l'image du modèle planétaire, des charges négatives que sont les électrons. Considérons un atome d'hydrogène et admettons que, conformément au modèle planétaire de Rutherford, l'électron de charge $q_e = -e$ et de masse m tourne avec une vitesse linéaire v autour du proton de charge $q_p = e$ ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C) et de masse $m_p \gg m$.

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

$$F_c = k \cdot \frac{|q_e q_p|}{r^2} = k \cdot \frac{e^2}{r^2} \tag{7}$$

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



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

- E_p est l'énergie potentielle :

$$dE_p = -F_c dr = -k \frac{e^2}{r^2} dr \Rightarrow E_p = -k \int_r^\infty \frac{e^2}{r^2} dr \tag{8}$$

On pose $E_p = 0$ quand $r \rightarrow \infty$:

$$E_p = -k \frac{e^2}{r} \tag{9}$$

- E_c est l'énergie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \tag{10}$$

D'après la loi fondamentale de la dynamique :

$$\sum \vec{F} = m \vec{\gamma} \Rightarrow k \frac{e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} \Rightarrow \frac{1}{2} m v^2 = k \frac{e^2}{2r} = E_c \tag{11}$$

d'où :

$$E_T = E_p + E_c = -k \frac{e^2}{r} + k \frac{e^2}{2r} = -k \frac{e^2}{2r} \quad (12)$$

E_T est une fonction continue de r , le mouvement de l'électron autour du noyau devrait donc s'accompagner de l'émission d'un rayonnement, il devrait peu à peu se rapprocher du noyau et finalement tomber sur lui. Le modèle de Rutherford est donc à revoir.

IV.6 Le modèle de Bohr

Bohr apporte une amélioration au modèle de Rutherford, il garde le principe de la mécanique classique mais rajoute deux postulats :

1. le premier postulat de Bohr : l'électron en mouvement autour du proton dans l'atome d'hydrogène ne peut avoir comme trajectoires que certaines orbites répondant à la relation de quantification du moment cinétique :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (13)$$

2. le deuxième postulat de Bohr : 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 :

$$\Delta E = E_{nf} - E_{ni} = h\nu \quad (14)$$

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

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{ke^2}{2r} \Rightarrow v^2 = \frac{ke^2}{mr} \quad (15)$$

$$v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \quad (16)$$

$$\Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k m e^2} = a_0 n^2 \quad (17)$$

Avec $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $m = 9,01 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $k = 9 \cdot 10^9 \text{ MKSA}$; $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$

Pour $n = 1$; on a : $r = a_0 \cdot n^2 = a_0 = 0,529 \text{ \AA}$; appelé rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène.

Pour $n > 1$; on a $r_n = a_0 n^2 = 0,529 n^2$ (r dépend de n , le rayon est quantifié).

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

En remplaçant l'équation (17) dans l'équation (12), on obtient l'expression :

$$E_T = E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2 \pi^2 m k^2 e^2}{h^2} \quad (18)$$

E_n est quantifiée : elle dépend de n .

Pour $n = 1$: $E_1 = -13,6 \text{ eV}$; c'est l'énergie la plus basse, elle correspond à l'état fondamental.

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

• **Cas des hydrogénoïdes :**

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

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

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

$$r_n = \frac{h^2}{4k\pi^2 m Z e^2} * n^2 = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,529 * \frac{n^2}{Z} \text{ (\AA)} \quad (19)$$

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 Z^2 m e^4}{h^2} * \frac{1}{n^2} = E_1 * \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 * \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)} \quad (20)$$

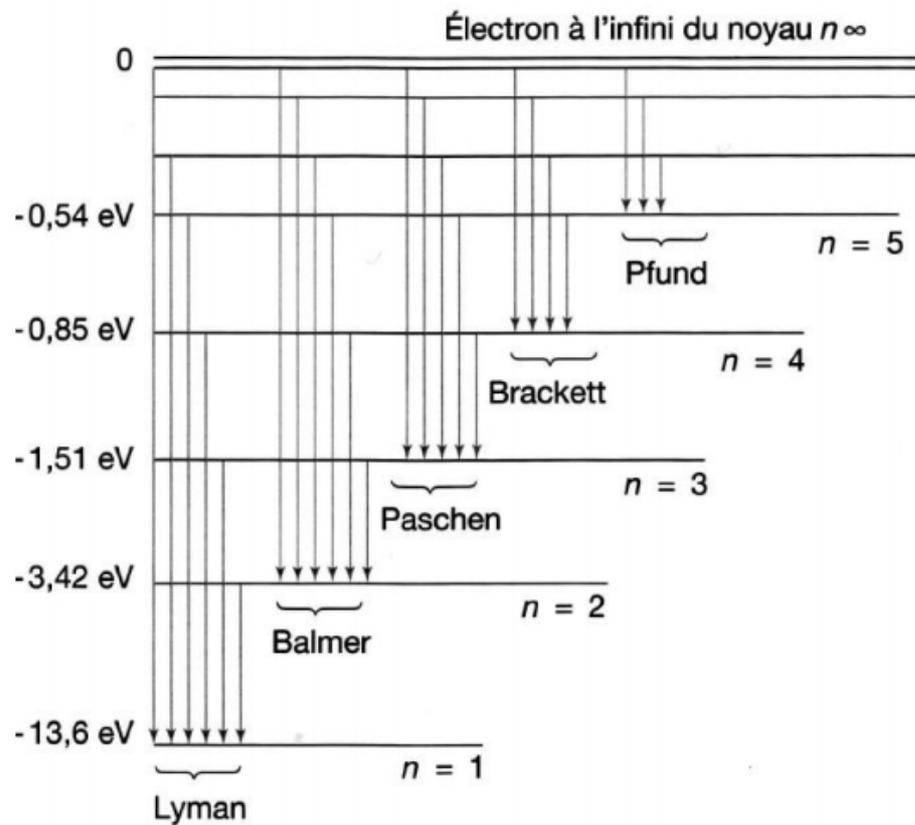


Figure IV.5 : Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

L'énergie d'ionisation 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) :

$$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ (eV)} \quad (21)$$

▪ Atomes polyélectroniques – Approximation de Slater –

Pour un atome polyélectronique le calcul de l'énergie des électrons est beaucoup plus complexe, en particulier à cause des interactions.

La méthode de calcul proposée par J.C. Slater en 1930, consiste à prendre chaque électron individuellement et considérer qu'il est soumis à la charge ponctuelle du noyau partiellement masquée par les autres électrons. Les autres électrons forment un écran masquant plus ou moins la charge du noyau à l'électron considéré. Cet effet d'écran est symbolisé par σ . La charge « effective » à laquelle est soumis l'électron est égale à :

$$Z^* = Z - \sigma \quad (22)$$

L'énergie d'un électron « individualisé » est égale à :

$$E_n = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^2} \quad (23)$$

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

Les règles de Slater permettent d'évaluer σ . Il faut suivre la démarche suivante :

- ✓ Ecrire la configuration électronique de l'élément et l'ordonner selon :

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

- ✓ Choisir l'électron pour lequel on cherche la charge effective. Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle σ_i à la constante d'écran totale σ . Cette contribution dépend :

- du type d'orbitale (s, p), (d) ou (f) de l'électron,
- de la couche électronique n de l'électron.
- de la valeur de σ_i est résumée dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Constantes d'écran du modèle de Slater

| Electron d'origine | Contribution des autres électrons | | | | | |
|--------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|-------------|
| | n-2, n-3... | n-1 | n | | | n+1, n+2... |
| | | | s, p | d | f | |
| s, p | 1 | 0,85 | 0,35 | 0 | 0 | 0 |
| d | 1 | 1 | 1 | 0,35 | 0 | 0 |
| f | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,35 | 0 |

Exemple : charge effective d'un électron externe de l'azote

L'azote ${}^7\text{N}$ a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^3$

On peut l'écrire sous la forme :

$$(1s)^2 (2s, 2p)^5.$$

Un électron de la couche externe (2s, 2p) a donc comme électrons d'écran : 4 électrons (s, p) de la couche n : $\sigma_i = 0,35$; 2 électrons s de la couche n-1 : $\sigma_i = 0,85$.

On en déduit :

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

Donc la charge effective Z^* est :

$$Z^* = Z - s = 7 - 3,1 = 3,9$$

- **Insuffisance du modèle de Bohr :**

Le modèle de Bohr a permis de calculer entièrement les niveaux d'énergie dans le cas de l'atome d'hydrogène, malheureusement, il ne permet pas d'expliquer les spectres des atomes polyélectroniques. Il fallait donc trouver un autre modèle (la mécanique quantique, une nouvelle branche de la physique), tout en gardant l'idée fondamentale de la nature ondulatoire et corpusculaire de la matière.

IV.7 Dualité onde-corpuscule :

Après les travaux d'Einstein sur l'effet photoélectrique qui prouve que la lumière a une double nature : ondulatoire et corpusculaire. De Broglie (1924) émet 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) ; h étant la constante de Planck.
- corpusculaire : $E = mc^2$ (d'après Einstein). c étant la vitesse de la lumière dans l'air.

$$h\nu = mc^2 \Rightarrow hc / \lambda = mc^2 \Rightarrow \lambda = h / mc \quad (24)$$

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

$$\lambda = h / mv \quad (25)$$

IV.8 Principe d'incertitude de Heisenberg :

On ne peut mesurer simultanément et exactement la position x et la quantité de mouvement p ($p = m.v$) d'une particule de masse m et de vitesse de déplacement v , à un instant donné. Les écarts sur ces mesures sont reliés entre eux par la relation d'Heisenberg :

$$\Delta x * \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (26)$$

Δx : incertitude sur la position.

Δp : incertitude sur la quantité de mouvement.

h : constante de Planck.

Le principe d'incertitude montre qu'on ne peut localiser l'électron dans l'espace. On passe alors de la notion de trajectoire à celle de probabilité de présence de l'électron dans une portion de l'espace appelée orbitale atomique.

IV.9 Modèle quantique de l'atome : l'équation de Schrödinger

La mécanique quantique décrit le comportement des objets microscopiques (atomes, électrons, ions, ...). A chaque particule matérielle est associée une fonction d'onde dont le carré représente la probabilité de présence de la particule. Elle repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger (1926). Cette équation n'est rigoureusement résolue que dans le cas de l'atome d'hydrogène ou des ions hydrogénoïdes. Les résultats obtenus pour l'hydrogène seront supposés généralisables aux atomes polyélectroniques.

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 connaître que sa probabilité de présence autour du noyau.

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 :

$$dp = \Psi^2 dV \quad (27)$$

$\frac{dp}{dV} = \Psi^2$ est appelé densité de probabilité de présence de l'électron au point considéré (densité électronique). Pour tout le volume V occupé par la particule :

$$\int_0^\infty \Psi^2 dV = 1 \quad (28)$$

Ψ est appelée fonction d'onde associée à l'électron, elle se calcule par la résolution de l'équation de Schrödinger.

- **Equation de Schrödinger :**

$$\nabla^2 \Psi(x, y, z) + \frac{4\pi^2}{\lambda} \Psi(x, y, z) = 0 ; \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (29)$$

Selon De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (30)$$

L'énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{p^2}{2m}$; d'où $p = (2mE_c)^{1/2}$

$E_c = E_T - V$; E_T étant l'énergie totale associée à la particule et V son énergie potentielle.

Donc :

$$p = (2m(E_T - V))^{1/2}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = h / ((2m(E_T - V))^{1/2}) \quad (31)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\nabla^2 \Psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_T - V) \Psi(x, y, z) = 0 \quad (32)$$

Avec $H = \left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m} \right) \nabla^2 + V$; opérateur hamiltonien, l'équation devient :

$$H\Psi = E \Psi$$

La fonction d'onde Ψ doit être continue, uniforme et finie en tout point.

- **Résolution de l'équation de Schrödinger :**

L'équation de Schrodinger est résolue en utilisant les coordonnées sphériques adaptées à la symétrie du système car l'énergie potentielle du système est d'origine électrostatique et ne fait intervenir que la distance noyau/électron ($E_p = E_p(r)$). Le système est donc confiné dans un champ central et possède une symétrie sphérique.

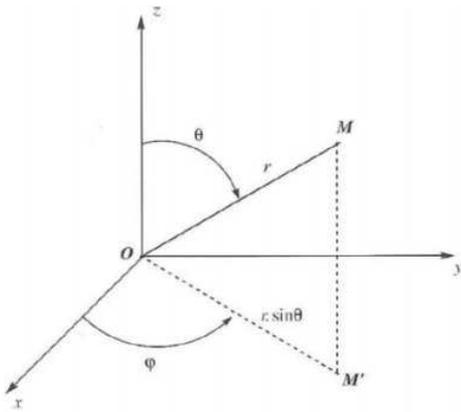
Pour couvrir l'espace entier, il suffit que :

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

Les relations entre les coordonnées cartésiennes et les coordonnées sphériques sont :

$$x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi ; y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi ; z = r \cdot \cos\theta$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \text{ et } dV = r^2 \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi$$



avec r : la distance à l'origine (longueur de la distance OM), θ : angle de OM avec l'axe OZ et φ : angle de projection de OM dans les plans xOy avec l'axe Ox (schéma ci-contre).

En utilisant la méthode de séparation des variables, la fonction d'onde Ψ est alors le produit de trois fonctions dépendant chacune de ces trois variables :

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

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

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times \Theta_{l,|m_l|}(\theta) \times \Phi_{m_l}(\varphi) \text{ où :}$$

n, l et m_l

$$n \in \mathbb{N}^* ; l \in \mathbb{N}, 0 \leq l \leq n-1 ; ; m_l \in \mathbb{Z}, -l \leq m_l \leq +l$$

Chaque orbitale, 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} .

IV.10 Les nombres quantiques :

- **Nombre quantique principal n**

Le nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, 4, \dots$: est l'indice qui repère les niveaux d'énergie de l'atome. il numérote aussi la couche électronique. On pourra se rappeler mnémotechniquement que n est l'initial de niveau (un niveau d'énergie). Autre notation des couches (qui vient des spectres d'émission de rayons X) : K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), N ($n=4$), ..

- **le nombre quantique orbital l**

C'est un entier positif : $0 \leq l \leq n-1$, par exemple, si $n=2$, l peut prendre deux valeurs : 0 et 1. On dit qu'il définit une sous-couche. On l'appelle aussi nombre quantique secondaire ou encore azimutal; l'usage (d'origine spectroscopique) veut que les valeurs de l ne soient pas

notées par des nombres mais par des lettres minuscules, qui, à l'origine, sont les initiales de qualificatifs en anglais de raies d'émission de métaux alcalins :

$l = 0$ se note s (sharp) ; $l = 1$ se note p (principal) ; $l = 2$ se note d (diffuse) ; $l = 3$ se note f (fundamental) et ainsi de suite, par ordre alphabétique. Ce nombre caractérise la sous-couche (ou le sous-niveau) occupée par l'électron. Il définit la forme du volume dans lequel se trouve l'électron, c'est -à-dire la forme des orbitales.

- **Le nombre quantique magnétique m_l**

C'est un entier positif ou négatif : $-l \leq m_l \leq +l$, soit $2l + 1$ valeurs possibles ; par exemple, si $l = 0$; $m_l = 0$ et si $l = 1$; $m_l = -1, 0$ ou $+1$.

Ce nombre définit le nombre d'orientations dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la case quantique occupée par l'électron.

Pour symboliser les différentes formes de l'orbitale, on utilise une case quantique représentée par un rectangle : 

Il y'a autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de m_l .

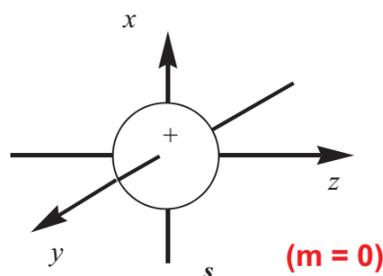
- **Le nombre de spin s**

Il a été introduit par le physicien Anglais **Dirac** afin de traiter le comportement de l'électron en mécanique quantique. Il nous renseigne sur le mouvement propre de l'électron en présence d'un champ magnétique B externe. Ce mouvement est **quantifié** en deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$.

- **Représentation des orbitales atomiques :**

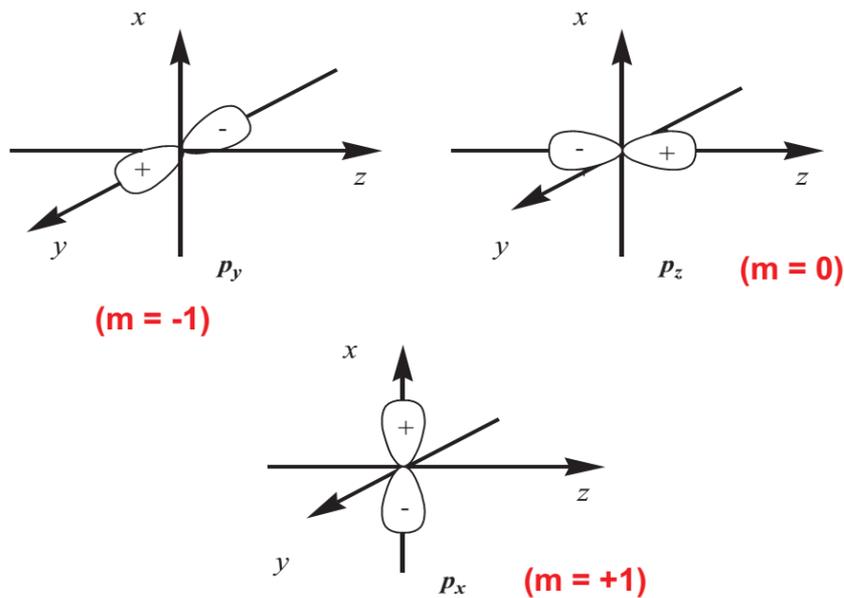
A partir des nombres quantiques nous allons représenter les orbitales, elles ont une géométrie définie par l , qui devient de plus en plus complexe quand l augmente. Pour décrire leur géométrie on retiendra qu'une orbitale s (pour $l = 0$) a une forme sphérique et qu'une orbitale p (pour $l = 1$) a une forme de sablier (ou de 8) de trois orientations possibles (pour $l = 1$: $m = -1$ ou 0 ou 1 , soit trois orientations).

$l = 0$: une seule valeur de m ($m=0$) donc une seule OA



Forme d'une orbitale s

$l = 1$: 3 valeurs de m ($m = -1; 0; +1$) donc 3 OA



Forme des orbitales p

IV.11 Configuration électronique d'un atome

On appelle configuration électronique d'un atome, la liste des orbitales occupées par les électrons de cet atome. On peut représenter une configuration électronique par un diagramme des orbitales. Il est représenté par des cases qui correspondent à des orbitales dans lesquelles on fait figurer des électrons sous la forme de flèches.

- **Principe d'exclusion de Pauli**

Deux électrons dans un atome ne peuvent jamais avoir les 4 mêmes nombres quantiques. Une orbitale ne peut être occupée par plus de deux électrons. Ils doivent nécessairement être appariés et de spin opposés. Il forme un doublet ou une paire d'électron.

- **Règle de Klechkowski (ordre de remplissage) :**

On répartit les électrons de façon à ce que l'atome ait l'énergie la plus basse possible à l'état fondamental. On remplit donc les orbitales en respectant le principe de Pauli, en commençant par les énergies les plus basses, de proche en proche, jusqu'à épuisement des électrons. Empiriquement, on constate que le remplissage des orbitales s'effectue dans l'ordre suivant :

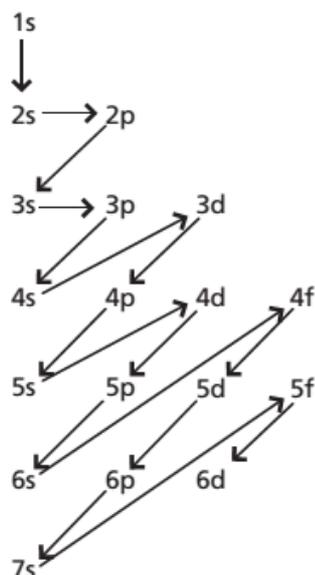


Schéma de Klechkowski ou l'ordre de stabilité des orbitales atomiques

- **La règle de Hund**

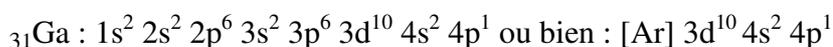
Cette règle est indispensable lorsqu'on s'intéresse à une configuration électronique détaillée, comme celle où les orbitales sont représentées par des cases. Ainsi, chaque orbitale atomique est remplie avec au plus deux électrons, et alors leurs spins sont forcément opposés (antiparallèles). La paire d'électrons a un spin total nul. Toutes les sous-couches l complètes auront donc un spin résultant nul, car tous les électrons sont appariés dans chaque orbitale Ψ par couples de spin opposés.

IV.12 Notations de la configuration

Deux notations sont couramment utilisées pour donner les configurations électroniques des atomes. Dans la première notation (notation condensée), on écrit les symboles n_l de l'orbitale et on met en exposant le nombre d'électrons. Rappelons qu'une sous-couche l a $2l+1$ orbitales, correspondant aux valeurs possibles de m_l . Exemples (à l'état fondamental) :



On peut abrégé cette notation lorsque les couches internes de l'atome sont complètes. Par exemple, pour le gallium Ga :



Car Ar a une configuration complète $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

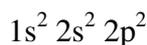
Une autre notation, plus détaillée, consiste à représenter les orbitales atomiques par des cases quantiques).



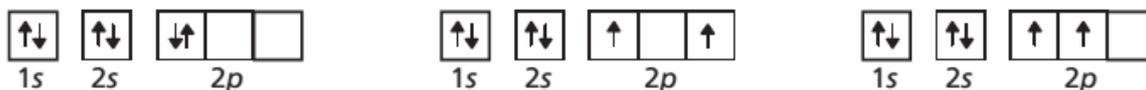
On accole les cases représentant des orbitales de même l. Dans ces cases quantiques, on place les électrons, représentés chacun par une flèche qui symbolise le spin : la flèche vers le haut notant le spin $1/2$ et la flèche vers le bas le spin $-1/2$, deux électrons dans la même case devant être représentés par :



Dans ce schéma des cases, la règle de Hund doit être prise en compte. Par exemple, la configuration du carbone C :

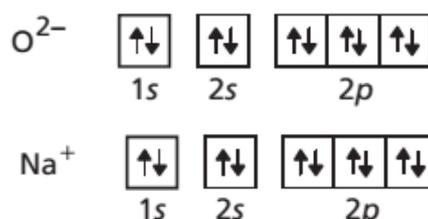


est compatible avec plusieurs occupations des trois orbitales 2p. Considérons par exemple les trois états :



D'après la règle de Hund, les deux derniers états ont une énergie plus basse. Ces deux états sont d'ailleurs indiscernables l'un de l'autre dans un atome isolé, car rien ne distingue un état avec p_x et p_z occupées d'un état avec p_x et p_y occupées, les trois orbitales p_x , p_y et p_z étant parfaitement équivalentes. La règle de Hund nous indique que le troisième état est le plus stable.

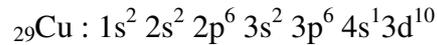
Voyons la configuration de certains ions :



On voit que O^{2-} et Na^+ ont la structure électronique du gaz inerte le plus proche (le néon), ce qui explique leur grande inertie chimique comparée à celle de O et Na, qui sont violemment réactifs.

- **Exception à la règle de Klechkowski**

Le cuivre Cu est un exemple d'exception à la règle de Klechkowski :



ou bien :



Ces exceptions à la règle de Klechkowski viennent souvent d'une stabilité particulière des sous-couches remplies ou demi-remplies. La configuration de Cu avec la sous-couche 3d complète et la sous-couche 4s à demi remplie est plus basse en énergie que la configuration ... $4s^2 3d^9$

Nous retiendrons qu'une sous couche totalement ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes. Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type :

- $ns^2 (n-1)d^9$: (Cu, Ag et Au) qui se transforment en $ns^1 (n-1)d^{10}$
- $ns^2 (n-1)d^4$: (Cr, Mo) qui se transforment en $ns^1 (n-1)d^5$

Chapitre v : La classification périodique des éléments

V.1 Introduction

Dans sa forme actuelle, le tableau périodique est le fruit des recherches entreprises indépendamment par deux chimistes, le Russe Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1869) et l'Allemand Julius Lothar Meyer. Mais on attribue en général à Mendeleïev la conception du Tableau périodique.



Dimitri Mendeleïev
(1834 – 1907) chimiste
Russe

A son époque, Mendeleïev disposant de 63 éléments a fait une classification de ces éléments sur des lignes pour des masses qui augmentent de gauche à droite, et les éléments qui possédaient les mêmes propriétés étaient groupés sur des colonnes.

Dans sa classification, Mendeleïev a laissé des cases vides en avançant que d'autres éléments seront découverts.

Effectivement, entre 1875 et 1886, trois éléments sont découverts : le gallium, le scandium et le germanium.

Les gaz rares n'étaient pas connus à l'époque de Mendeleïev, ils n'avaient donc pas leur place dans le tableau périodique. Ces éléments découverts par William Ramsey (1898) ont été insérés dans le tableau périodique en rajoutant une colonne (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 .

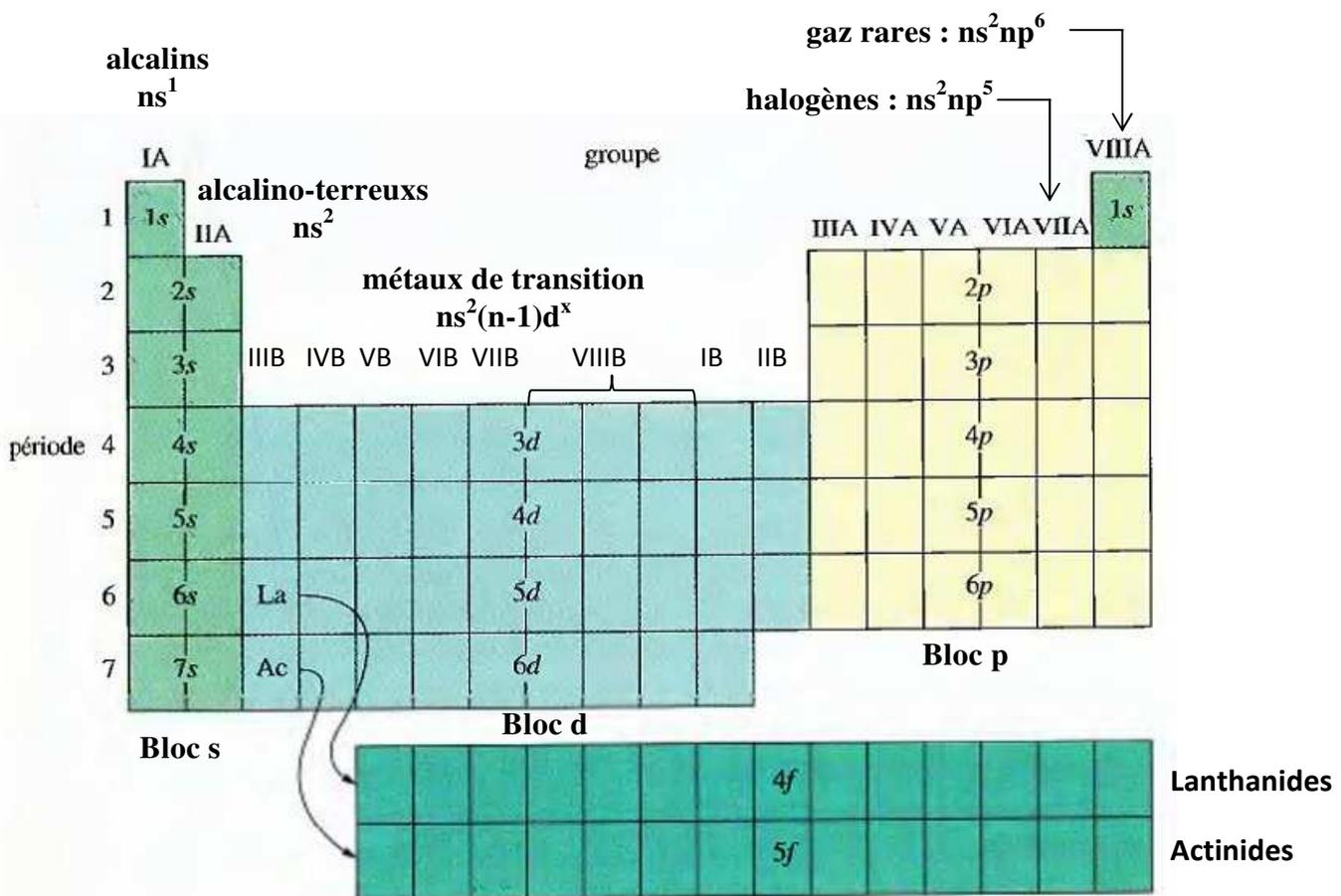
V.2 Principe de la classification périodique

V.2.1 Périodes et groupes chimiques

La classification périodique range les éléments par numéro atomique Z croissant, dans des lignes appelées « **périodes** » et des colonnes appelées « **familles ou groupes chimiques** ». Une période comporte tous les éléments dont la sous-couche s externe est au même niveau d'énergie (même valeur de n). La période est numérotée avec la valeur de n de ce niveau. Au

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

Un groupe chimique contient les éléments ayant même configuration électronique externe. Pour réduire l'encombrement, il y a 18 groupes et non 32, les éléments des niveaux $n = 6$ et $n = 7$ dont la sous-couche f est incomplète étant portés dans deux lignes supplémentaires (lanthanides et actinides).



V.2.2 Structure en blocs

On peut faire apparaître dans la classification périodique une structure en blocs, correspondant au remplissage progressif des sous-couches s , p , d et f .

- **Le bloc s** correspond aux colonnes IA et IIA, éléments en ns^1 et ns^2 .
- **Le bloc p** correspond au remplissage progressif de la sous-couche np , les sous-couches $(n-1) d$ et ns étant saturées en $(n-1) d^{10}$ et ns^2 . Il y a six colonnes pour le bloc p : colonnes IIIA jusqu'à VIIIA.

- **Le bloc d** possède dix colonnes de IIIB à IIB : il correspond au remplissage progressif des sous-couches $(n-1)d$, les sous-couches ns étant saturées à ns^2 . Les éléments de ce bloc sont appelés métaux de transition.
- **Le bloc f** : il correspond aux Lanthanides et aux Actinides, appelées terres rares, qu'on appelle également éléments de transition interne.

V.2. 3 Les familles chimiques :

➤ **Les métaux alcalins** : la 1^{ère} colonne (groupe IA) regroupe les métaux alcalins de structure électronique ns^1 , tous les éléments de cette famille chimique ont en commun une très grande réactivité aux non métaux et à l'eau. En réagissant avec cette dernière, ils forment un alcali, d'où leur appellation. Ce sont des métaux mous, légers et d'aspect argenté. Ils n'existent pas à l'état pur dans la nature; ils sont toujours combinés à d'autres éléments.

➤ **Les métaux alcalino-terreux** : la 2^{ème} colonne (groupe IIA) regroupe les métaux alcalino-terreux de structure électronique externe ns^2 . Ils présentent en solution des propriétés alcalines et se retrouvent dans plusieurs roches. Ce sont des solides gris métalliques. Ils ont des analogies avec les alcalins, mais ils sont plus durs et moins réactifs.

➤ **Les chalcogènes** : la 16^{ème} colonne (groupe VIA) regroupe les chalcogènes de structure électronique externe ns^2np^4 .

➤ **Les halogènes** : la 17^{ème} colonne (groupe VIIA) regroupe les halogènes de structure électronique externe ns^2np^5 . Ces éléments sont tellement réactifs qu'on ne les rencontre qu'à l'état combiné dans la nature. Cette famille tire son nom d'un mot grec qui signifie «générateurs de sels». En effet, ils forment des sels avec les alcalins; ils donnent des acides forts avec l'hydrogène.

➤ **Les gaz rares** : la 18^{ème} colonne (groupe VIIIA) regroupe les gaz nobles ou gaz rares de structure électronique externe ns^2np^6 . Tous ces éléments ont une réactivité chimique presque nulle aux autres éléments. Ils se caractérisent par une très grande stabilité chimique grâce à leurs couches électroniques saturées. Incolores à l'état naturel, ils émettent des couleurs caractéristiques dans des tubes à vide.

➤ **Les autres familles chimiques** sont désignées par le nom du premier élément qui se trouve en haut de la colonne, sur le tableau périodique. On peut aussi utiliser le chiffre romain et la lettre (A ou B) qui apparaissent en haut des colonnes du tableau.

NB : l'hydrogène présente la particularité de ne s'intégrer clairement dans aucun groupe: on le place en général dans le groupe IA avec les alcalins, mais on peut aussi parfois le considérer comme un halogène (Groupe VIIA).

V.2.4 Les métaux et les non-métaux

Le tableau périodique se divise en trois grandes régions: les métaux, les non-métaux et les métalloïdes. Les éléments d'une même région possèdent des propriétés communes.

➤ **Les métaux:** ce sont les éléments les plus nombreux du tableau périodique. On les retrouve à gauche d'une ligne allant du Bore (*B*) à l'Astate (*At*). Ils sont généralement solides à température ambiante (excepté le mercure, *Hg*). Ils conduisent l'électricité et la chaleur et plusieurs d'entre eux réagissent avec des acides.

➤ **Les non métaux :** Ils se trouvent dans la partie droite du tableau périodique. Leurs propriétés sont très différentes des métaux et ils ne conduisent ni la chaleur, ni l'électricité.

➤ **Les métalloïdes :** Ils forment une "frontière" qui sépare les deux groupes précédents. Ils ressemblent, par leurs propriétés aux non métaux, mais ils conduisent à divers degrés le courant électrique (notamment le *Si* et le *Ge*, très utilisés en électronique). Ils sont aussi appelés 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 | | |

Tableau périodique représentant les métaux et les non métaux

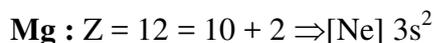
➤ **Séparation entre métaux et non-métaux:**

La limite entre les deux familles n'est pas nette, plus un élément est situé à droite et en haut dans le tableau périodique et plus c'est un non-métal. Les halogènes ont le caractère des non-métaux et les métaux alcalins ont le caractère le plus métallique. On appelle parfois semi-métaux les métaux qui se situent à proximité de cette frontière (*Si*, *Ge*, *As*, *Sb*).

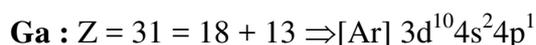
➤ **Règle de Sanderson :**

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

Exemple :



Il y a 2 électrons sur $n = 3$ et appartient à la période 3 ; $2 < 3 \Rightarrow \text{Mg}$ est un métal



Il y a 3 électrons sur $n = 4$ et appartient à la période 4 ; $3 < 4 \Rightarrow \text{Ga}$ est un métal.

V.3 Evolution de quelques propriétés atomiques

Les propriétés chimiques d'un élément dépendent essentiellement de la configuration électronique de la couche de valence, celle-ci étant la plus énergétique et contenant donc les électrons les plus réactifs. En effet, le nombre total d'électrons est secondaire. La classification périodique étant construite en regroupant les éléments présentant la même configuration électronique, il est donc logique de retrouver dans un même groupe (colonne) des éléments aux propriétés analogues. Mais ces propriétés varient au cours d'une période. Il est alors possible de prévoir certaines propriétés, ce sont des lois périodiques.

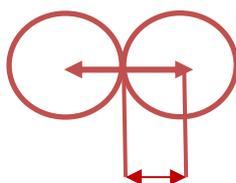
L'utilisation du tableau périodique permet donc de déterminer divers paramètres d'un atome, servant à l'étude des réactions chimiques. Dans ce qui suit, nous allons étudier certains de ces paramètres, à savoir : l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité, le rayon atomique et en fin le rayon ionique.

V.3.1 Le rayon atomique

Les atomes sont considérés comme des particules sphériques, leur taille sera donc mesurée par la valeur de leur rayon.

V.3.2 Le rayon de covalence

Le rayon de covalence est défini comme étant la moitié de la distance qui sépare les deux noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liée par une liaison de covalence.



Le rayon atomique

V.3.3 Le rayon orbitalaire

Le modèle de Bohr donne l'expression du rayon des orbites permises pour les atomes hydrogénoïdes.

$$r = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,53 \text{ \AA} \quad (1)$$

Pour les atomes poly-électroniques, on remplace Z par Z^* et on suppose que le rayon de l'atome est proportionnel à l'orbite de Bohr correspondant à la couche de valence de l'atome considéré et on obtient :

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

avec :

Z^* : charge effective calculée par le modèle de Slater.

n^* : valeur corrigée de n .

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

Le rayon ainsi défini est appelé rayon atomique de l'élément.

V.3.4 Evolution du rayon atomique

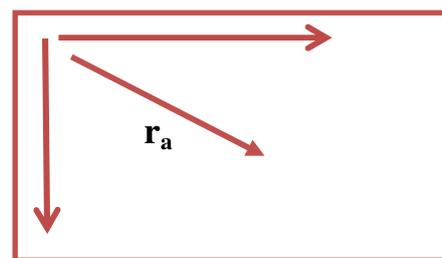
➤ Dans une colonne

$n \nearrow$ de haut en bas, $n^* \nearrow$ aussi \Rightarrow la taille des orbitales \nearrow et celle de l'atome aussi.

Z^* reste sensiblement constant $\Rightarrow r \nearrow$ quand $n \nearrow$.

➤ Dans une période

n^* est une constante mais $Z^* \nearrow$ de gauche à droite et r est inversement proportionnel à Z^* .



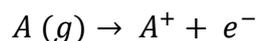
Variation du rayon atomique dans le tableau périodique

V.3.5 Le rayon ionique

L'ajout d'un ou plusieurs électrons fait augmenter le rayon. Les anions (ions négatifs) sont donc toujours plus gros que leurs atomes neutres d'origine (le gain d'électrons augmente la force de répulsion ce qui entraîne une augmentation du rayon de l'ion).

V.3.6 L'énergie d'ionisation

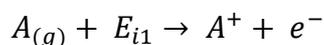
Un ion résulte de la perte d'un ou de plusieurs électrons par atome. Dans le premier cas, il acquiert une charge positive et devient un cation. Dans le second cas, il acquiert une charge négative et devient un anion. Mais, habituellement, le terme ionisation est réservé au seul cas où une perte d'électrons transforme un atome en un ion positif. Si un atome perd un seul électron, il devient un ion positif portant une charge +1 (en prenant pour unité la valeur absolue de la charge de l'électron) :



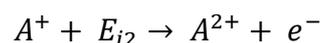
Pour enlever cet électron, une certaine énergie doit lui être fournie. Il faut en effet l'arracher à la force d'attraction qu'exerce sur lui le noyau. Cette quantité d'énergie est l'énergie de première ionisation E_i de l'atome. L'ionisation par départ d'un électron a déjà été envisagée, à propos des niveaux d'énergie quantifiés dans l'atome d'hydrogène. L'arrachement d'un électron à un atome nécessite une énergie au moins égale à la différence ΔE entre le niveau auquel il se trouve et le niveau $n \rightarrow \infty$.

L'électron le plus facile à arracher est celui (ou l'un de ceux) du plus haut niveau occupé de la couche externe. C'est normalement lui qui part lors de la première ionisation. Il faut fournir des énergies plus importantes pour provoquer ensuite le départ des autres électrons.

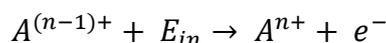
La première ionisation :



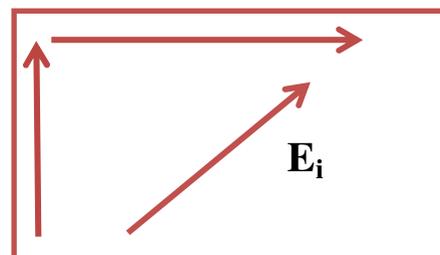
La deuxième ionisation :



La $n^{\text{ième}}$ ionisation :



- Dans une même période E_i augmente avec Z du fait de la plus grande attraction exercée par le noyau.
- Dans une même colonne (ou groupe), du fait de l'augmentation du nombre de couches, les électrons s'éloignent du noyau, ce qui entraîne une diminution de l'attraction exercée par le noyau et donc une diminution de l'énergie d'ionisation.



Variation de l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique

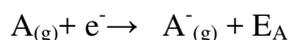
Certains éléments font exception à cette évolution de l'énergie d'ionisation, ces exceptions interviennent généralement après le remplissage ou le demi-remplissage d'une sous-couche.

➤ Ainsi, après le béryllium **Be** ($2s^2$) où la sous-couche s est remplie, le bore **B** ($2s^2 2p^1$) doit utiliser une sous-couche p d'énergie plus élevée dans laquelle l'électron est moins lié. Par conséquent l'énergie d'ionisation de **Be** est supérieure à celle de **B**.

➤ De même après l'azote **N** ($2s^2 2p^3$), l'oxygène ($2s^2 2p^4$) doit placer deux électrons dans la même orbitale et leur répulsion rend plus facile le départ de l'un d'entre eux. Ainsi l'énergie d'ionisation de **N** est supérieure à celle de **O**.

V.3.7 L'affinité électronique

L'affinité électronique est l'énergie libérée par la réaction de capture d'un électron par l'atome gazeux correspondant à la réaction suivante :

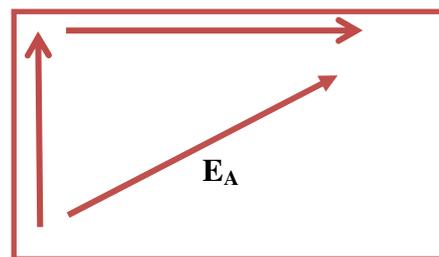


(L'énergie libérée E_A est comptée négativement par convention de signe thermodynamique).

E_A varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation.

En effet, les atomes qui retiennent fortement leurs électrons (forte énergie d'ionisation) sont aussi ceux qui captent facilement un ou deux électrons (E_A) et inversement. L'affinité électronique n'est pas mesurable pour tous les éléments, car ils ne captent pas tous des électrons avec facilité. Les halogènes ayant une couche externe, captent spontanément un e^- pour atteindre la structure stable du gaz noble qui les suit. La réaction correspondante est exothermique (énergie libérée) et leur affinité électronique est positive.

Au contraire, un alcalino-terreux de configuration externe ns^2 , sous-couche saturée, n'a pas une tendance à capter un électron. La réaction nécessite de l'énergie (endothermique) et l'affinité électronique est donc négative.



Variation de l'affinité électronique dans le tableau périodique

V.3.8 L'électronégativité

L'électronégativité d'un élément est la grandeur représentant la capacité d'un atome à attirer vers lui les électrons de liaison dans une molécule. Les notions de potentiel d'ionisation et l'affinité électronique sont relatives à un atome seul.

Il s'agit contrairement au potentiel d'ionisation et à l'affinité électronique qui sont des concepts physiquement bien définis, d'un concept qualitatif.

L'électronégativité intervient dans la formation des ions, mais aussi dans la compétition entre atomes liés pour attirer les électrons de la liaison. Cela sous-entend donc une notion de polarité.

Exemple: dans une molécule, composée d'un atome A lié chimiquement à un atome B, l'atome le plus électronégatif portera un supplément de charge négative et l'atome le plus électropositif un déficit électronique équivalent. La liaison est alors dite polarisée, elle résulte d'une probabilité de présence des électrons plus grande sur l'atome le plus électronégatif.

V.3.9 Les échelles d'électronégativité

Plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer cette grandeur, Il existe donc différentes échelles d'électronégativité, dont les plus connues sont l'échelle de Pauling et l'échelle de Mulliken.

➤ **Echelle de Mulliken :**

Mulliken définit l'électronégativité comme la moyenne arithmétique de l'énergie de première ionisation et de l'affinité électronique

➤ **Echelle de Pauling:**

La définition de Pauling est la plus couramment utilisée par les chimistes, elle est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaison qui est comprise entre 0,7 et 4,0.

L'affinité électronique varie dans le tableau périodique, dans le même sens que la variation de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique.

Chapitre VI : Les liaisons chimiques

VI.I Introduction

Gilbert Newton Lewis était un physicien et chimiste Américain connu pour sa théorie du partage d'électrons dans la liaison chimique, et pour sa théorie des acides et des bases.



G.N. LEWIS
chimiste Américain
(1875-1946)

Il a expliqué plusieurs aspects de la valence des éléments chimiques à l'aide des théories électroniques. En 1904, il proposa la règle de l'octet qui décrit la tendance des atomes à s'entourer par huit (8) électrons de valence (électrons périphériques). En 1916, il identifia la liaison covalente comme un partage d'électrons entre deux atomes. En 1923, il proposa une théorie électronique des acides et des bases, selon laquelle les acides et les bases sont respectivement accepteur et donneur d'une paire d'électrons.

VI.2 Les types de liaisons chimiques

À part les gaz inertes (dernière colonne de la classification périodique), qui sont monoatomiques, tous les atomes sont engagés dans des liaisons chimiques, formant des molécules et/ou des solides ou des liquides. D'ailleurs, même les « gaz » inertes finissent par se condenser à très basse température (ou sous pression élevée). Pour classer les liaisons, les deux notions indispensables sont les énergies de liaison (ou leurs opposées : les énergies de dissociation) et les électronégativités des atomes liés.

On classe généralement les liaisons chimiques en liaisons fortes et liaisons faibles.

On distingue trois types limites de liaisons fortes :

- **la liaison covalente**, qui se forme entre atomes d'électronégativités voisines. Cette liaison est réalisée par une paire d'électrons.
- **la liaison ionique**, qui se forme entre atomes d'électronégativités très différentes ;
- **la liaison métallique**, entre atomes d'électronégativités voisines. La liaison est, dans ce cas, assurée par un nombre d'électrons inférieur à une paire. Elle est parfois dite « insaturée ». Ne pas confondre avec ce qu'on appelle en chimie organique une molécule «

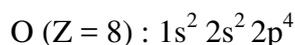
insaturée » (en hydrogènes), ce qui signifie une molécule avec des doubles ou des triples liaisons. La liaison métallique est un peu plus faible que les deux autres types de liaison.

VI.2.1 Représentation de Lewis

La grande majorité des propriétés chimiques se déduit du comportement des électrons des orbitales atomiques externes. Ce sont en effet ces électrons qui sont sujets aux perturbations externes. On distingue deux catégories d'électrons : les **électrons de cœur** qui appartiennent aux orbitales atomiques internes (ils ont les énergies les plus basses, sont fortement liés au noyau et ne participent pas aux liaisons) et les électrons de valence qui occupent les orbitales externes (d'énergies plus élevées, ils sont à la base des propriétés chimiques de l'atome). Les **électrons de valence** sont ceux qui occupent la dernière couche et les sous-couches en cours de remplissage.

La représentation de Lewis permet de schématiser le comportement des électrons de valence. Elle comprend le symbole de l'élément et des points qui représente les électrons de valence.

Exemple : considérons l'atome d'oxygène, sa configuration électronique est :



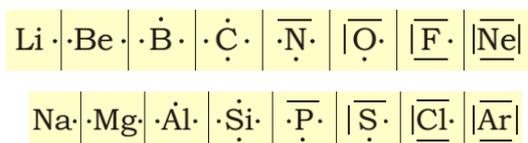
Elle peut également s'écrire : $[\text{He}] 2s^2 2p^4$

Soit pour la configuration de valence : $\text{O} : \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$

Dans le schéma de Lewis, les électrons de cœur sont représentés par le symbole de l'élément (ici O), les électrons de valence sont représentés par des tirets pour les doublets d'électrons et par des points pour les électrons célibataires :



Autres exemples de structure de Lewis des atomes :

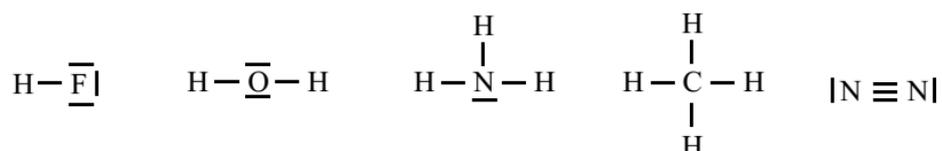


VI.2.2 La règle de l'octet :

Les gaz rares possèdent 8 e⁻ sur la dernière couche (sauf He qui en possède 2) ce qui leur confère une stabilité particulière. Ils ont une réactivité chimique très faible. Tous les autres éléments ne possèdent pas 8 e⁻ sur leur dernière couche, ceux-ci auront donc tendance à

former des molécules de manière à atteindre la configuration électronique de type gaz rares. Les atomes partagent autant de doublets d'électrons qu'il faut pour s'entourer de **quatre doublets d'électrons**, c'est-à-dire d'un **octet**. Cette règle n'est pas valable pour les atomes d'hydrogène et d'hélium (1^{ère} période) qui s'entourent d'un seul doublet pour réaliser la configuration $1s^2$: dans ce cas, on parle de la règle du **duet**.

La règle de l'octet permet d'expliquer, par exemple, la formation du fluorure d'hydrogène HF, de l'eau H₂O, de l'ammoniac NH₃ et du méthane CH₄, ou du diazote N₂:



VI.2.3 La liaison covalente : représentation de Lewis

Le modèle de liaison chimique le plus simple est celui de Gilbert N. Lewis. Bien avant l'introduction de la mécanique quantique, ce physico-chimiste américain imagina que la liaison covalente au sein des molécules ou des ions polyatomiques résultait de la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons de valence, les électrons de cœur étant beaucoup trop liés au noyau pour participer à cette liaison. Nous avons vu précédemment que les orbitales de valence occupées pouvaient chacune contenir, soit une paire d'électrons, soit un électron célibataire. Il y a donc deux façons de constituer la (ou les) paire(s) électronique(s) commune(s) à deux atomes A et B :

➤ **chaque atome apporte un électron pour former la liaison :**



Si un seul doublet est partagé par les deux atomes, la liaison est simple, comme exemple, considérons la structure de Lewis de la molécule H₂O :



Pour plusieurs doublets nous avons une liaison multiple, double pour deux doublets :



triple pour trois doublets :

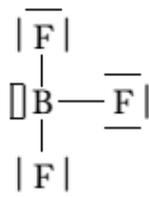


➤ **un atome (B) apporte deux électrons à un atome (A) ayant une lacune électronique :** la liaison est alors dénommée liaison de coordination (anciennement liaison dative). Dans cette liaison covalente, A est l'atome accepteur et B l'atome donneur :

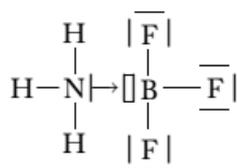


Exemple :

La molécule de trifluorure de bore BF_3 a pour formule de Lewis :



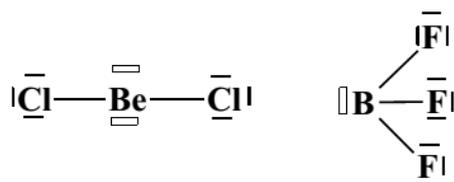
L'atome de bore B possède 3 électrons externes. Avec les 3 qu'il met en commun avec les atomes F, cela lui en fait 6. Il lui en manque donc 2 pour satisfaire à la règle de l'octet. Ces deux électrons manquants sont figurés sur la figure ci-dessus par une « case » vide. Le doublet libre de NH_3 , par exemple, peut être donné au bore dans BF_3 formant ainsi la molécule de borazane NH_3BF_3



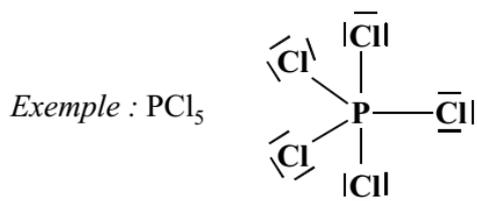
La figure ci-dessus est une représentation de la liaison donneur-accepteur ; l'azote est le donneur et le bore l'accepteur. Dans ce type de liaison, la mise en commun des 2 électrons donnés entraîne une perte d'un électron pour l'atome donneur (N dans notre exemple) et un gain d'un électron pour l'atome accepteur (B dans notre exemple).

➤ **Exceptions à la règle de l'octet :**

Pour les éléments de la deuxième période, la règle de l'octet est respectée. Exceptions : le béryllium Be dans BeCl_2 ou le bore B dans BF_3



Pour les autres éléments de la classification périodique : la règle de l'octet n'est pas toujours respectée: extension de l'octet, c'est l'hypervalence



(10 e^- autour de P : hypervalence)

➤ La valence d'un atome

Par définition, la valence d'un élément chimique est le nombre maximal de liaisons chimiques (doublets liants) qu'il peut former. Cette notion est directement liée à la configuration électronique des électrons de valence de l'élément chimique considéré. En effet, un atome donné tend généralement à modifier sa configuration électronique de valence de telle sorte à présenter la configuration du gaz noble le plus proche (couche électronique complète). Les gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), ont une couche de valence naturellement complète, et ne s'unissent donc pas à d'autres atomes : leur valence est de 0. Pour cette raison, on les trouve dans la nature sous la forme de gaz monoatomiques. Au contraire, les atomes d'hydrogène, d'oxygène et de carbone, par exemple, sont respectivement univalent (ou monovalent), bivalent (ou divalent) et tétravalent.

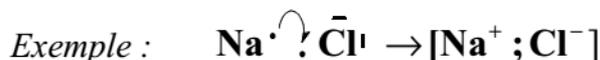
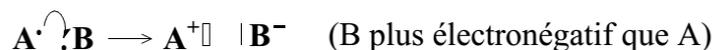
Tableau VI.1 : valences de quelques atomes et structures de Lewis correspondantes :

| Atome | Nombre d'é célibataires | Valence | Structure de Lewis |
|-------|-------------------------|-------------|---|
| H | 1 | Monovalent | H· |
| O | 2 | Divalent | · $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}$ · |
| N | 3 | Trivalent | · $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}$ · |
| C | 4 | Tétravalent | · $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}$ · |

VI.2.4 La liaison ionique

On parle de liaison ionique lorsqu'il y a une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes, dans ce cas, un transfert total d'un ou de plusieurs électrons

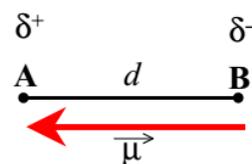
s'effectue de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif (il y a formation de deux ions)



VI.2.5 La liaison covalente polaire dans un composé A-B

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.

Il y a formation d'un moment dipolaire μ , orienté de la charge négative vers la charge positive (par convention).



$$\|\vec{\mu}\| = |e * \delta| * d$$

➤ **Pour une liaison purement ionique:** $\delta = 1$; $[A^+ ; B^-] \Rightarrow \mu_i = e * d$ (en C.m)

$$\mu_{\text{ionique}} \text{ (en C.m)} = \mu_i = 1,6 \cdot 10^{-19} * d \text{ (m)} = 1,6 \cdot 10^{-19} * d \text{ (\AA)} \cdot 10^{-10} = 1,6 \cdot 10^{-29} * d \text{ (\AA)}$$

or 1 Debye = $0,33 \cdot 10^{-29}$ C.m \Rightarrow

$$\mu_i \text{ (en Debye)} = 1,6 * 3 \cdot d \text{ (\AA)} = 4,8 * d \text{ (\AA)}$$

➤ **Détermination du pourcentage de caractère ionique (% i) :**

Le pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison A-B polaire (A et B sont des éléments monovalents), est lié à la valeur de δ :

- si $\delta = 0$: la liaison est covalente à 100 % \Rightarrow (% i) = 100 $\delta = 0$ %

- si $\delta = 1$: la liaison est ionique à 100 % \Rightarrow (% i) = 100 $\delta = 100$ %

Comme :

$$\mu_{\text{réel}} = |\delta * e| d$$

On en déduit :

$$\delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{|e| d} = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i}$$

$$(\% i) = 100 \delta = \frac{\mu_{\text{réel}}}{\mu_i} * 100 \quad \text{avec} \quad \mu_{\text{réel}} = \frac{(\% i)}{100} * \mu_i$$

VI.3 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 indique que les deux liaisons sont identiques, intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double. Il a donc été nécessaire de faire appel à un nouveau concept pour la description de telles molécules : la mésomérie.

La méthode de mésomérie (ou méthode de résonance) consiste à considérer l'ensemble des formules équivalentes pour une même molécule. Ces formes équivalentes sont appelées formules limites, ou formes mésomères ou bien encore structures de résonance (aucune forme mésomère n'a de sens physique), elles doivent être envisagées ensemble. Comme le suggère le cas de la molécule d'ozone, la structure réelle est, en quelque sorte, une moyenne des formes mésomères. La résonance est indiquée par une flèche double :



VI.4 La théorie VSEPR

En 1957, le chimiste Canadien R.J Gillespie a développé la théorie appelée VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) : répulsion des paires électroniques de valence autour de l'atome central. La méthode VSEPR permet, après analyse du schéma de Lewis, de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples. Elle s'applique à des molécules ou des ions.

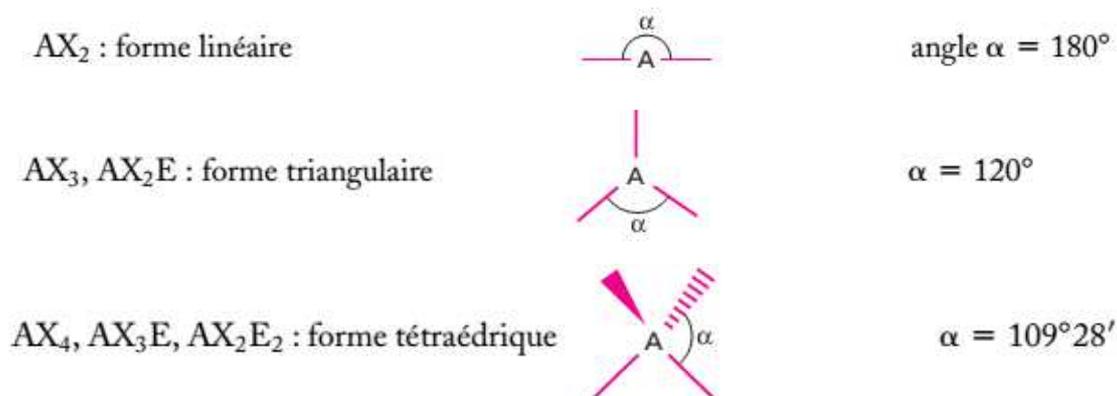
Les règles de Gillespie sont basées sur des données électrostatiques. Elles énoncent que, pour un atome A donné, toutes les paires électroniques liantes ou non-liantes (et éventuellement les électrons célibataires) s'arrangent de façon à minimiser les répulsions électrostatiques.

La formule VSEPR du composé considéré a alors la forme suivante :



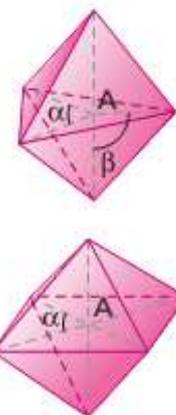
On note : A l'atome central considéré; X_m les liaisons (dues aux paires de valence), n étant leur nombre (une liaison multiple compte pour une seule liaison) ; E_m les paires électroniques non liantes, en nombre m .

Selon la valeur de $n + m$, on aura pour la molécule une forme linéaire ($n + m = 2$), de triangle équilatéral ($n + m = 3$), de tétraèdre ($n + m = 4$), ..



Les molécules avec un atome à plus de 4 liaisons sont rares, mais elles existent $AX_5, AX_4E, AX_3E_2, \dots$: forme d'une bipyramide à base triangulaire (ci-contre). Deux valeurs pour les angles : $\alpha = 120^\circ$ (angle entre les 3 liaisons dans le triangle équilatéral horizontal) et $\beta = 90^\circ$ (angle des 2 liaisons verticales avec les 3 liaisons horizontales).

$AX_6, AX_5E, AX_4E_2, \dots$: forme octaédrique ($\alpha = 90^\circ$)



VI.5 La théorie des orbitales moléculaires

Le modèle de Lewis ne permet pas de décrire certaines liaisons chimiques. Envisageons alors un autre modèle, plus réaliste, permettant de pallier ces défaillances. Pour cela considérons la molécule la plus simple qui puisse exister, l'ion-molécule H_2^+ avec un seul électron.

Les principes de la mécanique quantique développés dans les premiers chapitres du cours ont été établis quel que soit le système de particules, ils sont donc applicables pour les molécules et les ions et en particulier pour H_2^+ .

Pour ce système à un électron interagissant avec deux noyaux, l'équation de Schrödinger peut être résolue de manière exacte, conduisant à un couple de solutions : l'énergie et la fonction d'onde propres à la molécule. Les fonctions d'onde monoélectroniques (H_2^+ n'a qu'un seul électron), solutions de l'équation de Schrödinger pour la molécule, sont appelées orbitales moléculaires (OM). Une orbitale moléculaire ψ donne, par l'intermédiaire de $|\psi|^2$, la distribution de l'électron sur l'ensemble de la molécule. **Une orbitale moléculaire est donc l'équivalent, pour une molécule, de l'orbitale atomique obtenue pour un atome.** Bien que les orbitales moléculaires de H_2^+ puissent être calculées de façon exacte, leur expression analytique demeure assez complexe. Par ailleurs, pour les systèmes

multiélectroniques les solutions sont inconnues. Il est nécessaire de simplifier le problème. La démarche consiste à adopter une méthode de construction des OM à partir des OA : la combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA). Toute combinaison linéaire des solutions de l'équation de Schrödinger est solution de cette même équation.

VI.5.1 La méthode : C.L.O.A. : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques

Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (C.L.O.A.).

Dans le cas de la molécule de dihydrogène H_2 , l'électron de l'atome d'hydrogène H_A occupe l'orbitale atomique $1S_A$. Il est donc décrit par la fonction d'onde Ψ_A . L'électron de l'atome d'hydrogène H_B occupe l'orbitale atomique $1S_B$. Il est donc décrit par la fonction d'onde Ψ_B . Dans la molécule $H_A - H_B$, les deux électrons de la liaison occupent une orbitale moléculaire. Ils sont donc décrits par la fonction Ψ_{AB} qui est une combinaison linéaire des fonctions Ψ_A et Ψ_B calculée par cette formule :

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

En réalité seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (probabilité de présence) :

$$\Psi_{AB}^2 = (a \Psi_A + b \Psi_B)^2 = a^2 \Psi_A^2 + 2 ab \Psi_A \Psi_B + b^2 \Psi_B^2$$

Ainsi, la probabilité de trouver l'électron :

près de A : $a^2 \Psi_A^2$

près de B : $b^2 \Psi_B^2$

entre A et B (liaison) : $2 ab \Psi_A \Psi_B$

Pour des raisons de symétrie les atomes A et B jouent le même rôle et il n'y a donc pas de raison que l'électron soit plus près de A que de B ou inversement.

La probabilité de trouver l'électron près de A est donc égale à la probabilité de le trouver près de B. Par conséquent : $a^2 \Psi_A^2 = b^2 \Psi_B^2$

De plus dans ce cas les orbitales Ψ_A et Ψ_B sont totalement identiques (orbitales $1s$ toutes les deux) et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc :

$$a^2 = b^2 \Rightarrow b = \pm a$$

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

On aura donc deux solutions pour Ψ_{AB}

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + a \Psi_B = a (\Psi_A + \Psi_B) \quad \text{si } b = +a$$

$$\Psi_{AB} = a \Psi_A - a \Psi_B = a (\Psi_A - \Psi_B) \quad \text{si } b = -a$$

Ces deux expressions seront simultanément solutions de l'équation de Schrödinger. On obtient donc deux orbitales moléculaires à partir des deux orbitales atomiques.

La fonction :

$$\Psi_L = a (\Psi_A + \Psi_B)$$

est appelée liante car elle correspond à un renforcement de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la création de la liaison. Inversement, la fonction :

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

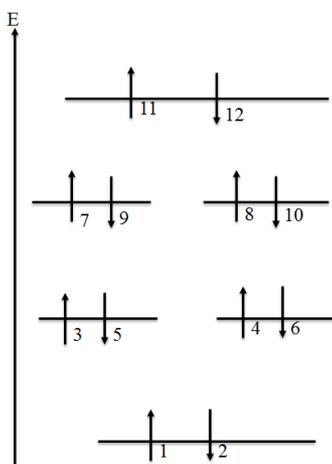
est appelée anti-liante car elle correspond à une diminution de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la destruction de la liaison. La liaison covalente implique l'existence d'un doublet électronique commun constitué par le recouvrement de 2 orbitales atomiques contenant chacune 1 électron (une probabilité notable de la présence simultanée des 2 électrons se trouve définie dans cet espace commun).

VI.5.2 Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires

La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour les orbitales atomiques :

➤ remplissage prioritaire des niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par énergie croissante).

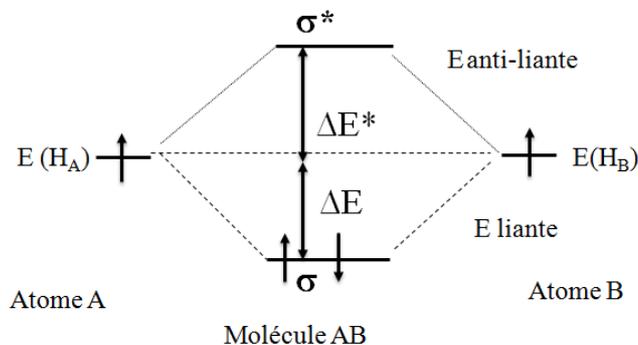
➤ sur un même niveau : remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles (Règle de Hund).



L'ordre de remplissage des orbitales moléculaires

On peut montrer et nous l'admettrons que la déstabilisation de l'orbitale anti-liante est supérieure à la stabilisation de l'orbitale liante.

Par convention les orbitales sont désignées par la lettre σ ou π et on met une étoile (*) en exposant pour les orbitales anti-liantes avec $\Delta E^* > \Delta E$.



Etat fondamental de la molécule type AB : $\Delta E^* > \Delta E$

Configuration électronique : $(\sigma)^2$

➤ L'indice de liaison

On définit l'indice de liaison n_l comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n^* . Il est calculé suivant cette relation :

$$n_l = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

Cette grandeur donne utilement le nombre de liaisons au sens de Lewis. Le nombre d'électrons sur des orbitales non liantes n'intervient pas dans le calcul.

Dans le cas de H_2 :

$$n_l = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$

On retrouve la liaison simple du modèle de Lewis.

VI.6 Étude de quelques molécules diatomiques mononucléaires

Nous allons appliquer (qualitativement) la méthode des orbitales moléculaires (OM) à quelques molécules diatomiques.

➤ **Ion moléculaire H_2^+**

L'OM de plus basse énergie de H_2^+ se construit de la même façon que pour H_2 , en partant des OA $1s$ de chaque atome. Qualitativement, la seule différence avec H_2 est qu'il n'y a qu'un seul électron pour assurer la liaison.

Configuration électronique : $(\sigma)^1$

L'indice de liaisons est $n_l = 1/2$. En effet, la liaison est effectuée par un seul électron au lieu d'une paire. La représentation de Lewis de cette molécule est conforme à ces résultats :



➤ **Molécule He_2**

Les orbitales atomiques (O.A) à considérer sont les orbitales $1s$ de He occupées par deux électrons puisque la configuration de He est $1s^2$. Le schéma sera identique à celui obtenu pour H_2 .

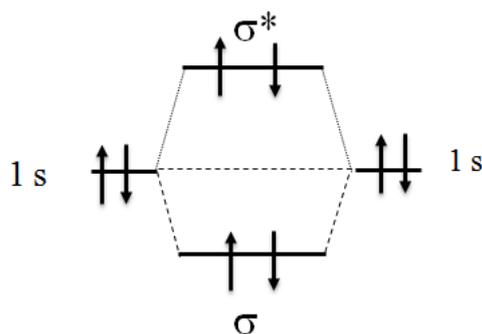


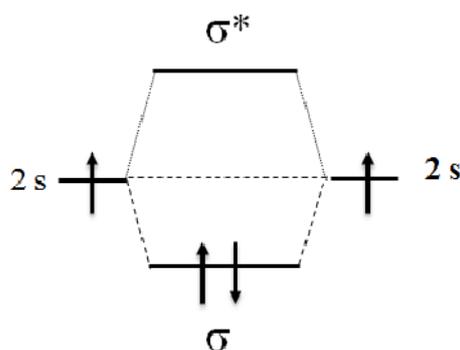
Diagramme énergétique de He_2

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2$

L'indice de liaison est $n_l = 1/2 (2 - 2) = 0$. Il n'y a aucune liaison qui s'établit entre les deux atomes d'hélium (He). La molécule He_2 n'existe donc pas.

➤ **Molécule Li_2 :**

La configuration de Li est $1s^2 2s^1$, nous devrions donc considérer deux types d'orbitales atomiques différentes $1s$ et $2s$. Sachant que les orbitales atomiques de cœur $1s$ ne participent pas aux propriétés chimiques et donc aux liaisons, nous ne ferons intervenir que les orbitales atomiques de la couche de valence pour construire les liaisons. Le schéma est totalement identique à celui obtenu pour H_2 . Il suffit de remplacer l'orbitale $1s$ par l'orbitale $2s$.

Diagramme énergétique de Li_2

Configuration électronique : $(\sigma_2)^2$

L'indice de liaison est $n_l = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$. Il y a donc une liaison covalente simple entre les deux atomes Li .

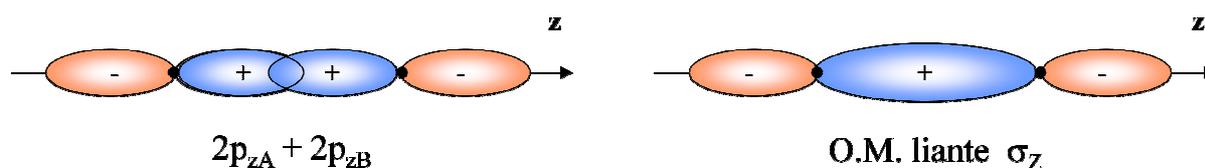
➤ Autres molécules diatomiques

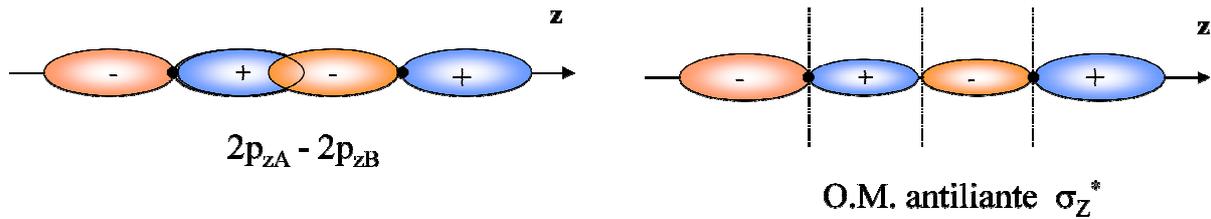
A partir de la deuxième période de la classification périodique les atomes possèdent des électrons de cœur et des électrons externes. La situation n'est donc pas aussi simple que pour H_2 . Une bonne approximation, cependant, consiste à ne prendre en compte que les électrons de la couche de valence. Pour les éléments des blocs s et p, on cherchera donc à combiner les orbitales s et p de la dernière couche.

Pour que les orbitales se combinent, elles doivent avoir la même symétrie, un recouvrement non nul et elles doivent être proches en énergie.

Il existe deux types de recouvrements qui conduiront à deux types de liaisons différentes. Nous ne détaillerons ici que les liaisons faisant intervenir des orbitales atomiques de type s ou p :

➤ un recouvrement axial conduisant à des liaisons de type σ . Ce type de recouvrement concerne les orbitales atomiques de type s et p

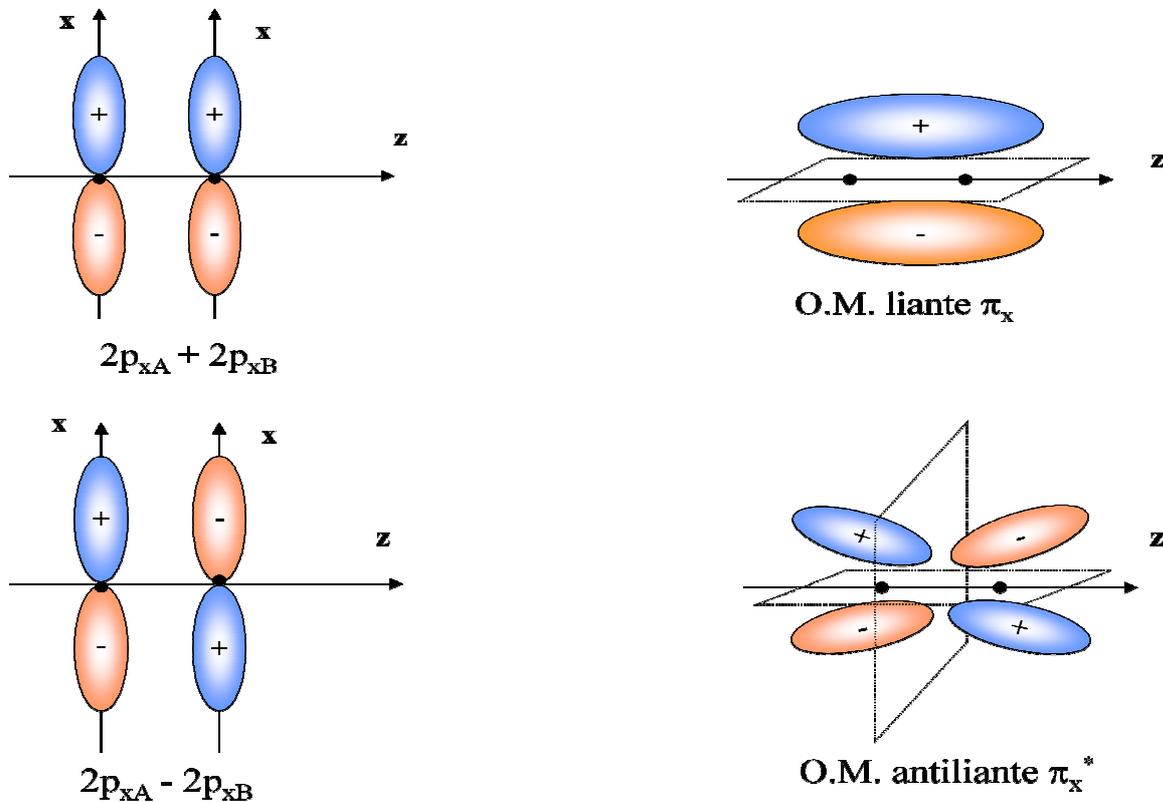




Recouvrement axial

Possibilité de libre rotation autour de l'axe internucléaire

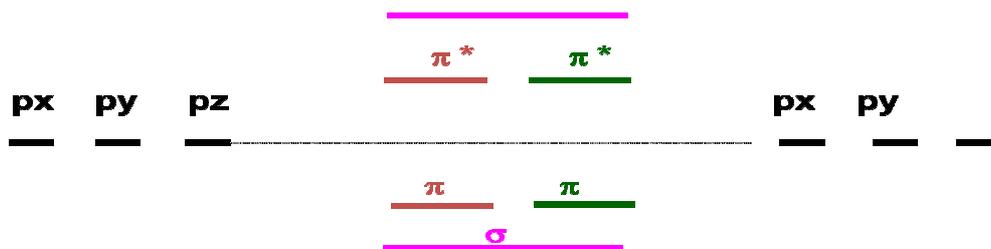
➤ un recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type π . Ce type de recouvrement ne concerne que les orbitales p



Recouvrement latéral

Pas de possibilité de libre rotation autour de l'axe internucléaire

Les liaisons σ et π sont deux types de liaisons différentes, en général les liaisons de type σ sont plus fortes que les liaisons de type π , car elles correspondent à un meilleur recouvrement. (On peut s'en souvenir en disant que le s de sigma correspond au s de solide).



Niveaux énergétiques des orbitales moléculaires liantes et anti-liantes formées par recouvrement d'orbitales *p*.

Interactions entre orbitales atomiques *s* et *p*

Les orbitales *s* et *p* ont des énergies différentes, une règle générale stipule que seules des orbitales atomiques d'énergies proches puissent interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires. Il existera donc des interactions *ss*, des interactions *pp* et éventuellement des interactions *sp*.

Ces interactions mixtes *sp* n'interviennent que si l'écart Δsp entre les niveaux *s* et *p* est suffisamment petit. En pratique nous admettrons que de telles interactions *sp* existent pour B_2 , C_2 et N_2 alors qu'elles n'existent pas pour O_2 , F_2 et Ne_2 .

Dans le cas où des interactions *sp* existent, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié. L'ordre énergétique des orbitales moléculaires (O.M) n'est plus le même. Le diagramme énergétique obtenu n'est plus symétrique.

Inversion de l'ordre 2 ;

$$\sigma_2 ; (\pi, \pi) \Rightarrow (\pi, \pi) ; \sigma_2$$

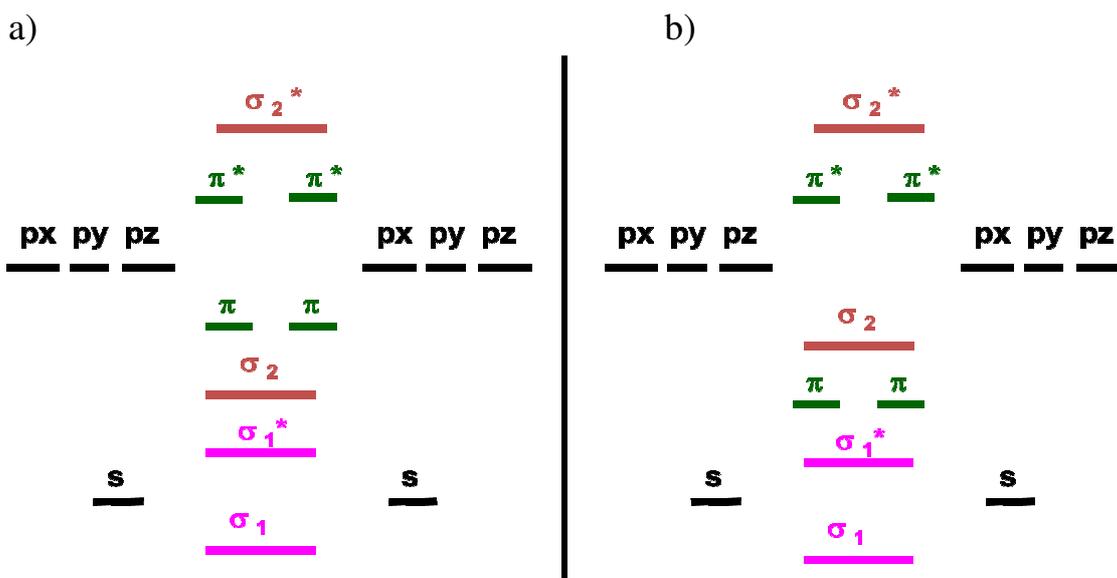


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires : sans interactions *sp* (cas de O_2 , F_2 , Ne_2) ; avec interactions *sp* (Cas de B_2 , C_2 , N_2).

Diamagnétisme et paramagnétisme

Les électrons se comportent comme de petits aimants et selon leur arrangement ils vont conférer des propriétés magnétiques différentes à la matière.

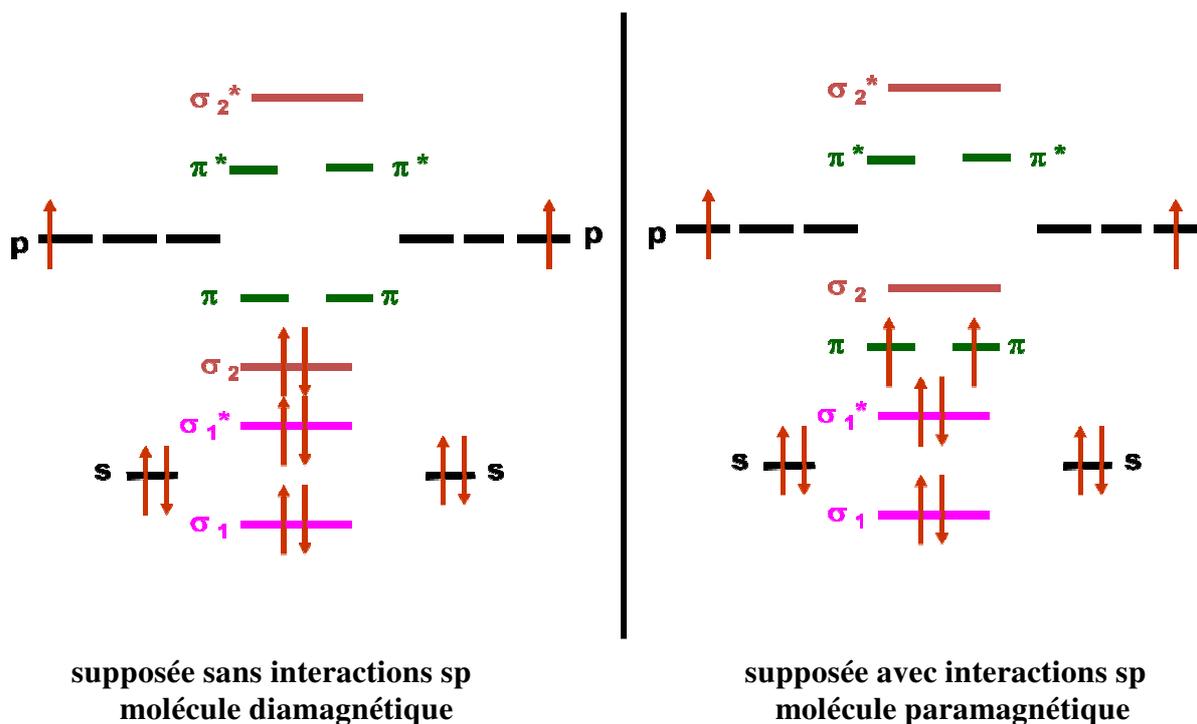
➤ **Diamagnétisme** : si tous les électrons d'une molécule sont associés par paires (appariés), les moments magnétiques des électrons s'annulent deux à deux. La substance ne possède alors pas de moment magnétique permanent. En présence d'un champ magnétique extérieur ce type de substance est repoussé par les pôles de l'aimant.

➤ **Paramagnétisme** : les molécules possédant des électrons célibataires (non appariés) possèdent un moment magnétique non nul. En présence d'un champ magnétique extérieur elles seront attirées par les pôles de l'aimant. L'unité couramment employée pour exprimer le moment magnétique est le Magnéton de Bohr B .

On peut estimer le moment magnétique (en magnétons de Bohr) d'une molécule paramagnétique ayant n électrons célibataires par la formule suivante :

$$\mu_B = n(n+2)^{1/2} \quad n : \text{nombre d'électrons célibataires}$$

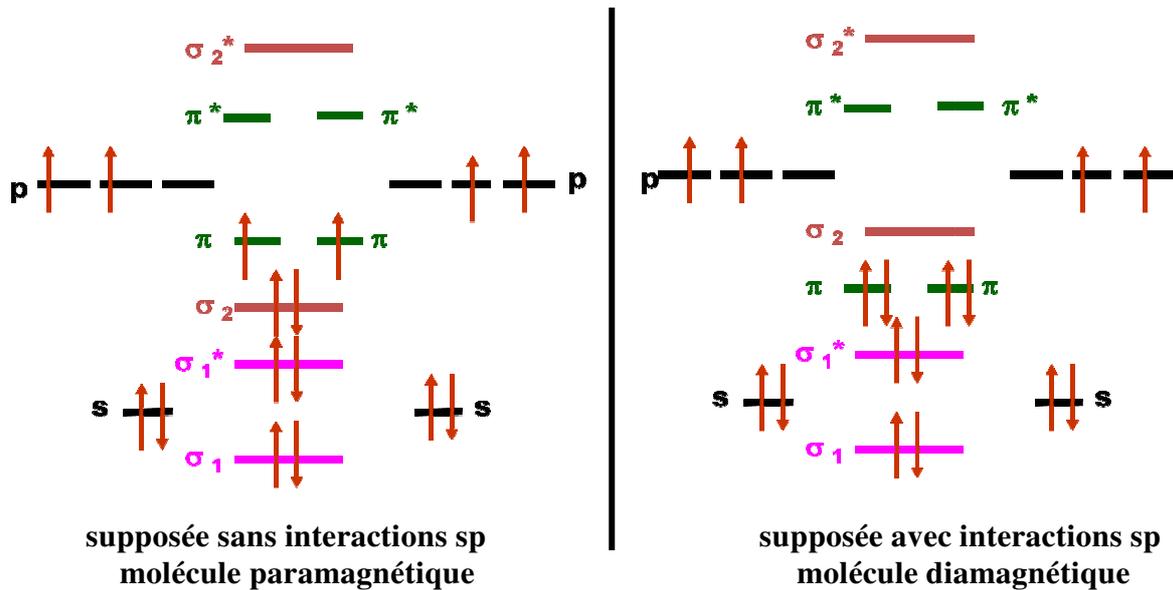
- Application à la molécule B_2



Dans les deux cas l'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2} (4 - 2) = 1$

Expérimentalement, on constate que la molécule possède 2 électrons célibataires et est paramagnétique. Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été diamagnétique (pas d'électrons célibataires). Il y a donc bien des interactions mixtes de type sp.

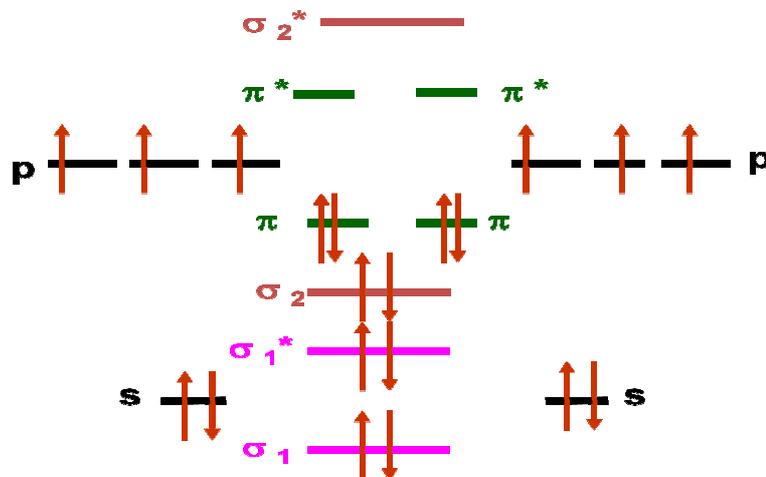
• Application à la molécule C₂



Dans les deux cas l'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2} (6 - 2) = 2$

Expérimentalement, on constate que la molécule ne possède pas d'électrons célibataires et est diamagnétique. Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été paramagnétique (2 électrons célibataires). Il y a donc bien des interactions mixtes de type sp.

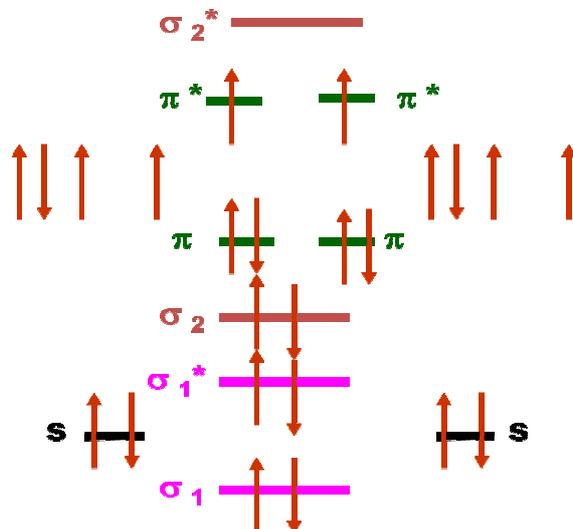
• Application à la molécule N₂ (supposée sans interactions sp) : diamagnétique



L'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$

Grâce à ses 8 électrons liants la molécule N_2 est extrêmement stable. Le diazote est un gaz pratiquement inerte.

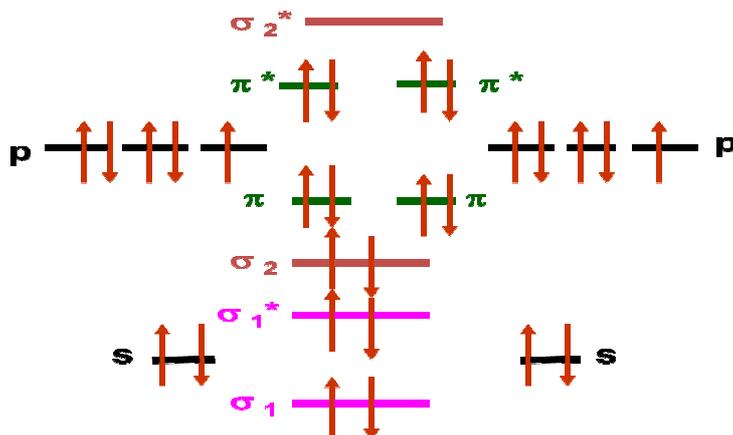
- Application à la molécule O_2 (supposée sans interactions sp) : paramagnétique



L'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$.

Deux électrons célibataires : paramagnétique. Cela est vérifié expérimentalement.

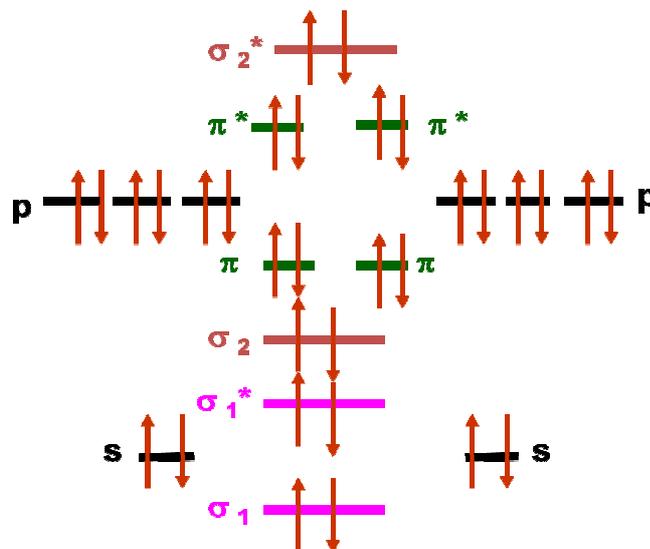
- Application à la molécule F_2 (supposée sans interactions sp) : diamagnétique



L'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2} (8 - 6) = 1$.

Pas d'électrons célibataires : diamagnétique. Cela est vérifié expérimentalement.

- Application à la molécule Ne_2 (supposée sans interactions sp)



L'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2} (8 - 8) = 0$.

La Molécule Ne_2 ne peut exister car elle est moins stable que les 2 atomes séparés. Ne comme tous les gaz rares est bien monoatomique.

L'ionisation des molécules

Comme pour les atomes isolés il est possible d'ioniser les molécules, c'est à dire de leur enlever ou ajouter des électrons. Cette ionisation va entraîner des modifications pour l'énergie de la liaison et sa longueur.

C'est la nature liante ou non liante de l'OM de l'électron enlevé ou ajouté qui va décider de l'effet de l'ionisation.

- 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

VI.7 Extension aux molécules hétéro-nucléaire A-B

Les résultats obtenus pour les molécules homonucléaires A_2 peuvent qualitativement être généralisés aux molécules hétéronucléaires AB. Une complication supplémentaire va apparaître car les orbitales atomiques utilisées ne sont plus identiques et présentent des énergies différentes.

Une règle générale veut que les atomes les plus électronégatifs qui retiennent fortement leurs électrons possèdent des orbitales atomiques d'énergie plus basse pour un niveau donné que les atomes moins électronégatifs. Les interactions entre orbitales atomiques n'étant importante que si leurs énergies sont proches, il y aura ici apparition de véritables niveaux non liants correspondants aux doublets libres des schémas de Lewis.

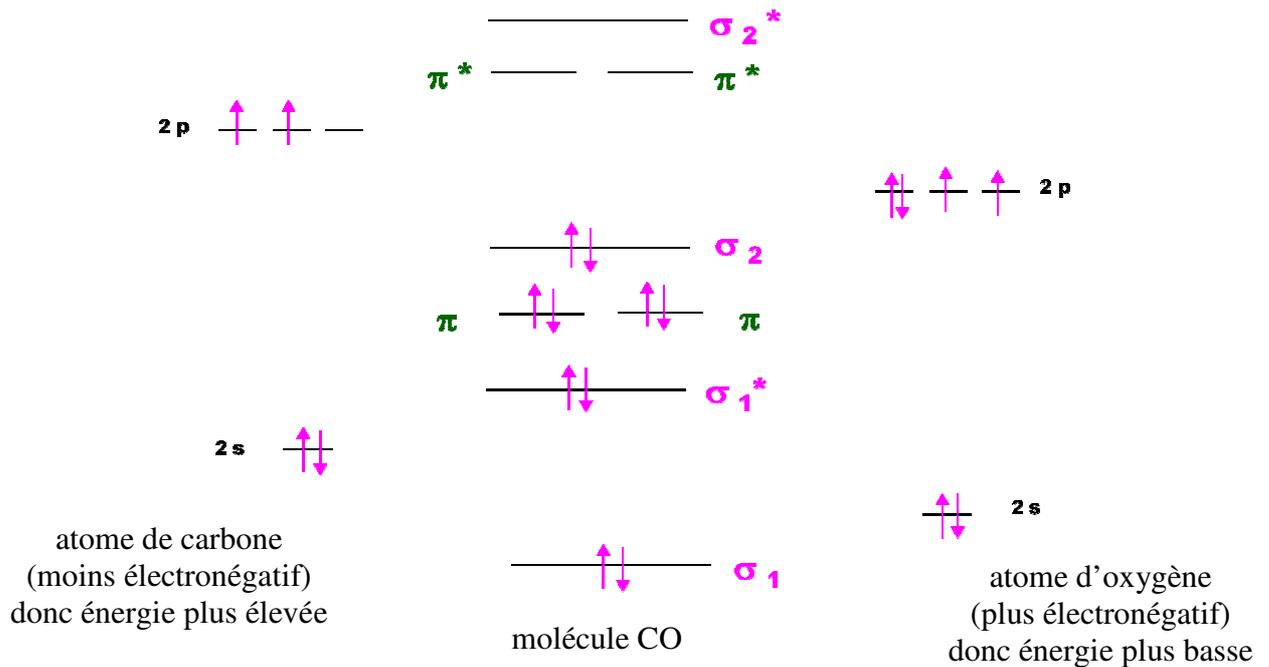
La construction des schémas de corrélation des orbitales moléculaires nécessite donc la connaissance préalable des niveaux d'énergies des orbitales atomiques pour prévoir lesquels pourront interagir entre eux et lesquels ne seront pas concernés par la formation des liaisons.

On peut toutefois se donner une idée correcte de la molécule quand les deux atomes concernés ont des électronégativités relativement proches.

- **Exemple de la molécule CO (avec interaction sp)**

On suppose que les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour que leurs niveaux respectifs s et p puissent interagir entre eux. On suppose également que des interactions sp sont possibles.

On peut alors construire le schéma de corrélation des orbitales moléculaires suivant :



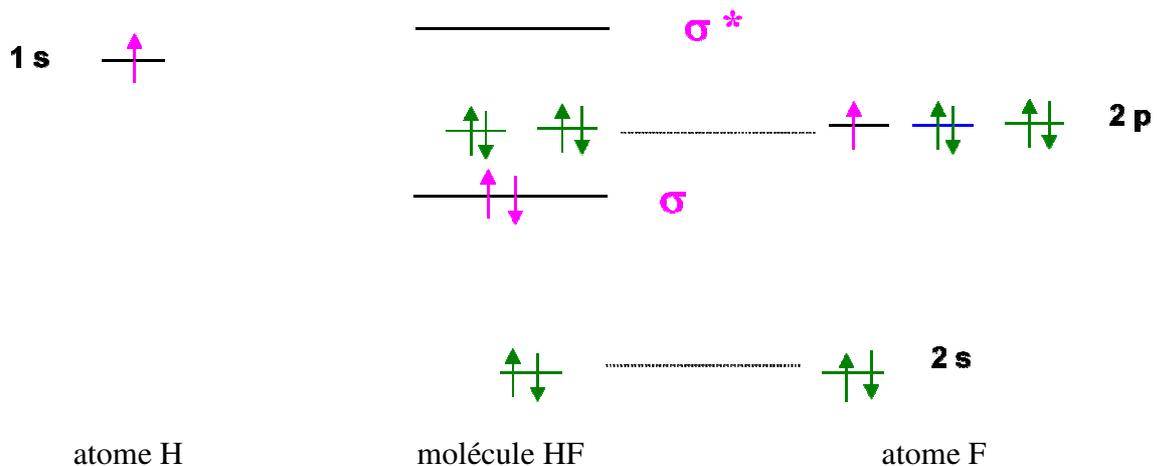
L'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$.

• Exemple de la molécule HF

Ici les électronégativités sont très différentes et seuls les niveaux 2 p de l'atome de Fluor pourront interagir avec le niveau 1s de l'atome d'Hydrogène.

Un seul des trois niveaux p du Fluor intervient, l'interaction avec le niveau 1 s de H sera axiale et conduira à la formation de deux orbitales moléculaires de type s.

Le schéma de corrélation des orbitales moléculaires est alors le suivant :



Les niveaux $2s$, p_y et p_z du fluor sont non-liants et leur énergie n'est pas affectée par la formation de la molécule.

L'indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$.

VI.8 Molécules polyatomiques – théorie de l'hybridation -

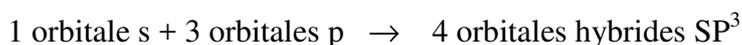
En général, l'image du recouvrement des orbitales atomiques illustre de manière satisfaisante la liaison dans le cas de molécules diatomiques. Néanmoins, ce schéma ne s'applique pas aux systèmes plus compliqués. C'est pour cela que nous parlons de la théorie d'hybridation.

L'hybridation est la transformation des orbitales de l'atome pour les adapter à une meilleure description de la géométrie moléculaire. Elle consiste en le mélange d'orbitales d'un atome de manière à former de nouvelles orbitales hybrides qui permettent de mieux décrire qualitativement les liaisons entre atomes. Les orbitales hybrides résultantes sont très utiles pour expliquer la forme des orbitales moléculaires des molécules.

Les orbitales hybrides ou mixtes ne sont pas des pures orbitales atomiques s ou p (ou d) comme dans le cas des atomes isolés, mais elles sont obtenues par recombinaisons pondérées entre orbitales s et p (éventuellement d) par activation de l'atome (passage de l'état fondamental à l'état excité). L'opération mathématique qui permet d'obtenir les orbitales hybrides, s'appelle hybridation des orbitales.

Il existe divers types d'hybridations. Parmi les principaux on a : l'hybridation tétraédrique SP^3 ; l'hybridation trigonale SP^2 ; l'hybridation digonale SP et l'hybridation des orbitales d .

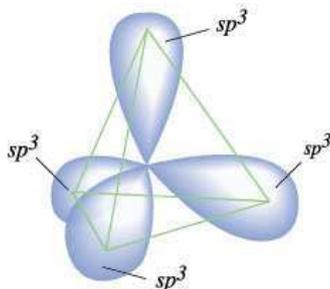
• **L'hybridation tétraédrique SP^3** : s'obtient en combinant la fonction $2s$ aux trois fonctions $2p$:



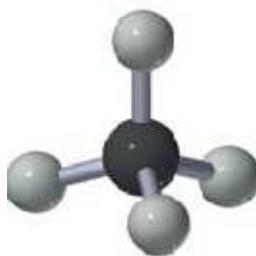
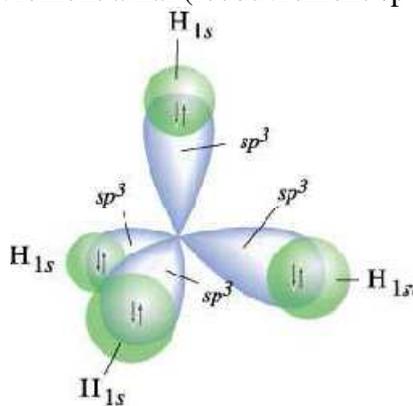
- Orbitales Hybrides de même forme et de même énergie.
- Axe dirigé vers les sommets d'un tétraèdre régulier ayant l'atome C pour centre
- Angles entre la liaison $109,3^\circ$
- L'électron sur chaque orbite \rightarrow 4 liaisons identiques

Hybridation SP^3 du carbone dans la molécule CH_4 :

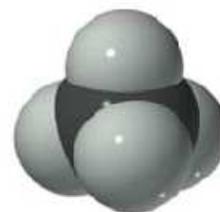
Dans le cas du carbone (dans son état réactionnel), les quatre orbitales hybrides équivalentes sont obtenues en mélangeant les orbitales atomiques de base 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z.



Les électrons s des 4 atomes d'hydrogène s'associent aux 4 électrons sp^3 du carbone par recouvrement axial (recouvrement $sp^3 - s$) pour donner 4 orbitales moléculaires σ .



Modèle éclaté



Modèle compact

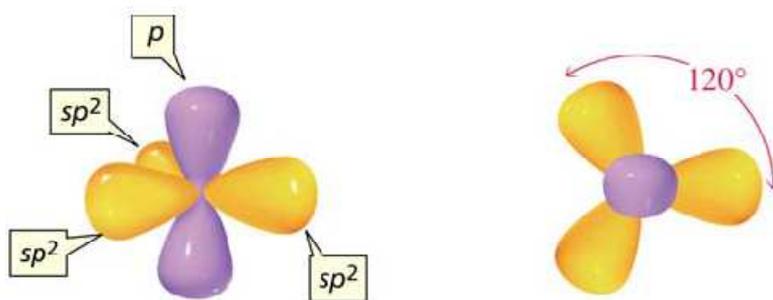
Formation, représentation spatiale et modèles de la molécule de méthane

- **L'hybridation SP^2** : s'obtient en combinant la fonction 2s à deux fonctions 2p, sans modifier la dernière :

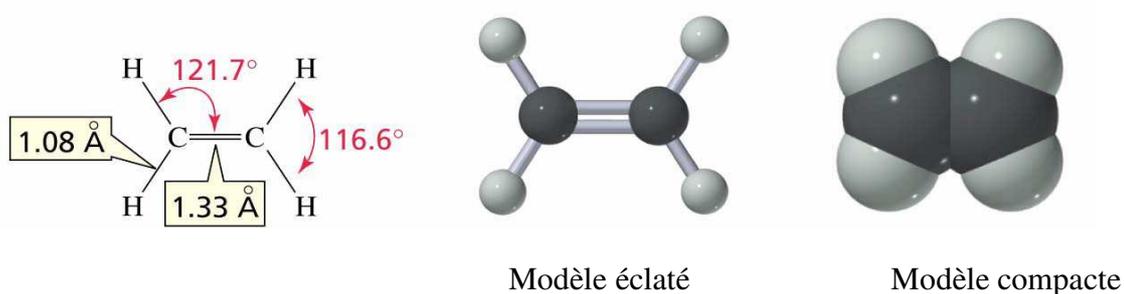


- Structure géométrique plane.
- Angle de 120° entre orbitales hybrides
- Axe orbital P perpendiculaire à l'axe des orbitales hybrides SP^2
- 3 liaisons identiques σ + 1 liaison avec O.P

L'hybridation SP^2 est adaptée à la représentation des atomes dans les molécules planes telles que $AlCl_3$, $H_2C=O$, $H_2C=CH_2$.



Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation SP^2
 Les 3 orbitales hybrides SP^2 sont coplanaires et forment entre elles un angle de 120° .
 L'orbitale p_z leur est orthogonale



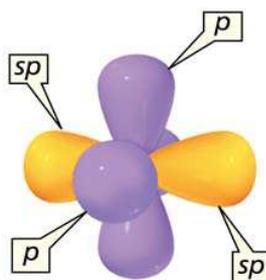
Formation, représentations spatiales et modèles de la molécule d'éthylène

Les orbitales hybrides SP^2 se recouvrent coaxialement en donnant des liaisons σ , les deux orbitales naturelles $2p_z$ donnent par recouvrement latéral une liaison π moins forte que les liaisons σ . Conséquence : tous les atomes sont coplanaires, la molécule d'éthylène est plane.

La liaison π ne permet pas la rotation des 2 carbones l'un par rapport à l'autre autour de l'axe de leur liaison.

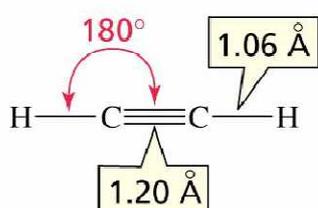
L'hybridation SP du carbone

Le carbone triplement lié est dans l'état d'hybridation SP . La combinaison de l'orbitale s et de l'orbitale $2p_x$ conduit à 2 orbitales hybrides SP dont les axes de révolution se confondent avec celui de l'orbitale p utilisée. Les autres orbitales $2p_y$ et $2p_z$ subsistent avec leur orientation normale.



Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation SP
 Les 2 orbitales hybrides SP sont linéaires (180°). Les 2 orbitales p y et p z leurs sont orthogonales

La molécule la plus simple associant 2 carbones hybridés SP est celle de l'acétylène



La triple liaison entre les 2 C
 est en fait 1 liaison σ + 2 liaisons π

Modèle éclaté

Modèle compacte

Représentation spatiale et modèles de la molécule d'acétylène

Autres types d'hybridations

Pour obtenir les autres types de géométrie moléculaire AX_5 et AX_6 nous ferons appel à des orbitales hybrides faisant intervenir des orbitales atomiques de type d sp^3d pour AX_5 et sp^3d^2 ou d^2sp^3 pour AX_6 .

Les cas les plus fréquents d'hybridation des orbitales atomiques correspondent aux formes géométriques déjà décrites dans la méthode VSEPR.

Tableau VI.2 sont résumés les principaux types d'hybridation

| Géométrie de la molécule | Type de molécule | Hybridation | Exemples |
|--------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------|
| linéaire | AX_2 | sp | $HC\equiv CH$; $BeCl_2$ |
| Triangulaire plane | AX_3 | sp^2 | $H_2C=CH_2$; BF_3 |
| Tétraédrique régulière | AX_4 | sp^3 | CH_4 ; NF_3 |
| Bipyramide trigonale | AX_5 | sp^3d ($ds + sp^2$) | PCl_5 ; SF_4 |
| Octaédrique régulière | AX_6 | sp^3d^2 | SF_6 ; IF_5 |

Références bibliographiques

1. M. Fayard, Structure électronique atomes et molécules simples, Chimie physique, Edition HERMANN-Paris, Collection Méthodes, 1969.
2. . R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale, Editions OPU - Alger, 04-1993.
3. N. Glinka, Chimie générale, tome II, Editions MIR-Moscou, 1981.
4. F. Houma, Chimie générale, Editions LAMINE - Alger, 1995.
5. R. et C. Ouahes, Chimie physique, Ellipses, 1995.
6. M. Gruia, M. Polisset, Chimie générale PCEM, Ellipses, 1993.
7. J.R. Kotz-Treichel, Chimie générale, Editions de boeck, 2006.
8. A. Durupthy, O. Durupthy, 1^{ière} année Chimie PCSI, Hachette Supérieur, 2009.
9. P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
10. G. Geiser, G. Delpin et P. Viaud, Chimie générale, Editions DELTA et SPES – Lausanne, 1983.
11. Peter Wiliam Atkins, Eléments de chimie physique, traduction de la deuxième édition anglaise par Monique Mottet, révision scientifique par Paul Depovere. Oxford, 1996.
12. Steven S. Zumdahl, Chimie générale, traduction de quatrième édition américaine par Maurice Rouleau, adaptation française der Jean- Marie Gagnon. 2ieme édition.