

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Saida – Dr. Moulay Tahar



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Polycopié de cours de Structure de la matière (Chimie I)

Destiné aux étudiants de 1^{ère} année Socle Commun Domaine Sciences de la matière & sciences et Technologie

Elaboré par :

Dr YAHIA CHERIF Fatima	MCA
Dr HADJI Djebar	MCA
Dr BENHALIMA Nadia	MCA

Département de Chimie/ Faculté des Sciences

Année universitaire : 2023/2024
Avant-propos

Ce polycopié de cours de **Structure de la matière (Chimie 1)** est destiné particulièrement aux étudiants de la première année Socle Commun Sciences de la Matière (SM) et Sciences et Technologie (ST) et ce conformément au nouveau programme du système LMD. Il a été préparé et structuré d'une façon simple afin de faciliter la compréhension et permettre aux étudiants d'assimiler les notions de base de la structure de matière.

Ce polycopié de cours s'articule autour de sept chapitres, dont le premier chapitre est consacré aux rappels des notions fondamentales de structure de la matière (les états de la matière, les mélanges, les solutions, la notion d'atomes et molécules..ect).

Le deuxième chapitre se rapporte à la structure de l'atome et les principaux constituants de la matière (l'atome, les isotopes, etc.). Le troisième chapitre traite la radioactivité (naturelle et artificielle, les réactions nucléaires, les différents types de radioactivités, loi de décroissance radioactive, etc...) et la stabilité des noyaux d'éléments.

Le quatrième chapitre traite les deux modèles de l'atome : modèles classiques et modèles quantiques ou ondulatoires. Le cinquième chapitre est dédié aux principes de la classification périodique des éléments chimiques. Plusieurs points seront traités dans ce chapitre : les familles d'éléments, les blocs, les propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, etc....

Le chapitre six (VI) est consacré à la liaison chimique (la liaison ionique, la liaison covalente, structure de Lewis, la liaison dative.....

Ce cours est le fruit de plusieurs années d'enseignement et de la lecture de nombreux ouvrages, polycopiés et documents.

Sommaire :

Chapitre I : Notions Fondamentales

I-1	Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière	1
I-2	Changements d'états de la matière	1
I-3	Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro	2
I-3-1	Notion d'atome	2
I-3-2	Notions de molécule	2
I-3-3	Notion du mole et Nombre d'Avogadro	3
I-4	Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire	4
1-4-1	Unité de masse atomique	4
I-4-2	Masse molaire atomique et masse molaire moléculaire	4
I-4-3	Volume molaire	5
I-5	Loi pondérale : Conservation de la masse (Lavoisier), réaction chimique...	6
I-5-1	Réaction chimique	6
I-5-2	Énoncé moderne de Lavoisier	7
I-6	Aspect qualitatif de la matière	7
I-6-1	Corps purs, mélange homogène et hétérogène.....	7
I-6-2	Les solutions : soluté, solvant, solution aqueuse, dilution et saturation	9
I-7	Aspect quantitatif de la matière	10
I-7-1	Quantité de matière : le nombre de mole	10
I-7-2	Concentration molaire ou Molarité	10
I-7-3	La molalité	10
I-7-4	Concentration pondérale	11
I-7-5	Fraction pondérale ou massique	11
I-7-6	Titre	11
I-7-7	La fraction volumique	12
I-7-8	La fraction molaire	12
I-7-9	Concentration normale ou Normalité	12
I-7-10	Masse volumique et densité	13
I-8	Lois des solutions diluées : lois de Raoult	14

Chapitre II : Principaux Constituants de la Matière

II-1	Introduction : Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité	15
-------------	---	----

II-2	Mise en évidence des constituants de la matière et donc de l'atome et quelques propriétés physiques (masse et charge)	15
II-2-1	Electron	15
II-2-1-1	Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques	15
II-2-1-2	Expérience de J. J. Thomson : Détermination du rapport $ e /m$	16
II-2-1-3	Expérience de Millikan : Détermination de la charge $ e $ de l'électron et déduction de sa masse	17
II-2-2	Proton : expérience de Goldstein : mise en évidence de la charge positive du noyau	18
II-2-3	Neutron : expérience de Chadwick : mise en évidence du neutron existant dans le noyau	19
II-3	Modèle planétaire de Rutherford	20
II-4	Présentation et caractéristiques de l'atome (Symbole, numéro atomique Z, numéro de masse A, nombre de proton, neutrons et électron)	21
II-5	Isotopie et abondance relative des différents isotopes	22
II-5-1	Isotopes d'un élément chimique	22
II-5-2	Masse atomique moyenne d'un élément chimique	23
II-6	Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome : Spectrométrie de masse : spectrographe de Bainbridge	23
II-7	Energie de liaison et de cohésion des noyaux	25
II-7-1	Energie de liaison (E)	25
II-7-2	Energie de cohésion (B)	25
II-7-3	Théorie de la relativité (Equation d'EINSTEIN)	25
II-7-4	Energie de cohésion par nucléon	26
II-8	Stabilité des noyaux	26
II-8-1	Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston	26
II-8-2	Stabilité et nombre de nucléons : courbe nombre de neutrons = f (Z : nombre de protons)	27
Chapitre III : Radioactivité – Réactions Nucléaires		
III-1	Introduction	29
III-2	Radioactivité naturelle (rayonnements α , β et γ)	29
III-2-1	Les principaux rayonnements nucléaires	30
III-2-1-1	Radiation α	30
III-2-1-2	Radiation β^-	30
III-2-1-3	Radiation β^+	31
III-2-1-4	Radiation γ	31

III-2-2	Les familles radioactives naturelles	31
III-3	Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires	32
III-3-1	Les transmutations	33
III-3-2	La fission nucléaire	33
III-3-3	La fusion nucléaire	33
III-4	Cinétique de la désintégration radioactive	34
III-4-1	Loi de décroissance radioactive	34
III-4-2	La période radioactive ou temps de demi vie T (ou $t_{1/2}$)	35
III-5	Applications de la radioactivité	36
III-5-1	Traceurs	36
III-5-2	Application médicales	37
III-5-3	Armes nucléaires	37
III-5-4	Source d'énergie	37
III-5-5	Datation d'échantillons anciens	37
Chapitre IV : Structure Electronique de L'atome		
IV-1	Dualité onde-corpuscule	38
IV-1-1	Aspect ondulatoire de la lumière : spectre électromagnétique	38
IV-1-1-1	Ondes électromagnétique ou lumineuses	38
IV-1-1-2	Spectre électromagnétique	39
IV-1-2	Aspect corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique	39
IV-2	Interaction entre la lumière et la matière	40
IV-2-1	Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	41
IV-2-2	Relation empirique de Balmer-Rydberg	42
IV-2-3	Notion de série de raies	42
IV-3	Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène	44
IV-3-1	Les postulats de Bohr	44
IV-3-2	Rayon des orbites stationnaires	45
IV-3-3	Energie de l'électron sur une orbite stationnaire	46
IV-3-4	Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie	47
IV-3-5	Applications aux hydrogénoïdes	47
IV-3-6	L'énergie d'ionisation	48
IV-3-7	Insuffisance du modèle de Bohr	48
IV-4	L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire	49

IV-4-1	Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie	49
IV-4-2	Principe d'incertitude d'Heisenberg en 1934	49
IV-4-3	Fonction d'onde et équation de Schrödinger	50
IV-4-4	Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger	51
IV-4-5	Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique	51
IV-5	Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire	54
IV-5-1	Configuration électronique des éléments : règle de Kelechkowsky	55
IV-5-2	Exceptions à la règle de Klechkowski	57
IV-5-3	Règles de remplissage des orbitales atomique	57
IV-5-3-1	Le principe d'exclusion de Pauli	57
IV-5-3-2	Règle de Hund	58
IV-5-4	Effet écran : Approximation de Slater	58

Chapitre V : La classification périodique des éléments

V-1	Introduction	60
V-2	Périodicité des éléments	61
V-2-1	Période et groupe d'un élément chimique	61
V-2-2	Familles des éléments chimiques (colonnes)	64
V-3	Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments	64
V-3-1	Le rayon atomique r_a	64
V-3-2	Rayon ionique r_i	66
V-3-3	L'énergie d'ionisation (E.I = P.I)	67
V-3-4	Affinité électronique (A.E)	69
5-3-5	Electronégativité (noté χ (ksi) ou E.N)	70

Chapitre VI : Liaisons Chimiques

VI-1	Introduction	71
VI-2	La liaison covalente dans la théorie de Lewis	71
VI-2-1	Couche de valence	71
VI-2-1-1	La règle de l'octet	72
VI-2-1-2	Les notations de Lewis	72
VI-2-2	Les différents types de liaisons	72
VI-2-2-1	Liaison covalente	73
VI-2-2-2	Liaison dative	73

VI-2-2-3	Liaison ionique	74
VI-2-3	Diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires	74
VI-3	Polarité de la liaison, moment dipolaire et Caractère ionique partiel (CI)	76
VI-3-1	Polarité de la liaison et moment dipolaire	76
VI-3-2	Caractère ionique partiel (CI)	77
VI-4	Géométrie des molécules : théorie Gillespie de ou VSEPR	77
VI-5	La liaison chimique dans le modèle quantique	81
VI-5-1	Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO)	81
VI-5-1-1	Formation de la liaison σ (recouvrement axial)	81
VI-5-1-2	Formation de la liaison π (recouvrement latéral)	82
VI-5-2	Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques	82
VI-5-2-1	Hybridation SP	82
VI-5-2-2	Hybridation SP ²	83
VI-5-2-3	Hybridation SP ³	84

I-1- Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière

➤ Représentation des états de la matière

La matière constituée tous ce qui possède une masse et qui occupe un volume dans l'espace.

La matière peut exister sous trois états physiques (les plus classiques) différents : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux.

➤ Propriété macroscopique

Une **propriété macroscopique** est une caractéristique d'un corps qui peut être observée. C'est une propriété à *grande échelle*.

- **L'état solide** : Possède un volume propre (il est très difficilement compressible) et une forme propre (mais il peut se déformer sous l'effet de contraintes)

À l'état solide, les particules (atomes, molécules ou ions) sont liées les unes aux autres par des liaisons chimiques.

- **L'état liquide** : Possède un volume propre mais elle ne possède pas de forme propre (il prend la forme du récipient qui le contient)

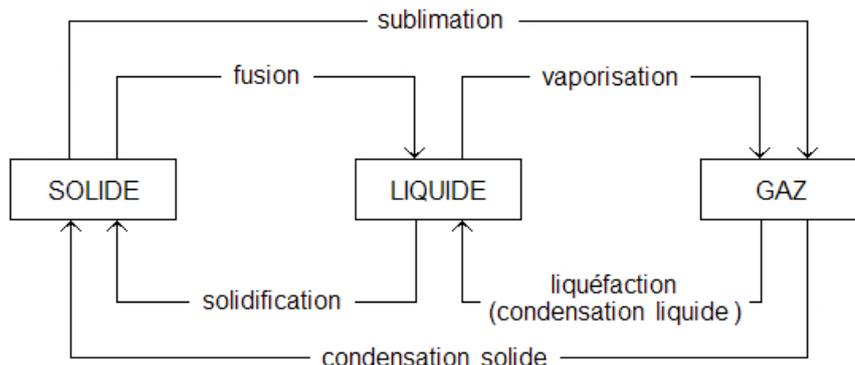
À l'état liquide, les particules sont faiblement liées : L'état liquide est un état fluide, c'est-à-dire parfaitement déformable.

- **L'état gazeux** : ne possède ni forme propre, ni volume propre. Elle tend à occuper tout le volume disponible.

À l'état gazeux, les particules sont très faiblement liées, quasiment indépendantes (on les considère indépendantes dans le modèle des gaz parfaits, qui décrit bien le comportement des gaz basse pression).

I-2- Changements d'états de la matière

Le passage d'un état de la matière à un autre est appelé changement d'état (changement physique). Ce changement se fait sous l'effet d'une modification du volume, de la température et/ou de la pression. Le schéma ci-après donne la nomenclature des divers changements de phase (on dit aussi changements d'état ou transitions de phase) entre les états : solide, liquide et gazeux.



I-3- Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro

I-3-1- Notion d'atome :

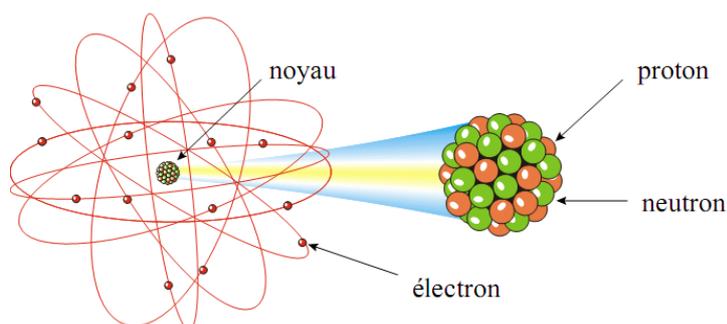
Au quatrième siècle, le philosophe grec Démocrite a le premier découvert que la matière est constituée de "grains" de matière, tellement petits que l'on ne pourrait pas les couper en deux, d'où leur nom de *atomos* qui signifie indivisible en grec.

L'**atome** est la plus petite partie d'un élément qui puisse exister. Il peut se combiner chimiquement avec un autre. Il est généralement constitué **d'un noyau** composé de **protons** et de **neutrons** autour desquels se trouvent des **électrons**. Sa masse est de l'ordre 10^{-27} Kg et la dimension est de 10^{-10} m (1 Å°).

Donc l'atome est formé de deux parties distinctes :

- Le **noyau** chargé positivement
- L'**électron** ou les électrons chargés négativement.

L'ensemble constitue l'atome, électriquement neutre.



I-3-2- Notions de molécule

Une molécule est un assemblage d'atomes qui sont unis par des liaisons chimiques, dont la composition est donnée par sa formule chimique. Ces atomes peuvent être identiques (élément) ou différents (composé).

Exemples :

- La molécule de méthane CH_4 est constituée d'un atome de carbone (C) et de quatre atomes d'hydrogène (H).
- La molécule d'eau H_2O est constituée d'un atome d'oxygène (O) et d'un atome d'hydrogène (H).
- La molécule de dioxygène O_2 est constituée de deux atomes d'oxygène (O).

I-3-3- Notion du mole et Nombre d'Avogadro

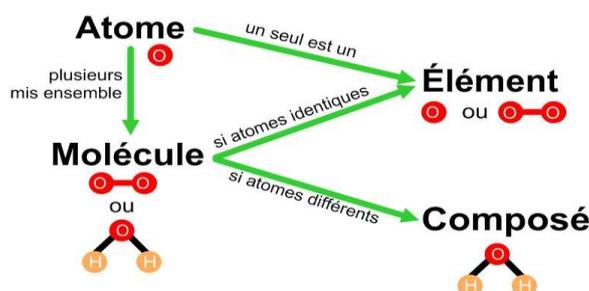
La mole, de symbole mole, est une unité de base.

La mole est l'unité de mesure de la quantité de matière.

Une mole d'atomes (ou de molécules) contient environ $6,023 \times 10^{23}$ atomes (ou molécules). Ce nombre est appelé constante d'Avogadro, son symbole est N_A .

$$N_A = 6,023 \times 10^{23}$$

1 mole (d'atomes, ions, molécules....) = $6,023 \times 10^{23}$ (atomes, ions, molécules....)



Remarque : Le nombre d'Avogadro est nommé en l'honneur du physicien et chimiste italien Amedeo Avogadro (1776 - 1856).

Si $N(X)$ désigne le nombre d'entités X (d'atomes, ions, molécules....) et si $n(X)$ désigne la quantité de matière de la même entité X (d'atomes, ions, molécules....),

$$1 \text{ mole} \rightarrow N_A \text{ entités}$$

$$n(X) \text{ mole} \rightarrow N(X) \text{ entités}$$

Donc on obtient la relation suivante : $n(X) = \frac{N(X)}{N_A}$

$n(X)$ désigne le nombre de mole (la quantité de matière)

I-4- Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire

I-4-1- Unité de masse atomique :

Les masses des particules élémentaires : électron, proton, neutron, ne sont pas du tout à notre échelle. Donc on utilise une unité de masse différente au kilogramme (Kg) mais mieux adaptée aux grandeurs mesurées. Cette unité de masse est appelée **unité de masse atomique : u.m.a** ou (u).

Par définition : $1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12}$ de la masse d'un atome de carbone m_c .

$$N_A(1 \text{ mole}) \text{ atome de carbone} \rightarrow 12 \text{ g}$$

$$1 \text{ atome de carbone} \rightarrow m_c$$

On obtient donc que : $m_c = \frac{12}{N_A} \text{ g}$

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \times m_c = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} \text{ g} = \frac{1}{N_A} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

Remarque : Cette définition de l'**u.m.a** entrain que le nombre qui exprime la masse d'un nucléide en u.m.a., est le même que celui qui exprime la masse d'une mole de ce nucléide (en g.mol⁻¹).

I-4-2- Masse molaire atomique et masse molaire moléculaire

On appelle **masse molaire atomique**, la masse d'une mole d'atomes d'un même élément chimique. Cette masse s'exprime donc en g.mol⁻¹ ou bien kg.mol⁻¹.

Exemple :

- La masse molaire atomique du carbone est $M_C = 12,01 \text{ g.mol}^{-1}$
- La masse molaire atomique de l'oxygène est $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- La masse molaire atomique de l'hydrogène est $M_H = 1,008 \text{ g.mol}^{-1}$

La **masse molaire moléculaire** : est la masse d'une mole de molécules. C'est la somme des masses atomiques des atomes constitutifs d'une molécule.

$$M_{\text{Moléculaire}} = \sum M_{\text{Atomiques}}$$

Exemple :

- La masse molaire de la molécule d'eau (H₂O) est :

$$M_{H_2O} = M_O + 2M_H = 16 + (2 \times 1,008) \approx 18 \text{ g.mole}^{-1}$$

Définition :

Le nombre de mole est le rapport entre la masse du composé et sa masse molaire (atomique ou molaire).

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

n : nombre de moles ; m : masse de composé en g

M : masse molaire (atomique ou molaire) du composé en g/mol

I-4-3- Volume molaire

Le volume molaire, nommé V_M , d'une substance est le volume occupé par une mole de cette substance. Dans le système international le volume molaire s'exprime en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, mais il est plus pratique d'utiliser l'unité $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$. C'est une entité physico-chimique qui augmente généralement avec l'élévation de la température.

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) (**0 °C, 1 atm**), le volume molaire d'un gaz parfait est de **22,4140 l. mole⁻¹**. Il égale à **24,055 l. mol⁻¹** dans les conditions de température **T = 20 °C** et de pression **P = 1 atm**.

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

Avec : V : le volume en mètre cube ou litre

n : la quantité de matière en moles.

En utilisant la formule de calcul de la masse molaire M,

Avec m : la masse de matière : $n = \frac{m}{M}$

On peut déterminer une seconde formule :

$$V_m = \frac{V \cdot M}{m}$$

Exercice d'application :

L'aluminium, Al, est un métal dont le rapport résistance-poids est élevée et qui est très résistant à la corrosion. C'est pourquoi on l'utilise souvent à des fins structurales. Calculez le nombre de moles et le nombre d'atomes que contient un échantillon d'aluminium de 10 g.

Solution :

$$M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g. mole}^{-1} ; m(\text{Al}) = 10 \text{ g}$$

Le nombre de mole (la quantité de matière) de l'aluminium est :

$$\begin{aligned} 1 \text{ mole d'Al} &\rightarrow M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g} \\ n \text{ mole d'Al} &\rightarrow m(\text{Al}) = 10 \text{ g} \\ n &= \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{10}{26,98} = 0,37 \text{ mole} \end{aligned}$$

Le nombre d'atome présent dans 0,37 mole (10 g) d'aluminium est :

$$\begin{aligned} 1 \text{ mole d'Al} &\rightarrow N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomes} \\ 0,37 \text{ mole d'Al} &\rightarrow N(\text{Al}) \text{ atomes} \\ N(\text{Al}) &= 0,37 \times 6,023 \cdot 10^{23} = 2,23 \cdot 10^{23} \end{aligned}$$

I-5- Loi pondérale : Conservation de la masse (Lavoisier), réaction chimique :

I-5-1- Réaction chimique :

Une réaction chimique est une transformation de composés chimiques (réactifs) en d'autres composés (produits). On présente généralement cette transformation en indiquant les molécules de départ (les réactifs) à gauche et celles obtenues à l'issue de la transformation (les produits) à droite, les deux entités sont séparées par une flèche.

L'écriture d'une réaction chimique n'est que le bilan de cette réaction, comme :



L'équation chimique d'une réaction est l'outil de choix de la stœchiométrie. Encore faut-il savoir s'en servir.

En 1774, Lavoisier (Antoine-Laurent de Lavoisier : 1743-1794), chimiste français, chauffe de l'oxyde de mercure (HgO) solide dans un récipient fermé, en présence de charbon de bois. L'oxyde, une poudre rougeâtre, se transforme en mercure métallique et un gaz de dioxygène. L'étude montre que la masse de l'oxyde de mercure est égale à la somme des masses de mercure métallique et de dioxygène. Il démontra ainsi que « **RIEN NE SE PERD, RIEN NE SE CREE, TOUT SE TRANSFORME** »

I-5-2- Énoncé moderne de Lavoisier :

En système fermé, Lors d'une réaction chimique, la somme des masses des réactifs est toujours égale à la somme des masses des produits.

Le nombre d'atomes à l'entrée (les réactifs) est aussi égal au nombre d'atomes à la sortie (les produits) lors d'une réaction chimique : donc il y'a conservation des atomes.

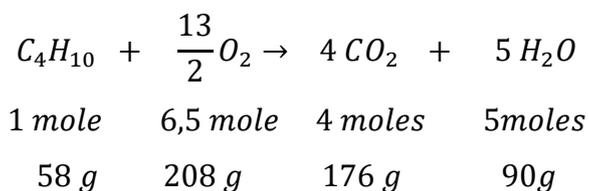
Les particules à charge non nulle sont les protons (+e) et les électrons (-e). Après la transformation chimique, on trouve le même nombre de protons et électrons qu'avant la transformation.

En général, on peut écrire une équation qui montre le bilan d'une réaction chimique :



$$\text{masse de A} + \text{masse de B} = \text{masse de C} + \text{masse de D}$$

Exemple : lorsque nous écrivons l'équation de combustion du butane :

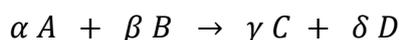


La masse, la charge et le nombre d'atomes sont conservés.

$$\text{Masse des réactifs} = 58 \text{ g} + 208 \text{ g} = 266 \text{ g}$$

$$\text{Masse des produits} = 176 \text{ g} + 90 \text{ g} = 266 \text{ g}$$

Plus généralement, une équation de réaction chimique est de la forme :



Les nombres α , β , γ et δ sont les coefficients stœchiométriques de l'équation de réaction.

Dans l'exemple présenté ci-dessus ces coefficients sont : $\alpha = 1$, $\beta = 13/2$, $\gamma = 4$ et $\delta = 5$.

I-6- Aspect qualitatif de la matière

I-6-1- Corps purs, mélange homogène et hétérogène

- **Corps pur :** En chimie, un corps pur est composé d'un seul type de constituant (atome, ion ou molécule).
- **Corps pur simple :** Corps est constitué d'un seul type d'atomes, associés ou non en molécules.

Exemples : Cu (corps simple élémentaire), Fe, H₂, O₂

Corps pur composé : est un corps formé à partir d'atomes de natures différentes.

Exemples : H₂O, CH₄, NH₃

- Mélange :

Un **mélange** est un corps constitué de plusieurs sortes d'entités chimiques mélangé ensemble.

Les propriétés d'un mélange dépendent des substances qui le composent.

On distingue deux types principaux de mélanges : les mélanges **homogènes** et les mélanges **hétérogènes**.

Le caractère de miscibilité détermine si deux liquides formeront un mélange homogène ou hétérogène.

- **Mélange homogène** : est un mélange d'au moins deux substances dans lequel une seule phase est visible (un seul constituant visible). Les mélanges homogènes peuvent être sous **les trois états de la matière**.

Exemples :

- L'air est un **mélange homogène gazeux**. On ne peut pas distinguer à l'œil nu les différents gaz qui constituent l'air que nous respirons. La composition moyenne est : Azote N_2 : 78,05%, oxygène O_2 : 20,97%, Dioxyde de carbone CO_2 : 0,03%, gaz rares (He : 0,00046%, Ne : 0,0016%, Ar : 0,93270%, Kr : 0,0011%, Xe : 0,00001%) : 0,94, hydrogène H_2 : 0,01%.
- Le vinaigre est un **mélange homogène liquide**. Le vinaigre est constitué d'acide acétique et d'eau.
- Le bronze est un mélange homogène solide. Le bronze est un alliage constitué de cuivre et d'étain.
- Un **mélange hétérogène** est un mélange dans lequel deux ou plusieurs phases sont visibles (plusieurs constituants visibles), les propriétés ne sont pas identiques en tout point du mélange. Lorsqu'il est possible de distinguer les différentes parties d'un mélange, on dit qu'il est hétérogène. Ces différentes parties, nommées phases, peuvent être liquides, solides ou gazeuses.

Exemples :

L'eau et l'huile forment un mélange hétérogène liquide. L'huile possède une masse volumique plus faible que l'eau, elle flotte donc à sa surface.

I-6-2- Les solutions : soluté, solvant, solution aqueuse, dilution et saturation

Une solution : est un mélange homogène sous forme liquide de deux substances ou plus, Une solution est le mélange obtenu après dissolution d'un soluté dans un solvant.

- **Soluté** : Dans une solution, la substance présente en plus petite quantité est appelée soluté. C'est la substance qui est dissoute (qui disparaît) dans le solvant

Exemple : Dans une solution d'eau sucrée, le sucre serait le soluté

- **Solvant** : C'est dans celle-ci que l'on peut dissoudre le soluté.

Exemple : Dans une solution d'eau sucrée, l'eau serait donc le solvant.

- **Solution aqueuse** ;

En chimie, une **solution aqueuse** est une phase liquide contenant plusieurs espèces chimiques, les solutés ou « espèces chimiques dissoutes » et le solvant,

Une solution aqueuse est un mélange d'eau et de composés solubles dans cette dernière.

Exemple :

L'eau salée, l'eau sucrée, l'eau de chaux ou un mélange d'eau et de sulfate de cuivre sont des solutions aqueuses.

- **La dilution** :

La dilution est une opération qui permet d'obtenir une nouvelle solution moins concentrée que la solution initiale, en ajoutant du solvant. La solution initiale se nomme solution mère et la solution diluée se nomme la solution fille.

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

Donc : $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$ conservation de la masse du soluté.

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

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

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

Cette équation ne peut être utilisée que pour les cas de dilution.

- **Solubilité** :

La **solubilité** est la capacité d'un soluté à se dissoudre dans un solvant donné, à une température donnée, pour former un mélange homogène appelé solution. On appelle la solution qui se forme alors **solution saturée**.

- **Saturation** :

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

- **Solution insaturée :**

C'est une solution qui contient un soluté à une concentration inférieure à sa solubilité.

- **Solution sursaturée :**

C'est une solution dans laquelle la concentration de soluté est temporairement supérieure à sa solubilité.

I-7- Aspect quantitatif de la matière :

I-7-1- Quantité de matière : le nombre de mole

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

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

I-7-2- Concentration molaire ou Molarité

Concentration molaire ou **molarité** C (nommé également $[X]$) est le rapport de la quantité de soluté exprimé en moles par le volume de la solution exprimé en litres. Donc La concentration molaire c du soluté est ainsi liée à la quantité de matière n de soluté et au volume V de solution par la relation.

$$C \text{ (mole.Litre}^{-1}\text{)} = \frac{n \text{ (mole)}}{V_{\text{solution}} \text{ (Litre)}}$$

Dans les unités du système international, la concentration molaire s'exprime en moles par mètre cube (mol/m^3 ou $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), mais on utilise plus couramment les moles par litre (mol/L ou $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

$$1 \text{ mol/L} = 1\,000 \text{ mol/m}^3.$$

L'unité **mol/L** est souvent abrégée en **M** ; par exemple, une solution d'acide chlorhydrique de concentration **0,1 mol/L** peut être étiquetée « HCl **0,1 M** ».

I-7-3- La molalité :

Concentration molale (ou **molalité**) : la molalité M_o est le rapport de la quantité de matière de soluté exprimée en mole par la masse (1000g) de solvant exprimée en kg.

$$M_o = \frac{n_{\text{soluté}} \text{ (mole)}}{m_{\text{solvant}} \text{ (Kg)}}$$

I-7-4- Concentration pondérale :

La **concentration massique** ou **concentration pondérale** d'un soluté i est le rapport de la masse de soluté m_i présente par litre de solution. La concentration massique se note C_m , elle s'exprime en g. L^{-1} .

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}(\text{g})}{V_{\text{solution}}(\text{litre})}$$

On a $C = \frac{n}{V}$ et $n = \frac{m}{M}$

D'où $C = \frac{m}{M \times V}$

Donc : $C = \frac{C_m}{M}$ ou bien $C_m = C \times M$

I-7-5- Fraction pondérale ou massique

La **fraction massique** w est une grandeur utilisée en chimie et en métallurgie pour représenter la composition d'un mélange ou d'un alliage, en indiquant la proportion de chaque composant dans le mélange.

La fraction massique W_i du composant i est le rapport de la masse m_i de ce composant à la masse m_{tot} du mélange.

$$W_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}}$$

La masse totale est : $m_{\text{tot}} = \sum m_i$

La fraction massique est sans unité (g/g ; les unités s'annulent)

La fraction massique est comprise entre **0** et **1**, et la somme des fractions massiques vaut **1**.

Remarque : En la multipliant par 100, on obtient le **pourcentage massique**, noté % m (également % poids ou % pds), ou % $m_{(i)}$ pour le composant i du mélange.

I-7-6- Titre

En chimie, le **titre** est la mesure du dosage volumétrique d'un composant donné dans une solution (par exemple le titre du sang en calcium). Le **titre massique** d'une solution est égal à la masse m de soluté divisé par le volume V de la solution et qui s'exprime en g. L^{-1} .

$$t = \frac{m}{V}$$

Avec t = concentration massique en g.L^{-1} ; $m_{(A)}$ en g et V en L.

I-7-7- La fraction volumique :

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V_i}$$

La somme des fractions volumiques de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1. $\sum \varphi_i = 1$

I-7-8- La fraction molaire

La **fraction molaire** est une grandeur utilisée en chimie, en minéralogie et en métallurgie pour représenter la composition d'un mélange, d'une solution, d'un minéral ou d'un alliage. Représentant la proportion d'un composant (aussi appelé u constituant) dans le mélange, la fraction molaire x est comprise entre **0** et **1**.

La **fraction molaire** x_i d'un composant i est égal au rapport du nombre de moles n_i de ce composant sur le nombre total de moles n_{tot} du mélange. C'est donc une grandeur sans dimension.

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

La somme des **fractions molaires** des composants d'un mélange est égale à l'unité.

$$\sum x_i = 1$$

Le *pourcentage molaire* est sa fraction molaire multipliée par 100%.

I-7-9- Concentration normale ou Normalité

Concentration normale (ou **normalité**) est reliée au nombre d'équivalent-grammes de soluté dans la solution et au type de réaction chimique considérée. Dans le cas des réactions acide-base, l'équivalent-gramme est le nombre de protons échangeables alors que dans les réactions d'oxydo-réductions, il s'agit du nombre d'électrons. La normalité N est donnée par le nombre d'équivalent-grammes de soluté (n d'éq gr) par litre de solution (éq.g/l) ou N . Toute fois elle existe une relation entre la normalité (N) et la molarité (M) : $N = (n \text{ d'éq gr}) \times C$

Exemple d'application

Quelle est la normalité des solutions suivantes :

- **Solution de HCl** : $C = 12,1 \text{ M}$, l'acide participe avec un proton donc $n \text{ d'éq gr} = 1$,



La normalité de la solution : $N = 12,1\text{N}$

- **Solution de H_2SO_4** : $C = 6,1 \text{ M}$, l'acide participe avec deux protons donc $n \text{ d'éq gr} = 2$,



La normalité $N = 2 \times 6,1 = 12,2 \text{ N}$

- **Solution de H_3PO_4** : $C = 6,5 \text{ M}$, l'acide participe avec trois protons donc n d'éq gr = 3,



La normalité $N = 3 \times 6,5 = 19,5 \text{ N}$

I-7-10- Masse volumique et densité

La masse volumique d'une substance est une des propriétés de la matière que les chimistes utilisant souvent comme « marque d'identification » Elle exprime la masse d'un certain volume de solution sous certaines conditions de température et de pression. Elle est notée ρ et son unité est le g/L

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

Densité

La **densité** ou **densité d'un corps** ou **densité relative d'un corps** (d est le rapport entre la masse volumique d'une substance et la masse volumique d'un corps de référence

- Pour les liquides et les solides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C dont la masse volumique est de 1 Kg/litre = 1000 Kg/m³.

La densité d'un liquide ou d'un solide est le rapport de la masse volumique de ce liquide ou de ce solide par la masse volumique de l'eau.

$$d = \frac{\rho_{\text{corps}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

- Dans le cas de gaz ou de vapeur, le corps de référence gazeux est l'air, à la même température et sous la même pression. La densité d'un gaz par rapport à l'air est égale au quotient de la masse m d'un volume v de gaz par la masse m_{air} du même volume d'air, m et m_{air} étant mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression.

$$d = \frac{\text{masse du gaz}}{\text{masse de l'air}} = \frac{\rho \cdot V}{\rho_{\text{air}} \cdot V} \quad \text{donc} \quad d = \frac{\rho}{\rho_{\text{air}}}$$

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

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

Donc : $d = \frac{M}{29}$

La densité est une grandeur sans dimension et sa valeur s'exprime sans unité de mesure.

I-8- Lois des solutions diluées : lois de Raoult

La **loi de Raoult** est une loi empirique de la thermodynamique. Elle dit que la pression totale d'une solution idéale liquide est égale à la somme des pressions de vapeur saturante de ses constituants pondérées par les fractions molaires de ceux-ci. Elle permet notamment de calculer les équilibres liquide-vapeur des solutions idéales liquides dont la phase vapeur est considérée comme un mélange de gaz parfaits.

La pression partielle du gaz i est :

$$P_i = X_i \cdot P_T$$

Avec : P_i : est la pression partielle du constituant i .

X_i : est la fraction molaire du constituant i .

P_T : est la pression totale du mélange gazeux.

$$P_T = \sum P_i$$

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

A partir d'un grand nombre d'expériences sur l'électrolyse, Faraday suggère qu'il existe une relation entre la matière et l'électricité. Donc, il a formulé deux lois :

a) La quantité de matière (masse) d'un élément qui apparaît sur une électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité mise en jeu.

b) Si q est la quantité d'électricité qui correspond à l'apparition d'un atome d'hydrogène, q , $2q$, $3q$,..., nq sont les quantités d'électricité associées respectivement aux atomes qui se combinent à 1, 2, 3,..., n atomes d'hydrogène.

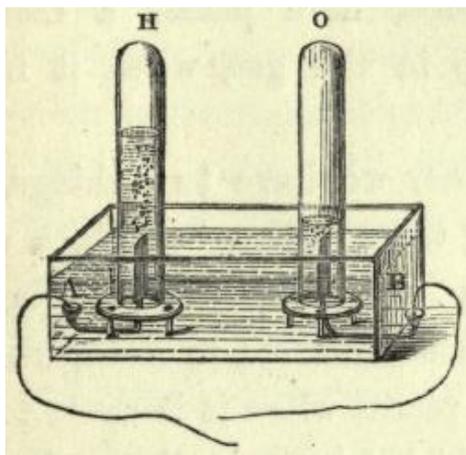


Figure 1 : La décomposition de l'eau par le courant, principe du voltamètre.
[Faraday, Sur les différentes forces de la matière, 1860]

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

II-2-1- Electron :

II-2-1-1- Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques

En 1879, le Britannique William **CROOKES** réalise une expérience dans un tube à décharge (aujourd'hui ce tube en verre est appelé tube de Crookes) représenté sur la figure ci-dessous. La pression du gaz (air, hélium, néonetc) contenue à l'intérieur du tube est réduite à 10^{-6} atm. Il a placé aux extrémités du tube, 2 électrodes métalliques, entre lesquelles il applique une forte différence de potentiel (ddp) environ 1000 volts par cm. Il observe alors que le verre de l'ampoule devient fluorescent à l'opposé de l'électrode négative (la cathode). En effet cette

fluorescence observée est due à l'impact sur le verre d'un rayon (rayonnement) invisible, issu de la cathode d'où son nom rayonnement cathodique, CROOKS considère que ce rayonnement provoque la fluorescence du verre. Pour faire ses observations, William Crookes avait enduit les parois du tube d'une **matière** phosphorescente.

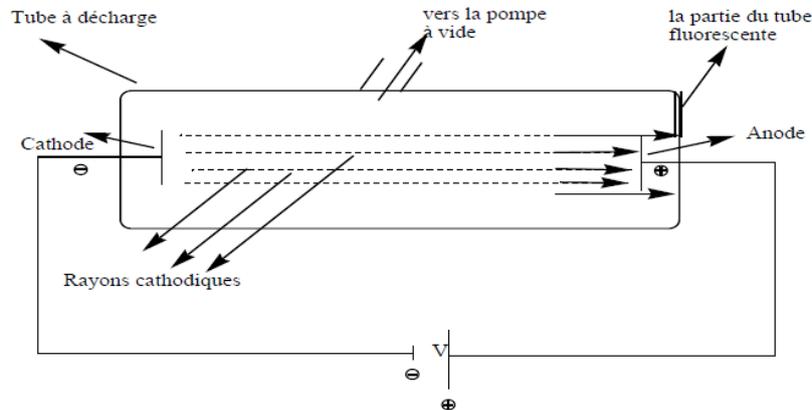


Figure 2 : Expérience de Crookes

Il a montré que les particules constituant ces rayons cathodiques sont électriquement chargées négativement car ils sont déviés par un champ électrique vers le pôle positif.

Dans une deuxième expérience, un petit cylindre est placé dans la direction de ces particules. Après fermeture du circuit Crookes a observé le déplacement du cylindre dans la même direction et dans le même sens. Il conclura alors que ces dernières ont une énergie cinétique et donc une masse.

En 1891, Stoney a donné le nom de l'électron aux particules constituant les rayons cathodiques.

II-2-1-2- Expérience de J. J. Thomson : Détermination du rapport $|e/m|$

En 1897 **Joseph John Thomson**, prouve expérimentalement l'existence des électrons. Il entreprend une étude quantitative des rayons cathodiques. Il a pu déterminer la valeur du rapport charge/masse des particules issues de la cathode grâce à une série d'expériences sur ces rayons cathodiques. Dans un premier temps, **J. J. Thomson**, a déterminé en 1895 la vitesse \vec{v} des électrons en ajustant le champ électrique \vec{E} et le champ magnétique \vec{B} pour que les forces dues aux 2 champs soient exactement opposées et pour que le faisceau ne subisse aucune déviation. En 1897, une deuxième étape permet de mesurer le rapport e/m de l'électron en étudiant la déviation d'un faisceau d'électrons dans un champ électrique.

La valeur de ce rapport ne dépend pas du matériau de la cathode ni du gaz résiduel dans le tube cathodique.

$$\frac{|e|}{m} = 1,759 \times 10^{11} \text{ Coulombs/Kg}$$

II-2-1-3- Expérience de Millikan : Détermination de la charge $|e|$ de l'électron et déduction de sa masse

Quelques années plus tard, en 1809, Robert Millikan a pu déterminer la valeur de la charge de l'électron, en étudiant les mouvements d'une gouttelette d'huile électrisée entre les plaques d'un condensateur horizontal dans une chambre d'air. Les gouttelettes d'huile ont été ionisées par des rayons X. La valeur absolue de cette charge électrique représente la plus petite charge électrique que puisse porter une particule c'est la charge élémentaire de l'électron. Toute charge électrique ne peut être, en valeur absolue, qu'un multiple entier de celle de l'électron, aucune charge plus petite n'a été trouvée jusqu'à présent (c'est la charge élémentaire). $|e|$ est identifiée à la valeur absolue de la charge de l'électron qui est négative :

$$|e| = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C (coulombs)}$$

La charge de l'électron négative est :

$$q = -e = -1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb ou C}$$

Une mole d'électrons à une charge :

$$q = -e \cdot N_A = (-1,60217733 \cdot 10^{-19}) \cdot 6,0221367 \cdot 10^{23} = -96485,31 \text{ C. mol}^{-1}$$

Le Faraday = la charge par mole. Donc $1F = +96485,31 \text{ C. mol}^{-1}$

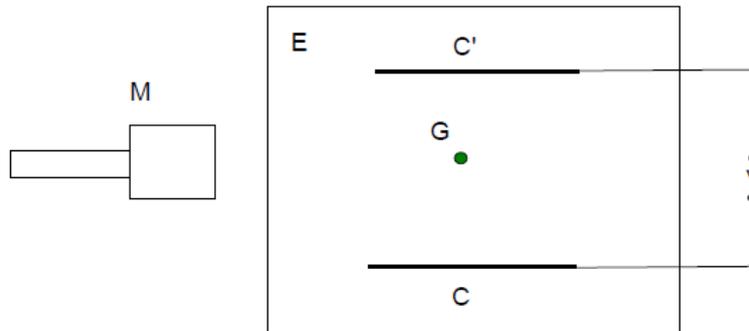


Figure 3 : Expérience de Millikan

C et C' : représentent les deux plaques métalliques entre lesquelles existe un champ électrique variable

G : est la gouttelette d'huile électrisée

E : est une enceinte vidée d'air

M : représente le microscope d'observation

Connaissant le rapport $|e|/m$ et la charge élémentaire $|e|$, donc il est facile de déduire la masse de l'électron

$$\frac{|e|}{m} = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ C.Kg}^{-1} \quad \text{et} \quad |e| = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$m = \frac{|e|}{1,759 \cdot 10^{11}} \rightarrow m = \frac{1,60217733 \cdot 10^{-19}}{1,759 \cdot 10^{11}}$$

$$m_e = 9,1093897 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$

II-2-2- Proton : expérience de Goldstein : mise en évidence de la charge positive du noyau

Le proton avait été partiellement mis en évidence en 1886 par Eugen Goldstein dans les rayons canaux et identifié, suite aux travaux de Perrin avec un de ses étudiants, Max Wien en 1901. Si la cathode d'un tube à décharge est perforée, des particules positives la traversent, nommées rayons canaux, ces particules sont, en fait des ions dont la masse varie avec la nature du gaz contenu dans le tube.

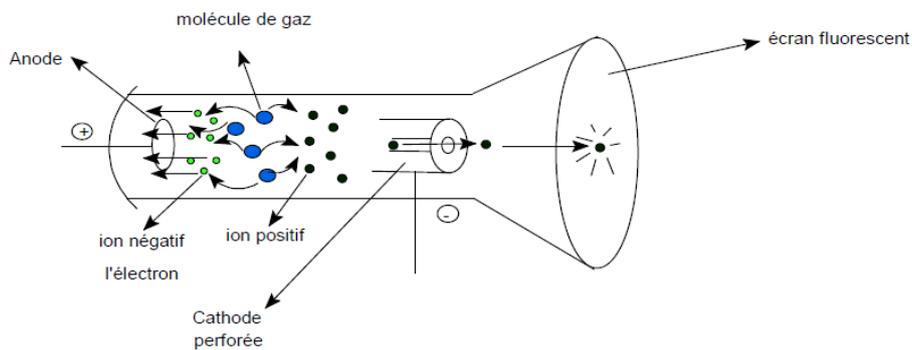
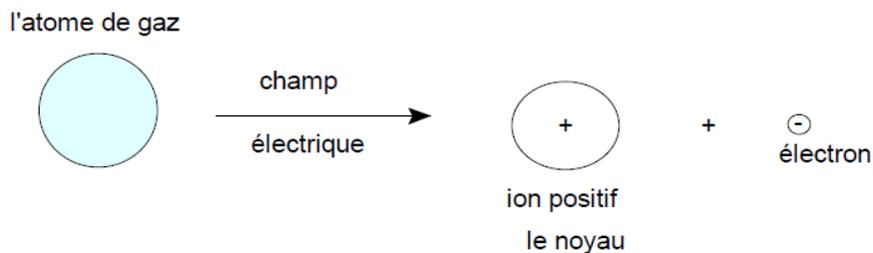


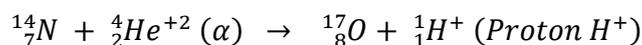
Figure 3 : Expérience de Eugen Goldstein

L'application d'un champ électrique sur les atomes de gaz donne lieu aux deux ions suivant le schéma ci-dessous :



Cette expérience démontre d'une façon claire que l'atome est composé d'une partie chargée positivement (c'est le noyau) et d'électrons.

Le proton a été découvert par Rutherford en bombardant des atomes d'azote par des particules (α) selon la réaction nucléaire suivante :



Les protons sont chargés positivement

$$q_p = +e = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

De même la masse de proton est 1836 fois supérieure à celle de l'électron

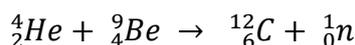
$$m_p = 1,672623 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} = 1836 m_e$$

$$m_p = 1,007276470 \text{ uma}$$

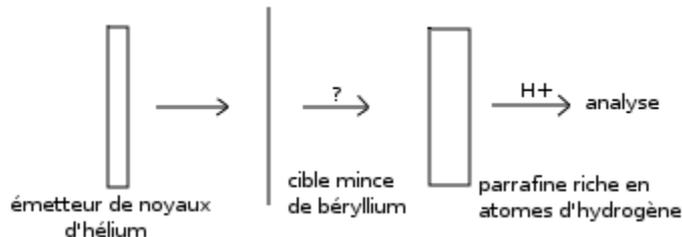
II-2-3- Neutron : expérience de Chadwick : mise en évidence du neutron existant dans le noyau

Il a été mis en évidence par James Chadwick (élève de Rutherford) en 1932.

Le bombardement d'une cible de béryllium par des noyaux d'hélium émet des neutrons :



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

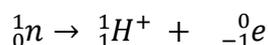


Le rayon issu du béryllium n'étant pas dévié par des champs électriques et magnétiques il ne pouvait s'agir que d'un rayonnement électromagnétique ou d'un faisceau de particules neutres. Chadwick mesura les énergies cinétiques des neutrons expulsés et mesura la masse de la particule incidente.

Donc le neutron est une particule électriquement neutre (les neutrons n'ont pas de charge électrique, on ne peut pas les détecter de la même manière que les protons et les électrons), sa masse est 1838 fois supérieure à celle de l'électron

$$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} = 1,00866 \text{ uma}$$

Remarque : il a été observé qu'à l'état libre le neutron est instable, il se désintègre spontanément en donnant lieu à un proton et un électron.



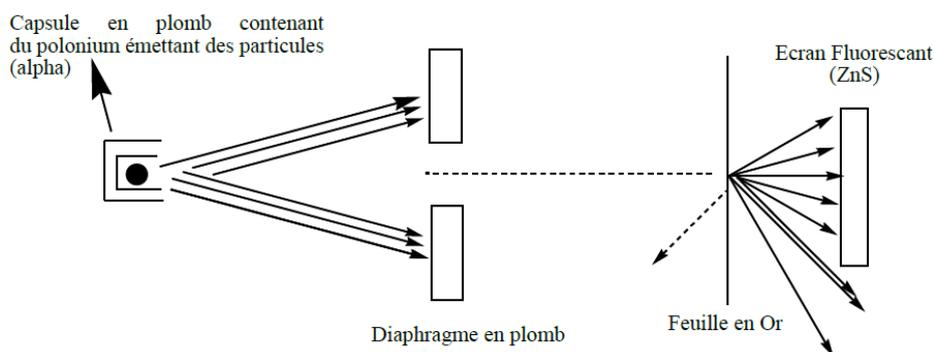
II-3- Modèle planétaire de Rutherford

Le **modèle atomique de Rutherford** ou **modèle planétaire de l'atome** est un modèle physique proposé en 1911 par Ernest Rutherford (élève de J.J. Thomson) pour décrire la structure d'un atome.

L'expérience consiste à bombarder une très mince feuille d'or (ayant 4.10^{-7} m d'épaisseur) par un faisceau de particules positives He^{+2} (α) provenant de désintégration d'un élément radioactif tel que le polonium. Derrière cette couche d'or, un écran est placé ; il est enrichi d'une substance chimique (sulfure de zinc: ZnS) permettant de visualiser, par un scintillement lumineux, la collision par les particules α . En étudiant les trajectoires de ces noyaux d'hélium, il a observé que :

- La majorité des particules α traversent la feuille d'or sans déviation, ni absorption.
- Par contre, certaines particules, (environ 1/100) de l'ordre de 0,01 % sont légèrement déviées
- D'autres, (environ 1/20 000), sont même rejetées en arrière

De cette expérience, nous pouvons déduire que la matière est une structure lacunaire. Elle est constituée essentiellement de vide, et c'est pour cela que la plupart des particules ne sont pas déviées.



Interprétation des résultats de l'expérience :

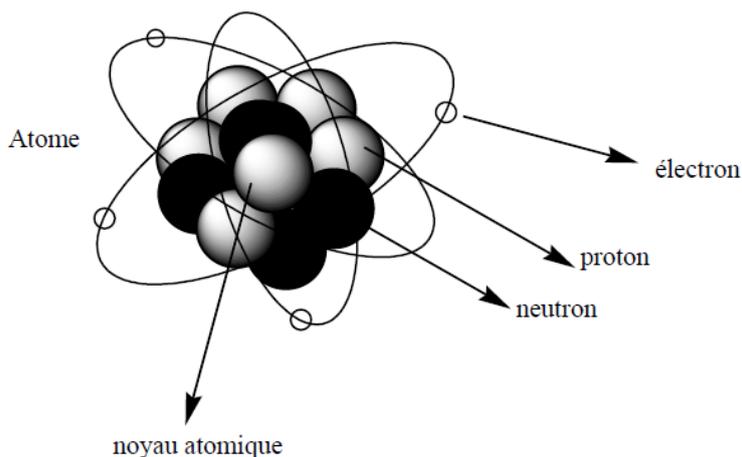
- L'atome est surtout constitué de vide, puisque la plupart des rayons α traversent la feuille d'or, comme s'il n'y avait pas d'obstacle
- Il existe un centre positif dans l'atome appelé noyau car certaines particules α sont repoussées. La masse de l'atome est concentrée au niveau du noyau.
- Le noyau est extrêmement petit et dense puisqu'il n'y a qu'une très petite portion des particules qui rebondissent.

Conclusion :

Avec les trois particules fondamentales : électron, proton et neutron on peut construire un nouveau modèle de l'atome le modèle de Rutherford. Dans ce modèle l'atome est constitué

d'un noyau chargé positivement dans lequel est concentré presque toute sa masse il ressemble au soleil, il contient des neutrons en nombre N et des protons en nombre Z , sa charge totale vaut : $+Ze$ le nombre Z est appelé numéro atomique, et la somme $Z+N = A$ est le nombre de masse de l'atome. Alors que les électrons (les planètes) gravitent autour du noyau formant ainsi un nuage électrique.

Un atome contient un noyau situé en son centre, et des **électrons** qui tournent autour. Le noyau contient des **nucléons (protons+ neutrons)**.



II-4- Présentation et caractéristiques de l'atome (Symbole, numéro atomique Z , numéro de masse A , nombre de proton, neutrons et électron)

Le noyau : est composé de deux sortes de particules semblables, appelées **nucléons** (Proton et neutrons). La masse du proton étant très proche de celle du neutron, il est pratique de caractériser un noyau par son nombre de nucléons, appelé nombre de masse (A).

La charge électrique d'un atome est neutre, car le nombre d'électrons (chargés négativement) du nuage électronique est égal au nombre de protons (chargés positivement) constituant le noyau.

$$\text{Nombre de protons} = \text{Nombre d'électrons} = Z$$

Le noyau d'un atome ainsi défini, est appelé nucléide défini par un couple (A, Z).

Représentation d'un élément chimique :

Un élément A_ZX peut être décrit par deux nombres :

- **Z : Le nombre de charge ou numéro atomique** : il désigne le nombre de protons ou d'électrons Z situés dans le noyau, c'est lui qui confère son identité à tel ou tel type d'atome.
- **A : le nombre de masse** : il désigne le nombre de nucléons (protons + neutrons) avec

$$A = Z + N$$

Où Z nombre de protons et N nombre de neutrons.

Exemple : les différents constituants de quelque élément :

Eléments	Nombre de protons	Nombre de masse A	Nombre de neutron N	Nombre d'électron
$^{12}_6C$	6	12	6	6
$^{16}_8O$	8	16	8	8
$^{14}_7N$	7	14	7	7
9_4Be	4	9	5	4
$^{19}_9F$	9	19	10	9

II-5- Isotopie et abondance relative des différents isotopes

Isotopes

II-5-1- Isotopes d'un élément chimique :

Les atomes d'un même élément ne sont pas tous identiques ? Si deux atomes possèdent le même numéro atomique (Z) mais des nombres de neutrons différents (N), on dit alors que l'élément présente des isotopes. En effet les isotopes sont des atomes d'un même élément dont les noyaux présentent le même nombre de proton (Z) et un nombre de neutrons (N) différents.

Isotopes : **isos**= égal, **topos** = lieu ; les isotopes occupent la même place dans le tableau périodique.

L'**abondance naturelle** est le pourcentage en nombre d'atomes, pour un élément donné, de chacun des isotopes par rapport à l'ensemble des isotopes (naturels) trouvés sur une planète.

Cette abondance naturelle a pu être mesurée et on la trouve dans des tables. On admet que l'abondance naturelle de chacun des isotopes est toujours la même quelques soit la provenance de l'échantillon étudié.

Exemple :

- Le carbone 12 ($^{12}_6C$) présente trois isotopes $^{12}_6C$, $^{13}_6C$, $^{14}_6C$ contenant respectivement 6, 7 et 8 neutrons, l'abondance naturelle de ces isotopes est : 98,9 %, 1,09%, <0,01% respectivement.
- L'hydrogène naturel est constitué de trois isotopes :

1_1H : hydrogène (1 électron + 1 proton + 0 neutron)

2_1H : deutérium (1 électron + 1 proton + 1 neutron)

3_1H : tritérium (1 électron + 1 proton + 2 neutrons)

II-5-2- Masse atomique moyenne d'un élément chimique

La masse atomique moyenne d'un élément chimique, exprimée en gramme par mol est la masse moyenne pondérale du mélange isotopique naturel en tenant compte de leur abondance relative (répartition isotopique dans la nature) formule générale :

$$\begin{cases} 100 \cdot m\left({}_Z^AX\right) = m_1\left({}_Z^{A_1}X\right) \cdot Y_1 + m_2\left({}_Z^{A_2}X\right) \cdot Y_2 + m_3\left({}_Z^{A_3}X\right) \cdot Y_3 + \dots \\ 100\% = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots \end{cases}$$

La masse atomique de chacun des isotopes multipliée par leur abondance naturelle donne la masse atomique relative de l'élément que l'on trouve dans le tableau périodique.

Avec :

Y_n : représente l'abondance relative

$m\left({}_Z^AX\right)$: est la masse moyenne de l'élément chimique considéré

$m_1\left({}_Z^{A_1}X\right)$: la masse atomique de l'isotope ${}_Z^{A_1}X$ avec une abondance Y_1

Remarque :

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

- Les noyaux ayant le même nombre de neutrons (N) sont appelé des noyaux isotones. Par exemple : ${}_{20}^{40}Ca$, ${}_{19}^{39}K$
- Les noyaux ayant le même nombre de masse (A) sont appelé des noyaux isobares. Par exemple : $({}_{28}^{59}Ni ; {}_{27}^{59}Co)$ et $({}_{20}^{40}Ca ; {}_{19}^{40}K)$.

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

La **spectrométrie de masse** est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Il existe plusieurs types de spectromètre parmi eux : le spectromètre de Bainbridge.

Spectromètre de Bainbridge (1935)

Le spectromètre de Bainbridge se compose de :

- Une source d'ions (Partie I)
- Un filtre de vitesse (Partie II)
- Un analyseur (Partie III)
- Un détecteur (Partie IV)

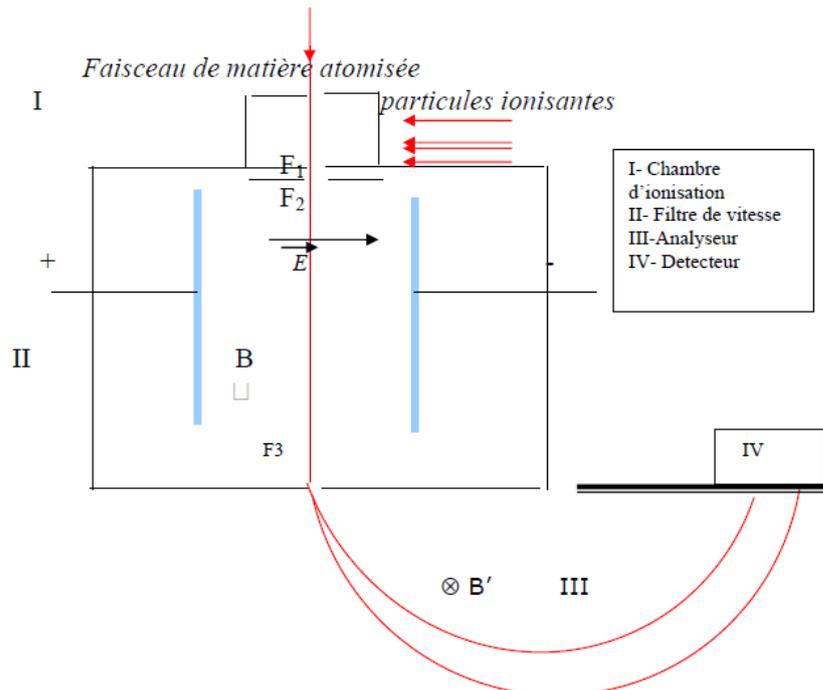


Schéma de spectromètre de masse de type Bainbridge

La source d'ions sont des électrons ionisants orientés vers un flux de matière atomisée la transforme en ions. Les ions ainsi produits sont accélérés puis sélectionnés dans le filtre de vitesse. Deux forces orthogonales et opposées sont appliquées au faisceau dans le filtre ; la force électrique F_e et la force magnétique F_m . La force magnétique sert à redresser le faisceau d'ions dévié par l'action de la force électrique. Le faisceau sortant est monocinétique.

A la sortie du sélecteur en f_3 , le faisceau est dévié de nouveau par un autre champ magnétique décrivant une trajectoire circulaire de rayon, $R = mv / qB$.

En fonction de la masse m des particules (m_1, m_2, m_3, \dots), des trajectoires sont décrites dans l'analyseur de rayon R_1, R_2, R_3 etc...

Les ions ainsi sélectionnés subissent un impact sur une plaque photographique ou enregistrés par un détecteur.

Si une particule chargée se déplace à une vitesse v , en présence d'un champ magnétique B , elle subira une force de Lorentz perpendiculaire à la direction de déplacement :

$$F_{Lorentz} = q \cdot v \cdot B$$

Cette force provoque un mouvement circulaire des particules car la force de Lorentz agit comme une force centripète sur les particules. Le rayon du mouvement circulaire est :

$$F_{Lorentz} = F_{Zentripetal} \Rightarrow q \cdot v \cdot B = \frac{m \cdot v^2}{r} \Rightarrow r = \frac{m \cdot v}{q \cdot B}$$

En raison du sélecteur toutes les particules ont une vitesse $v = v_{passage}$.

Avec $v_{passage} = \frac{E}{B}$ on obtient

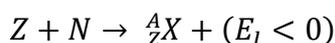
$$r = \frac{m \cdot v_{\text{passage}}}{q \cdot B} = \frac{m \cdot E}{q \cdot B^2}$$

Donc les particules avec la même charge mais un mouvement de masse différent se déplacent dans un cercle à rayons différents. Ainsi, ils entrent en collision avec la plaque de détection en des endroits différents. Avec une distance $d = 2 \cdot r$ entre le point d'impact et l'ouverture du sélecteur de vitesse, la masse des particules peut être calculée par :

$$m = \frac{q \cdot B \cdot d}{2 \cdot v_{\text{passage}}} = \frac{q \cdot B^2 \cdot d}{2 \cdot E}$$

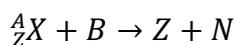
II-7- Energie de liaison et de cohésion des noyaux

II-7-1- Energie de liaison (E) : est l'énergie nécessaire à la formation d'un noyau quelconque à partir de ces nucléons (P+N). La formation du noyau est décrite par la réaction suivante :



La formation d'un noyau libre, en général, une énergie négative.

II-7-2- Energie de cohésion (B): Energie nécessaire à la destruction d'un noyau en ces constituants (N+P) selon la réaction :



Cette énergie est positive, donc on peut écrire : $B = -E_l$.

II-7-3- Théorie de la relativité (Equation d'EINSTEIN) :

Expérimentalement, on constate que la masse du noyau n'est pas égale, comme on pourrait s'y attendre à la somme des masses des nucléons. La masse du noyau est toujours inférieure à la somme des masses de ces constituants, Il y a une perte de masse Δm qui se transforme en énergie. En effet, Einstein a établi que le défaut de masse Δm et l'énergie ΔE étaient proportionnelles selon la formule :

$$E = \Delta m \cdot C^2. \quad (C : \text{la vitesse de la lumière, } c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}).$$

- Lorsque l'on crée un noyau, Δm est négative, $\Delta m = \text{disparition de masse} = \text{défaut de masse}$.

$$\Delta m = m_{\text{noyau}} - (Z \cdot m_{\text{proton}} + N \cdot m_{\text{neutron}}) < 0$$

On parle alors de l'énergie de liaison.

- Lorsque l'on décompose (détruit) le noyau en ces nucléons, Δm est positive,

$$\Delta m = (Z \cdot m_{\text{proton}} + N \cdot m_{\text{neutron}}) - m_{\text{noyau}} > 0$$

On parle alors de l'énergie de cohésion.

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

$$D'où : 1 eV = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{Coulomb (c)} * 1 \text{ Volt (V)} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{Joule (J)}$$

Energie d'un u.m.a (1 u.m.a)

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

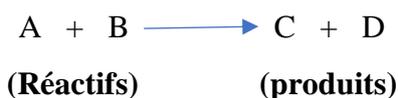
$$\Rightarrow E = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{Kg} \times (3 \cdot 10^8)^2 \left(\frac{m}{s}\right)^2 \Rightarrow E = 14,94 \cdot 10^{-11} \text{J}$$

$$1 eV = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J} \Rightarrow E = \frac{(14,94 \cdot 10^{-11})}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 933 \cdot 10^6 eV = 933 \text{ MeV}$$

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

Remarque : pour une réaction nucléaire donnée l'énergie est-elle dégagée ou absorbée ???

Pour savoir en vérifier le signe de ΔE qui dépend uniquement du signe de Δm puisque le C^2 est toujours positif



Le défaut de masse de la réaction nucléaire $\Delta m = \Sigma m(\text{Produits}) - \Sigma m(\text{réactifs})$

Si $\Delta m < 0$ donc $\Delta < 0$ l'énergie est dégagée (libérée).

Par contre si $\Delta m > 0$ donc $\Delta E > 0$ l'énergie est Absorbée (consommée)

II-7-4- Energie de cohésion par nucléon :

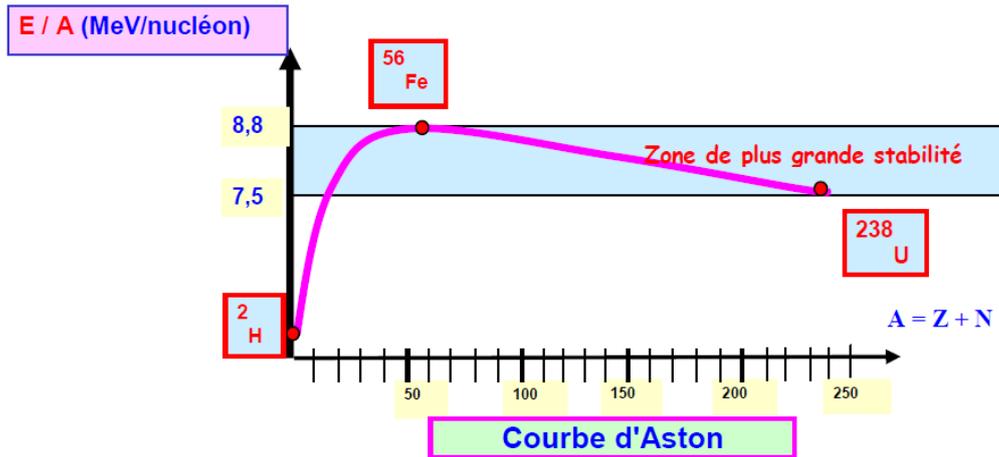
Si nous divisons l'énergie de cohésion d'un noyau par le nombre de nucléons ($A = N+Z$), nous obtenons l'énergie de cohésion par nucléon. En générale l'énergie de cohésion par nucléon est inférieure à 8.9 MeV quelque soit l'élément considéré. On peut porter sur un diagramme appelé courbe d'Aston la représentation graphique de cette énergie moyenne de cohésion en fonction du nombre A de nucléons.

II-8- Stabilité des noyaux :

II-8- Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston

La stabilité d'un noyau est d'autant plus élevée que l'énergie de liaison par nucléon est grande, elle est voisine de 8 MeV/nucléon pour la plupart des noyaux stables.

La courbe d'Aston ci-dessous montre la variation de $E_{\text{liaison}}/\text{nucléon}(A)$ en fonction de nombre A du nucléon



L'énergie de liaison par nucléon est d'environ de 6 à 9 MeV. Un maximum de 8,7 MeV pour les noyaux voisins du fer (Fe, $A = 60$). La décroissance est très progressive vers les éléments lourds et l'énergie moyenne de liaison atteint des valeurs voisines de 7 MeV pour les noyaux les plus lourds.

Les nucléons stables se trouvent au-dessus ou sur la courbe. Les nucléides instables se placent en dessous de la courbe. La stabilité est d'autant plus grande que l'énergie de liaison par nucléon est plus élevée.

A partir de $A = 210$ (Polonium), tous les nucléides sont radioactifs (instables). L'abondance naturelle dans l'univers des éléments tels que ${}^{16}\text{O}$, ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{56}\text{Fe}$ est sans doute liée à leurs très haute stabilité.

II-8- Stabilité et nombre de nucléons : courbe nombre de neutrons = f (Z : nombre de protons)

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

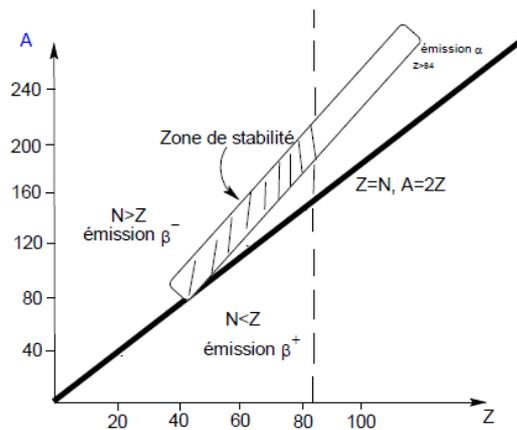


Diagramme de stabilité des isotopes

Chapitre 2 : Principaux Constituants de la Matière

Entre $1 \leq Z \leq 20$ tous les noyaux sont stables avec $Z \approx N$

Entre $20 \leq Z \leq 84$ les noyaux sont peu stables $N > Z$, il faut plus de neutrons pour compenser la répulsion électrostatique du proton

Tous les noyaux pour les quels $Z \geq 84$ les noyaux sont très instables ils sont radioactifs (émission α)

III-1- Introduction

La radioactivité fut découverte en 1896 par Henri Becquerel (1852-1908), lors de ses travaux sur la phosphorescence. Il avait rangé un sel d'uranium dans un tiroir sur des plaques photos (une plaque photographique) qui ont été impressionnées comme si elle avait été exposée à la lumière. Il montre que cette faculté d'émettre des rayons est une propriété intrinsèque de l'élément d'uranium. Il les appelle rayons uraniques. Marie Sklodowska Curie, en 1898 découvrit que certains minéraux d'uranium émettaient plus de rayonnements que l'uranium lui-même. En juillet 1898, aidée par son mari, elle découvre le polonium et, en décembre de la même année, le radium. Marie curie montre que les noyaux de tous ces éléments émettent des particules énergétiques et un rayonnement appelé Radioactivité.

Nous savons que dans le noyau les nucléons devaient occuper des états énergétiques différents, appelés **niveaux d'énergie**. Lorsque Z et N augmentent, les nucléons supplémentaires vont occuper des niveaux d'énergie de plus en plus élevés. Les noyaux dits lourds ($A > 200$) vont devenir de moins en moins stables. Ceci peut être constaté sur la courbe : $E_c/\text{nucléon} = f(A)$.

Parmi les 331 nucléides connus et naturels, 279 sont stables, et les autres sont instables et donc dits radioactifs. Ces noyaux peuvent se désintégrer spontanément en expulsant certains de leurs constituants pour donner des noyaux plus stables avec libération d'énergie.

La transformation d'un noyau vers un autre noyau s'appelle transmutation radioactive.

On distingue deux types de transmutation

Spontanée : désintégration radioactive naturelle (radioactivité manifestée par des nucléides naturels)

Provoquée : radioactivité artificielle

III-2- Radioactivité naturelle (rayonnements α , β et γ) :

La radioactivité naturelle résulte de l'instabilité des noyaux de certains éléments naturels. Si l'atome est instable le noyau va se transformer au cours de temps pour acquérir un état plus stable, cette transformation est appelée désintégration, cette désintégration est accompagnée en général par des émissions (de rayonnement) de particules légères caractéristiques du phénomène de radioactivité. Ces particules sont les suivantes :

- Soit les particules α qui sont des noyaux d'hélium
- Soit les particules β^- qui sont des électrons

- Soit les particules β^+ qui sont appelées positons, qui ont la même masse que l'électron mais une charge de signe opposé

Remarque : lors de la désintégration nucléaire il y a conservation du nombre de charge Z et du nombre de masse A c'est le principe de conservation.

III-2-1- Les principaux rayonnements nucléaires :

Trois types de radioactivité (rayonnement α , β et γ) ont été identifiés par E. Rutherford.

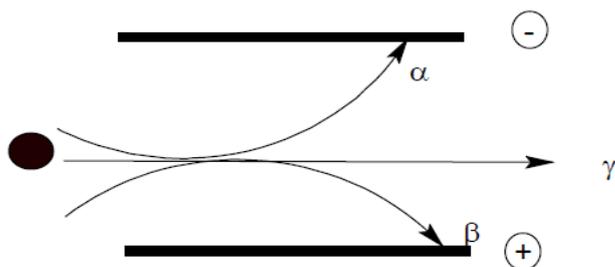
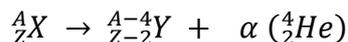


Figure : Influence du champ électrique sur la trajectoire des particules radioactives

III-2-1-1- Radiation α :

Constitués de particules α , noyau d'hélium ou hélion (4_2He) notation α ou α . ils sont émis essentiellement par des noyaux lourds de numéro atomique $z > 83$. Le nombre de protons et de neutrons varie simultanément.

L'équation nucléaire générale est la suivante :

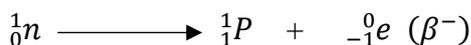


Exemple :

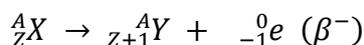


III-2-1-2- Radiation β^- :

Si l'isotope instable possède un excès de neutrons par rapport au nombre de protons. Le noyau cherche à se stabiliser en diminuant le nombre de neutrons (N) et augmentant le nombre de protons (Z). Donc les neutrons se transforment en protons en émettant des électrons (${}_{-1}^0e$) ou bien radiation β^- suivant la réaction suivante :



L'équation nucléaire générale est la suivante :

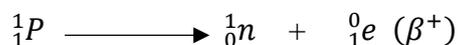


Exemple :

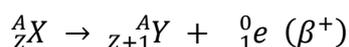


III-2-1-3- Radiation β^+ :

Ne concerne que les qui ont un excès de protons. Le nombre de protons (Z) diminue et le nombre de neutrons (N). Donc les protons se transforment en neutrons en émettant des positons ou bien positrons (0_1e) ou bien radiation β^+ suivant la réaction suivante :



L'équation nucléaire générale est la suivante :



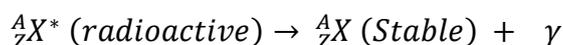
Exemple :



III-2-1-4- Radiation γ :

C'est un rayonnement électromagnétique de très haute énergie et de même nature que la lumière (c'est le photon). En général lorsqu'un noyau est formé lors d'une désintégration α ou β (β^- et β^+), il n'atteint pas immédiatement son état fondamental il se trouve dans un état excité. Le passage de l'état excité à l'état fondamental libère un photon γ .

L'émission de la radiation γ ne modifie ni le numéro atomique, ni le nombre de masse.

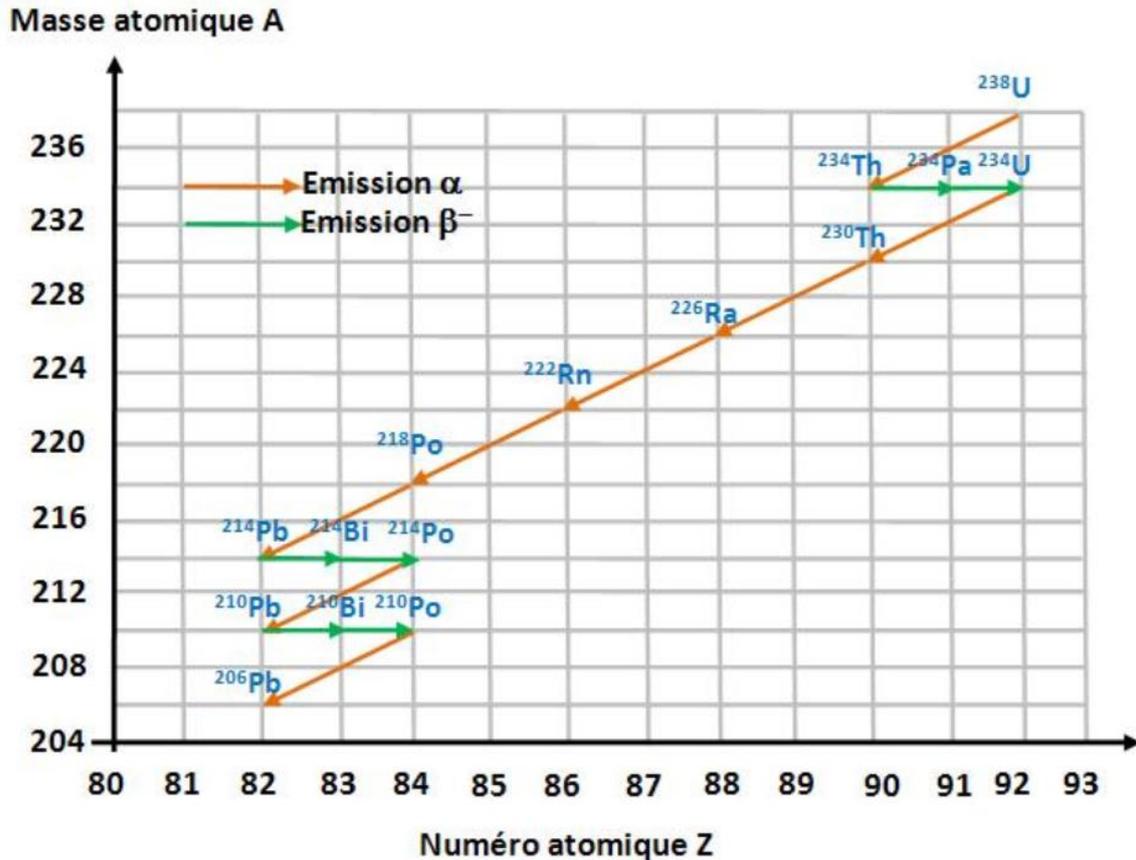


III-2-2- Les familles radioactives naturelles :

Une famille radioactive est une série de réactions successives de désintégration d'éléments radioactives. Il y'a trois familles :

- **Famille de l'Uranium** ${}^{238}_{92}U$: se termine par le plomb stable ${}^{206}_{82}Pb$
- **Famille de l'Actino-Uranium** ${}^{235}_{92}U$: se termine par le plomb stable ${}^{207}_{82}Pb$
- **Famille du thorium** ${}^{232}_{90}Th$: se termine par le plomb stable ${}^{208}_{82}Pb$

Exemple :



III-3- Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires :

La transmutation a été découverte par Irène et Frédéric Joliot-Curie elle permet de transformer un noyau à un autre noyau par capture de diverses particules (n, p, α). Les réactions de transmutations provoquées sont appelées réactions nucléaires. Elles sont obtenues en bombardant les noyaux de certains atomes à l'aide de particules convenables telles que : les neutrons, les protons, les hélions (hélium (α)), électrons, positrons, L'ensemble de ces réactions dites artificielles peuvent être divisés en trois groupes : les transmutations ; les réactions de fission et les réactions de fusion.

Comme pour la radioactivité naturelle, dans les réactions nucléaires, la charge totale et le nombre de nucléons se conserve. La quantité d'énergie libérée d'une mole d'atomes est énorme.

III-3-1- Les transmutations :

Les réactions de transmutations produisent des nucléides (noyaux) de nombre de masse égale ou très voisin de celui du nucléide qui a servi de cible. Le noyau produit peut-être stable ou radioactif.

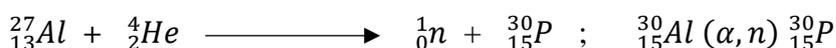
Exemple :

- La première réaction nucléaire réalisée par Rutherford elle lui a permis de découvrir le proton en 1919 :

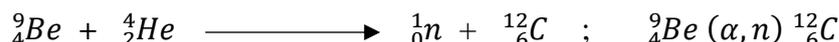


Ou bien par l'écriture abrégée : ${}^{14}_7\text{N} (\alpha, P) {}^{17}_8\text{O}$

- La radioactivité artificielle a ainsi été découverte et a valu un prix Nobel à I. et F. Joliot-Curie en 1935 :



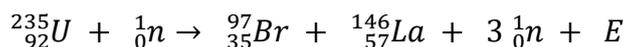
- La réaction nucléaire a permis la découverte du neutron par James Chadwick en 1932 :



III-3-2- La fission nucléaire :

La réaction de fission est la rupture de certains noyaux lourds en au moins deux noyaux plus légers de masses comparables, avec émission de neutrons et libération d'une grande énergie.

Exemple : la fission de l'Uranium 235



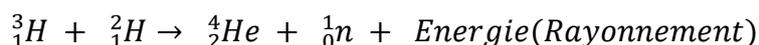
L'énergie libérée par un atome d'uranium vaut 160 Mev, soit $1,54 \cdot 10^{13} \text{ j.mol}^{-1}$. L'ordre de grandeur des énergies de combustion est de 10^6 j.mol^{-1}

Le noyau fissile est scindé en deux noyaux plus légers sous l'impact d'un neutron. Simultanément se produit la libération de deux ou trois neutrons qui peuvent provoquer à leur tour des fissions, provoquant une réaction en chaîne, qu'il faut bien entendu contrôler. La réaction se poursuit d'elle-même et l'énergie libérée soudainement est explosive (bombe atomique).

III-3-3- La fusion nucléaire :

La fusion est une réaction nucléaire provoquée où deux noyaux légers peu stables s'associent en un noyau plus stable. Elle correspond à la réunion de deux noyaux légers en un noyau plus lourd avec perte de masse et libération d'une grande quantité d'énergie.

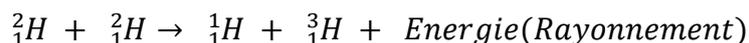
Exemple :



L'énergie libérée est considérable, mais la réaction demande une température très élevée ≈ 1 million °C.

La bombe d'hydrogène est une application directe de ces réactions thermonucléaires). Le contrôle de l'énergie libérée n'est pas encore résolu.

Parmi les réactions de fusions connues citons :



III-4- Cinétique de la désintégration radioactive :

Cette loi s'applique aussi bien aux nucléides radioactifs naturels qu'aux nucléides radioactifs artificiels. Dans un échantillon donné, le nombre d'atomes radioactifs varie avec le temps.

La désintégration radioactive ne dépend ni de la pression ni de la température ni des combinaisons chimiques dans lesquelles les atomes radioactifs sont impliqués.

III-4-1- Loi de décroissance radioactive

Quand le nucléide formé n'est pas radioactif :

noyau parent instable \longrightarrow noyau fille stable + rayonnement

$A \longrightarrow B$; (A radioactif, B stable), On a :

Par analogie à une réaction chimique, la vitesse de réaction est d'ordre 1

En effet, l'expérience montre que le nombre d'atomes radioactifs qui se désintègrent est proportionnel au nombre d'atomes instables (N) présents à l'instant (t) donnée

La vitesse de désintégration s'écrit :

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

Avec :

A : activité absolue, c'est le nombre de désintégration par unité de temps.

L'activité d'un échantillon de matière radioactive est définie par le nombre des désintégrations qui s'y produisent par seconde.

L'activité se mesure en Becquerels (Bq) ou en curies (Ci).

1 Bq = 1 désintégration/seconde

1 Ci = $3,7 \cdot 10^7$ Bq

Chapitre III : Radioactivité – Réactions Nucléaires

N : nombre d'atomes radioactifs au temps t .

λ : constante de désintégration ou constante radioactive unité de temps (t^{-1}) (s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} , ans^{-1})

Après intégration : $\int \frac{dN}{N} = -\int \lambda dt$

à l'instant $t=0$; N_0 nombre de noyau de l'élément radioactif à l'instant initial

à l'instant t ; N_t : nombre d'atomes restants

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

Le nombre de noyaux ou d'atomes radioactifs décroît exponentiellement avec le temps.

1 mole d'un élément radioactif a une masse M :

$M \longrightarrow N_A$ atomes

M_t (g) $\longrightarrow N_t$ atomes

$$\Rightarrow N_0 = \frac{m_0}{M} N_A \quad \text{et} \quad N_t = \frac{m_t}{M} N_A$$

$$\frac{m_t}{M} N_A = N_0 = \frac{m_0}{M} N_A e^{-\lambda t} \Rightarrow m_t = m_0 e^{-\lambda t}$$

Avec : m_t : est la masse restante de l'élément radioactif

Et m_0 : est la masse initiale de l'élément radioactif

De même on trouve que :

$$n_t = n_0 e^{-\lambda t}$$

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

A_t : activité à l'instant t

A_0 : l'activité initiale

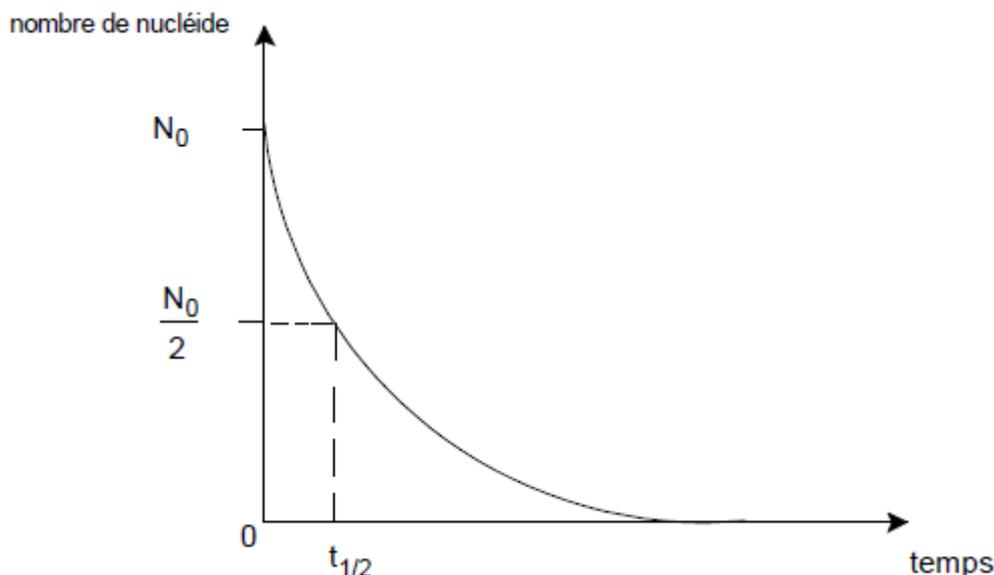
III-4-2- La période radioactive ou temps de demi vie T (ou $t_{1/2}$) :

On générale un élément radioactif est caractérisé par sa période T ou temps de demi-vie $t_{1/2}$.

C'est le temps nécessaire pour que la moitié de la substance se désintègre :

$$N_t = \frac{N_0}{2} \Rightarrow \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t_{\frac{1}{2}}} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-\lambda T} \Rightarrow -\ln 2 = -\lambda T$$

$$\Rightarrow T = \frac{\ln 2}{\lambda} \Rightarrow T = \frac{0,69}{\lambda}$$



La période T ne dépend pas du nombre initial des noyaux. Elle caractérise un nucléide donné.

La température et la pression n'affectent pas la valeur de T.

Exemples :

$^{14}\text{C} (\beta)$: T = 5700 ans ; ^{226}Ra : T = 1620 ans ; ^{15}O : T = 125 secondes

III-5- Applications de la radioactivité :

Les applications de la radioactivité sont nombreuses et très variées, citons :

III-5-1- Traceurs :

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

Exemple :



Dans cette réaction le soufre du dioxyde SO_2 provient-il ? De SO_3 ou de SCl_2 pour savoir on emploie la technique de traceur, à l'aide de soufre radioactif ^{35}S .



Le mécanisme principal consiste en un transfert d'oxygène de SO_3 à SCl_2

III-5-2- Applications médicales :

Les applications médicales de la radioactivité ont été envisagées sur le plan théorique peu de temps après sa découverte, mais c'est au cours du demi-siècle écoulé qu'elle est véritablement entrée de plain-pied dans la panoplie des moyens **diagnostiques** (imagerie médicale) et **thérapeutiques** (radiothérapie) de la médecine. La « médecine nucléaire » est le domaine médical qui utilise la radioactivité tant pour explorer le corps humain que pour le soigner.

III-5-3- Armes nucléaires :

Missiles nucléaires, bombe atomique, bombe à hydrogène etc...

III-5-4- Source d'énergie :

Production de l'électricité, les piles atomiques

III-5-5- Datation d'échantillons anciens :

L'utilisation du ^{14}C radioactif permet de déterminer l'âge des pièces archéologiques qui datent entre 1000 à 30000 ans. En effet le ^{14}C est produit de façon continue dans l'atmosphère par l'action des neutrons provenant des rayons cosmiques sur l'azote ^{14}N suivant la réaction :



Le ^{14}C s'oxyde en CO_2 il est ensuite absorbé par les plantes par photosynthèse. La concentration du ^{14}C dans les plantes vivantes est maintenue constante, mais quand la plante meurt la concentration en ^{14}C décroît (diminue) à cause de la désintégration. L'activité de ^{14}C est 15,3 dpm par un gramme de C et la période de désintégration est 5730 ans.

Dangers de la radioactivité

- Effets pathologiques : cancers, leucémie, lésions des muqueuses...
- Effets génétiques : les effets se rapportent sur les générations futures (modification des gènes).

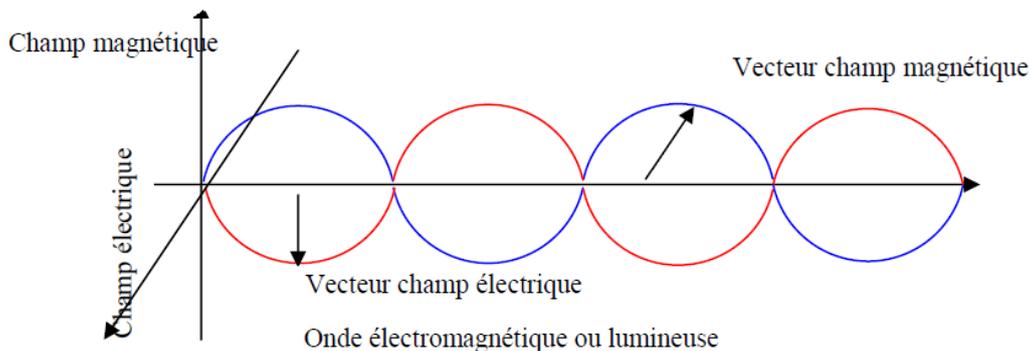
IV-1- Dualité onde-corpuscule :

La physique classique qui nous permet de connaître l'évolution au cours du temps d'un système à l'échelle macroscopique, révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle atomique. Il a fallu créer une nouvelle mécanique, la mécanique quantique (mécanique ondulatoire). Nous indiquerons les principes de bases et nous montrons comment elle a permis d'élucider la structure électronique des atomes.

IV-1-1- Aspect ondulatoire de la lumière : spectre électromagnétique

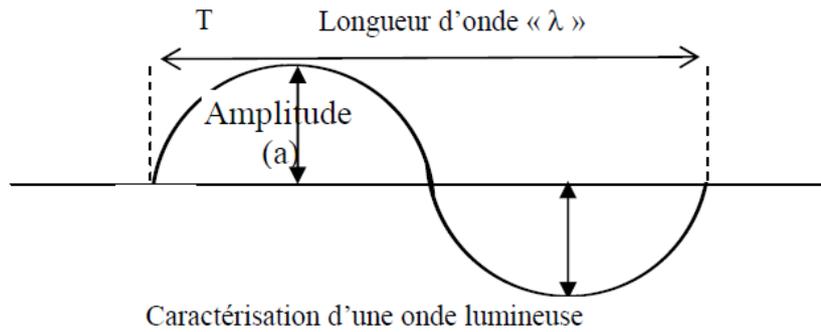
IV-1-1-1- Ondes électromagnétique ou lumineuses :

Bien avant 1960, on admettait que la lumière était une association de champs électrique et magnétique se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire.



Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante et égale à $2.9979 \cdot 10^{10} \text{cm.s}^{-1} = C$ (vitesse de la lumière). Chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur d'onde λ . Le nombre de longueur d'onde parcourue par seconde est la fréquence ν de la lumière de telle sorte que : $C = \lambda \cdot \nu \Rightarrow \nu = \frac{C}{\lambda}$

On constate que si λ diminue, ν augmente puisque C : est une constante. Comme C , est une constante, une onde lumineuse sera entièrement décrite par λ , ν et son amplitude comme l'indique la figure ci-dessous.

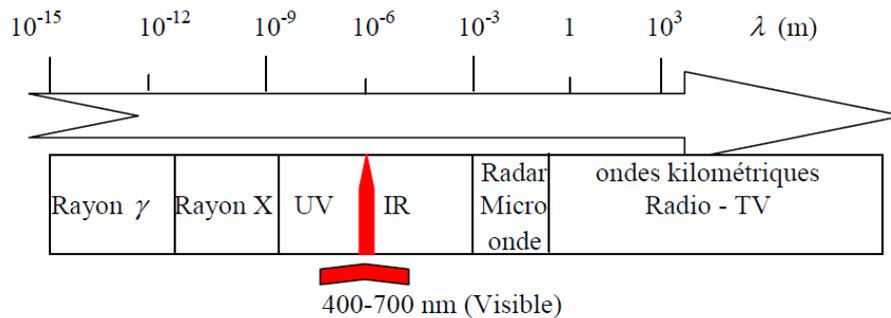


VI-1-1-2- Spectre électromagnétique :

Le **spectre électromagnétique** est la décomposition du rayonnement électromagnétique selon ses différentes composantes en termes de fréquence (ou période), d'énergie des photons ou encore de longueur d'onde associée.

Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence ν peut prendre toutes les valeurs de façon continue.

$\nu = \frac{c}{\lambda}$; $\lambda = \frac{c}{\nu}$; $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$: sont respectivement la fréquence, la longueur d'onde et le nombre d'onde d'une onde monochromatique.



VI-1-2- Aspect corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique

Cet effet photoélectrique a été découvert en 1887 par Heinrich Hertz.

Lorsqu'une surface métallique (figure) est soumise à l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , d'énergie supérieure à l'énergie de la liaison électron-métal (à la surface), des électrons sont émis de cette surface, ce phénomène est appelé effet photoélectrique son étude montre que :

- Les électrons ne sont émis que si la fréquence de la lumière est supérieure à une valeur ν_0 appelée fréquence seuil caractéristique d'un métal donné, ce phénomène a été interprété plus tard

CHAPITRE IV : Structure Electronique de L'atome

par Einstein en 1905, il supposait que la lumière s'écoule en discontinue, et que l'énergie de rayonnement est transmise à la matière sous forme de grains d'énergie appelé Photons, et l'énergie de chaque photon s'écrit $E=h\nu$

- Les e sont arrachés et éjectés avec une énergie cinétique E_c :

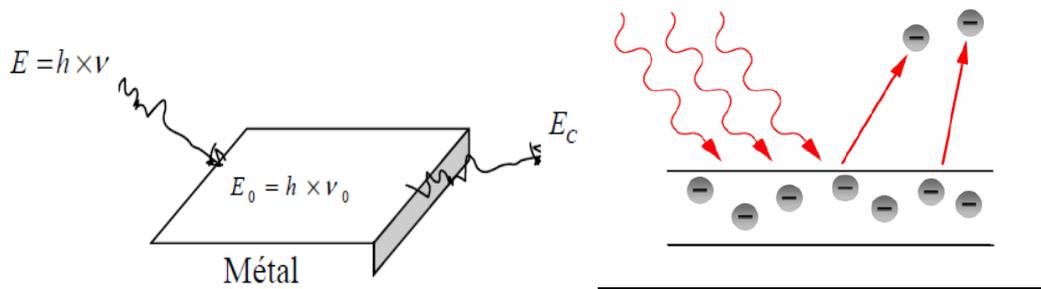
$$E = h \cdot \nu = E_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

on obtient : $E_c = 1/2 m v^2 = E - E_0 = (h \times \nu) - (h \times \nu_0) = h (\nu - \nu_0)$

$E = h\nu$: énergie du photon incident de fréquence ν

$E_0 = h\nu_0$: énergie d'extraction (travail d'extraction W_s) des e sans leur donnés de vitesse où ν_0 :

la fréquence seuil caractéristique de chaque métal



Remarque :

Seule la lumière de fréquence $\nu \geq \nu_0$ détermine une émission d'électrons ;

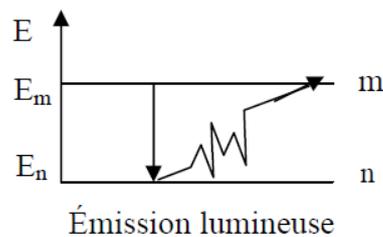
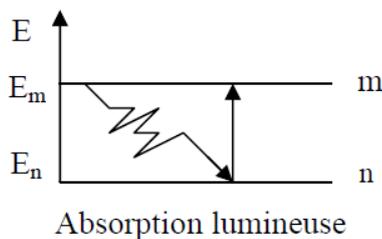
IV-2- Interaction entre la lumière et la matière :

Absorption lumineuse

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

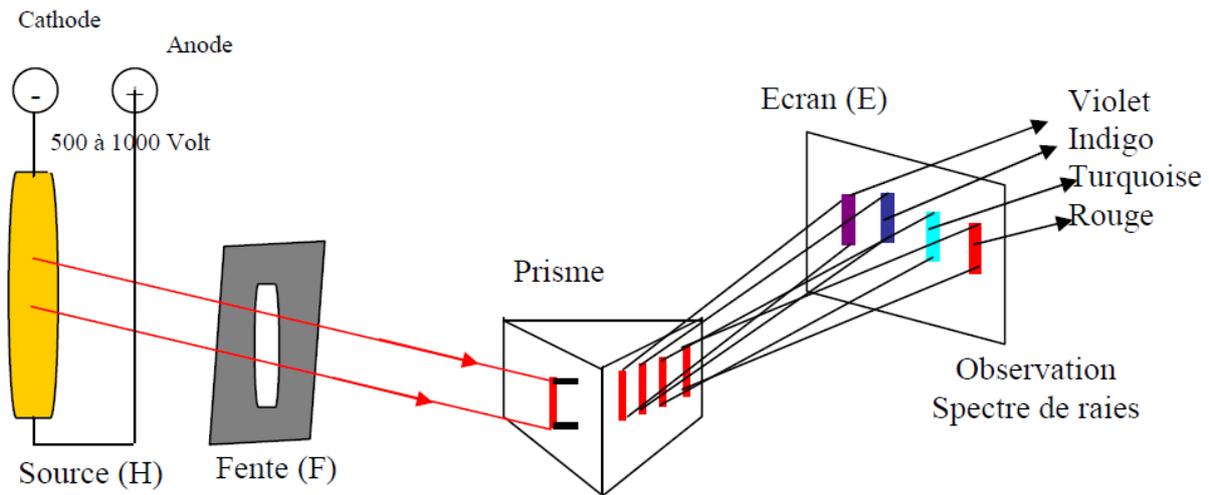
Emission lumineuse

Si l'électron saute d'une orbite de rang m à une orbite de rang n ($m > n$) telle que l'atome passe d'une énergie E_m à une énergie E_n alors l'atome émet une radiation de fréquence ν tel que $\Delta E = h \times \nu$.

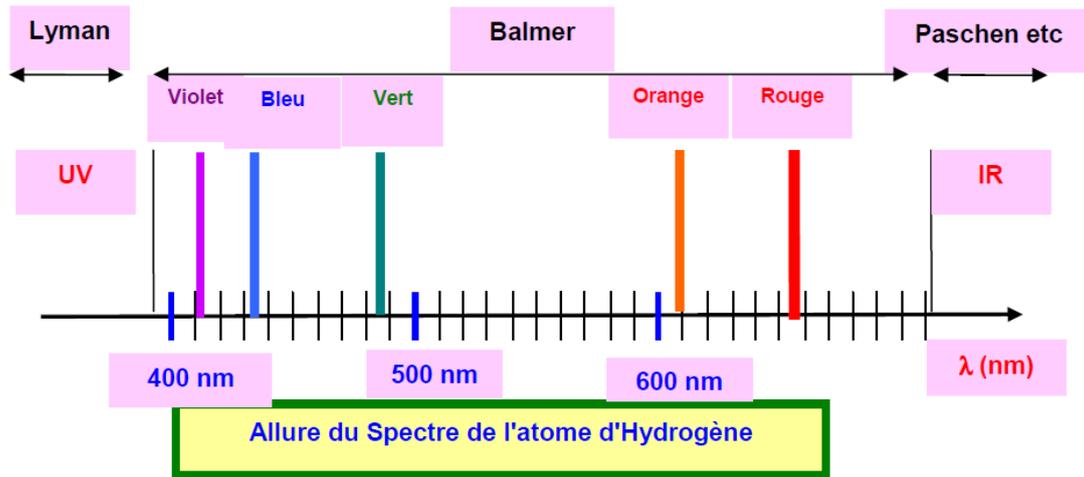


IV-2-1- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

C'est le spectre d'émission atomique le plus simple, il est obtenu par décharge électrique dans un tube contenant le gaz de l'hydrogène sous faible pression ($\approx 1\text{mmHg}$). Cette décharge dissocie la liaison H-H dans la molécule de dihydrogène et excite ainsi les atomes d'hydrogènes, les atomes excités possèdent d'énergie qu'ils libèrent en émettant de rayonnement électromagnétique à différentes longueurs d'ondes.



L'analyse du rayonnement électromagnétique émis par les atomes d'hydrogène excités, montre qu'il est constitué de quatre raies lumineuses, bien séparées rouge (R), bleu (B), indigo (I), et violette (V): c'est le spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène ou bien spectre discontinu. En plus de ces radiations les atomes d'hydrogène émettent des radiations invisible (Ultraviolet (UV), Infrarouge (IR)). L'ensemble de ces radiations constitue le spectre complet de l'hydrogène. Ces spectres ont été découverts par LYMAN (UV), BALMER (visible), PASCHEN, BRACKETT, PFUND (IR).



IV-2-2- Relation empirique de Balmer-Rydberg

Les longueurs d'onde des raies n'étaient pas quelconques, on pouvait les calculer par une formule empirique relativement simple. La relation de Balmer permet de retrouver leurs longueurs d'ondes (ou les fréquences) de chaque raie :

Balmer : $\lambda = \frac{Bn^2}{n^2-4}$, où n est un entier égal à 3, 4, 5 ou 6, et B une constante.

Rydberg : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, où $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (m^{-1}) et R_H la constante de Rydberg associée à l'hydrogène.

$R_H = 1,096 \cdot 10^7 m^{-1}$, Cette formule empirique fut ensuite généralisée en $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ (règle de RITZ), où n et m sont des entiers non nuls et $n < m$.

Balmer a étudié la série de raies relatives aux niveaux :

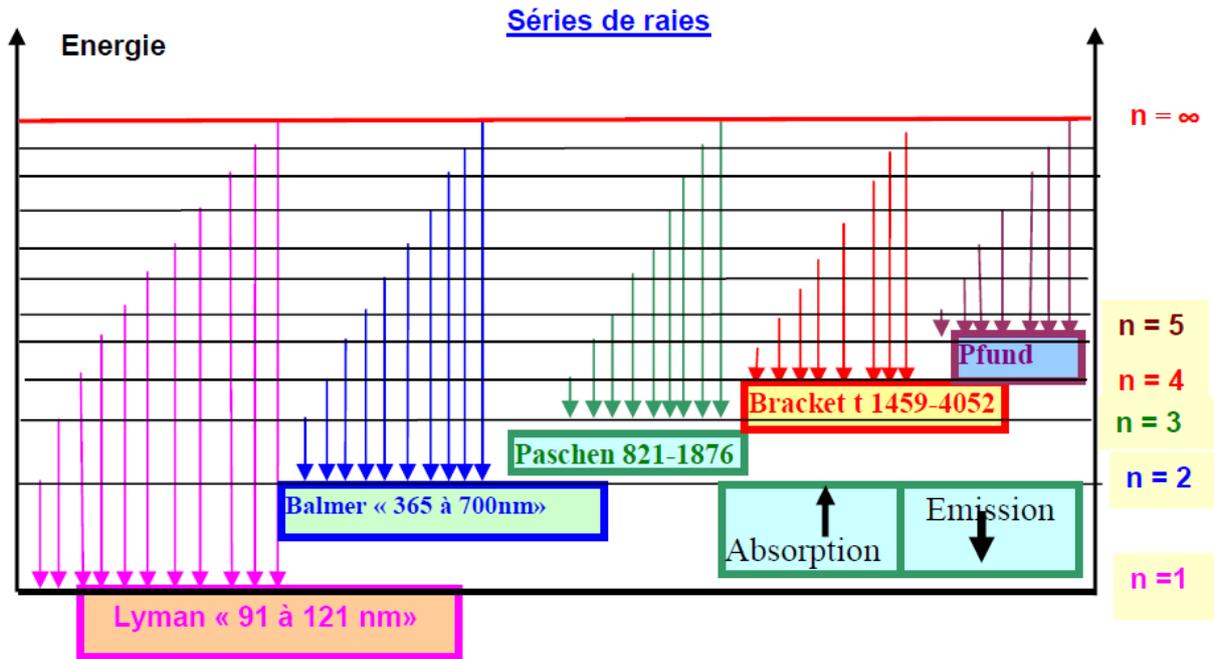
$$\begin{cases} n = 2 & \text{niveau inférieur} \\ m = 3,4,5,6 & \text{niveaux supérieurs} \end{cases}$$

IV-2-3- Notion de série de raies

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

n	m	Série	Domaine spectral
1	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ∞	Lyman	U.V
2	3, 4, 5, 6, 7, 8 ∞	Balmer	Visible
3	4, 5, 6, 7, 8 ∞	Paschen	I.R proche
4	5, 6, 7, 8 ∞	Brackett	I.R moyen
5	6, 7, 8 ∞	Pfund	I.R lointin

CHAPITRE IV : Structure Electronique de L'atome



Remarque : λ_{Max} et λ_{min}

$$\text{On a } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{n,m}} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \Rightarrow \lambda_{n,m} = \frac{1}{R_H} \times \frac{1}{\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)}$$

λ_{max} correspond à la raie max ($n=n$ et $m=n+1$)

$$\Rightarrow \lambda_{\text{max}} = \frac{1}{R_H} \times \frac{n^2(n+1)^2}{(n+1)^2 - n^2} \Rightarrow \lambda_{\text{max}} = \frac{n^2(n+1)^2}{(2n+1)R_H}$$

λ_{min} correspond à la raie limite ($n=1$ et $m \rightarrow \infty$) $\Rightarrow \lambda_{\text{min}} = \frac{1}{R_H} \times \frac{1}{\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)} \Rightarrow \lambda_{\text{min}} = \frac{n^2}{R_H}$ car m tendant vers l'infini, $1/m$ tend vers 0.

série raie lim.	Lyman	Balmer	Paschen	Brackett	Pfund
λ_1	121 nm	656 nm	1876 nm	4052 nm	7460 nm
λ_{∞}	91 nm	364 nm	821 nm	1459 nm	2279 nm
Domaine spectral	UV	visible	IR proche	IR moyen	IR lointain

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

En 1913, Niels Bohr propose son modèle atomique basé sur des principes classiques (2^e principe de Newton) mais aussi sur des principes de la physique moderne (transport de l'énergie rayonnée par paquets indivisibles : les photons). Son modèle remplaçait celui de Rutherford (modèle planétaire) qui, à cause de son approche purement classique, n'était pas dans la mesure d'interpréter l'émission discontinue des spectres atomiques. D'autre part, selon la théorie classique de l'émission électromagnétique, toute charge accélérée émet un rayonnement c.-à-d. qu'elle perd de l'énergie. Vu qu'un électron qui tourne autour d'un noyau est une charge accélérée, le système noyau - électron devrait perdre continuellement de l'énergie ce qui signifie que l'électron devrait tôt ou tard finir sa course dans le noyau. Mais ce n'est pas le cas.

Le modèle de Bohr ne s'applique qu'aux édifices atomiques les plus simples ne possédant qu'un seul électron. De tels édifices atomiques sont appelés Hydrogéoïdes : H, He⁺, Li²⁺ etc.

IV-3-1- Les postulats de Bohr

Pour expliquer les spectres discontinus et, en même temps, contourner le problème de la perte continue d'énergie de l'électron accéléré, Bohr, dans son modèle, eut recours à des postulats.

Postulat n°1 : postulat des orbites :

Sans émission de rayonnement, les électrons ne peuvent graviter autour du noyau que sur certaines orbites permises. Celles-ci sont déterminées par la condition de quantification

$$\text{suivante : } m v_e r_n = n \frac{h}{2\pi}$$

Le moment cinétique (le moment de la quantité de matière) $m v r$ de l'électron était quantifié et ne pouvait prendre que certaines valeurs multiples de $h / 2 \pi$.

avec : n = nombre quantique principal, $n \in \{ 1 ; 2 ; 3 ; \dots \}$

m = masse de l'électron

r_n = rayon de l'orbite de l'électron autour du noyau

v_e = vitesse linéaire de l'électron sur son orbite

h = constante de Planck

Postulat n°2 : postulat des émissions et absorptions d'énergie

A chaque orbite permise correspond un niveau énergétique déterminé. Les transitions électroniques d'une orbite vers une autre se font par sauts (Quantensprünge) et sont accompagnées de l'émission ou de l'absorption d'un photon d'énergie :

CHAPITRE IV : Structure Electronique de L'atome

$$E = |E_f - E_i| = h\nu$$

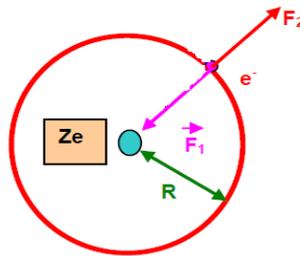
avec : E_i = énergie correspondant à l'orbite de départ

E_f = énergie correspondant à l'orbite d'arrivée

ν = fréquence du rayonnement émis ou absorbé

IV-3-2- Rayon des orbites stationnaires

Un électron (-e) tourne autour d'un proton de charge +e en parcourant d'un mouvement uniforme une orbite circulaire de rayon r. La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces électrostatiques par les forces centrifuges dues à la rotation de l'électron au tour du noyau



Forces agissant sur l'électron « atome d'Hydrogène » :

a- **Force d'attraction électrostatique F_1** (force de Coulomb) d'intensité

$$F_1 = F_c = \frac{z}{4\pi\epsilon_0} \frac{|q_e q_p|}{r^2} = -\frac{z}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

avec ϵ_0 : permittivité du vide et $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = k = 9 \cdot 10^9 \text{ MKSA} = 1 \text{ CGS}$

b- **Force centrifuge :**

$$F_2 = m_e \frac{v^2}{r}$$

L'électron étant animé d'une vitesse constante sur sa trajectoire, ne peut demeurer sur la

trajectoire de rayon r que si : $\|F_1\| = \|F_2\| \Rightarrow \frac{z}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \Rightarrow \frac{kze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r}$

$$\Rightarrow r = \frac{kze^2}{m_e v^2}$$

Z=1 pour l'atome d'hydrogène

$$P = m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} \Rightarrow r = \frac{ke^2 4\pi^2 m_e^2 r^2}{m_e n^2 h^2} \Rightarrow r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k m_e e^2}$$

Dans le cas général : $r_n = \frac{n^2}{z} \frac{h^2}{4\pi^2 k m_e e^2}$

L'orbite la plus proche du proton est celle correspondant à la couche K (n = 1). Le rayon de cette orbite vaut :

$$r_1 = \frac{h^2}{4 \pi^2 k m_e e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} m = 0,529 \text{ \AA}$$

On l'appelle « **rayon de Bohr** ».

L'expression du rayon d'orbite n s'écrit : $r_n = \frac{n^2}{z} r_1$

IV-3-3- Energie de l'électron sur une orbite stationnaire

C'est la somme de son énergie potentielle E_p et de son énergie cinétique E_c ,

$$E = E_p + E_c.$$

- **Energie cinétique**

L'énergie cinétique E_c due au mouvement de l'électron autour du noyau : $E_c = \frac{1}{2} m_e v^2$

- **Energie potentielle**

Elle est due à l'attraction du noyau, c'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de l'infini (où son énergie est nulle (par convention)) à la distance r du noyau.

$$E_p = - \int_{\infty}^r F_e dr = \int_{\infty}^r \frac{Kze^2}{r^2} dr = \left[\frac{-kze^2}{r} \right]_{\infty}^r$$

D'où :

$$E_p = - \frac{kze^2}{r}$$

L'énergie totale est donc : $E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{kze^2}{r} \dots\dots\dots (1)$

On a :

$$\frac{kze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \Rightarrow mv^2 = \frac{kze^2}{r}$$

$$(1) \Rightarrow E = \frac{1}{2} \frac{kze^2}{r} - \frac{kze^2}{r} = - \frac{1}{2} \frac{kze^2}{r}$$

On a $r_n = \frac{n^2}{z} \frac{h^2}{4 \pi^2 k m_e e^2}$

Donc : $E = - \frac{1}{2} \frac{4 \pi^2 k^2 z^2 m_e e^4}{n^2 h^2} = - \frac{z^2}{n^2} \frac{2 \pi^2 k^2 m_e e^4}{h^2} \Rightarrow E_n = \frac{z^2}{n^2} E_1$

$E_1 = - \frac{2 \pi^2 k^2 m_e e^4}{h^2} = - 21,74 \cdot 10^{-19} \text{ joule (j)} = - 13,6 \text{ eV}$

IV-3-4- Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie

Lorsque l'électron passe d'une orbite n_1 de niveau d'énergie E_1 à une orbite n_2 de niveau d'énergie E_2 , la variation d'énergie $\Delta E_{2,1}$ est exprimée par la relation suivante :

$$\Delta E_{2,1} = E_2 - E_1 = -\frac{2z^2\pi^2k^2m_e e^4}{n_2^2 h^2} + \frac{2z^2\pi^2k^2m_e e^4}{n_1^2 h^2}$$

$\Rightarrow \Delta E_{2,1} = \frac{2z^2\pi^2k^2m_e e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ cette variation d'énergie correspond à une radiation lumineuse

de fréquence ν tel que : $\Delta E_{2,1} = h \nu$

D'où, $\nu = \frac{\Delta E_{2,1}}{h} \Rightarrow \nu = \frac{2z^2\pi^2k^2m_e e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ en faisant apparaître le nombre d'onde de la radiation lumineuse : avec $z=1$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{2z^2\pi^2k^2m_e e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Posant $R_H = \frac{2\pi^2k^2m_e e^4}{h^3 c}$ (2) avec $z=1$

On trouve la formule de RITZ : $\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

Avec ; $R_H = 1.097373 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$ (constante de Rydberg).

Remarque : il est remarquable que sa valeur expérimentale (déterminée par Balmer) soit très proche de celle calculée à partir de la relation (2).

IV-3-5- Applications aux hydrogéoïdes :

La théorie de Bohr n'est pas générale, elle ne s'applique qu'à l'atome d'Hydrogène et aux ions Hydrogéoïdes, constituées par un noyau de charge $+Ze$ autour duquel gravite un seul électron.

Exp : He ($Z=2$) donne l'Hydrogéoïde He^+ , Li ($Z=3$) donne l'Hydrogéoïde Li^{+2} .

Remarque : La force électrostatique exercée entre le noyau et l'électron est alors :

$$F_1 = -\frac{kze^2}{r^2}$$

Un calcul analogue à celui de l'Hydrogène conduit à :

Rayon d'un Hydrogéoïde :

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k m_e e^2 z} \Rightarrow r_{\text{Hydrogéoïde}} = \frac{r_{\text{Hydrogène}}}{z}$$

Energie d'un électron dans l'atome Hydrogéoïde :

$$E_{\text{Hydrogéoïde}} = -\frac{2k^2 e^4 \pi^2 m_e z^2}{n^2 h^2} \Rightarrow E_{\text{Hydrogéoïde}} = E_{\text{Hydrogène}} \cdot z^2$$

Le nombre d'onde d'un Hydrogénoïde : $\bar{\nu}$

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

IV-3-6- L'énergie d'ionisation :

L'énergie d'ionisation E_{ion} de l'atome d'hydrogène est l'énergie minimale qu'il faut lui fournir pour arracher l'électron à partir de l'état fondamental (Le passage de l'électron de l'état fondamental de l'atome d'Hydrogène ($n_1 = 1$) d'énergie E_1 à l'état ionisé ($n_2 = \infty$) d'énergie nulle. D'où : $E_i = E_\infty - E_1 = E_1$.

De la même façon la théorie de Bohr permet de calculer le potentiel d'ionisation d'un ion hydrogénoïde.

Ion hydrogénoïde \rightarrow cation + e^- ,

Exemple : $Li^{+2} \rightarrow Li^{+3} + e^-$.

$$E_i = E_\infty - E_1 \Rightarrow E_i - \frac{2k^2 e^4 \pi^2 m_e}{h^2} z^2 \Rightarrow E_i = -E_1 z^2 \Rightarrow E_i = 13,6 z^2$$

IV-3-7- Insuffisance du modèle de Bohr :

Finalement, le modèle de Bohr permet de retrouver simplement les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. Ce modèle fut donc reçu avec enthousiasme par les physiciens, Bohr reçu d'ailleurs le prix Nobel en 1922. Malheureusement, il ne permit pas de décrire avec succès les spectres des atomes poly électroniques. On chercha donc à l'améliorer, Sommerfield proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu des simples orbites circulaires de Bohr (on retrouve l'analogie du système solaire avec les orbites elliptiques de Kepler). Cette modification entraîne l'apparition de deux autres nombres quantiques (l et m), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire) que nous étudierons en deuxième période.

IV-4- L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire :

IV-4-1- Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie

Le quantique de Bohr comporte, concernant les électrons deux idées essentielles :

- 1- L'énergie des électrons est quantifiée : cette idée est conservée dans le modèle ondulatoire.
- 2- Le mouvement des électrons s'effectue sur des trajectoires, ou orbites stables et géométriquement bien définie (circulaire : Bohr). Cette représentation est abandonnée, pour être remplacée par la notion de probabilité de présence.

Il s'est avéré que la mécanique classique ne pouvait rendre compte du mouvement des particules élémentaires et la rapidité de leur mouvement fait qu'il est illusoire d'en déterminer le mouvement par la trajectoire et la vitesse. C'est pourquoi est apparu très rapidement la nécessité d'une mécanique nouvelle applicable au domaine de l'atome.

De Broglie en posa les fondements, cette nouvelle théorie «la mécanique ondulatoire » attribue à la matière un double aspect ondulatoire et corpusculaire (comme la lumière).

- Nous avons : $\Delta E = \Delta m C^2$ (relation d'Einstein), c'est-à-dire qu'à une variation de masse Δm correspond une libération d'énergie $h\nu$; ceci conduit à attribuer à un photon la masse fictive m_p telle que : $h\nu = m_p C^2$.

$$E = m_p c^2 = h\nu \Rightarrow \nu = m_p \frac{c^2}{h} \Rightarrow \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = m_p \frac{c}{h} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{m_p c}$$

Cette relation montre à la fois, masse et longueur d'onde traduit le double aspect ondulatoire et corpusculaire de la lumière. Par analogie l'onde pilote d'un électron de masse m_e animé d'une vitesse « v » possède la longueur d'onde :

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

IV-4-2- Principe d'incertitude d'Heisenberg en 1934

Ce principe affirme : qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule :

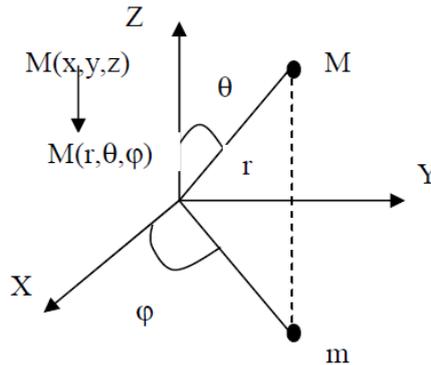
$$\Delta P_x = m \cdot \Delta V_x$$

Il s'écrit : $\Delta(mV)\Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow m \Delta V \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$

IV-4-3- Fonction d'onde et équation de Schrödinger

Fonction d'onde : Chaque état d'un système microscopique est caractérisé par une fonction de coordonnées x, y, z, t appelée fonction d'état (d'onde). Cette fonction d'onde est une fonction mathématique qui caractérise le comportement d'une particule en un point $M(x, y, z)$ de l'espace à un instant t . Elle est notée $\psi(x, y, z, t)$.

C'est le carré de cette fonction ψ^2 qui a une signification physique, il représente la densité de probabilité de présence de la particule.



Probabilité de présence

On appelle $dp = |\Psi^2| dv$ la probabilité de présence de l'électron, à l'instant t dans l'élément de volume dv . Bien entendu, pour toute l'espace : $p = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi^2| dv = 1$; on a la certitude de trouver l'électron, la fonction ψ est alors normée.

Equation de Schrödinger

En 1926, Schrödinger a postulé que la fonction d'onde $\psi(x, y, z, t)$ est une solution de l'équation suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] + E_P \Psi = E \Psi$$

C'est une équation aux dérivées partielles où m est la masse de la particule et $E_P = -\frac{zke^2}{r}$ représente son énergie potentiel. Cette équation traduit, la conservation de l'énergie total E . si on note :

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + E_P \equiv \text{Hamiltonien}$$

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

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

IV-4-4- Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger

La résolution de l'équation de Schrödinger montre que celle-ci n'a de solutions physiquement acceptables Ψ que pour certaines valeurs de l'énergie : ces valeurs particulières de l'énergie sont appelées valeurs propres de l'énergie et les fonctions Ψ correspondantes les fonctions propres.

Atome d'hydrogène en mécanique quantique

Le choix des coordonnées cartésiennes pour résoudre l'équation de schrodinger est mal adapté et à cause de la symétrie sphérique de l'atome, on choisit les coordonnées sphériques r, θ, φ , $\Psi(r, \theta, \varphi)$.

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \varphi & 0 < r < \infty \\y &= r \sin \theta \sin \varphi & 0 < \theta < \pi \\z &= r \cos \theta & 0 < \varphi < 2\pi\end{aligned}$$

La résolution se fait en mettant la fonction $\Psi(r, \theta, \varphi)$ sous forme d'un produit de deux fonctions : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$.

La résolution de $H \Psi = E \Psi$ ne conduira à des solutions physiquement acceptables que pour certaines valeurs de l'énergie. Pour l'atome de l'Hydrogène, les valeurs propres de l'énergie sont données par la relation : $E_n = \frac{me^4}{8\epsilon_0 n^2 h^2}$

Avec : m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron,

ϵ_0 représente la permittivité du vide et h est la constante de Planck,

n est un nombre pouvant prendre les valeurs 1, 2, 3, 4, etc. Ce nombre s'identifie donc au nombre quantique principal, déjà présent dans le modèle de Bohr. En outre, pour $n=1$, on retrouve exactement la valeur de l'énergie du niveau fondamental de l'hydrogène :

$$E_1 = -13.6 \text{ eV.}$$

En résumé pour l'atome d'Hydrogène, la résolution de l'équation de Schrödinger est possible et elle donne : $E_n = -\frac{13,6}{n^2}$

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

Avec : n, l, m sont trois entiers dit nombres quantiques.

CHAPITRE IV : Structure Electronique de L'atome

IV-4-5- Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique

L'électron est décrit à l'aide de quatre nombre quantique n, l, m et S ; introduit par la théorie de Bohr puis retrouvés empiriquement par la résolution de l'équation de Schrödinger.

Un modèle simple consiste à considérer le cortège électronique des atomes poly-électronique comme étant constitué de couches concentriques caractérisées chacune par un nombre quantique principal n (identique à celui du modèle de Bohr) ; en l'appel modèle en couches concentriques. Chaque couche est-elle même constituée de plusieurs sous-couches caractérisées par un deuxième nombre quantique l . Enfin chaque sous-couche est composée de plusieurs cases quantiques, chaque case étant caractérisée par un troisième nombre quantique m .

➤ Nombre quantique principal : n

Ce premier nombre quantique provient directement du modèle de Bohr, Il s'agit d'un nombre entier non nul. Ce nombre caractérise le niveau occupé par l'électron, ou la couche qu'il occupe. La couche électronique est parfois indiquée par une lettre MAJUSCULE au lieu de la valeur numérique de n .

Valeur de n	1	2	3	4	5	6	7
Symbole de la couche	K	L	M	N	O	P	Q

Symbolisation du cortège électronique : Les Z électrons de l'atome neutre se répartissent sur plusieurs couches successives de plus en plus éloignées du noyau au fur et à mesure de l'augmentation de n .

Le nombre quantique n , caractérise la couche et quantifie son énergie. Il donne le volume effectif d'une orbitale ou la distribution spatiale de l'électron.

➤ Nombre quantique secondaire (ou azimutal) : l

Ce deuxième nombre quantique caractérise la sous-couche occupée par l'électron. Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul. Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique principal n : $0 \leq l \leq (n - 1)$, (soit n valeurs différentes). La sous couche électronique est généralement désignée par une lettre minuscule au lieu de la valeur numérique de l .

Valeur de l	0	1	2	3	4
Symbole de la sous-couche	s	p	d	f	g

CHAPITRE IV : Structure Electronique de L'atome

Le nombre quantique l caractérise la sous-couche et décrit la forme générale de l'orbitale.

Exp : $n = 4 \Rightarrow l = 0, 1, 2, 3$.

➤ Nombre quantique magnétique : m

Ce troisième nombre quantique caractérise la case quantique occupée par l'électron et fixe son orientation dans le champ magnétique. Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul. Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique secondaire l : $-l \leq m \leq +l$; soit $(2l + 1)$ valeurs différentes). Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique, on utilise un rectangle : \square

On représentera autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de m .

Les valeurs de m sont définies en fonction du nombre quantique l : est lui-même définie en fonction de n .

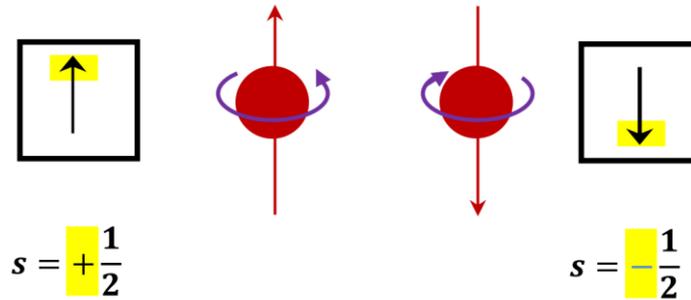
Exp : $n = 3, l = 0, 1, 2$ donc pour $l = 3, m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$.

Couche	n	l	m	Symbole
K	1	0	0	1S
L	2	0	0	2S
		1	-1, 0, +1	2P
M	3	0	0	3S
		1	-1, 0, +1	3P
		2	-2, -1, 0, +1, +2	3d
N	4	0	0	4S
		1	-1, 0, +1	4P
		2	-2, -1, 0, +1, +2, +3	4d
		3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f

➤ Nombre quantique de spin : s

Ce quatrième nombre quantique caractérise le mouvement de l'électron sur lui-même et peut prendre seulement deux valeurs différentes : $s = \pm \frac{1}{2}$. Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise : une flèche vers le haut (\uparrow) pour $s = +\frac{1}{2}$ ou vers le bas (\downarrow) pour $s = -\frac{1}{2}$. L'habitude (convention) veut que l'électron de spin $+\frac{1}{2}$ (\uparrow) soit placé à gauche et l'électron de spin $-\frac{1}{2}$ (\downarrow) à droite. .

Si l'on considère que l'électron tourne autour de lui-même, alors il produit un champ magnétique qui aura deux orientations possibles.



Application

Déterminer toutes les orbitales atomiques (ou cases quantiques) des **trois premières couches**

Rappel : $n = 1, 2, 3 \dots n$; $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$; $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$

✓ La première couche $n = 1$, donc l prend juste la valeur $l = 0$ et cette valeur correspond à la **sous-couche 's'**, au total on a sur la 1ère couche juste 1 **sous-couche 's'**, d'où on écrit :



Donc cette couche contient $(2l + 1)$ cases, c'est-à-dire une seule case qui est celle du 1s

✓ La deuxième couche $n = 2$, le ' l ' ici prend les valeurs $l = 0, 1$ et cela correspond aux sous-couches 's' et 'p', donc au total la 2ème couche comporte 2 sous-couches : 2s et 2p. Donc cette couche contient une case du 2s ($2l + 1 = 1$) et 3 cases du 2p ($2l + 1 = 3$) donc en tout 4 cases.

✓ La troisième couche $n = 3$, le l prend 3 valeurs $l = 0, 1, 2$ et cela correspond aux sous-couches 's', 'p' et 'd', donc au total la 3ème couche comporte les sous-couches : 3s et 3p et 3d. Donc cette couche contient une case du 3s, 3 cases du 3p et 5 cases du 3d, donc en tout 9 cases.

Constatation :

D'une façon générale, pour une couche n donnée, on aura n sous-couches, n^2 orbitales, n^2 cases et $2n^2$ électrons au maximum. Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés. Exemple : la couche $n = 2$ comporte 2 sous-couches : 2s, 2p et contient 4 cases (22) et 4 orbitales (22).

IV-5- Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire :

IV-5-1- Configuration électronique des éléments : règle de Kelechkowsky

Etablir la configuration électronique d'un élément (on dit aussi structure électronique) consiste à décrire le cortège électronique de celui-ci, c'est à dire à attribuer à chaque électron de l'atome une "place" (couche/sous-couche/case/spin), ou plus exactement à déterminer pour chaque électron les valeurs de ses quatre nombres quantiques. Les électrons vont remplir successivement les diverses couches, leur énergie dépend en premier lieu de la valeur de n , on devrait suivre l'ordre croissant des valeurs de n .

Cela n'est pas tout à fait exact :

- Les diverses sous-couches n'ont pas exactement la même énergie ;
- L'ordre des niveaux ne pas rigoureusement l'ordre des valeurs croissantes de n après l'élément de $Z=20$.

Il existe une règle simple permettant de connaître l'ordre de remplissage des diverses couches et sous couches : (Règle de Klechkowski) L'ordre de remplissage des diverses couches et sous-couches se fait par valeurs croissantes du couple $(n + l)$. Si deux ou plusieurs couples $(n + l)$ conduisent à la même somme, ils seront classés par ordre de n croissant. Ordre de remplissage des niveaux : **Règle de Klechkowski** :

1S 2S 2P 3S 3P 4S 3d 4P 5S 4d 5P 6S 4f 5d 6P...

Exemple :

- Entre l'OA : 4s et l'OA : 3d

Dans le cas de l'orbitale (s) le nombre quantique $l=0$ et dans le cas de l'orbitale (d) on a que $l=2$

Donc $E(4s) = 4 + 0 = 4$

$E(3d) = 3 + 2 = 5 \Rightarrow$ donc l'orbitale 4s sera occupée avant l'orbitale 3d

- Entre l'OA : 4p et l'OA : 3d

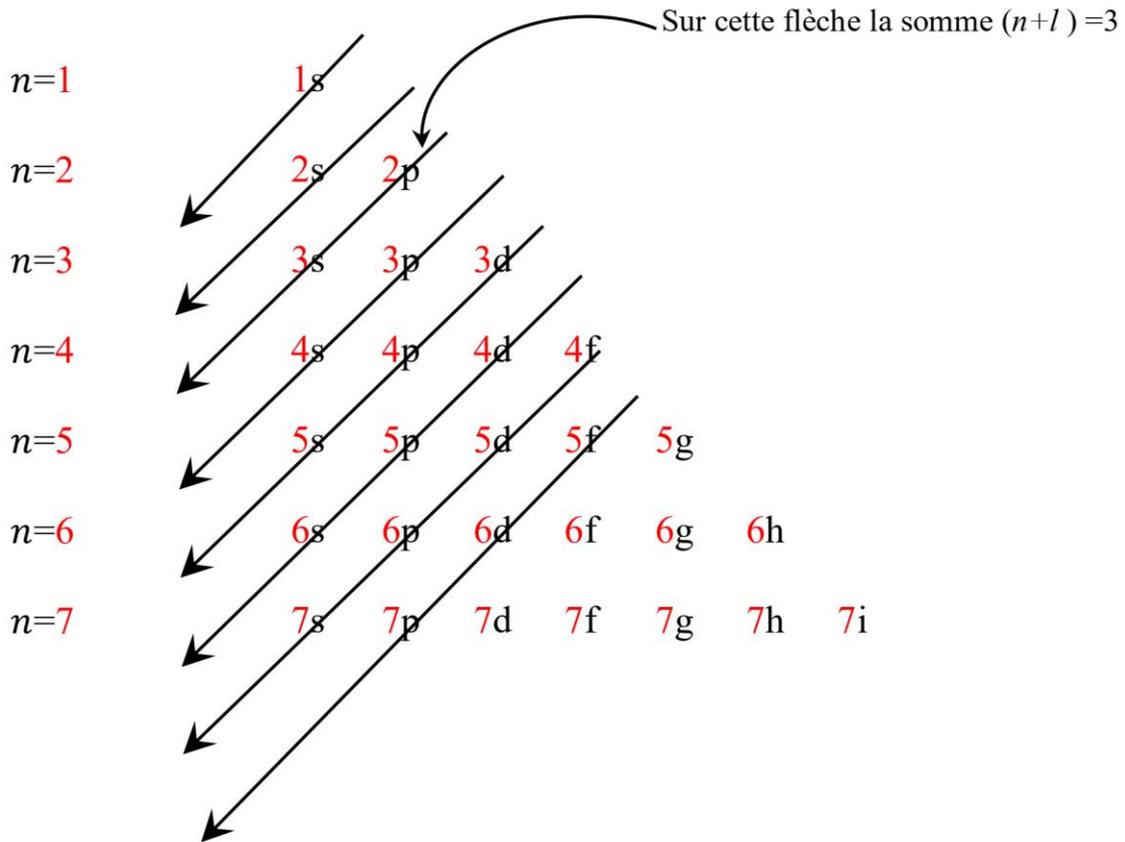
$E(4p) = 4 + 1 = 5$

$E(3d) = 3 + 2 = 5$ on remarque qu'on a la même valeur de $(n+l)$ mais comme $n(4p) > n(3d)$

Donc 3d sera occupée et remplit avant la 4p

Le schéma ci-dessous illustre l'ordre de remplissage des sous-couches.

CHAPITRE IV : Structure Electronique de L'atome



Exp 1: Soit à établir la configuration électronique de l'élément de $Z = 53$

Ordre de remplissage selon Klechkowski : $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3s^2, 3p^6, 4S^2, 3d^{10}, 4p^6, 5 s^2, 4d^{10}, 5P^5$.

Configurations électroniques simplifiées :

Pour tenir compte de la remarque précédente nous allons adopter une écriture simplifiée des configurations électroniques mettant en évidence la couche de valence. Pour cela nous allons utiliser des atomes particuliers appelés gaz rares (ou nobles ou inertes), ces gaz rares ont la particularité d'être chimiquement très stables. Cette stabilité particulière les distingue nettement des autres éléments mais nous verrons pourquoi ultérieurement. Pour l'instant retenons seulement leurs noms, leurs numéros atomiques et faisons-les apparaître dans la règle de Klechkowski.

${}^2\text{He} : 1S^2$

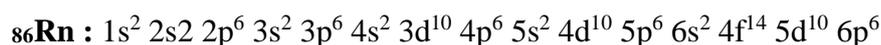
${}^{10}\text{Ne} : 1s^2 2s^2 2p^6$

${}^{18}\text{Ar} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

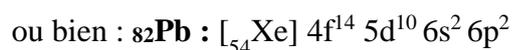
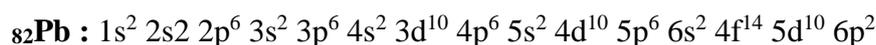
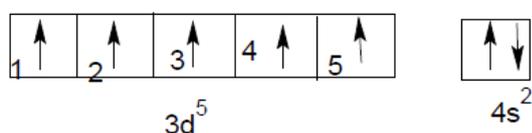
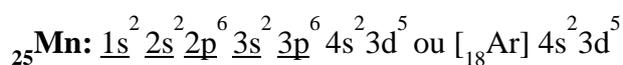
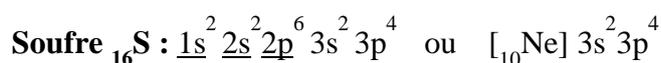
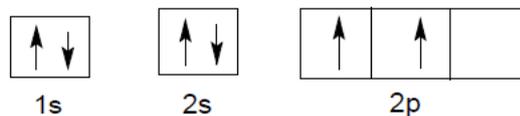
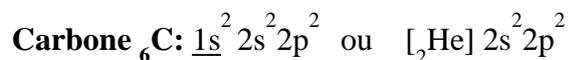
${}^{36}\text{Kr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

${}^{54}\text{Xe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$

CHAPITRE IV : Structure Electronique de L'atome

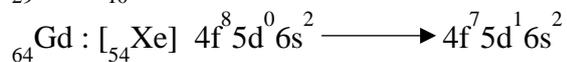
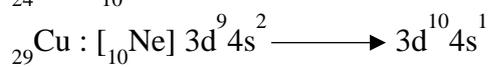
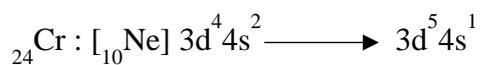


Exemples de configuration électronique :



IV-5-2- Exceptions à la règle de Klechkowski

Pour une multiplicité d'électrons, l'état le plus stable se manifeste dans les orbitales de même énergies, qui doivent être à moitié ou complètement remplies, les OA présentant un spin maximal ou minimal. Ce cas apparaît dans répartitions $ns^2(n-1)d^4$ et $ns^2(n-1)d^9$ qui se transforment en états $ns^1(n-1)d^5$ et $ns^1(n-1)d^{10}$, n est le niveau d'énergie.



IV-5-3- Règles de remplissage des orbitales atomique :

IV-5-3-1-Le principe d'exclusion de Pauli :

Dans un atome (système) deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques. Par conséquent, une orbitale atomique (OA) définie par (n, l, m) ne peut contenir que deux électrons de spin opposé : +1/2 et -1/2 : spin antiparallèle ou électron appariés

Pour bien mettre en évidence cette différence dans le système codé des cases quantiques, l'une des flèches pointe vers le haut et l'autre vers le bas.

CHAPITRE IV : Structure Electronique de L'atome

IV-5-3-2- Règle de Hund : Lorsqu'on dispose d'orbitales atomiques de même énergie (2p, 3d...etc) on occupe le maximum d'orbitales atomiques en mettant un seul e- sur chaque orbitale atomique, les spins étant parallèles, avant de commencer à faire des paires d'électrons à spins anti-parallèles ($\downarrow\uparrow$) dans une même case quantique.

IV-5-4- Effet écran : Approximation de Slater

La définition des OA repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde, une difficulté apparaît avec les atomes poly-électroniques, cette difficulté a été résolue en utilisant des Orbitales Atomiques empiriques ressemblant autant que possible aux solutions exactes. L'ensemble des solutions proposées par Slater est justifié par l'expérience, le principe déjà abordé, repose sur le fait que l'électron e_i considéré est attiré non pas par la charge Z du noyau, mais par une charge effective Z^* dont le calcul tient compte des répulsions des électrons internes selon la règle de Slater suivante

$$Z^* = Z - \sum \sigma_i$$

Où σ_i : la constante d'écran de l'électron i sur j

Règles de Slater

1. Ecrire la configuration électronique de l'élément en utilisant les groupes suivants et dans l'ordre suivant :

Groupes de Slater : [1s] ; [2s , 2p] ; [3s , 3p] [3d] ; [4s , 4p] [4d] [4f] ; [5s , 5p] [5d] ; [5f]...

2. Valeurs des constantes d'écran

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

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

Exemple d'application :

Soit le carbone de configuration : $1s^2 (2s^2 2p^2)$, la charge nucléaire réelle est $Z = 6$, un électron (1s) n'est écranté que par l'autre électron dans l'orbitale atomique (1s), la charge effective qu'il voit est donc : $\sigma_i (1s) = 1 \times 0,30 = 0,30$

$$Z^* = 6 - 0,30 = 5,7$$

Par contre un électron 2s est écranté par les deux électrons de la 1s et par les trois électrons de la couche 2s 2p, la charge effective ressentie par un électron des couches $n = 2$ est ainsi :

$$\sigma_i (2s) = 3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$$

$$Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$$

De même : $\sigma_i (2p) = 3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$

$$Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$$

➤ Calcul de rayon atomique :

Le modèle de Bohr donne l'expression du rayon des orbitales permises pour les atomes hydrogénoïde : $r = r_1(H) \frac{n^2}{z}$ avec $r_1(H) = 0,529 \text{ \AA}$. Pour les atomes polyelectroniques on remplace z par z^* et on suppose que le rayon de l'atome est proportionnel à l'orbite de Bohr correspondant à la couche de valence de l'atome considéré $r = r_1(H) \frac{n^2}{z^*}$

➤ Calcul de l'énergie d'ionisation

$$E_i = \sum \epsilon_i$$

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

$$\epsilon_{n_i} = - \frac{13,6 \cdot z^{*2}}{n_i^2}$$

n_i : caractéristique de l'électron i ; Z^* : Z effectif

L'énergie totale est égale à la somme des énergies : $E = \sum \epsilon_{ni}$

V-1- Introduction

Au XIX^e siècle, le classement des éléments chimiques a semblé nécessaire aux chimistes pour rassembler de petits groupes d'éléments ayant des propriétés semblables. En rangeant les atomes dans l'ordre croissant de leur masse atomique, il apparaît une périodicité dans leurs propriétés.

Ces éléments semblaient former des familles relativement homogènes. Par exemple, le sodium et le potassium réagissent avec l'air en donnant l'oxyde M_2O , avec l'eau en donnant du dihydrogène. Ces deux éléments sont des métaux, ils ont les mêmes propriétés chimiques et des propriétés physiques voisines.

La classification périodique des éléments ou simplement tableau périodique des éléments (également appelé table de Mendeleïev), représente tous les éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique croissant, et organisés en fonction de leur configuration électronique, laquelle sous-tend leurs propriétés chimiques.

En 1869, le chimiste allemand *J. L. Meyer* et le chimiste russe *D. Mendeleïev* publient séparément des résultats mettant en évidence les idées de périodicité. J. L. Meyer publie les courbes de quelques propriétés des éléments connus en fonction de leurs masses : comme le point de fusion, la température d'ébullition et la densité. Les éléments appartenant à la même famille apparaissaient dans des positions identiques sur les courbes.

Le tableau périodique est le moyen le plus important de comparaison entre les éléments chimiques et facilite la compréhension. Il facilite la compréhension des groupes d'éléments en montrant la relation entre leurs propriétés chimiques et leur structure atomique.

Le tableau périodique est formée de 18 colonnes (ou familles) d'éléments rangés par numéro atomique Z croissant et ayant la même structure électronique de la couche externe et présentent donc des propriétés chimiques similaires. Elle présente également un certain nombre de lignes (ou périodes) regroupant des éléments qui possèdent le même nombre de couches (même valeur de n). Chaque période débute avec le remplissage de la sous couche « ns » et se termine avec le remplissage de la sous couche « np ».

 **La couche de valence** représente la dernière couche dans la configuration électronique des éléments.

Par exemples : le ${}_{35}\text{Br}$: ${}_{18}\text{Ar}$ $4s^2 3d^{10} 4p^5$

$4s^2 3d^{10} 4p^5$ est la couche de valence

✚ **Electrons de valence** ce sont les électrons de la couche de valence sauf les orbitales d^{10} et f^{14} saturées.

Par exemples : le ${}_{35}\text{Br}$: $[\text{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$

Les électrons de valences sont $(2+5)$ c'est-à-dire 7 électrons

V-2- Périodicité des éléments

V-2-1- Période et groupe d'un élément chimique

Le tableau périodique est constitué de 7 lignes horizontales appelées périodes et de 18 colonnes verticales.

➤ La période :

La période correspond à une couche électronique identifiée par son nombre quantique principal noté « n » le plus élevé, elle représente tous les éléments qui ont le même nombre quantique n (la même dernière couche). Il y a sept couches électroniques connues à l'état fondamental, donc sept périodes. Le numéro atomique des éléments augmente de gauche à droite. Les périodes sont numérotées de $n = 1$ à $n = 7$ ou notées couches K, L, M...

Exemple

Le Brome ${}_{35}\text{Br}$ appartient à la 4^{ème} période car « n » le plus élevé est 4.

➤ Le groupe et la colonne

La colonne verticale du tableau périodique (T.P) représente l'ensemble des éléments qui ont la même configuration externe et donc le **même nombre d'électrons sur leur couche externe**.

On les représente en chiffres romains. La colonne est la somme des électrons de valence.

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes (**I** à **VIII**) comportant des sous-groupes (**A** et **B**). Le groupe et le sous-groupe ne concerne pas les éléments qui se terminent par « f ».

Sous-groupe A : numérotées de I_A jusqu'à VIII_A , représentées par deux orbitales s et p.

Un élément appartient au **sous-groupe A**, si les électrons de valence sont répartis dans la sous couche (ns^x) , $(ns^x np^y)$ ou $ns^x (n-1)d^{10} np^y$. avec x et y différents à 0. On représente le groupe par la somme des électrons situés dans les orbitales ns et np (x+y) indicé par A.

CHAPITRE V : La classification périodique des éléments

Les sous-groupes A sont résumés dans le tableau suivant :

Sous-groupe	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VI A	VIIA	VIIIA
Configuration électronique externe	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Nombres d'électrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8
Exemple	${}^3\text{Li}$ [He] $2s^1$	${}^{12}\text{Mg}$ [Ne] $3s^2$	${}^{13}\text{Al}$ [Ne] $3s^2p^1$	${}^6\text{C}$ [He] $2s^2p^2$	${}^7\text{N}$ [He] $2s^2p^3$	${}^8\text{O}$ [He] $2s^2p^4$	${}^9\text{F}$ [He] $2s^2p^5$	${}^9\text{Ne}$ [He] $2s^2p^6$

Sous-groupe B :

Les éléments situés entre II_A et III_A , dont la sous couche d est incomplètement remplie.

Un élément appartient au **sous-groupe B**, si ses électrons de valence sont répartis dans la couche $ns^2(n-1)d^x np^0$ avec x allant de 1 à 10 ou encore $ns(n-2)f(n-1)d np^0$. (La sous couche f apparaît à partir de $n=6$).

On représente le groupe par la somme des électrons situés dans les orbitales ns et np ($2 + x$) indiqué par B. Les sous-groupes B sont résumés dans le tableau suivant :

Sous-groupe	I _B	II _B	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _B
Configuration électronique externe	$(n-1)d^{10} ns^1$	$(n-1)d^{10} ns^2$	$(n-1)d^1 ns^2$	$(n-1)d^2 ns^2$	$(n-1)d^3 ns^2$	$(n-1)d^5 ns^1$	$(n-1)d^5 ns^2$	$3d^6 4s^2$ $3d^7 4s^2$ $3d^8 4s^2$
Nombres d'électrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8
Exemple	Cuivre ${}^{29}\text{Cu}$: [Ar] $3d^{10}4s^1$	Cadmium ${}^{49}\text{Cd}$: [Ar] $3d^{10}4s^2$	Scandium ${}^{21}\text{Sc}$ [Ar] $3d^1 4s^2$	Titane ${}^{22}\text{Ti}$ [Ar] $3d^2 4s^2$	Vanadium ${}^{23}\text{V}$ [Ar] $3d^3 4s^2$	Chrome ${}^{24}\text{Cr}$ [Ar] $3d^5 4s^1$	Manganèse ${}^{25}\text{Mn}$ [Ar] $3d^5 4s^2$	Fer ${}^{26}\text{Fe}$ [Ar] $3d^6 4s^2$

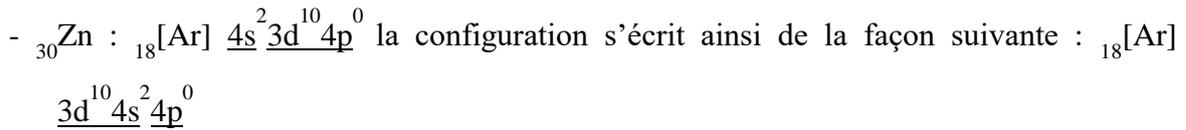
Exercice d'application :

Trouver la période le groupe et le sous-groupe des éléments suivants : ${}_{28}\text{Ni}$, ${}_{30}\text{Zn}$, ${}_{53}\text{I}$, ${}_{79}\text{Au}$

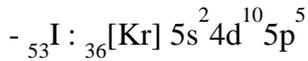


Le nickel appartient à la quatrième période le groupe VIII sous-groupe B (groupe VIII_B), colonne 10

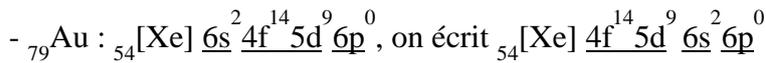
CHAPITRE V : La classification périodique des éléments



Le zinc appartient à la quatrième période le groupe (si on dépasse le nombre 10, on compte à partir de 1) II sous-groupe B (groupe II_B), colonne 12



L'iode appartient à la cinquième période, groupe VII, sous-groupe A (VII_A) et non pas le B pourquoi ??? parce que la sous couche d est totalement remplie.



Cette configuration est instable donc ${}_{54}[\text{Xe}] \underline{4f^{14} 5d^{10} 6s^1 6p^0}$

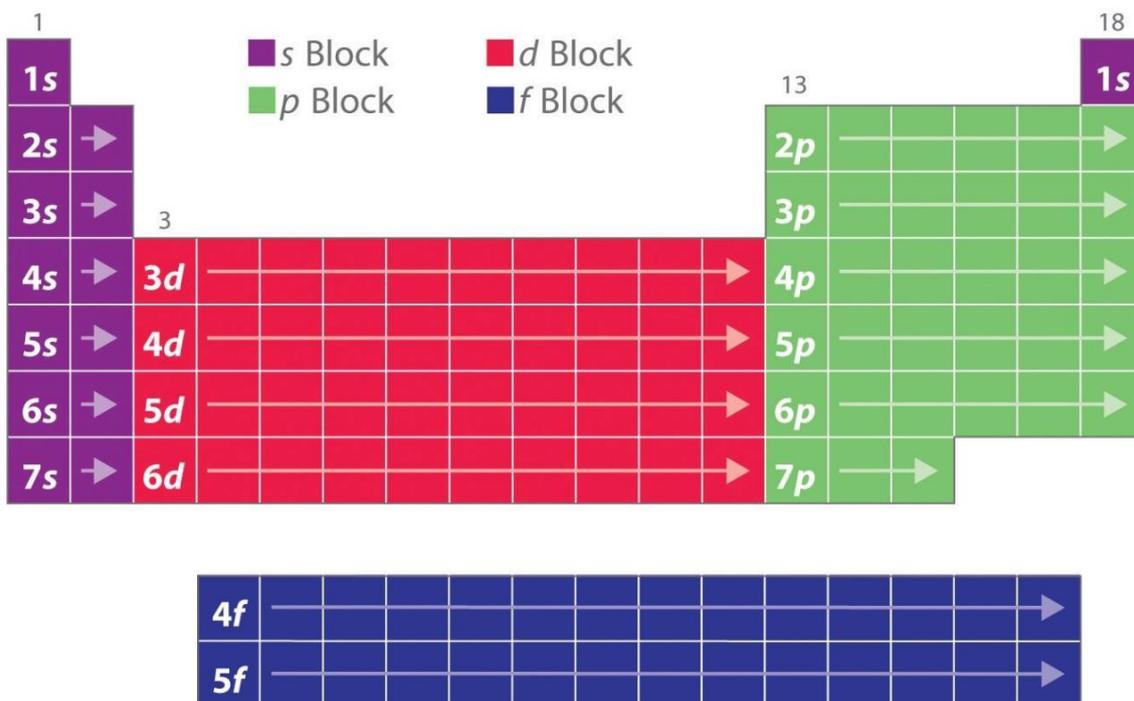
L'or appartient à la sixième période, groupe I sous-groupe B (Groupe I_B), colonne 11.

➤ Blocs (s, p, d et f)

Le tableau périodique est divisé en 4 blocs (s, p, d et f) correspondant au type de la dernière sous-couche de valence occupée. On définit des blocs dans le tableau périodique:

Au centre du tableau périodique apparaît le bloc d qui forme par le 3 séries des éléments de transition. A droite du tableau périodique on trouve le bloc p, à gauche le bloc s. Le bloc f contient les lanthanides et les actinides.

Dans le schéma suivant on présente le découpage du tableau périodique par blocs



V-2-2- Familles des éléments chimiques (colonnes)

Dans la tableau périodique, les éléments qui présentent des caractéristiques communes sont regroupés par famille et se situent dans une même colonne du tableau périodique.

Les familles principales du tableau périodique sont comme suit :

- ❖ **Famille des métaux alcalins (colonne 1) :** ce sont les éléments du **groupe I_A** et qui ont la configuration électronique de type ns^1 (Li, Na, K, Rb, Cs).
- ❖ **Famille des alcalino-terreux (colonne 2) :** ce sont les éléments du **groupe II_A** et qui ont la configuration électronique de type ns^2 (Ca, Sr, Ba et Ra).
- ❖ **Famille des chalcogènes (colonne 16) :** ce sont les éléments du **groupe VII_A** et qui ont la configuration électronique de type $ns^2 np^4$
- ❖ **Famille des halogènes (colonne 17) :** ce sont les éléments du **groupe VII_A** et qui ont la configuration électronique de type $ns^2 np^5$
- ❖ **Famille des gaz rares (nobles, colonne 18) :** ce sont les éléments du **groupe VIII_A** et qui ont configuration électronique de type $ns^2 np^6$
- ❖ **Famille des éléments de transition (colonne de 3 à 11) :** Ce sont des éléments qui possèdent les orbitales (d) incomplètement remplies avec une configuration électronique de type $ns^2 (n-1)d^{1-8}$.
- ❖ **Éléments des terres rares,** les éléments possèdent les orbitales (f) en cours de remplissage, en effet les orbitales qui correspondent au remplissage de l'orbitale **4f** on les appelle les **Lanthanides** 6^{ème} période $57 \leq Z \leq 71$, ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale **5f** sont appelés les **Actinides** 7^{ème} périodes $89 \leq Z \leq 103$.

V-3- Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

Il est intéressant de suivre l'évolution des propriétés physiques ou chimiques des éléments du tableau périodique.

V-3-1- Le rayon atomique r_a :

Il y a plusieurs définitions du rayon atomique. Sa valeur peut être obtenue par des mesures expérimentales ou calculée à partir de modèles théoriques.

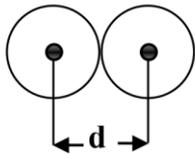
Le rayon ne peut être défini que si l'atome est engagé dans une molécule, il dépend de la nature des liaisons.

CHAPITRE V : La classification périodique des éléments

Le rayon d'un atome correspond à la distance entre le noyau et la limite du nuage électronique formé par les électrons.

Dans les molécules, on appelle rayon covalent, la moitié de la distance entre deux noyaux atomiques d'une molécule diatomique homonucléaire. Ce rayon ainsi obtenu est considéré comme étant sensiblement constant

Expérimentalement on calcule le rayon atomique (covalent) par la thermodynamique (c'est la moitié de la liaison entre deux atomes identiques)



$$r = d_{X-X}/2 = \text{liaison } X - X / 2 = \text{rayon covalent d'un atome}$$

Evolution du rayon atomique dans le tableau périodique

a- Selon une même période

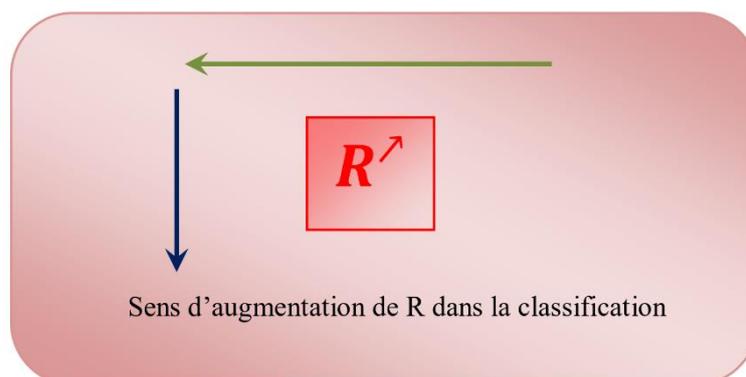
Le rayon diminue régulièrement le long du même période du gauche à droite par suite de l'augmentation de la charge nucléaire Z , mais surtout l'augmentation de la force d'attraction noyau – électron.

$$\text{Si : } n = \text{cste} ; Z \nearrow \Rightarrow F_{\text{att}} \nearrow \Rightarrow r_a \searrow$$

b- Selon une même colonne (ou groupe)

Dans une colonne, lorsqu'on descend du haut en bas, le nombre d'électrons périphériques augmente parce que le nombre de couches augmente (la force d'attraction entre le noyau et les électrons va diminuer) et par conséquent le rayon atomique augmente. Sur une colonne : si Z augmente alors r_a augmente

$Z \nearrow$ le $n \nearrow \Rightarrow$ volume donc nuage électronique augment et $r_a \nearrow$ le rayon augmente avec Z à cause du passage d'une couche d'ordre n à une autre couche d'ordre $n+1$



CHAPITRE V : La classification périodique des éléments

Exemples : **Na** et **Cl** (même colonne), **Na** et **K** (même période)

$$\checkmark \quad {}_{11}\text{Na}: \underbrace{1s^2} \underbrace{2s^2 2p^6} \underbrace{3s^1} \Rightarrow r_{\text{Na}} = a_0 \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} = 0.53 \frac{n^2}{Z^*} (\text{\AA})$$

$$\text{avec} \begin{cases} n = 3 \\ Z^* = 11 - (0 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2.1) = 2.2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow r_{\text{Na}} = 0.53 \times 3^2 / 2.2$$

$$\Rightarrow r_{\text{Na}} = 2.16 (\text{\AA})$$

$$\bullet \quad {}_{17}\text{Cl}: \underbrace{1s^2} \underbrace{2s^2 2p^6} \underbrace{3s^2 3p^5} \Rightarrow r_{\text{Cl}} = a_0 \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} = 0.53 \frac{n^2}{Z^*} (\text{\AA})$$

$$\text{avec} \begin{cases} n = 3 \\ Z^* = 17 - (6 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2.1) = 6.1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow r_{\text{Cl}} = 0.53 \times 3^2 / 6.1$$

$$\Rightarrow r_{\text{Cl}} = 0.78 (\text{\AA})$$

$$r_{\text{Na}} > r_{\text{Cl}}$$

$$\checkmark \quad {}_{19}\text{K}: \underbrace{1s^2} \underbrace{2s^2 2p^6} \underbrace{3s^2 3p^6} \underbrace{4s^1} \Rightarrow r_{\text{K}} = a_0 \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} = 0.53 \frac{n^2}{Z^*} (\text{\AA})$$

$$\text{avec} \begin{cases} n = 4 \\ Z^* = 19 - (0 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 8 \times 1 + 2.1) = 2.2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow r_{\text{K}} = 0.53 \times 4^2 / 2.2$$

$$\Rightarrow r_{\text{K}} = 3.85 (\text{\AA})$$

$$r_{\text{K}} > r_{\text{Na}}$$

V-3-2- Rayon ionique r_i

Le cation (ion positif) résultant de la perte d'électrons à partir de l'atome. Il a des électrons en moins par rapport à son élément respectif. La perte d'un électron s'accompagne d'une diminution de l'effet d'écran, le noyau attire plus intensément les électrons restants que dans l'élément correspondant. Un cation a un rayon r_i^+ plus petit que l'atome dont il provient ($r_{\text{cation}} < r_{\text{atome}}$). L'anion (ion négatif) résultant du gain d'électrons à partir de l'atome. Il a des électrons

en plus par rapport à son élément respectif. Le gain d'un électron entraîne une augmentation de l'effet d'écran et donc une diminution de l'attraction des électrons périphériques par le noyau. L'intensité des forces de répulsion qui s'exercent entre les électrons augmente. Un anion est donc plus volumineux que l'atome dont il provient ($r_{\text{anion}} > r_{\text{atome}}$). Pour les ions ayant la même configuration électronique (isoélectroniques),

Exemple : (Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , ...) si Z augmente r_i diminue. A charges égales, le rayon ionique varie dans le même sens que le rayon atomique : Si Z augmente alors r_i diminue.

V-3-3- L'énergie d'ionisation (E.I = P.I)

Pour un atome polyelectronique, l'énergie d'un électron X qui se trouve sur un niveau (orbitale) n s'écrit sous la forme :

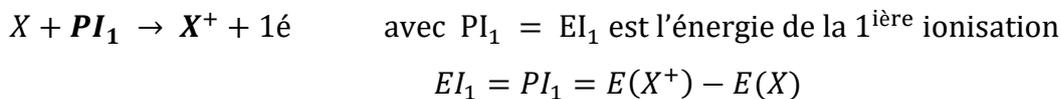
$$E(X) = -\left(\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}\right) Z_{\text{eff}}^2$$

Energie d'ionisation (**EI**) ou bien potentiel d'ionisation (**PI**) d'un atome est défini comme étant l'énergie nécessaire à fournir à un atome isolé gazeux pour arracher (enlever) un électron situé sur la couche externe.

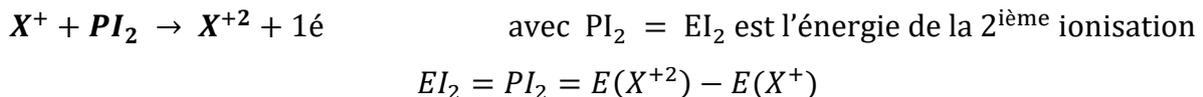
Au fur et à mesure que l'on arrache les électrons, l'élément se charge de plus en plus positivement, il attire donc de plus en plus ses électrons. La répulsion entre les électrons diminue après chaque ionisation et la force d'attraction du noyau est de plus en plus grande ce qui rend l'extraction de plus en plus difficile.

On peut avoir plusieurs ionisations successives. Les réactions d'ionisation d'un atome s'écrit comme suit :

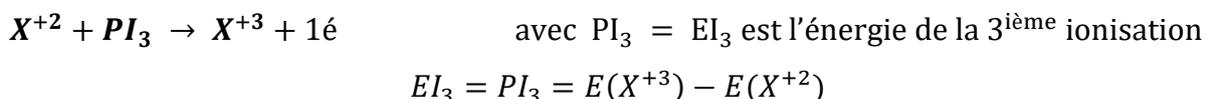
Première ionisation :



Deuxième ionisation :



Troisième ionisation :



CHAPITRE V : La classification périodique des éléments

La n^{ième} ionisation



Les énergies d'ionisations sont **toujours positives** car ce sont des énergies à fournir pour arracher l'électron du noyau.

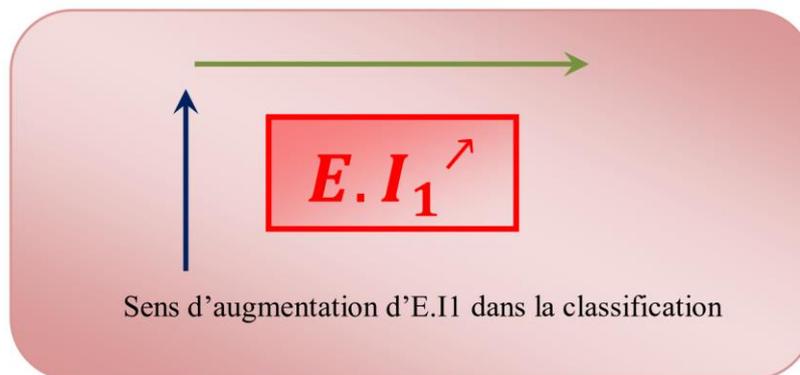
Evolution de l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique

a. Selon une même période

Quand Z augmente, le nombre de protons augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va augmenter. Ainsi, les électrons seront plus attirés vers le noyau et il serait plus difficile de les arracher. Résultat : E.I va augmenter.

b. Selon une même colonne (ou groupe)

Quand Z augmente, ici le nombre de couches augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va diminuer. Ainsi, les électrons seront plus éloignés du noyau et donc plus facile à arracher. Résultat : E.I va diminuer.



$$P.I_1 = \text{l'énergie de } 1^{\text{er}} \text{ ionisation}$$

Atome H: $P.I_1 = E_{\infty} - E_1 = 0 - \left(-13.6/1^2\right) = +13.6 \text{ eV}$

Hydrogénoïde: $P.I_1 = E_{\infty} - E_1 = 0 - \left(-13.6/1^2\right) \times Z^2 = +13.6 \times Z^2 \text{ eV}$

Atome polyélectronique: $X + P I_1 \rightarrow X^+ + e \Rightarrow P I_1 = E(X^+) - E(X)$

Exemple

$${}_{15}P: \underbrace{1s^2} \underbrace{2s^2 2p^6} \underbrace{3s^2 3p^3} \Rightarrow E_p = 2E(1s^2) + 8E(2s^2 2p^6) + 5E(3s^2 3p^3)$$

$${}_{15}P^+: \underbrace{1s^2} \underbrace{2s^2 2p^6} \underbrace{3s^2 3p^2} \Rightarrow E_{p^+} = 2E(1s^2) + 8E(2s^2 2p^6) + 4E(3s^2 3p^2)$$

$$P.I_1 = 4E(3s^2 3p^2) - 5E(3s^2 3p^3)$$

$$E(3s^2 3p^2) = -\left(\frac{13.6}{3^2}\right) \times Z_{eff}^2 \quad \text{avec } Z_{eff} = 15 - (3 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1)$$

$$Z_{eff} = 5.15$$

$$Z_{eff}^2 = 26,5225$$

$$\Rightarrow E(3s^2 3p^2) = -40.078$$

$$E(3s^2 3p^3) = -\left(\frac{13.6}{3^2}\right) \times Z_{eff}^2 \quad \text{avec } Z_{eff} = 15 - (4 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1)$$

$$Z_{eff} = 4.8$$

$$Z_{eff}^2 = 23.04$$

$$\Rightarrow E(3s^2 3p^3) = -34.816$$

$$\Rightarrow P.I_1 = 4E(3s^2 3p^2) - 5E(3s^2 3p^3)$$

$$\Rightarrow P.I_1 = 4(40.078) - 5(-34.816)$$

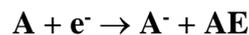
$$\Rightarrow P.I_1 = -160,312 + 174,08$$

$$\Rightarrow P.I_1 = 13,768 \text{ eV}$$

Remarque : $PI_2 = ? \quad X^+ + PI_2 \rightarrow X^{++} + e^-$

V-3-4- Affinité électronique (A.E)

L’Affinité électronique est appelée aussi énergie d’attraction électronique. C’est le phénomène inverse de l’ionisation. L’affinité électronique d’un atome **X** est l’énergie dégagée lorsque cet atome gazeux capte un électron (cette énergie peut être positive ou négative).



Dans une même période (ligne) **AE** augmente lorsque **Z** augmente cependant, dans un groupe **AE** diminue quand **Z** augmente.

L’A.E est maximale pour les halogènes et minimale pour les alcalins.

V-3-5- Electronégativité (noté χ (ksi) ou E.N)

L'électronégativité est une grandeur sans dimension qui traduit la capacité ou la tendance d'un atome à attirer des électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément afin de saturer sa dernière couche et avoir une configuration d'un gaz rare. Elle évolue comme l'EI, excepté les gazes rares qui ne possèdent pas d'EN car ils sont saturés et n'ont pas besoin d'attirer les électrons !

Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif (donneur) et il possède une faible valeur de χ . Cependant un élément attracteur est dit électronégatif et il possède une valeur de χ élevée. L'atome le plus électronégatif est le fluor F. Par ordre : F ; O ; Cl ; N

- **Echelles de l'électronégativité**

- a- Echelle de Mulliken**

L'électronégativité est basée sur l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique. D'après Mulliken, l'électronégativité d'un élément X est calculée par le produit de la moyenne de son affinité électronique AE_X et de son énergie d'ionisation EI_X par la valeur $\frac{1}{2}$ (eV^{-1}) suivant la relation :

$$\chi = \frac{1}{2}(EI_X + AE_X)$$

- b- Echelle de Pauling**

Selon Pauling, l'électronégativité est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaison. Elle s'exprime par un nombre compris entre 0.7 et 4 sans unité.

I-1- Introduction :

Les atomes cherchent à adopter la configuration électronique la plus stable, correspondant à celle du gaz noble le plus proche dans le tableau périodique. Pour atteindre cette configuration, les atomes peuvent soit gagner ou perdre des électrons afin de former des ions, soit créer des liaisons chimiques en partageant une ou plusieurs paires d'électrons, appelées doublets de liaison, représentés par un tiret entre les deux atomes.

Le modèle atomique que nous avons étudié représente l'atome isolé. Cependant, mis à part les gaz rares, très peu de substances sont constituées d'atomes isolés. Dans la majorité des substances qui nous entourent, les atomes sont liés les uns aux autres pour former des molécules, dont l'énergie est inférieure à celle des atomes individuels. Une molécule résulte de l'assemblage de deux atomes ou plus, unis par des liaisons chimiques.

VI-2- La liaison covalente dans la théorie de Lewis

VI-2-1- Couche de valence

La valence d'un élément chimique correspond au nombre de liaisons chimiques qu'il peut former. Cette notion est directement liée à la configuration électronique de ses électrons de valence, c'est-à-dire les électrons situés sur la couche externe appelée « couche de valence ou couche périphérique ». La valence est égale au nombre d'électrons non appariés (célibataires). La présence de doublets d'électrons, d'électrons célibataires ou d'orbitaux atomiques vides dans cette couche détermine les propriétés chimiques d'un élément donné.

Exemple :

- Oxygène : ${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$



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

VI-2-1-1- La règle de l'octet

L'idée originale de Lewis était d'expliquer la stabilité particulière des gaz rares par la présence de huit électrons (quatre paires) sur leur couche de valence. Il a généralisé cette idée aux molécules et formulé la règle de l'octet : les atomes se lient entre eux pour former des molécules, saturer leur couche externe et adopter la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Une configuration électronique avec une couche externe contenant un octet d'électrons est particulièrement stable chimiquement.

Ainsi, Lewis a proposé que dans tout arrangement moléculaire, chaque atome soit entouré de huit électrons, acquérant ainsi la configuration électronique des gaz rares. L'exception à cette règle est l'hydrogène, qui adopte une configuration électronique similaire à celle de l'hélium, le gaz rare de la première période.

VI-2-1-2- Les notations de Lewis

Les électrons de valence d'un élément chimique sont identifiés par des points distribués autour du symbole.



Les atomes s'unissent en mettant chacun en commun un ou plusieurs électrons appartenant à leur couche de valence. Ex : $\text{H} \cdot \text{---} \cdot \text{H}$

VI-2-2- Les différents types de liaisons

La liaison chimique est le résultat d'une force électrostatique d'attraction qui maintient ensemble un groupe d'atomes pour former une molécule ou une substance chimique. Cette liaison se forme entre les électrons de valence des atomes, qui s'associent dans le but de conférer à chaque atome lié une structure stable, tout en respectant la règle de l'octet.

L'énergie de liaison représente l'énergie nécessaire pour rompre cette liaison.

La longueur d'une liaison correspond à la distance entre les noyaux atomiques lorsque le niveau énergétique du système est minimisé.

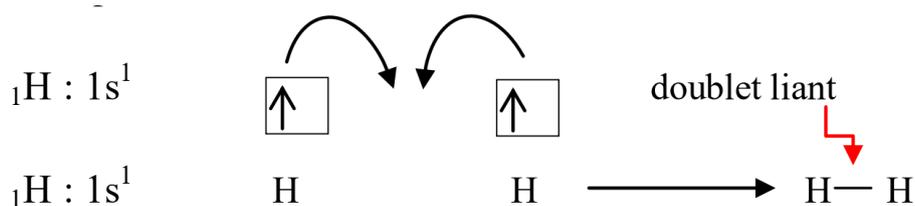
La nature de la liaison est déterminée par la différence d'électronégativité entre les atomes impliqués.

VI-2-2-1- Liaison covalente

La liaison covalente se forme par le partage d'un doublet électronique entre deux atomes en contact, ayant des électronégativités (χ) similaires. Les deux électrons impliqués dans la liaison se situent à une distance moyenne entre les noyaux atomiques.

Le doublet d'électrons partagé, également appelé doublet liant, est à l'origine de la liaison covalente formée entre ces deux atomes. Une liaison covalente est souvent représentée par un tiret entre les deux atomes impliqués.

Exemple : la molécule H₂



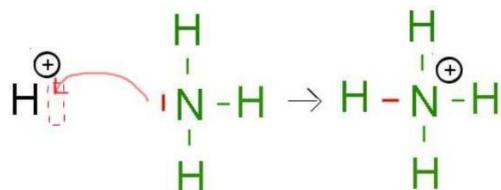
Remarque :

- 1- Dans une liaison covalente *simple*, un seul doublet d'électrons est partagé entre deux atomes distincts. Cette liaison est symbolisée par σ (**sigma**). Par exemple, dans la molécule de méthane (CH₄), chaque atome de carbone forme quatre liaisons covalentes simples.
- 2- Si un seul doublet est partagé entre deux atomes identiques, on parle de liaison covalente *pure ou parfaite* : H₂, Cl₂ (la différence d'électronégativité entre les deux atomes est nulle)
- 3- Si plusieurs doublets sont partagés, il s'agit alors d'une liaison covalente *multiple* (*double* ou *triple* : une liaison σ et une ou deux liaisons π) : liaison covalente double comme la molécule d'oxygène O₂ : O = O et liaison covalente triple comme la molécule d'azote N₂ : N≡N

VI-2-2-2- Liaison dative

Si le doublet électronique provient exclusivement d'un seul atome donneur, la liaison covalente formée est qualifiée de liaison dative (ou de coordination). Cette liaison se crée entre une espèce chimique ayant une lacune électronique (ou une orbitale vide) et une autre espèce possédant un doublet d'électrons.

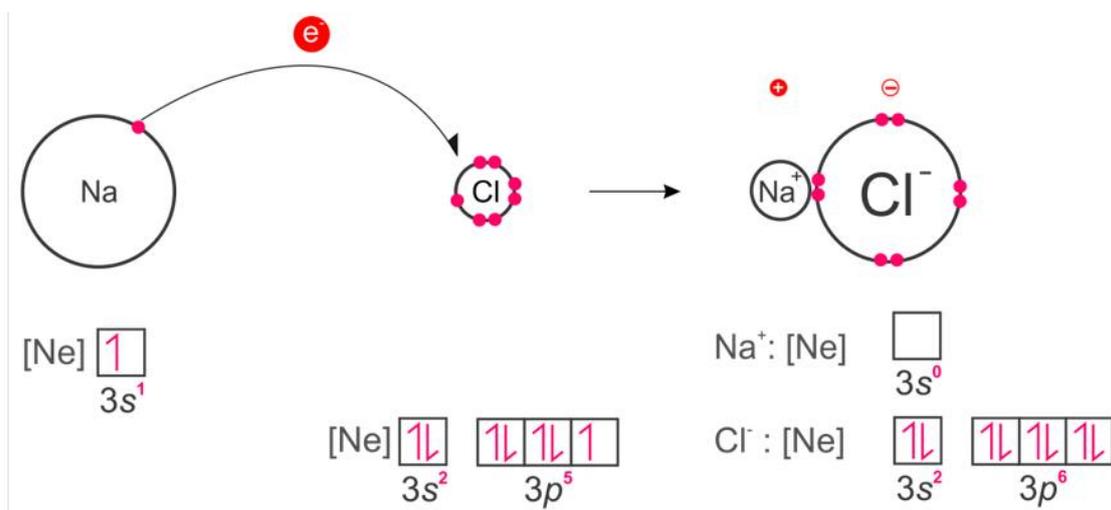
Exemples : la molécule NH_3^+



VI-2-2-3- Liaison ionique

La liaison ionique a eu lieu entre deux éléments ayant des électronégativités très différentes, en général un métal et un non métal. Elle résulte d'interactions électrostatiques entre ions de charges opposées. Les électrons de la liaison se trouvent attirés par l'atome le plus électronégatif et la liaison est dite du type ionique. Il y'a transfert de l'électron de l'élément le moins électronégatif au l'élément le plus électronégatif et formation de deux ions.

Exemple : Na^+Cl^- (électronégativité: $\text{Na} = 0,9$; $\text{Cl} = 3,0$).



VI-2-3- Diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires

Les propriétés chimiques d'un atome dépendent de sa couche électronique externe (couche de valence). La formule de Lewis est une représentation de la structure électronique de la couche de valence de l'atome et d'une molécule. Lewis a proposé en 1919, un modèle auquel il définit la liaison covalente comme étant le résultat d'un partage d'électrons entre deux atomes.

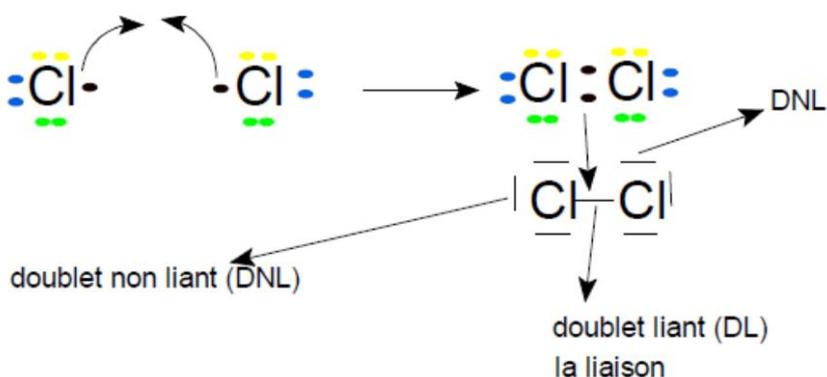
La représentation de Lewis permet de figurer le symbole des éléments composant l'espèce ainsi que tous ses électrons de valence. Un électron seul (célibataire) est représenté par un point, un

CHAPITRE VI : Liaisons Chimiques

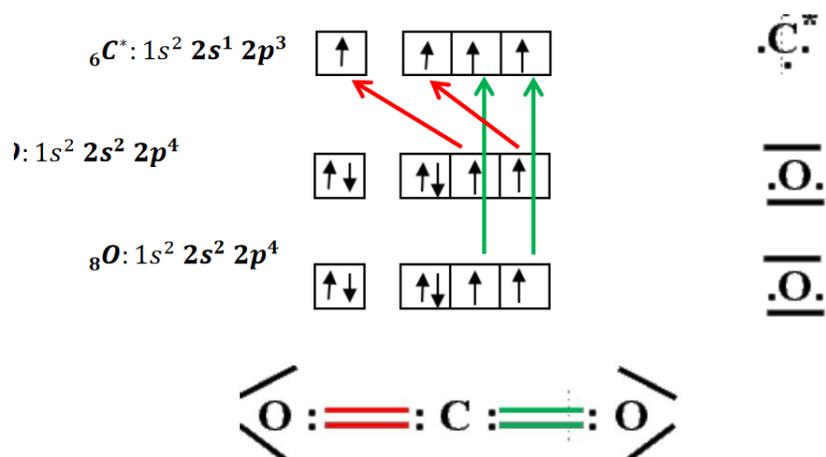
doublet d'électrons par un trait. Les doublets peuvent être localisés sur un atome (doublet libre ou non liant) ou entre deux atomes (doublet liant).

Exemple :

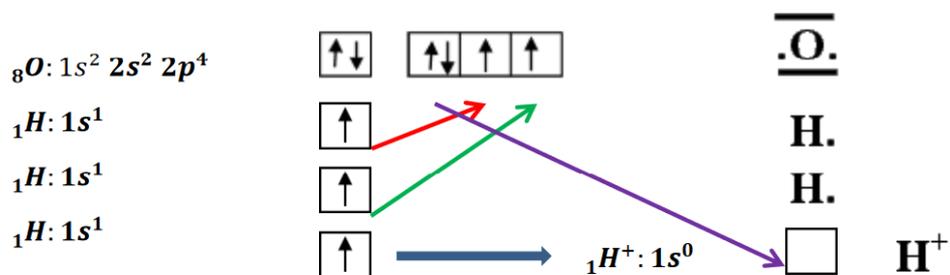
- La molécule Cl₂

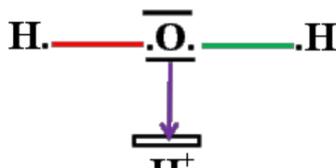


- La molécule CO₂



- L'ion moléculaire H₃O⁺





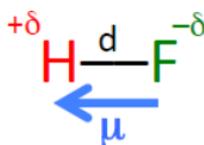
VI-3- Polarité de la liaison, moment dipolaire et Caractère ionique partiel (CI)

VI-3-1- Polarité de la liaison et moment dipolaire

- Dans le cas de la molécule diatomique homonucléaire de type **A₂** : les électrons mis en commun sont symétriquement répartis dans la liaison, donc la molécule est dite apolaire ou n'admet pas de moment dipolaire.
- Dans le cas de la molécule diatomique hétéronucléaire de type **AB** (ou l'atome **B** est plus électronégatif que **A**) : les électrons mis en commun sont plus proches de **B** que de **A**. On dit que la molécule est polaire ou bien elle possède un moment dipolaire (noté μ_{AB}).

Le moment dipolaire est habituellement représenté par une flèche orientée conventionnellement du centre des charges négatives vers le centre des charges positives.

Exemple : La molécule HF



Le moment dipolaire est calculé par la formule suivante :

$$\mu = q \times d$$

d : représente la distance séparant les deux noyaux (internucléaire) ou bien la longueur de la liaison.

L'unité du moment dipolaire dans le système international (SI) est le Coulomb.mètre (**C.m**), est mal adapté, pour cela on utilise plus **le Debye (D)**,

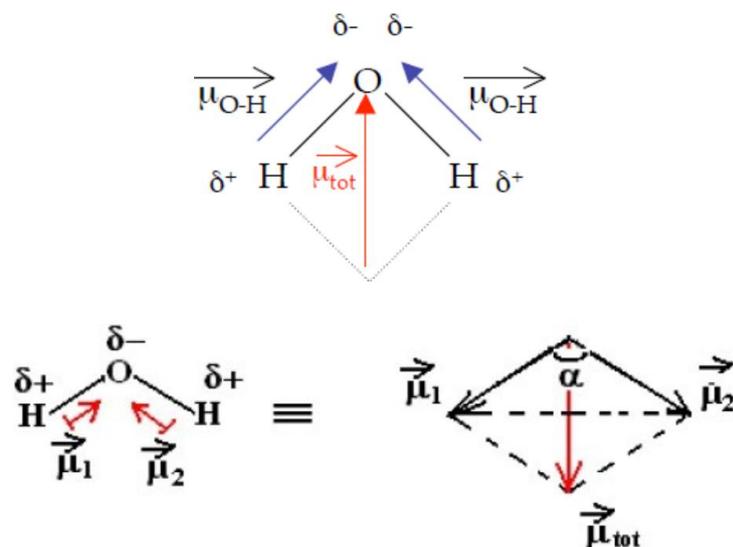
$$1D = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Le moment dipolaire permanent :

Le moment dipolaire permanent d'une molécule polyatomique est la somme vectorielle des différents moments dipolaires de toutes les liaisons.

$$\mu = \sum \mu_i$$

Exemple : H₂O



$$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = \vec{\mu}_{O-H}$$

Dans le cas de centre de symétrie : $\sum \vec{\mu} = 0$

Exemple :

La molécule CO₂ de structure O=C=O ; le moment dipolaire $\mu = 0$.

VI-3-2- Caractère ionique partiel (CI)

Le pourcentage de caractère ionique partiel (%CI) mesure le taux d'ionicité dans une liaison chimique, il est calculé selon la relation suivante:

$$\%CI \text{ ionique} = \frac{\mu_{réelle}}{\mu_{théorique}} \times 100$$

$\mu_{réelle}$: représente le moment dipolaire mesuré

$\mu_{théorique}$: représente le moment dipolaire calculé théoriquement ($\mu_{théorique} = q \times d$)

VI-4- Géométrie des molécules : théorie Gillespie de ou VSEPR

La théorie de Gillespie ou **VSEPR** : (Valence Shell Electrons Pairs Repulsion : répulsion des paires électroniques de valence autour de l'atome central) qui exprime que les doublets de liaison partagés ou non (doublets liants et non liants) autour de l'atome central subissent des répulsions mutuelles pour augmenter les distances entre eux et ainsi diminuer l'énergie d'interaction et conférer à la molécule plus de stabilité.

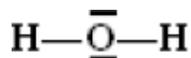
L'introduction des théories **VSEPR** et de l'hybridation permet après analyse du schéma de Lewis, de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples du type **AX_nE_p** où **A** est l'atome

CHAPITRE VI : Liaisons Chimiques

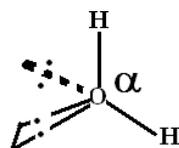
central lié à n atomes X et possédant p paires d'électrons libres E (doublet non liant). La somme $(n+p)$ appelé nombre total de doublets renseigne sur la géométrie de base de la molécule.

Exemple :

Le schéma de Lewis pour la molécule H_2O donnerait :



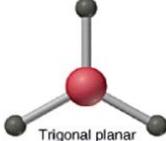
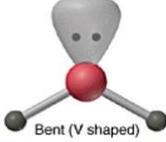
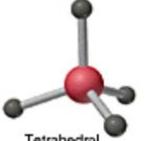
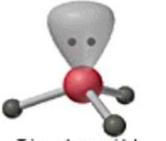
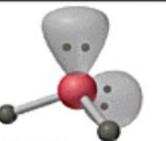
Soit 4 doublets (2 non partagés) autour de l'atome central O , qui vont subir des répulsions mutuelles et donner à la molécule une configuration spatiale ($\alpha > 90^\circ$), ce qui donnera une forme tétraédrique :



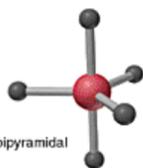
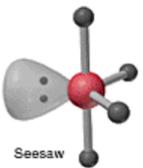
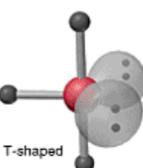
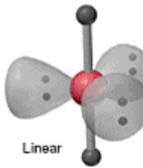
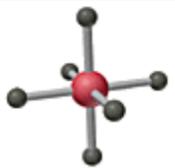
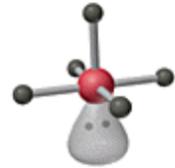
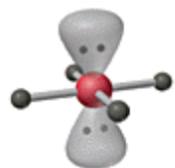
AX_2	AX_3	AX_4	AX_3E	AX_2E_2
linéaire	trigonale plane	tétraédrique	pyramide trigonale	coudée
$\alpha = 180^\circ$	$\alpha = 120^\circ$	$\alpha = 109^\circ 28'$	$\alpha < 109^\circ 28'$	$\alpha < 109^\circ 28'$

CHAPITRE VI : Liaisons Chimiques

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

Nb de liaisons (X)	Nb de paires non liantes (E)	Arrangement	Géométrie de la molécule	Angle	Dénomination
2	0	AX_2	 <p style="text-align: center;">Linear</p> <p style="text-align: center;">Examples: CS₂, HCN, BeF₂</p>	$\alpha = 180^\circ$	Linéaire
3	0	AX_3	 <p style="text-align: center;">Trigonal planar</p> <p style="text-align: center;">Examples: SO₃, BF₃, NO₃⁻, CO₃²⁻</p>	$\alpha = 120^\circ$	Triangulaire
2	1	AX_2E_1	 <p style="text-align: center;">Bent (V shaped)</p> <p style="text-align: center;">Examples: SO₂, O₃, PbCl₂, SnBr₂</p>	$\alpha < 120^\circ$	Coudée ou Forme en V
4	0	AX_4	 <p style="text-align: center;">Tetrahedral</p> <p style="text-align: center;">Examples: CH₄, SiCl₄, SO₄²⁻, ClO₄⁻</p>	$\alpha = 109,5^\circ$	Tétraédrique
3	1	AX_3E_1	 <p style="text-align: center;">Trigonal pyramidal</p> <p style="text-align: center;">Examples: NH₃, PF₃, ClO₃, H₃O⁺</p>	$\alpha < 109,5^\circ$	Pyramide trigonale
2	2	AX_2E_2	 <p style="text-align: center;">Bent (V shaped)</p> <p style="text-align: center;">Examples: H₂O, OF₂, SCl₂</p>	$\alpha < 109,5^\circ$	Coudée ou Forme en V

CHAPITRE VI : Liaisons Chimiques

5	0	AX_5	<p>AX_5</p>  <p>Trigonal bipyramidal</p> <p>Examples: PF_5, AsF_5, SOF_4</p>	$\alpha = 120^\circ$ $\beta = 90^\circ$	Bipyramide trigonale
4	1	AX_4E_1	<p>AX_4E</p>  <p>Seesaw</p> <p>Examples: $SF_4, XeO_2F_2, IF_4^+, IO_2F_2^-$</p>	$\alpha < 120^\circ$ $\beta < 90^\circ$	Croix-V
3	2	AX_3E_2	<p>AX_3E_2</p>  <p>T-shaped</p> <p>Examples: ClF_3, BrF_3</p>	$\alpha < 90^\circ$	Forme en T
2	3	AX_2E_3	<p>AX_2E_3</p>  <p>Linear</p> <p>Examples: XeF_2, I_3^-, IF_2^-</p>	$\alpha = 180^\circ$	Linéaire
6	0	AX_6	<p>AX_6</p>  <p>Octahedral</p> <p>Examples: SF_6, IO_6</p>	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$	Octaèdre
5	1	AX_5E_1	<p>AX_5E</p>  <p>Square pyramidal</p> <p>Examples: $BrF_5, TeF_6^-, XeOF_4$</p>	$\alpha < 90^\circ$ $\beta < 90^\circ$	Pyramide carrée
4	2	AX_4E_2	<p>AX_4E_2</p>  <p>Square planar</p> <p>Examples: XeF_4, Cl_4^+</p>	$\alpha = 90^\circ$	Plan carré

VI-5- La liaison chimique dans le modèle quantique

VI-5-1- Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO)

Le recouvrement de deux orbitales atomiques (OA) donne lieu à une orbitale moléculaire, c'est la combinaison linéaire des OA (LCAO). Les orbitales atomiques (OA) sont remplacées par les orbitales moléculaires (OM) ou chacune correspond à un état quantique d'un électron lié à 2 noyaux comme dans le cas des OA, on ne peut avoir qu'un électron dans un état quantique. La fonction d'onde moléculaire est représenté comme étant la combinaison linéaire des orbitales atomiques. Elle s'écrit sous la forme suivante :

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

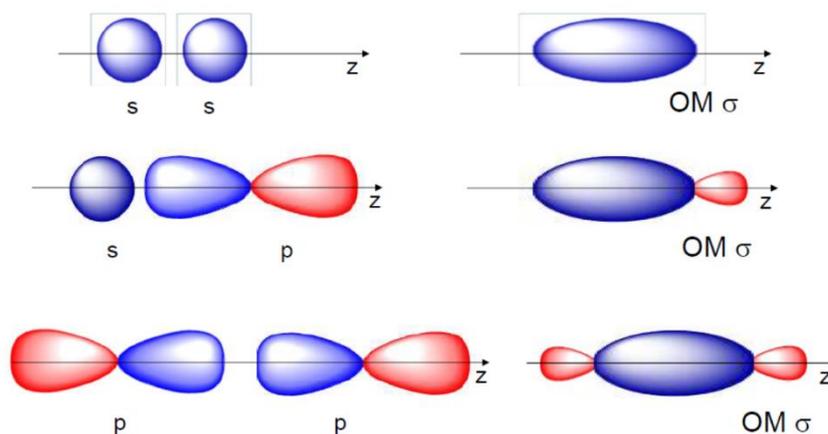
Ou : Ψ_{AB} représente la fonction d'onde de la molécule AB

Ψ_A et Ψ_B représentent les fonction d'onde des orbitales atomiques des atomes A et B respectivement.

Il y a deux différents types de liaisons qui résultent de deux types de recouvrement. Dans cette partie nous concentrerons uniquement sur les liaisons impliquant des orbitales atomiques de type s ou p, sans entrer dans les détails des autres types de liaisons.

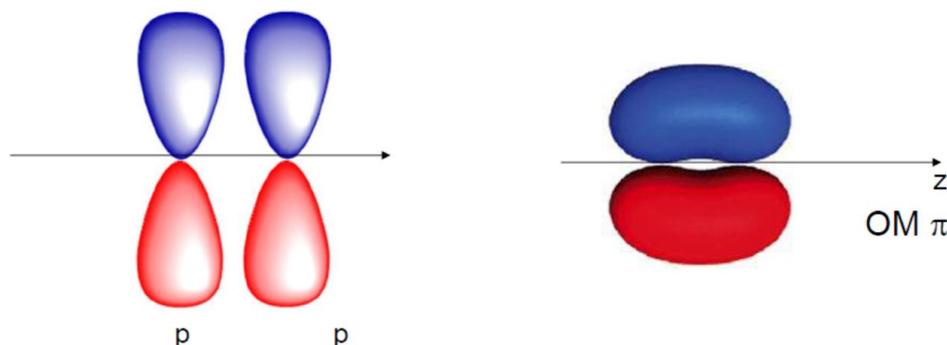
VI-5-1-1- Formation de la liaison σ (recouvrement axial)

Une **liaison σ (sigma)** correspond à un **recouvrement axial** des OA deux atomes. C'est à dire que le recouvrement va se faire dans le même axe que celui de la molécule (recouvrement entre s-s, s-p et p-p).



VI-5-1-2- Formation de la liaison π (recouvrement latéral)

Une **liaison π (π)**, en revanche correspond à un **recouvrement latéral** des OA deux atomes. C'est à dire que les OA impliquées dans la liaison sont orientées perpendiculairement à l'axe de la molécule (recouvrement entre **p -p**).



VI-5-2- Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

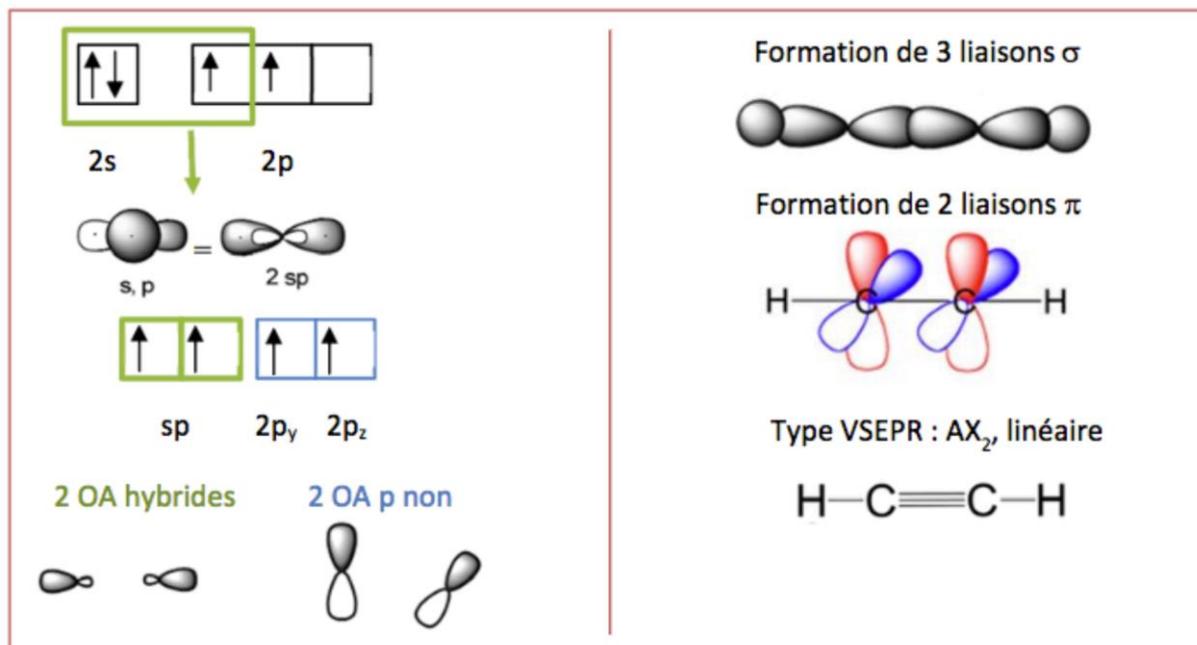
La théorie de l'hybridation, développée dans les années 1930 par le chimiste américain Linus Pauling, récipiendaire du prix Nobel de chimie en 1954. Elle décrit le processus par lequel des orbitales atomiques de niveaux d'énergie voisins et de symétries similaires se combinent pour former des orbitales hybrides d'énergie plus basse. Ce mécanisme peut notamment impliquer la fusion d'une orbitale s et d'une orbitale p au sein d'une même couche électronique.

VI-5-2-1- Hybridation SP

Lorsque une orbitale atomique (OA) 's' se combine avec une OA 'p', il se conduit à deux OA hybrides **sp** orientées à 180° et deux OA p perpendiculaires entre elles.

- Les axes des deux orbitales hybrides sp sont colinéaires.
- Les axes des deux orbitales p pures sont perpendiculaires entre eux et à l'axe commun des orbitales hybridées sp .

Exemple : C_2H_2 .



VI-5-2-2- Hybridation SP^2

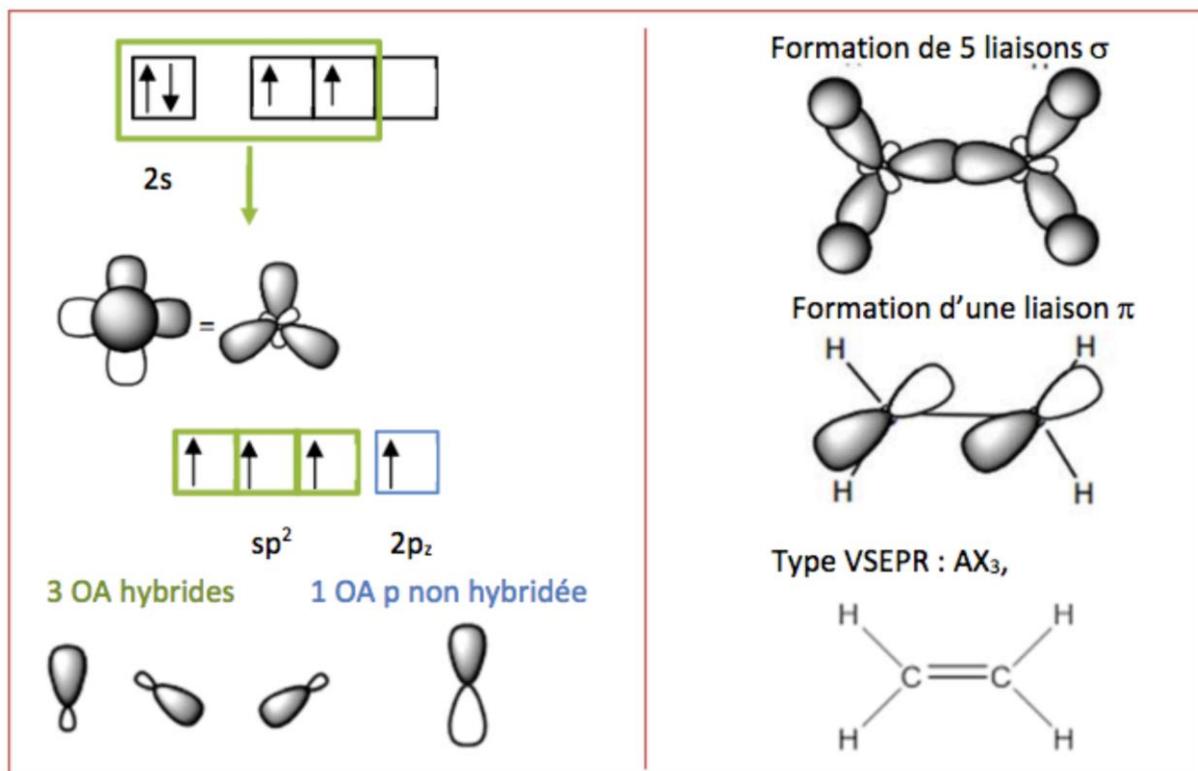
La combinaison d'une orbitale atomique s avec deux orbitales atomiques p forme trois orbitales hybrides sp^2 , orientées à 120° et 1 OA p perpendiculaires.

Exemple : la molécule d'éthylène C_2H_4

La double liaison entre les carbones est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . Chaque carbone est entouré de 3 atomes (2H et 1C). Une liaison C-H est également une liaison σ . Pour former la molécule d'éthylène, on va hybrider 3 orbitales atomiques de chaque atome de carbone ($2s$, $2p_x$ et la $2p_z$). L'orbitale atomique $2p_y$ ne participe pas à l'hybridation.

L'hybridation de ces 3 orbitales atomiques donnera naissance à 3 orbitales sp^2 (une orbitale s et 2 orbitales p). Chaque carbone sera entouré par 3 orbitales hybrides sp^2 . Les liaisons σ de la molécule vont être :

- Combinaison sp^2 du C avec 1s de H
- Combinaison sp^2 du C avec 1s de H
- Combinaison sp^2 du C avec sp^2 de l'autre carbone



VI-5-2-3- Hybridation SP³ :

La combinaison d'une OA s avec 3 OA p conduit à 4 OA hybrides **sp³** orientées à 109°.

Les orbitales sp³ forment un tétraèdre régulier.

Exemple : la molécule de méthane CH₄

