

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Univesité de Relizane
Faculté des Sciences et Technologie



Cours : Structure de la matière
Chimie 1

Destiné aux étudiants de 1ère année Sciences et Technologie et SM

Proposé par : Dr Zahraoui Mehdi

Maitre de Conférences A au Département de Génie des Procédés

Année Universitaire 2021/ 2022

Avant-propos

Ce cours s'adresse particulièrement aux étudiants de première année Sciences et Technologie (SM), Il a été préparé et structuré d'une manière simplifiée afin de faciliter la compréhension Il comporte un rappel de cours sur les différents chapitres du module chimie 1 (Structure de la matière).

Ce polycopié est le résultat des enseignements que j'ai effectué dans le module de chimie 1

Le polycopié est composé de six chapitres :

Chapitre I : NOTIONS FONDAMENTALES

Chapitre II : PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE LA MATIERE

Chapitre III : RADIOACTIVITE – REACTIONS NUCLEAIRES

Chapitre IV : STRUCURE ELECTRONIQUE DE L' ATOME

Chapitre V : LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

Chapitre VI: LIAISONS CHIMIQUES

CHAPITRE I : NOTIONS FONDAMENTALES.....	8
1-Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière.....	10
2- Changements d'états de la matière.....	10
3-Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro.....	11
4-Unité de masse atomique , masse molaire atomique et moléculaire.....	13
5-Loi pondérale : Conservation de la masse (Lavoisier), réaction chimique.....	15
6-Aspect qualitatif de la matière.....	15
a- Corps purs, mélange homogène et hétérogène.....	16
b- Les solutions : soluté, solvant, solution aqueuse, dilution et saturation.....	17
7-Aspect quantitatif de la matière.....	18
a- Quantité de matière : le nombre de mole	18
b- Concentration molaire ou Molarité	19
c- Molalité	19
d- Concentration pondérale	20
e- Fraction pondérale ou massique	20
f- La fraction molaire	20
g- Concentration normale ou Normalité	21
h- Masse volumique et densité	21
8-Lois des solutions diluées : lois de Raoult.....	22
a- Ebulliométrie.....	22
b- Cryométrie	23
CHAPITRE II : PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE LA MATIERE.....	24
1-Introduction : Expérience de Farady : relation entre la matière et l'électricité.....	25
2-Mise en évidence des constituants de la matière et donc de l'atome et quelques propriétés physiques (masse et charge).....	26
2.1- Electron.....	27
a- Expérience de J.J.Thomson : Détermination du rapport $ e /m$	27

c- Expérience de Millikan : Détermination de la charge $ e $ de l'électron et déduction de sa masse.....	33
2.2- Proton : expérience de Goldstein :mise en évidence de la charge positive du noyau.....	40
2.3- Neutron : expérience de Chadwick :mise en évidence du neutron existant dans le noyau..	41
3-Modèle planétaire de Rutherford.....	41
4-Présentation et caractéristiques de l'atome (Symbole, numéro atomique Z numéro de masse A, nombre de proton, neutrons et electron.....	42
5-Isotopie et abondance relative des différents isotopes.....	42
6-Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome : Spectrométrie de masse : spectrographe de Bainbridge.....	43
7-Energie de liaison et de cohésion des noyaux.....	45
8-Stabilité des noyaux.....	47
a- Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston.....	47
b- Stabilité et nombre de nucléons : courbe nombre de neutrons.....	47
N= f (Z) : nombre de protons.....	48
CHAPITRE III :RADIOACTIVITE – REACTIONS NUCLEAIRES.....	50
1-Radioactivité naturelle (rayonnements α , β et γ).....	51
2-Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires.....	53
a- Les transmutations.....	53
b- Fission nucléaire	53
c- Fusion nucléaire.....	54
3-Cinétique de la désintégration radioactive.....	54
a- Loi de décroissance radioactive	54
b- La constante radioactive λ	55
d- La période radioactive ou temps de demi vie T (ou $t_{1/2}$).....	55
c- Activité radioactive A	56
4-Applications de la radioactivité.....	57

a- Traceurs	57
b- Armes nucléaires	58
c- Source d'énergie.....	58.
d- Datation d'échantillons anciens Dangers de la radioactivité.....	59
CHAPITRE IV : STRUCURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME.....	61
1-Dualité onde-corpuscule.....	62
a- Aspect ondulatoire de la lumière : onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique	62
b- Aspect corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique.....	63
2-Interaction entre la lumière et la matière.....	65
a- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	65
b- Relation empirique de Balmer-Rydberg	68
c- Notion de série de raies	68
3-Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène.....	69
a- Les postulats de Bohr	71
b- Rayon des orbites stationnaires	71
c- Energie de l'électron sur une orbite stationnaire	72
d- Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie	72.
e- Applications aux hydrogénoïdes.....	74
f- Insuffisance du modèle de Bohr	74
4- L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire.....	75
a- Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie	76
b- Principe d'incertitude d'Heisenberg	77
c- Fonction d'onde et équation de Schrödinger	77
d- Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger	78
e- Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique	79
5-Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire.....	83

a- Configuration électronique des éléments : règle de Kelechkowsky	83
b- Exceptions à la règle de Klechkowski	84
c- Règles de remplissage des orbitales atomique :	84
b.1- Le principe d'exclusion de Paul.....	84
b.2- Règle de Hund	85
d- Effet écran : Approximation de Slater.....	86
CHAPITRE V:LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS.....	97
1-Classification périodique de D. Mendeleïev.....	98
2-Classification périodique modern.....	98
3-le tableau périodique-ligne-colonne-sous groupe Aet B- les familles	98
4- Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des elements.....	103
4.1 - Le rayon atomique	103
4.2 - Le rayon ionique	104
4.3 - Energie d'ionisation	105
3.4 -Affinité électronique	106
4.5 - L'électronégativité.....	108
a- Echelle de Mulliken	109
b- Echelle de Pauling	110
c- Allred et Rochow.....	111
CHAPITRE VI : LIAISONS CHIMIQUES.....	112
1- La liaison covalente dans la théorie de Lewis :.....	113
a- Couche de valence.....	113
b- Les différents types de liaisons : la liaison covalente, la liaison dative la liaison ionique et la liaison polarisée	114
c- diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires.....	116
2- La liaison covalente polarisée-moment dipolaire-caractère ionique partielle de la liaison	121
3- Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR.....	125

4- La liaison chimique dans le modèle quantique :.....	127
4.1- Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO).....	127
a- Formation et nature des liaisons :.....	128
a-1- Recouvrement axial : liaison σ	128
a-2- Recouvrement latéral : liaison Π	129
b- Aspect énergétique	131
4.2- Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires.....	133
a- Diagramme énergétique des molécules	133
b- Ordre de liaison	132
c- Propriétés magnétiques	135
d- Stabilité des molécules : longueur de liaison-énergie de dissociation- énergie de liaison.	136
4.3- Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques.....	146

Chapitre 1: Notion Fondamentales

Dès l'antiquité, les premiers scientifiques grecs se sont interrogés sur la constitution de la matière. Les philosophes Thales de Millet et Empédocle énoncèrent la théorie des 4 éléments, théorie selon laquelle, tous les corps sont formés exclusivement de 4 éléments : l'eau, La terre, le feu et l'air

4^e Siècle avant JC, Démocrite émit l'idée que la matière était constituée de petites particules indivisibles appelé atomes (insécable en grec !). Malheureusement la faible notoriété de Démocrite comparée à celle d'Aristote partisan de la théorie des 4 éléments, mit à mal la théorie de Démocrite

Pendant plus de 2000 ans, la théorie des 4 éléments fut celle communément admise et reconnue. Il faudra attendre le 19^{ème} siècle et les travaux expérimentaux de John Dalton père de la théorie atomiste pour prouver que la théorie des 4 éléments était fautive et que la matière était constituée d'atomes

Au cours du 20^{ème} siècle, plusieurs scientifiques ont proposé leur modèle de l'atome au fur et à mesure que les connaissances évoluées.

- 1904 : Au début du 20^{ème} siècle, **Thomson** découvre l'électron et prend pour modèle de l'atome celui d'un pudding chargé positivement fourré d'électron chargé négativement
- 1909 : 5 Ans plus tard, Rutherford découvre que l'atome est constitué d'un élément central, le noyau. Ce dernier est 100000 fois plus petit que l'atome. Dans son modèle, les électrons tournent autour du noyau, comme les planètes autour du soleil !
- 1913 : Pour Niels Bohr, la théorie de Rutherford est correcte mais perfectible ! Il pense que les électrons se déplacent autour du noyau sur des orbites (couche) bien définies. Il peut y en avoir plusieurs sur une seule couche !
- 1925 : Erwin Schrödinger rejette cette idée de trajectoire de Bohr Pour lui, on ne peut connaître les positions d'un électron précisément, mais on définit une probabilité de trouver un électron.

- la matière: tout ce qui occupe un espace et qui a une masse
- la chimie: "La chimie est la science qui étudie la composition, les réactions et les propriétés de la matière en se penchant sur les atomes qui composent la matière et leurs interactions les uns avec les autres et aussi c'est la science qui étudie la structure de la matière et ses transformations

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

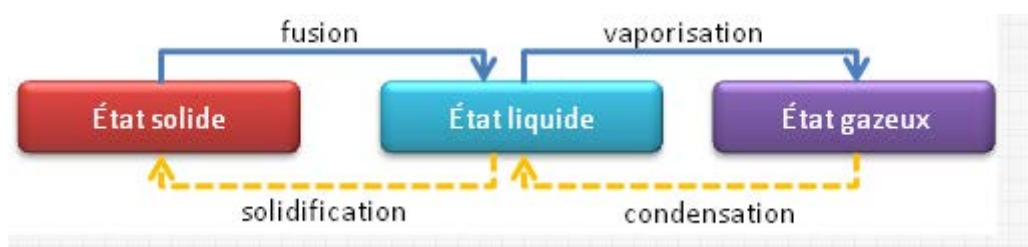
il existe trois états de la matière : solide, liquide et gaz. L'état dans lequel se trouve la matière dépend de la matière en question mais également de la température et de la pression.

L'interprétation microscopique des états de la matière est la suivante :

- Dans un gaz, qui ne possède ni forme, ni volume propre, la matière est diluée et les atomes ou les molécules sont libres de leurs déplacements.
- Dans un liquide, qui possède un volume propre sans forme propre, les atomes ou les molécules sont plus proches les uns des autres et, par conséquent, plus contraints dans leurs déplacements.
- Dans un solide, qui possède à la fois un volume et une forme propres, les atomes ou les molécules sont liés entre eux et ne peuvent pas se déplacer

2- Changements d'états de la matière:

Lorsqu'une substance subit une variation de température ou de pression, elle peut changer d'état (de phase). Elle peut donc passer d'un état physique initial (solide, liquide, gazeux) à un autre état. La substance, bien que son état ait changé, conserve les mêmes propriétés que celles qu'elle avait avant le changement.



Chaque changement d'état porte un nom spécifique :

- Lorsqu'un solide devient liquide, on parle de fusion ;
- Lorsqu'un liquide devient solide, on parle de solidification ;

- Lorsqu'un liquide devient gaz, on parle de vaporisation ;
- Lorsqu'un gaz devient liquide, on parle de liquéfaction ;
- Lorsqu'un gaz devient solide, on parle de condensation ;
- Lorsqu'un solide devient gaz, on parle de sublimation.

Exemple : Au printemps, l'eau passe de l'état solide à l'état liquide en raison de la hausse de la température.

Les changements physiques ne modifient ni la nature ni les propriétés caractéristiques de la matière. Les propriétés de la matière sont les mêmes avant et après le changement

Lors d'un changement physique, la substance conserve les propriétés qu'elle avait au départ. Les molécules impliquées dans le changement demeurent intactes.

3- Notions fondamentaux :

3-1- Atomes :

L'atome est le constituant fondamental de la matière. Le terme vient d'ailleurs d'un mot grec qui signifie « indivisible ». Tout élément de notre Univers, du Soleil à notre corps, qu'il soit solide, liquide ou gazeux, est composé d'atomes.

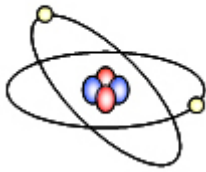
Un atome est une entité électriquement neutre, composés de trois types de particules :

- les protons, chargés positivement ;
- les neutrons, non chargés (les protons et les neutrons composent le noyau) ;
- les électrons, chargés négativement, qui gravitent autour du noyau.

La taille d'un atome est de l'ordre de 10^{-10} mètre.

La masse d'un atome est de l'ordre de 10^{-26} kilogramme.

L'atome



Légende :

- proton
- neutron
- électron

3-2- Molécule :

Une molécule est un regroupement d'au moins deux atomes identiques ou non qui sont unis par des liaisons chimiques.

3-3-Mole :

«La mole est la quantité de matière d'un système qui contient autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 grammes de carbone 12»

La mole est donc une unité très pratique en chimie et en physique. Elle permet de décrire des objets aussi petits que des atomes et des molécules avec des unités de la "vie quotidienne". L'unité de la mole s'écrit [mol].

Exemples:

1 mole d'atomes d'hydrogène = $1,67 \times 10^{23}$ Atomes de hydrogène = 1g de l'hydrogène

1 mole d'atomes de carbone = $1,67 \times 10^{23}$ Atome de hydrogène = 12g de carbone

1 mole d'atomes de NaOH = $1,67 \times 10^{23}$ molécules de NaOH = 40g de NaOH

La mole C'est le nombre d'atomes que contient 12 grammes de carbone 12

$$n = \frac{N}{N_A}$$

où

n représente le nombre de moles (mol)

N représente le nombre de particules (atomes, molécules, ions, etc.)

NA représente le nombre d'Avogadro

Exemples:

À combien de moles correspondent $1,807 \times 10^{24}$ molécules d'alcool à désinfecter (C_3H_8O)?

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{1,807 \times 10^{24}}{1,67 \times 10^{23}} = 3 \text{ mol}$$

On affirme donc que $1,807 \times 10^{24}$ molécules d'alcool à désinfecter correspondent à environ 3 mol.

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

3-4-Nombre d'Avogadro :

Le nombre d'Avogadro est le nombre d'entités élémentaires (atomes, ions ou molécules) contenues dans une mole de ces mêmes entités. En d'autres termes, il correspond au nombre d'atomes de carbone contenus dans 12 grammes de carbone 12, soit approximativement $6,62 \times 10^{23}$ (La constante d'Avogadro se note N_A et a pour unité le mol^{-1} . $\Rightarrow N_A = 6,62 \times 10^{23}$)

Le nombre d'Avogadro permet de faire le lien entre l'échelle microscopique - celle à laquelle on étudie les propriétés de chaque particule - et l'échelle macroscopique - celle à laquelle on étudie un système dans sa globalité.

4-Unité de masse atomique :

L'unité de masse atomique est par définition égale à un douzième de la masse de l'atome de carbone 12, utilisé comme atome de référence. On la note u ou uma .

$$1u = 1uma = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

La masse de l'atome de carbone 12 est donc par définition une valeur entière et vaut : 12 uma. Cela revient exactement à dire que la masse molaire du carbone 12 est une valeur entière et vaut 12 g/mol .

➤ Masse molaire atomique :

La masse molaire atomique d'un élément correspond à la masse d'une mole d'atome de cet élément. Il s'agit de la masse atomique de l'élément indiquée dans le tableau périodique. Cette dernière est exprimée en grammes.

Exemples:

masse atomique de l'hydrogène : 1,008 unités de masse atomique (= u.m.a)

masse atomique du carbone : 12,01 u.m.a

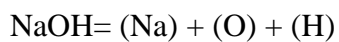
masse atomique du fer : 55,847 u.m.a

masse atomique du chlore : 35,453 u.m.a

➤ **Masse molaire moléculaire :**

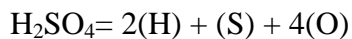
La masse molaire moléculaire d'un élément correspond à la masse d'une mole de molécules de cette substance. Il s'agit de la somme des masses atomiques des éléments indiquées dans le tableau périodique. Cette dernière est également exprimée en grammes.

Exemples:



$$= 23 \text{ u.m.a} + 16 \text{ u.m.a} + 1 \text{ u.m.a}$$

$$= 40 \text{ u.m.a}$$



$$= 2 (1 \text{ u.m.a}) + 32 \text{ u.m.a} + 4. (16 \text{ u.m.a})$$

$$= 2 \text{ u.m.a} + 32 \text{ u.m.a} + 64 \text{ u.m.a}$$

$$= 98 \text{ u.m.a}$$

➤ **Volume molaire :**

Le volume molaire d'un gaz est le volume qu'occupe une mole de ce gaz dans des conditions définies de température et de pression.

Exemple:

Les conditions Normales de Température et de Pression ([CNTP](#))

$\begin{aligned} T &= 0 \text{ }^\circ\text{C} \\ n &= 1 \text{ mol} \\ P &= 1 \text{ atm} \end{aligned}$	$PV_m = nRT \Rightarrow V_m = 22,4 \text{ l.mol}^{-1}$
---	--

5- Loi pondérale :

Conservation de la masse (Lavoisier) :

« ... rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, ..., il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération ; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications».

Lavoisier (1789).

La quantité de matière (masse) consommée dans une réaction chimique est égale à la quantité de matière produite au cours de la réaction.

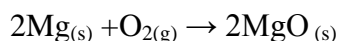
Il a prouvé que, bien que la matière change d'état dans une réaction chimique, la quantité de matière reste identique du début jusqu'à la fin de la réaction. Il brûla du phosphore et du soufre dans l'air, et montra que les produits pesaient plus que les réactifs de départ. Néanmoins, la masse gagnée était perdue par l'air. Ces expériences ont été des preuves à la base de la loi de conservation de la matière.

Réaction chimique :

Une réaction chimique est une transformation des réactifs au cours de laquelle les atomes se réorganisent pour former les produits.

réactifs → produits

Exemples:



6- Aspect qualitatif de la matière :

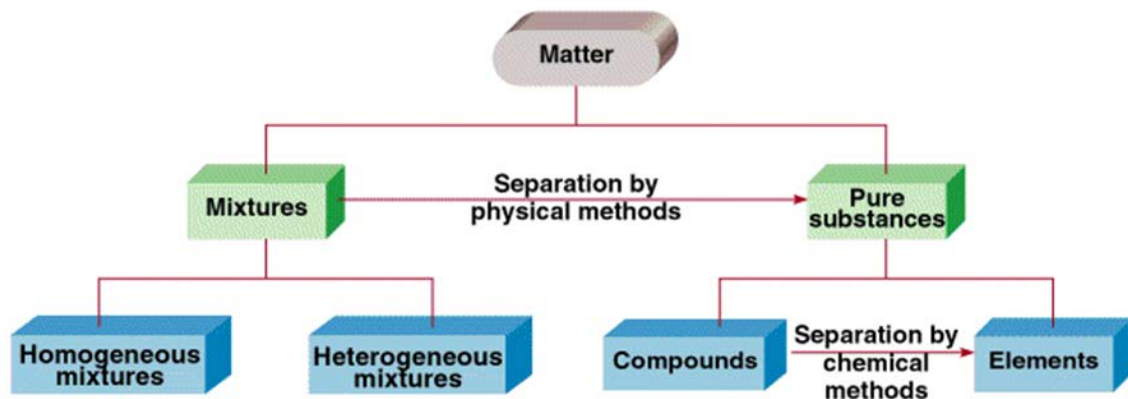
6-1-corps purs :

Un corps pur est une substance constituée d'atomes ou de molécules d'une même espèce chimique.

Un corps pur est un corps qui ne peut être décomposé et qui résiste à tous les essais de séparation constitue un corps pur. On distingue deux types de corps purs.

a- Corps purs simples : ils sont constitués de molécules dont les atomes sont identiques. Ils sont indécomposables par les procédés de séparation (Exp : S, Fe, H₂ ...)

b- corps purs composés : ce sont des corps qui sont constitués de molécules dont les atomes sont différents. Ils sont décomposables en d'autres corps par les procédés de séparation (Exp : H₂O, H₂SO₄ , HCl.....)



6-2-Mélange homogène :

Un mélange homogène est un mélange dont on ne peut pas distinguer à l'œil les différents constituants.

les mélanges homogènes peuvent se présenter dans l'un des trois états de la matière : solide , liquide ou gazeux.

Exemple :

-Mélange du chlorure de sodium NaCl(s) avec l'eau.

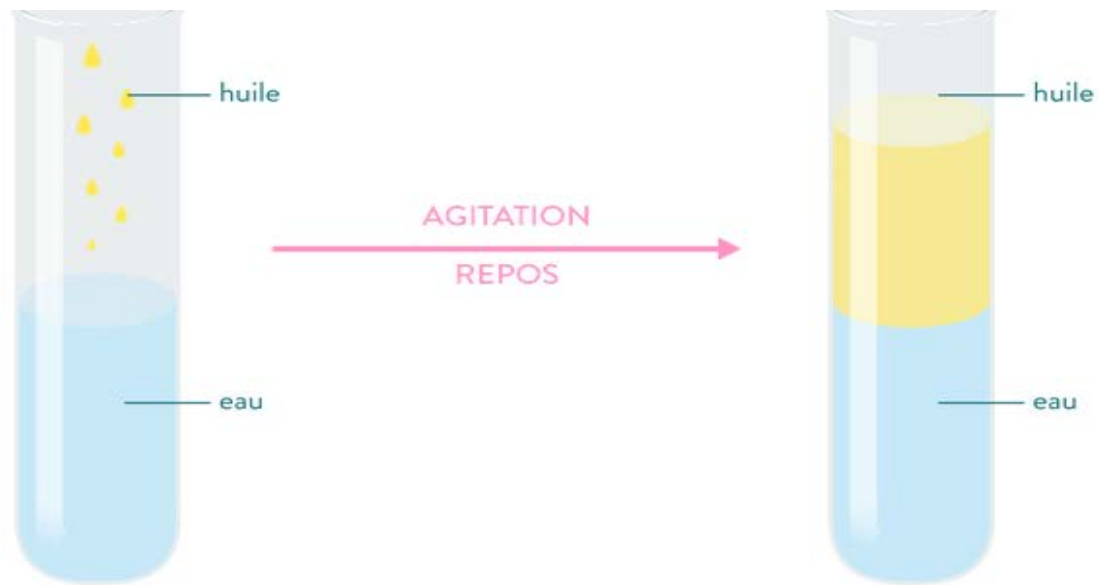
-l'air est un mélange de différents gaz.

6-3-Mélange hétérogène :

Un mélange hétérogène est un mélange dont on ne peut pas distinguer à l'œil les différents constituants.

Exemple :

Le mélange de l'eau avec l'huile est un mélange hétérogène.



6-4-Solution :

La solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs corps purs dont les proportions relatives peuvent être variables.

Le corps dissous porte le nom de soluté, le liquide dans lequel le soluté va se dissoudre est le solvant.

Solution = soluté (substances dissoutes) +solvant (constituant majoritaire)

exp : sel +eau

6-5- Dilution :

Une dilution est une opération réalisée sur solution, elle consiste à y ajouter une quantité supplémentaire de solvant dans le but de faire diminuer la concentration des solutés.

Une dilution s'accompagne d'une augmentation de volume sans que la quantité de matière ne soit modifiée par conséquent:

la concentration des différentes espèces chimiques diminue d'autant plus que le volume de solvant ajouté est élevé.

Exemple :

Une solution aqueuse de sulfate de cuivre a une concentration $C=2,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Son volume initial est de 500 mL auquel on ajoute 120 mL d'eau. La concentration de la solution diluée est donc:

$$C1=(C \cdot V)/(V+V1)=(2,00 \cdot 10^{-2} \cdot 0,500)/(0,500+0,120)$$

$$C1= 1,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

7-Aspect quantitatif de la matière :

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

La quantité de matière d'une espèce (x) est reliée à la masse molaire de cette même espèce par la relation suivante :

$$n_x = \frac{m_x}{M(x)}$$

m_x est la masse de l'espèce (x) en g

$M(x)$: est la masse molaire de l'espèce (x) en g/mol

n_x : est la quantité de la matière de (x) dans l'échantillon en mol

Pour un liquide : $n_x = \frac{\rho V}{M}$

ρ , la masse volumique, s'exprime en grammes par litre ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

V, le volume du liquide, s'exprime en litres (L) ;

M, la masse molaire, s'exprime en grammes par mole ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Pour un gaz : $n_x = \frac{V_{\text{gaz}}}{V_m}$

V_{gaz} : le volume de gaz, s'exprime en litres (L) ;

V_m : le volume molaire, s'exprime en litres par mole ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Exemple :

Calculer la quantité de matière de NaOH contenue dans 20 g NaOH .

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M(\text{NaOH})} = \frac{20}{40} = 0,5 \text{ mol}$$

7-2-Concentration molaire ou molarité :

La concentration molaire (Molarité):

$$C_m = \frac{n(\text{nombre de moles de soluté})}{v(\text{volumedela solution})} = \frac{n(\text{mole})}{v(l)} = \frac{m(\text{soluté})}{M \cdot v}$$

Exemple : Une solution aqueuse contenant 4g de NaCl par 1 litre D'eau.

-Calculer sa molarité .

$$C_m = \frac{n(\text{NaCl})}{v(\text{volumedela solution})} = \frac{n(\text{mole})}{v(l)} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot v} = \frac{4}{58,5 \cdot 1} = 0,07 \text{ mol/l}$$

7-3-Molalité :

La molalité correspond à la quantité de soluté contenue dans 1000 grammes de solvant.

La molalité s'exprime en moles par kilogramme (mol/kg). La molalité se note m, à ne pas confondre avec l'abréviation de la masse : μ

$$\mu = \frac{n(\text{soluté})}{\text{masse de solvant}}$$

Exemple :

Une solution (S1) qui se compose de 20 g de NaCl et 100 g d'eau

Calculer la molarité de (S1)

Pour calculer la molalité il faut déterminer le volume de la solution On donne : la masse volumique de la solution $\rho=1,12\text{g/l}$

$$\mu = \frac{n(\text{NaCl})}{\text{masse de solvan}}$$

$$\rho_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow V_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{solution}}}{\rho_{\text{solution}}} = \frac{120}{1,12} = 107,1 \text{ ml} = 0,1071 \text{ l}$$

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{20}{58,5} = 0,341 \text{ mol}$$

$$\mu = \frac{n(\text{NaCl})}{\text{masse de solvan}} = \frac{0,341}{0,107} = 3,18 \text{ mol/l}$$

7-4-Concentration pondérale :

La concentration pondérale, C_p , représente la masse de soluté par unité de volume. Elle est généralement donnée en g/L.

$$C_p = \frac{m_i}{V_{sol}}$$

C_p = concentration pondérale en g/L ou kg /m³

m_i = masse de soluté en g ou en kg

V_{sol} = volume de solution en L ou en m³

Exemple :

Calculer La concentration pondérale de (S1)de l'exemple précédent.

$$C_p = \frac{m_i}{V_{sol}} = \frac{20g}{0,1071l} = 186,91g/l$$

7-5-Fraction pondérale ou massique :

C'est la concentration du soluté dans un mélange. Le pourcentage massique est calculé comme la masse d'un soluté divisée par la masse totale du mélange (solution), multipliée par 100%

$$C\% = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse de soluté} + \text{masse de solvant}} \times 100$$

Exemple :

Fraction pondérale ou massique de la solution précédente

$$C\%NaCl = \frac{m(NaCl)}{m(NaCl) + \text{masse de solvant}} \times 100 = \frac{20}{20 + 100} \times 100 = 16,7\%$$

7-7-Fraction molaire :

La fraction molaire du soluté est le rapport du nombre de moles de soluté (n_i) par le nombre de moles de la solution (solvant+soluté) (n_t).

$$X_i = \frac{n_i}{n_t}$$

Exemple :

$$X_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{n_t}$$

$$n_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}} = \frac{20}{58,5} = 0,34 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{100}{18} = 5,55 \text{ mol}$$

$$X_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{n_t} = \frac{0,34}{0,34 + 5,55} = 0,058$$

7-8-Concentration normale (Normalité) :

$$C_N = \frac{\text{le nombre d'équivalent gramme de soluté}}{\text{1 litre de solution}} = \frac{N_{eq-g}}{v}$$

$$N_{eq-g} = \frac{m(\text{soluté})}{m_1(1eq-g) \text{ de soluté}} \text{ et } m_1(1eq-g) \text{ de soluté} = \frac{M}{Z}$$

$$C_N = \frac{m(\text{soluté}) Z}{M V} = C_m Z$$

Exp: dans le cas d'un acide Z est le nombre de proton H⁺ libéré (HCl) => Z=1 et H₃PO₄ => Z=3) et dans le cas d'une base Z est le nombre de OH⁻ libéré (Ca(OH)₂) => Z=2

7-9-Masse volumique et densité :

a-La masse volumique :

masse volumique : La masse volumique d'un corps est la masse de l'unité de volume de ce corps

$$\Rightarrow \rho = \frac{\text{masse}}{\text{volume}}$$

la masse volumique est une grandeur intensive

l'unité SI est kg/m³, mais on se servira surtout de g/cm³

$$1 \text{ g/cm}^3 = 1 \text{ g/mL} = 1000 \text{ kg/m}^3$$

b-Densité

Solide –Liquide: La densité d'un corps solide ou liquide par rapport à l'eau est le rapport de la masse d'un certain volume de ce corps à la masse du même volume d'eau.

$$d = \frac{\rho_{\text{corps solide}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{m(\text{corps solide})/v}{m'(\text{eau})/v} = \frac{m(\text{corps solide})}{m'(\text{eau})} = \frac{\text{masse d'un certain volume de ce corps}}{\text{masse de même volume d'eau}}$$

pour les gaz: La densité d'un gaz par rapport à l'air est le rapport de la masse d'un certain volume de ce gaz à la masse de même volume d'air dans les mêmes conditions de Température et de Pression.

$$d = \frac{\text{masse d'un certain volume } V \text{ de gaz}}{\text{masse du volume } V \text{ de l'air}} = \frac{M}{29}$$

8-Lois des solutions diluées : lois de Raoult :

$$C_{m1}V_1 = C_{m2}V_2$$

La molarité d'une solution mère (C_{m1}) multipliée par son volume (V_1) est égale à la molarité d'une solution fille (C_{m2}) que multiplie son volume (V_2), avec C_m , la molarité de la solution exprimée en mol/l ou Molaire et V, le volume de la solution exprimé en litre(l)

8-1-Ebulliométrie :

Enoncé de la loi :

Lorsque l'on considère un solvant contenant un soluté, on a remarqué que la température d'ébullition du solvant avec le soluté était plus haute que la température d'ébullition du solvant seul.

La loi de l'ébulliométrie s'énonce ainsi :

L'élévation de la température d'ébullition est proportionnelle à la fraction molaire du soluté.

8-2-Cryométrie :

Lorsque l'on considère un solvant contenant un soluté, on a remarqué que la température de congélation du solvant avec le soluté était plus basse que la température de congélation du solvant seul.

La loi de la cryométrie s'énonce ainsi :

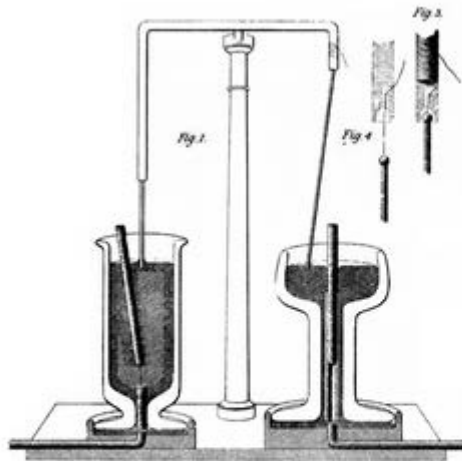
L'abaissement de la température de congélation est proportionnel à la fraction molaire du soluté.

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière .

1-Introduction : Expérience de faraday : Relation entre la matière et l'électricité :

En 1821, Michael Faraday fait sensation lorsqu'il présente devant la Royal Institution à Londres une série d'expériences montrant la relation entre l'électricité et le magnétisme. Pour cela, il invente un dispositif constitué de deux cuves remplies de mercure (un métal liquide). Dans la cuve de gauche, un aimant plonge dans le mercure et est relié par l'un de ses pôles à un fil conducteur sortant du fond de la cuve. Dans la cuve de droite, l'aimant est fixé. Les extrémités d'un fil conducteur plongent dans chacune des cuves. L'extrémité gauche est fixe, alors que la droite est mobile. Lorsque les deux fils sortant du fond des deux cuves sont connectés aux bornes d'une pile, le courant électrique circule dans le dispositif de Faraday. L'aimant de gauche se met à tourner autour du fil qui plonge dans le mercure, alors que, dans la cuve de droite, c'est le fil conducteur mobile qui tourne autour du pôle de l'aimant. Il remarque également que dans les deux situations, le sens de rotation de l'aimant et du fil conducteur dépend du sens de circulation du courant électrique et du sens d'orientation des aimants

Donc il a établi les lois de l'électrolyse, qui voulaient que dans une solution d'eau avec une solution de sel, chaque atome ou chaque fragment moléculaire ait une charge électrique fixe. de cette discipline : cathode (électrode de sortie du courant), anode (électrode d'entrée), ion (particule qui se déplace) vers l'anode (anion) ou vers la cathode (cation). Il mesure l'intensité d'un courant électrique en inventant le "voltamètre", électrolyseur dont les électrodes sont coiffées de tubes à gaz gradués. Ses travaux feront avancer les notions d'atome et de poids atomique énoncées plus tard par Dalton. Juste reconnaissance, on donnera le nom de "faraday" à l'unité représentant la charge d'une "mole" d'électrons.



Expérience historique de Faraday en 1821.

Exemple :

l'électrolyse d'eau : $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$.

À l'anode : $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

À la cathode : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Quand $2N$ électrons traversent le circuit, N molécules d'hydrogène se dégagent, Né constituent 1 mole d'électrons et la quantité équivalente d'électricité est de 96500 coulomb.

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

La matière quelque soit son état physique est constitué de fines particules invisibles et indivisibles dites atomes.

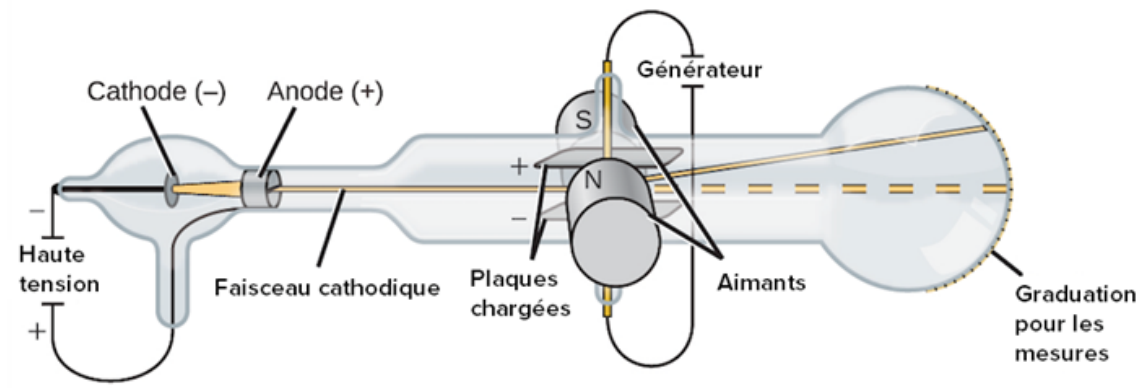
Plusieurs expériences ont montré que l'atome est constitué de plusieurs particules : protons, neutrons et électrons.

- Comment a-t-on déterminé historiquement la masse et de la charge de l'électron ?

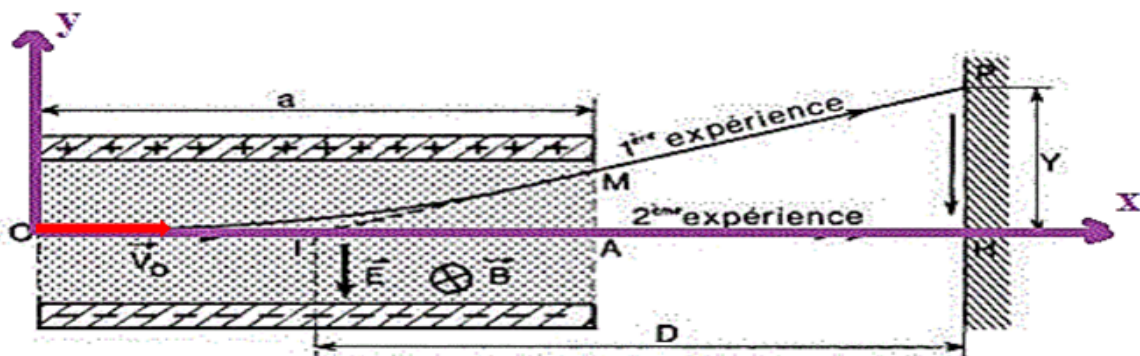
2-1-Electron

a)-Expérience de J.J.Thomson : Détermination du rapport e/m :

En 1897, le physicien J.J. Thomson commença des expériences sur les tubes cathodiques. Un tube cathodique est un tube de verre étanche presque entièrement sous vide.

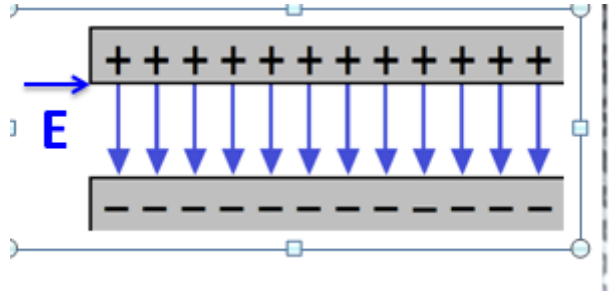


En appliquant une haute tension entre deux électrodes à une extrémité du tube, on crée un faisceau de particules qui part de la cathode. Ces tubes sont appelés cathodiques parce que le faisceau de particules, ou "faisceau cathodique", part de la cathode. Ce faisceau est détecté grâce à une couche de phosphore qui recouvre la partie du tube qui est à



1ère expérience détermination du rapport e/m

l'étude suivante porte sur le mouvement d'un électron du faisceau qui pénètre entre deux plaques parallèles et horizontales P1 et P2 dans une zone où règne un champ électrique \vec{E} supposé uniforme et perpendiculaire aux deux plaques.

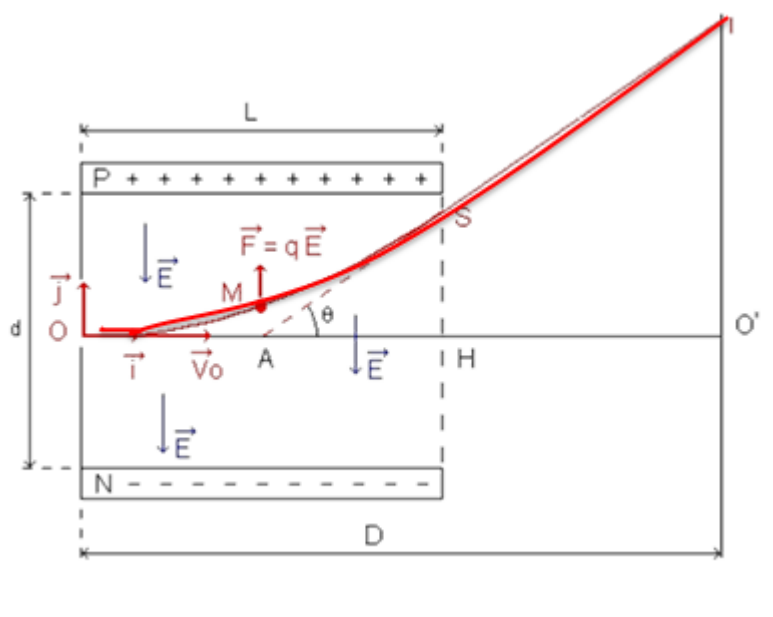


A l'instant $t=0 \Rightarrow$ l'électron arrive en O avec une vitesse horizontale v_0

Le flux de particules fut alors dévié vers la plaque chargée positivement.

Il en déduisit que le faisceau cathodique était composé de particules de charge négative.

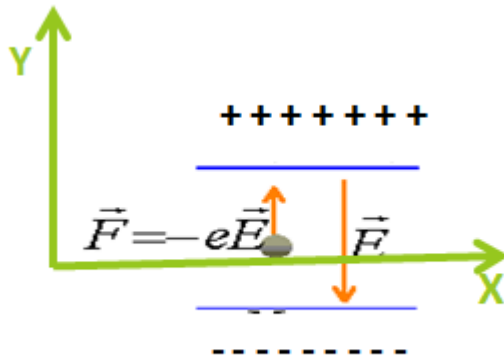
- ✓ *Le poids des électrons est négligeable devant la force électrostatique*
- ✓ Le poids $p = m g$ est négligeable devant la force électrique
- ✓ En appliquant la seconde loi de Newton à l'électron, $\sum \vec{F} = m\vec{a}$
- Déterminé les équations horaires $x(t)$ et $y(t)$ du mouvement de l'électron.



$$\sum \vec{F} = m_e \vec{a} \Rightarrow \vec{F}_e = m_e \vec{a}$$

$$\Rightarrow q\vec{E} = m_e \vec{a} \Rightarrow \vec{a} = \frac{q}{m_e} \vec{E}$$

Par projection suivant les axes du repère, on obtient :



$$\vec{a} \begin{cases} a_x = 0 \\ a_y = \frac{(-e)(-E)}{m} \end{cases}$$

La vitesse est une primitive de l'accélération (par l'intégrale) :

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} \Rightarrow \vec{v} \begin{cases} v_x = 0 + C_1 \\ v_y = \frac{e E}{m} t + C_2 \end{cases}$$

Où C_1 et C_2 sont des constantes d'intégration qui dépendent des conditions initiales :

$$\text{pour } \rightarrow t = 0 \Rightarrow \vec{v}_0 \begin{cases} v_{0x} = v_0 \\ v_{0y} = 0 \end{cases} \Rightarrow \vec{v} \begin{cases} v_x = v_0 \\ v_y = \frac{e E}{m} t + 0 \end{cases}$$

La position est une primitive de la vitesse :

$$\Rightarrow \begin{cases} x = v_0 t + C_3 \\ y = \frac{e E}{m} \frac{t^2}{2} + C_4 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = v_0 t \Rightarrow t = \frac{x}{v_0} \\ y = \frac{e E}{m} \frac{x^2}{2 v_0^2} \end{cases}$$

Équation de la trajectoire parabolique de l'électron :

$$\Rightarrow y = \frac{1}{2} \frac{eE}{mv_0} x^2$$

Études des déviations :

$$M \begin{cases} x = a \\ y = y_M \end{cases} \Rightarrow y_M = \frac{1}{2} \frac{eE}{mv_0} a^2$$



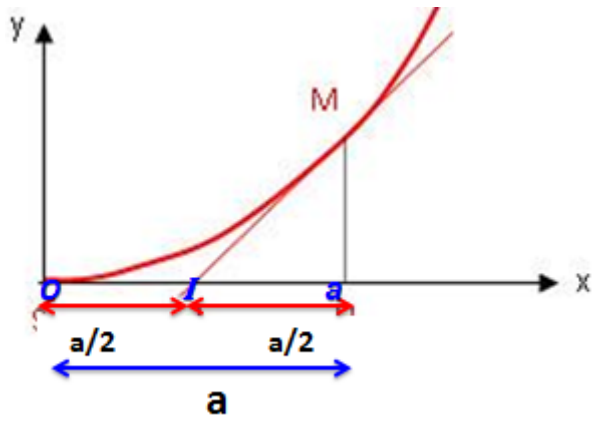
Mais Y_M ?

Propriété d'intersection de la tangente à la parabole au point M et de sa tangente au sommet :

Propriété mathématique de la tangente à la parabole

la tangente à la parabole recoupe l'axe de x en i $\Rightarrow x_i = \frac{x}{2}$

le segment $[O I] = [I A] = \frac{a}{2}$



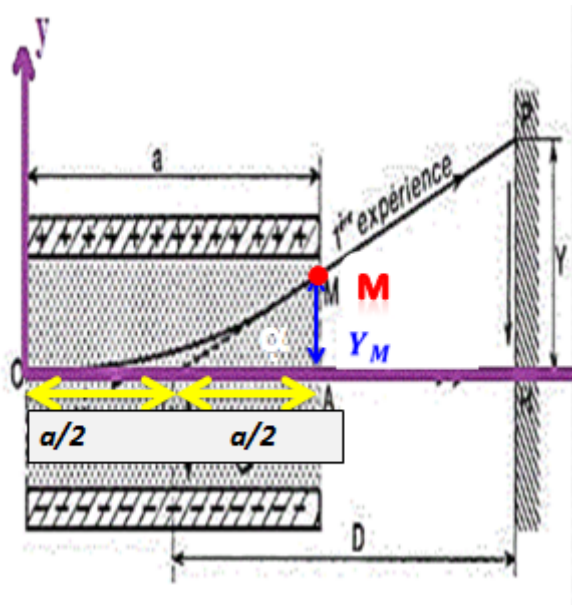
L'angle de déviation

au point de sortie M

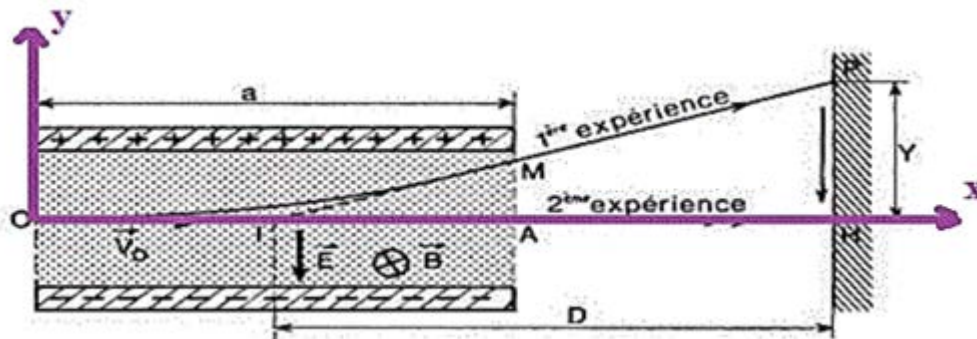
$$\Rightarrow y_M = \frac{1}{2} \frac{eE}{mv_0} a^2 \quad \text{tg } \alpha = \frac{dy}{dx} = \frac{Y}{D} = \frac{y_M}{a/2}$$

$$\frac{Y}{D} = \frac{y_M}{a/2} = \frac{\frac{eEa^2}{2mv_0^2}}{a/2}$$

$$\frac{Y}{D} = \frac{eEa}{mv_0^2}$$



Pour obtenir le rapport masse/charge électrique des corpuscules, Thomson avait besoin de connaître leur vitesse. Il eut l'idée d'ajouter un champ magnétique (en plaçant le tube dans l'entrefer d'un aimant)



Un champ magnétique B engendre en effet une force de Lorentz $F_{\text{Lorentz}} = q \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ sur une charge q , qui subit donc une accélération $\gamma = q/m \mathbf{v} \cdot \mathbf{B}$ qui demeure toujours orthogonale à la vitesse

Un champ magnétique B uniforme

B est perpendiculaire à E donc :

$$\vec{F}_B = q\vec{v}_0 \wedge \vec{B} \quad (\vec{v}_0 \perp \vec{B})$$

$$\vec{F}_B = |q|\vec{v}_0 \vec{B} \sin \theta \quad \sin \theta = \sin \frac{\pi}{2} = 1$$

$$\left. \begin{array}{l} \vec{F}_B = e v_0 B \\ \vec{F}_e = \vec{F}_B \\ eE = e v_0 B \end{array} \right\} v_0 = \frac{E}{B}$$

On remplace :

$$v_0 = \frac{E}{B} \quad \text{dans} \quad \boxed{\frac{Y}{D} = \frac{eEa}{mv_0^2}}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\frac{e}{m} = \frac{Y}{D} \frac{E}{B^2 a}}$$

Expérimentalement la valeur trouvée est $\frac{e}{m} = 1,759 \ 10^{11} \text{ C/Kg}$

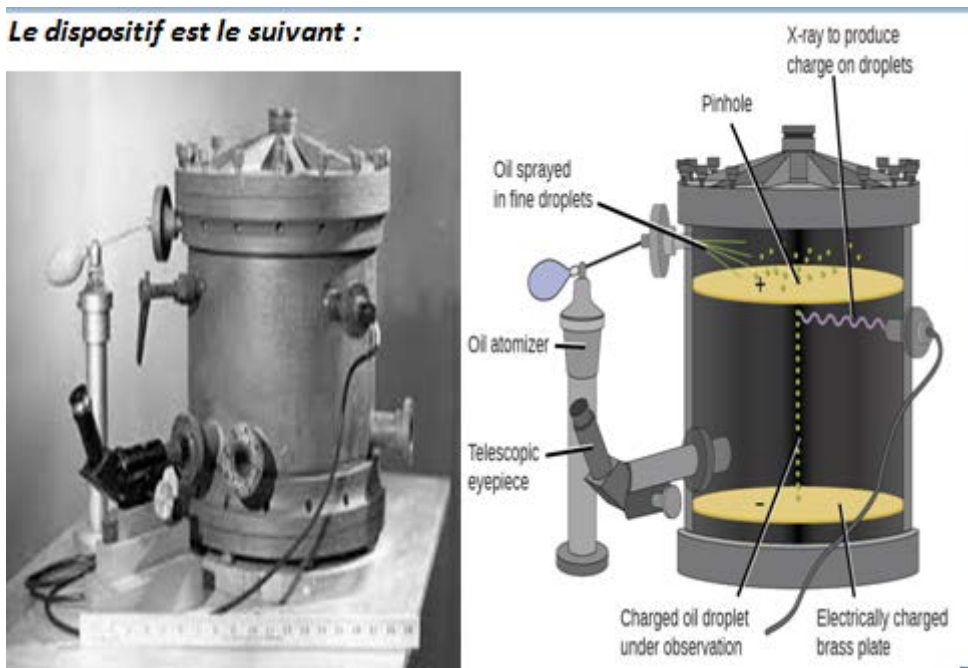
b-) Expérience de Millikan : Détermination la charge e de l'électron et déduction de sa masse

Introduction

Thomson (prix Nobel de physique) avait en 1896 mis en évidence l'électron et mesuré le rapport entre sa charge et sa masse. L'enjeu était alors de connaître séparément ces deux paramètres. Pour trouver cela, Millikan a entrepris d'étudier le mouvement d'une gouttelette d'huile électrisée entre les plaques d'un condensateur horizontal.

Grâce à cette expérience réalisée en 1908, Millikan a réussi à déterminer la valeur de la charge de l'électron : $e = -1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

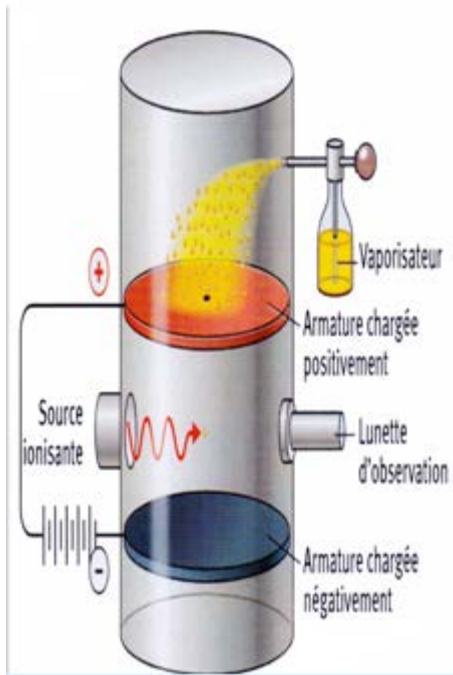
Le dispositif est le suivant :



On distingue sur ce schéma:

Un condensateur avec ses plaques circulaires percées en leur centre pour laisser le passage aux gouttelettes, Un système électrique (batterie et inverseur) d'alimentation du condensateur

Un système de pulvérisation d'huile, qui produit les gouttelettes dans la chambre expérimentale et un manomètre un tube de Röntgen, qui émet les rayons X dont le rôle est de charger électriquement les gouttelettes par ionisation.. un microscope pour observer les gouttelettes..



L'expérience consiste à pulvériser de minuscules gouttes d'huiles électrisées positivement entre les deux électrodes horizontales d'un condensateur.

Chaque goutte subit plusieurs forces : son poids, orienté vers le bas la force électrostatique subit par la goutte chargée L'idée est d'ajuster la force électrostatique afin que la goutte soit en équilibre entre les plaques du condensateur. L'équilibre est observé avec une lunette de visée.

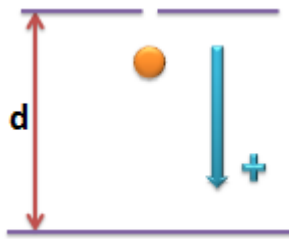
Remarque :

Pendant le déroulement de l'expérience, les gouttelettes s'évaporent et devenaient plus légères. C'est pourquoi Millikan remplace les gouttelettes d'eau par des gouttelettes d'huile, qui ne s'évaporent que très lentement.

- ✓ **Étape 1 : En l'absence de champ électrique :** Le champ électrique est nul et on laisse chuter la gouttelette dans le champ gravitationnel.

Sa vitesse augmente mais très rapidement la force de frottement visqueuse, proportionnelle à cette vitesse, équilibre la force gravitationnelle et la chute se stabilise à une vitesse constante

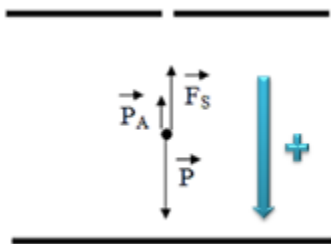
Il suffit alors de chronométrer le temps écoulé entre les passages de la gouttelette entre les deux repères, dont la distance est connue, pour déterminer la vitesse de chute



$$v_O = \frac{d}{t}$$

- ✓ **Étape 1 :** En l'absence de champ électrique \Rightarrow Chute libre (verticale) de la gouttelette
 $r = ?$ le rayon de la goutte

D'après la première loi de Newton (principe d'inertie) A l'équilibre, la somme des forces s'exerçant sur la goutte est nulle : $\sum \vec{F} = \vec{0}$



Bilan des forces s'exerçant sur la goutte : Poids + Poussée d'Archimède + Force de Stokes

$$\vec{P} + \vec{P}_A + \vec{F}_S = \vec{0}$$

Par projection sur un axe vertical orienté vers le bas, on obtient : $P - P_A - F_S = 0$

Le Poids de la goutte $\Rightarrow P = mg$

masse volumique de la goutte \Rightarrow $\rho_h = \frac{m_h}{v_g} \Rightarrow m_h = \rho_h v_g$

avec V_g volume de la goutte ρ : Masse volumique de l'huile

Les gouttes pour lesquels on obtient l'équilibre ont toute la même taille ; elles sont assimilables à des sphères de rayon (r)

$$v_g = \frac{4}{3}\pi r^3 \Rightarrow P = m_h g = \rho_h v_g g = \rho_h \frac{4}{3}\pi r^3 g \Rightarrow P = \rho_h \frac{4}{3}\pi r^3 g$$

Poussée d'Archimède : Poussée d'Archimède est égale au poids du volume de fluide (air)

déplacé. $\Rightarrow \vec{P}_a = m_{air} g \Rightarrow \rho_{air} = \frac{m_{air}}{V_g} \Rightarrow m_{air} = \rho_{air} V_g$

$$m_{air} = \rho_{air} \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow P_a = \rho_{air} \frac{4}{3} \pi r^3 g$$

Force de Stokes : Force de frottement due à l'air \Rightarrow

$$\vec{F}_S = 6\pi\eta r v_0$$

η : Viscosité de l'air (à 20°C) = $1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa.s

r : Rayon de la goutte

$$\sum \vec{F} = \vec{0}$$

$$\vec{P} + \vec{P}_A + \vec{F}_S = 0$$

par projection suivant l'axe (OZ)

$$P - P_A - F_S = 0$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_h g - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{air} g - 6\pi\eta r v_0 = 0$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_h - \rho_{air}) - 6\pi\eta r v_0 = 0$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_h - \rho_{air}) = 6\pi\eta r v_0$$

$$r^2 = \frac{6\eta v_0}{\frac{4}{3} g (\rho_h - \rho_{air})} \Rightarrow r = \sqrt{\frac{9\eta v_0}{2g(\rho_h - \rho_{air})}}$$

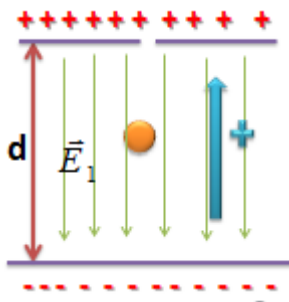
- **Le Rayon r de la gouttelette d'huile :**

$$r = 3 \sqrt{\frac{\eta v_0}{2g(\rho_h - \rho_{air})}}$$

On suppose que la poussée d'Archimède due à l'air est négligeable devant le poids de la goutte

$$r = 3 \sqrt{\frac{\eta v_0}{2g\rho_h}}$$

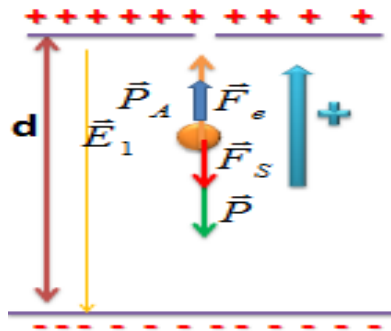
- ✓ **étape2:** En présence d'un champ électrique - Remontée de la gouttelette



- On connecte ensuite les plaques à une tension électrique Les deux plaques forment alors les armatures d'un condensateur plan, dont le champ électrique est pratiquement constant.
- La valeur de la tension est suffisamment élevée pour que la force électrique dépasse le poids de la gouttelette, cette dernière se stabilise d'abord puis remonte verticalement
- De nouveau, sa vitesse d'ascension se stabilise rapidement grâce à l'action de la force de frottement visqueuse

- ✓ **Remontée de la gouttelette $q=?$**

Le champ électrique $E=U/d$ est déterminé à partir de la valeur de la différence de potentiel (et de la distance entre les plaques).



$$\sum \vec{F} = 0$$

$$\vec{F}_e + \vec{F}_s + \vec{p} + \vec{p}_A = 0$$

$$F_e - F_s - p - p_A = 0$$

$$F_e = F_s + p$$

$$qE_1 = 6\pi\eta r v_1 + mg$$

$$q = \frac{6\pi\eta r v_1 + mg}{E_1}$$

Remarque 1

Étape 1 : Chute libre des gouttelettes et si la *poussée d'Archimède négligeable*

$$p - p_A - F_s = 0 \Rightarrow p = F_s$$

$$mg = 6\pi\eta r v_0 \Rightarrow 6\pi\eta r = \frac{mg}{v_0}$$

Étape 2

$$q = \frac{6\pi\eta r v_1 + mg}{E_1}$$

\Rightarrow

$$q = \frac{\frac{mg}{v_0} v_1 + mg}{E_1}$$

\Rightarrow

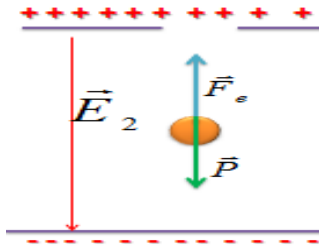
$$q = \frac{mg}{E_1} \left(1 + \frac{v_1}{v_0} \right)$$

Remarque 2

si les gouttelettes n'ont pas la même vitesse de remontée, c'est qu'elles possèdent des charges électriques q différentes.

- ✓ Étape 3 : Millikan a observé des gouttelettes chargées électriquement qu'il a immobilisées en faisant varier la valeur du champ électrique

$$\Rightarrow \sum \vec{F} = 0 \Rightarrow F_e = p \Rightarrow q'E_2 = mg \Rightarrow q' = \frac{mg}{E_2}$$



En répétant plusieurs fois l'expérience avec des gouttes différentes (on accroît l'ionisation de l'air d'où des modifications de charge q et de vitesse v_2 . en faisant varier la valeur du champ électrique.....). on observe que

$$\Delta q = n.e$$

Et que q est un multiple entier de la charge élémentaire $\Rightarrow e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$

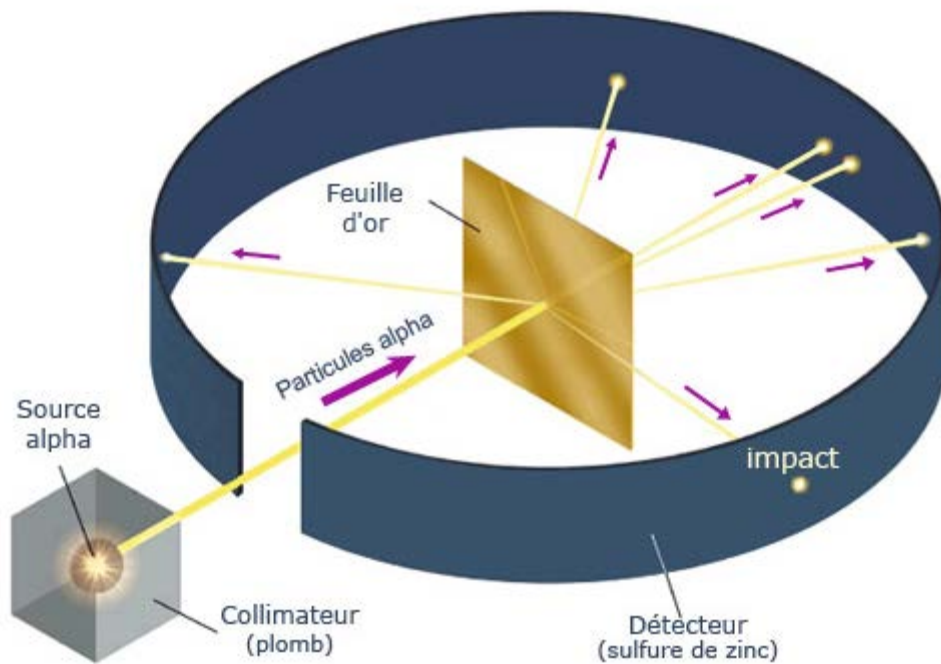
Découverte du noyau : Expérience de la feuille d'or :

Cette expérience consiste à bombarder une feuille d'or de très faible épaisseur ($0,4\mu\text{m}$) avec un faisceau de particules alpha (les noyaux de l'atome d'hélium 4) et à détecter les particules diffusées dans toutes les directions. Les trajectoires des particules alpha ne sont, pour la plupart, que peu modifiées, sauf quelques-unes qui se trouvent déviées d'un grand angle.

Rutherford n'en déduit que la feuille d'or comporte un certain nombre de corps ponctuels (les noyaux atomiques) portant une charge électrique élevée, séparés par de larges intervalles où règne un champ électrique faible. Il obtient ainsi une radiographie des constituants de la cible (la feuille d'or) : cette méthode reste depuis très largement utilisée en physique nucléaire.

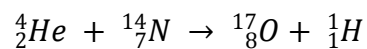
Ces différentes observations mettent en évidence que la matière qui constitue la feuille d'or est concentrée en certains endroits appelés noyaux, entre lesquels existe beaucoup d'espace vide.

Quelques années plus tard (en 1920), Rutherford élabore une théorie selon laquelle les noyaux seraient constitués de protons et d'électrons. La cohésion du noyau aurait pour origine un équilibre des interactions électromagnétiques entre les paires proton-proton ou électron-électron, qui se repoussent, et les paires proton-électron, qui s'attirent.

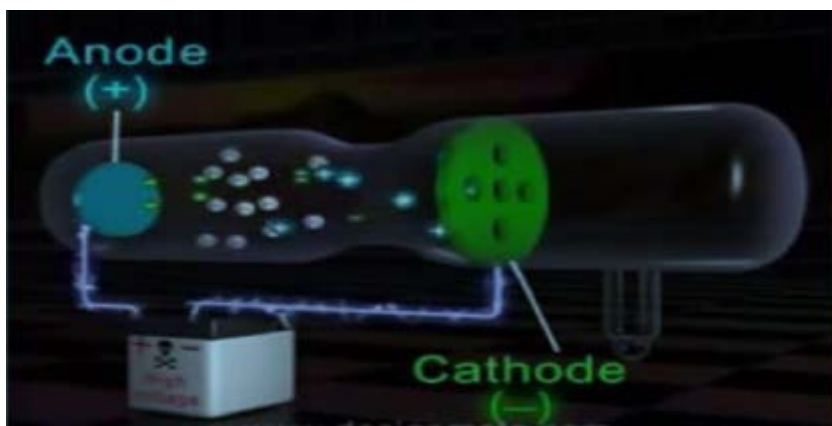


2-2- Proton : Expérience de Goldstein : mise en évidence de la charge positive du noyau :

Expérience de Rutherford (1918) : mise en évidence de la charge positive du noyau

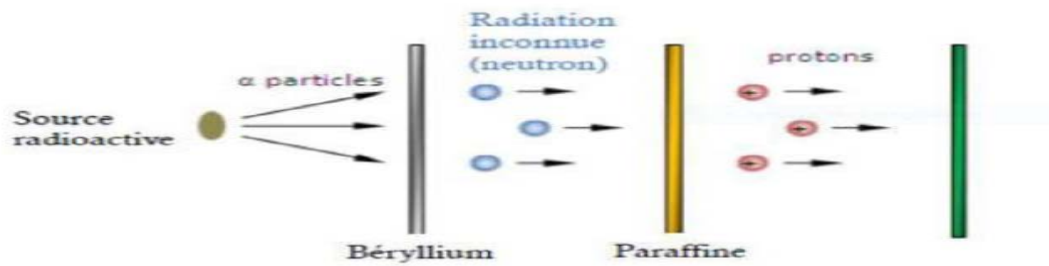
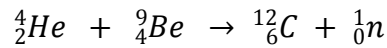


On soumet de l'azote gazeux à un flux de particules α très rapide. Une particule sur 10000 transforme un noyau d'azote en noyau d'oxygène. Il apparaît, en outre, une particule plus légère, chargée positivement, qui n'est autre qu'un noyau d'hydrogène, d'où son nom de proton.



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

Il a été mis en évidence par James Chadwick (1932). Le bombardement d'une cible de béryllium par des noyaux d'hélium émet des neutrons :



La détection n'a pu être lieu que suite à leur action sur de la paraffine. Les neutrons ne sont pas chargés c'est pour cela que leur découverte et leur caractérisation été difficile.

Ce n'est qu'en 1932 James Chadwick identifie le neutron, et que les protons et les neutrons sont reconnus comme les constituants fondamentaux du noyau.

3- Modèle planétaire de Rutherford :

Ernest Rutherford (1871-1937) propose en 1911 un modèle planétaire de l'atome. L'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par ses collaborateurs Hans Geiger et Ernest Marsden sur la déviation violente des rayons α une mince feuille d'or lui permet de comprendre qu'un atome constitué d'un noyau chargé positivement et contenant la majorité de la masse de l'atome, et séparé par du vide, des électrons tournant autour comme des planètes autour d'une étoile. C'est le modèle planétaire de l'atome

En 1913, le physicien danois Niels Bohr (1885-1962) perfectionne ce modèle en y introduisant des éléments de physique quantique. Il parvient ainsi à rendre compte du spectre de l'hydrogène.

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

- Les atomes sont constitués d'un noyau très dense, chargé positivement, entouré d'électrons (charge électrique négative).
- Le noyau est constitué de deux types de particules (protons et neutrons) appelées nucléons.

$$\text{Noyau} \begin{cases} \text{Proton} \\ \text{neutron} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} q = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \\ 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} m_p = 1,6727 \times 10^{-27} \text{ Kg} = 1836 m_e \\ m_n = 1,6749 \times 10^{-27} \text{ Kg} = 1839 m_e \end{cases}$$

$$\text{Electron} : q = -1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \quad m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ Kg}$$

- **Un nucléide** : est une espèce atomique symbolisée par : ${}^A_Z X$

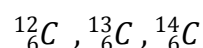
Il est défini par : $\begin{cases} A: \text{nombre de masse} \Rightarrow \text{nombre de nucléons} \\ Z: \text{numéro atomique} \Rightarrow \text{nombre de protons} \end{cases}$

$$A = Z + N \quad \text{D'où le nombre de neutrons : } N = A - Z$$

5- Isotopie et abondance relative des différents isotopes :

- **Les isotopes** d'un élément sont des nucléides ayant le même numéro atomique Z, mais des nombres de masse A différents

Exemple :



- **Masse atomique moyenne d'un élément** : masse de cet élément en u.m.a. en tenant compte de ses isotopes.

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

Avec X_i c'est le pourcentage (abondance des différents isotopes de l'élément) de chaque constituant et $\sum X_i = 100\%$.

Exemple : le chlore naturel contient 75 % de l'isotope ${}^{35}\text{Cl}$ et 25 % de l'isotope ${}^{37}\text{Cl}$.

La masse atomique moyenne est :

$$M = \frac{(35 \times 75) + (37 \times 25)}{100} = 35,5 \text{ u. m. a}$$

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

Pour mesurer la masse d'un atome dans un mélange d'isotope \Rightarrow la méthode la plus pratiquée consiste à mesurer le rapport : q/m dit charge massique, à l'aide d'un appareil appelé

« Spectromètre de masse de BAIN BRIDGE »

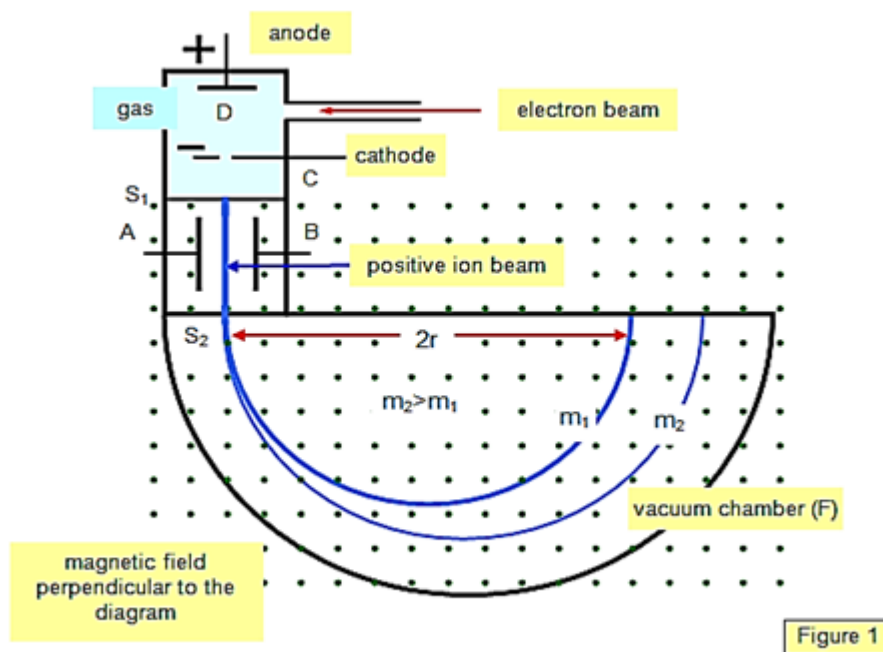


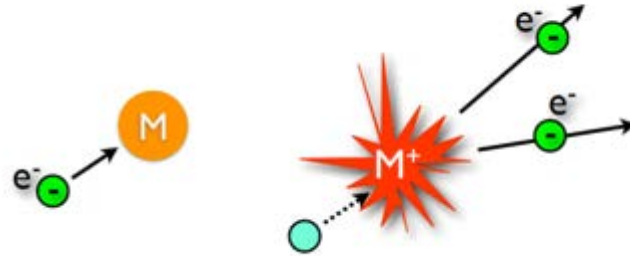
Figure 1

Le principe consiste à ioniser les atomes dans la chambre d'ionisation, ces derniers sont soumis à un champ électrique E et un champ magnétique B ou ils sont accélérés, ensuite déviés selon des trajectoires circulaires par un champ magnétique B' perpendiculaire au champ électrique.

- **la chambre d'ionisation :** Le principe consiste à ioniser les atomes dans la chambre d'ionisation

Il existe plusieurs procédés d'ionisation (bombardement électronique, bombardement ionique ...).

Procédés d'ionisation - Par impact électronique



- **la chambre d'accélération (filtre de vitesse)** : les ions ainsi produits sont accélérés dans la chambre d'accélération ou les effets d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{B} se combinent

$$\vec{F}_B = q\vec{v}_0 \wedge \vec{B} \Rightarrow F_B = qv_0B \sin \theta$$

($\vec{E} \perp \vec{B}$) \vec{B} est perpendiculaire à \vec{E} donc : $F_B = ev_0B$

$$\begin{cases} \vec{F}_e = \vec{F}_B \\ qE = qv_0B \end{cases} \Rightarrow v_0 = \frac{E}{B}$$

La vitesse initiale v_0 des ions qui peuvent pénétrer dans la chambre d'analyse est donc : $v_0 = \frac{E}{B}$

- **la chambre de déviation (analyseur)** : dans cette zone occupée par un champ magnétique B seulement les ions décrivent une trajectoire circulaire, on mesure le rayon grâce à la trace qu'ils laissent en heurtant la pellicule photographique placée à l'extrémité du champ.

$$\sum \vec{F}_{ext} = m\vec{a} \Rightarrow \vec{F}_{B'} = m\vec{a} \Rightarrow F_{B'} = ma_N$$

$$\Rightarrow F_{B'} = m \frac{v_0^2}{R} \Rightarrow qv_0B' = m \frac{v_0^2}{R} \Rightarrow R = \frac{mv_0}{qB'}$$

$$R = \frac{mv_0}{qB'} ; (v_0 = \frac{E}{B}) \Rightarrow R = \frac{mE}{qB'B}$$

➤ Les ions sont ainsi séparés selon leur masse

R_1 et R_2 : Les rayons de courbure de chaque isotope.

$$\text{isotope 1: } R_1 = \frac{m_1 v_0}{qB'}$$

$$\text{isotope 2: } R_2 = \frac{m_2 v_0}{qB'}$$

➤ la distance entre les deux isotopes une fois arrivés à la plaque photographique

$$d = 2R_2 - 2R_1 \Rightarrow R_2 - R_1 = \frac{d}{2}$$

Le principe d'équivalence masse - énergie (Equation d'EINSTEIN) :

La théorie de la relativité a introduit le principe d'équivalence entre l'énergie (potentielle) et la masse d'une particule.

D'après la relation d'Einstein, à toute masse m_0 , il correspond une énergie E

$$E = mC^2 ; C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

C : vitesse de la lumière

Il en résulte qu'une particule au repos possède une énergie, son énergie de masse au repos

Energie transformable en masse \Rightarrow Formation de particules

Masse convertible en énergie \Rightarrow réaction nucléaire

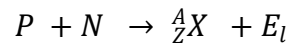
7- Energie de liaison et de cohésion des noyaux :

Une nouvelle interaction, appelée interaction nucléaire forte, doit alors assurer la cohésion du noyau. Cette interaction dépend peu de la nature des nucléons. Elle est extrêmement intense tant que la distance entre les nucléons reste inférieure à 1,5 fm : au-delà, l'interaction est négligeable. Attractive pour des distances supérieures à 0,5 fm, elle devient fortement

répulsive pour des distances inférieures : les nucléons semblent opposer un cœur dur à leur pénétration par d'autres nucléons.

II.1. Energie de liaison (E_l) : C'est l'Energie nécessaire à la formation d'un noyau quelconque à partir de ces nucléons (Protons (P) +Neutrons (N)).

La formation du noyau est décrite par la réaction suivante :



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

L'énergie de liaison E_l d'un noyau est la différence entre la somme des énergies de masse de ses nucléons pris séparément et de son énergie de masse propre.

1.2. Défaut de masse :

On appelle défaut de masse Δm la différence entre la masse d'un noyau et celle de la somme de ses nucléons.

$$\Delta m = Zm_p + (A - Z)m_n - m({}^A_ZX)$$

II.2. Energie de cohésion (E_{co}): Energie nécessaire à la destruction d'un noyau en ces constituants (N+P) selon la réaction : ${}^A_ZX + E_{co} \rightarrow P + N$

Cette énergie est positive et on peut écrire : $E_{co} = -E_l$

Exemple : $m_p = 1,0073u.m.a$; $m_n = 1,0087u.m.a$; $m({}^2_1H) = 2,01375u.m.a$

$$\Delta m = Zm_p + (A - Z)m_n - m({}^A_ZX) = 0,0025u.m.a = 4 \times 10^{-30} Kg$$

$$E = \Delta m C^2 = 3,6 \times 10^{-13} j = 2,25 Mev$$

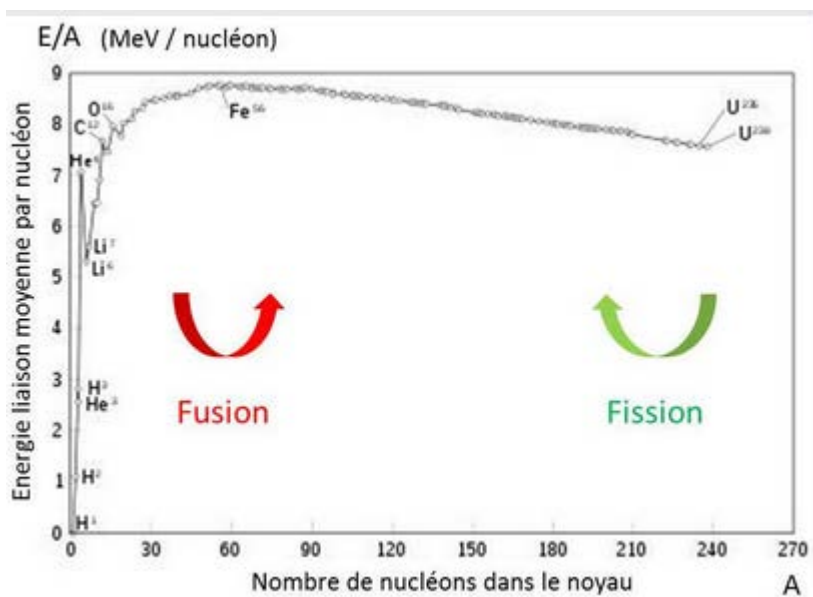
8- stabilité des noyaux

a)- Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon ; Courbe d'Aston

- Energie de cohésion par nucléon : Si nous divisons l'énergie de cohésion d'un noyau par le nombre de nucléons ($A=N+P$), nous obtenons l'énergie de cohésion par nucléon. En générale l'énergie de cohésion par nucléon est inférieure à 8.8MeV quel que soit l'élément considéré.
- L'énergie moyenne de cohésion est par définition E/A . Un noyau est d'autant plus stable que son énergie de liaison est élevée.

Exemple : ${}^{56}_{26}\text{Fe} \Rightarrow E_{L/A} = 8,79 \text{ MeV/nucléon}$

- Courbe d'Aston : On peut porter sur un diagramme appelé courbe d'Aston la représentation graphique de cette énergie moyenne de cohésion en fonction du nombre de nucléons A.



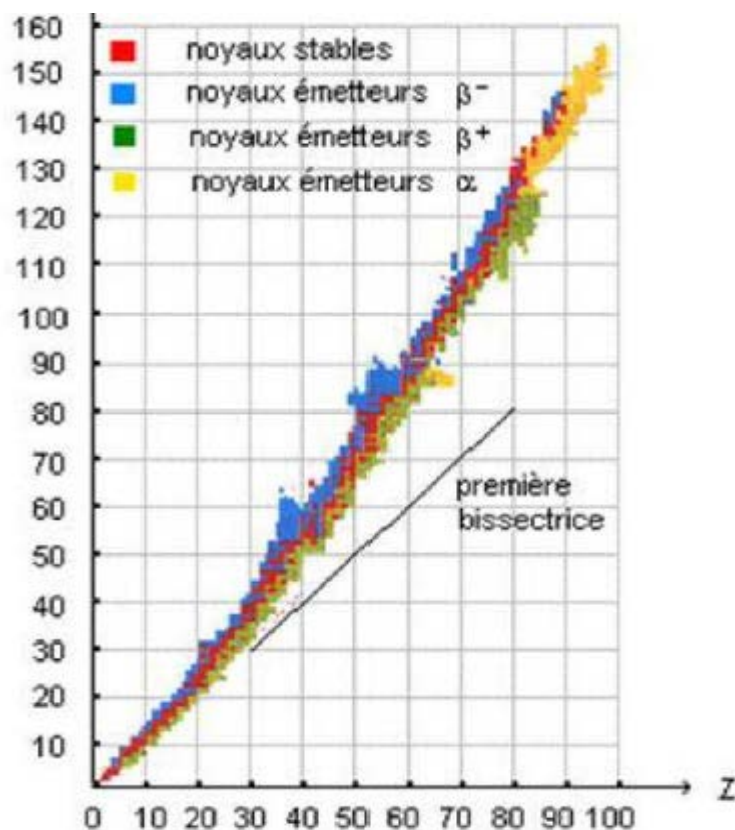
Une étude systématique des différents noyaux a permis de donner la représentation graphique ci-contre de cette énergie moyenne.

Au voisinage de $A= 60$, on remarque un maximum plat de 8,8 MeV par nucléon, puis une décroissance lente, mais tout en restant supérieur à la valeur de 7 MeV par nucléon. Cet extremum correspond en fait au nucléon ${}^{56}\text{Fe}$

Une représentation utilisée fréquemment est celle d'Aston qui porte en ordonnée la valeur de E_l/A en fonction de A . En général, les noyaux légers et lourds présentent une énergie de liaison par nucléon plus faible que les noyaux moyens. De ce fait, si deux noyaux légers se soudent pour former un noyau moyen, la réaction, appelée *réaction de fusion* libère de l'énergie, car elle fabrique un noyau ayant une énergie de liaison plus grande que la somme de celles des deux noyaux légers.

De même, lors de la réaction, appelée *réaction de fission*, au cours de laquelle un noyau lourd se coupe en deux noyaux moyens, il y a libération d'énergie

b)-Stabilité et nombre de nucléons : Courbe de neutrons $N=f(Z)$ (Z : nombre de neutron) :



- Pour $Z < 20$: les isotopes stables suivent à peu près la droite $Z = N$. Le nombre de neutrons est à peu près égal à celui des protons.

- Au delà, la stabilité est obtenue quand N est supérieur à Z .
- Les noyaux dont le nombre de protons est trop grand sont du type émetteur bêta plus (β^+)
- Les noyaux dont Z est trop faible sont du type émetteur bêta moins (β^-)
- Enfin les noyaux lourds avec un excès de protons sont des émetteurs alpha (α)

Chapitre III : Radioactivité – Réactions Nucléaires

Introduction :

Le 26 février 1896, le physicien Henri Becquerel a enfermé par hasard, dans un tiroir des cailloux d'uranium avec des plaques photographiques. Quatre jours plus tard, il a découvert en développant les plaques photographiques, la silhouette des cailloux d'uranium.

Il a compris que l'uranium produisait un rayonnement invisible. Cette découverte, pour laquelle Pierre Curie proposera en 1898, le terme de radioactivité. En 1903 après la découverte du polonium et du radium par les Curie, il partage le prix Nobel de physique avec eux. La radioactivité résulte de l'instabilité des noyaux de certains éléments naturels, c'est la radioactivité naturelle.

La radioactivité résulte de l'instabilité des noyaux de certains éléments naturels, c'est la radioactivité naturelle.

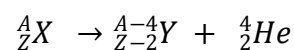
La transformation d'un noyau vers un autre noyau s'appelle transmutation radioactive.

On distingue deux types de transmutation :

1. Radioactivité naturelle (Rayonnements α , β , γ) :

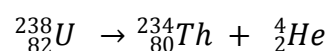
La radioactivité naturelle est une désintégration spontanée du noyau en donnant un noyau radioactif ou stable et diverses radiations. Celle-ci se produit si $A-Z/Z \geq 1,5$.

- a) Rayonnement Alpha α : un rayonnement alpha, un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$ (2 protons et 2 neutrons, portant 2 charges positives) avec une très grande énergie. Le nucléide initial se transmute en isotope d'un autre élément chimique plus léger.



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

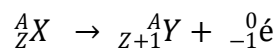
Exemple, l'uranium 238 est radioactif alpha et se transforme en thorium 234.



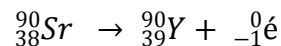


b) Rayonnement bêta β : sont des électrons e^- (Négatons β^-) ou positons e^+

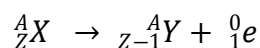
- Le rayonnement bêta moins (Négatons β^-) : est constitué d'un électron, chargé négativement. Certains atomes, dont les noyaux sont trop chargés en neutrons, émettent un rayonnement bêta moins : un des neutrons se transforme spontanément en un proton plus un électron, ce dernier étant éjecté avec une grande énergie. Là encore, le nucléide initial s'est transformé en un autre nucléide, isotope d'un autre élément chimique.



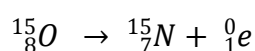
Exemple, le strontium 90 est radioactif bêta moins et se transforme en yttrium 90



- Le rayonnement bêta plus β^+ : Le rayonnement bêta plus est constitué d'un positron (ou positon). Certains atomes, dont les noyaux sont trop chargés en protons, émettent un rayonnement bêta plus, un des protons se transforme spontanément en un neutron plus un positon, ce dernier étant éjecté avec une grande énergie. Ainsi l'atome s'est transformé en un autre élément chimique.



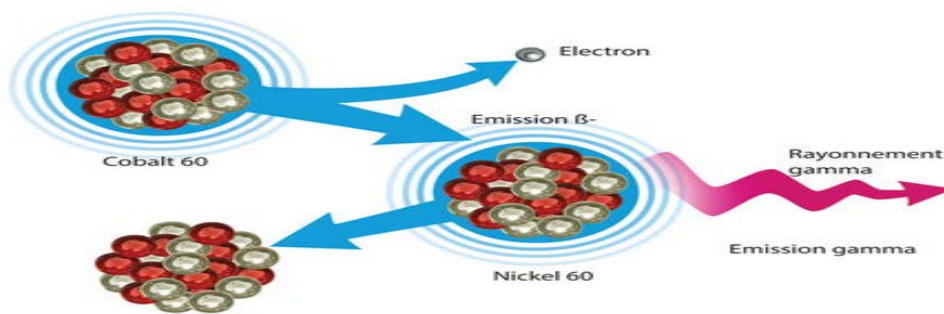
Exemple: l'oxygène 15 est un radioactif bêta plus et se transforme en azote 15.



Les rayonnements β est plus pénétrant que α et moins ionisantes.

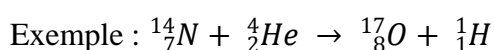
- Le rayonnement gamma γ : Le rayonnement gamma est une onde électromagnétique comme la lumière visible ou les rayons X, mais beaucoup plus énergétique. Ce rayonnement suit souvent une désintégration bêta voire alpha. Après l'émission de la particule alpha ou bêta, le noyau résiduel est encore excité car ses protons et ses neutrons n'ont pas trouvé leur équilibre. Il se libère alors rapidement du trop-plein d'énergie par émission d'un ou plusieurs rayonnements gamma. ${}^A_ZX^* \rightarrow {}^A_ZX + {}^0_0\gamma$

Exemple : le cobalt 60 se transforme par désintégration bêta moins en nickel 60 dans un état excité, qui se désexcite ensuite par émission en cascade de deux rayonnements gamma d'énergies d'environ un million de fois plus grandes que celle des photons de lumière visible.



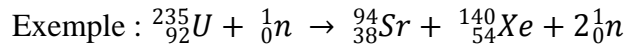
2. **Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires** : Elle a lieu quand on bombarde des noyaux cibles par des particules (projectiles). On distingue trois types:

- Les transformations** : Ces réactions produisent des nucléides de nombre de masse égal ou très voisin de celui du nucléide qui a servi de cible, les nucléides formés sont stables ou radioactifs :



- Fission nucléaire** : Rupture d'un noyau en au moins deux noyaux plus légers de masses comparables avec émission de neutrons. Cette réaction nucléaire s'accompagne souvent d'un grand dégagement d'énergie

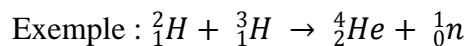
La rencontre d'un neutron " lent " et d'un noyau lourd donne naissance à un noyau extrêmement lourd et instable qui se scinde en deux et qui libère de nouveaux neutrons lents qui pourront à leur tour donner lieu à de nouvelles fissions \Rightarrow La réaction en chaîne.



L'énergie libérée par noyau d'uranium est : $\Delta E = -184,7\text{M}$

L'énergie libérée par nucléon est : $\frac{\Delta E}{235} = 0,78 \text{ Mev/nucléon}$

- c) **fusion nucléaire** : C'est la combinaison de deux noyaux légers pour former un noyau plus lourds avec un dégagement d'une quantité considérable d'énergie .Ces réactions se produisent dans le soleil



L'énergie libérée est : $\Delta E = -28,4\text{M}$

L'énergie libérée par nucléon est : $\frac{\Delta E}{5} = 5,7 \text{ Mev/nucléon}$.

la fusion produit bien plus d'énergie que la fission \Rightarrow les chercheurs à tenter de provoquer et de maîtriser les réactions de fusion en laboratoire pour la production et l'exploitation de l'énergie.

3. Cinétique de la désintégration radioactive

- a) **Loi de décroissance radioactive** : Les noyaux des atomes radioactifs possèdent donc la propriété de modifier spontanément leur structure interne de façon à atteindre un niveau d'énergie plus fondamental.

Le noyau résiduel peut être stable, mais il peut être encore radioactif, donc subir à son tour d'autres transformations. Le retour à la stabilité obtenu par cette transformation nucléaire (ou par une série de transformations nucléaires)

est le processus de désintégration .Ce phénomène aléatoire en appelle au traditionnel calcul des probabilités.

La probabilité de désintégration (proportion des noyaux qui se désintègrent par unité de temps) est la *constante radioactive* désignée traditionnellement par λ

La variation (diminution) ΔN du nombre N de noyaux pendant un temps très court Δt peut donc être exprimée par : $\Delta N = -\lambda \Delta t$

Ce qui pourrait s'écrire, à la limite $\Delta t \rightarrow 0$: $dN = -\lambda dt$

Équation différentielle élémentaire dont la solution est : $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$

N_0 : nombre de noyau présents à la date $t = 0$

$N(t)$: nombre de noyaux présents à l'instant t

λ : constante de temps radioactive

- b) **La constante radioactive** : La probabilité que présente un noyau radioactif de se désintégrer pendant l'unité de temps s'appelle la constante radioactive λ . Elle s'exprime comme l'inverse d'un temps, en s⁻¹.

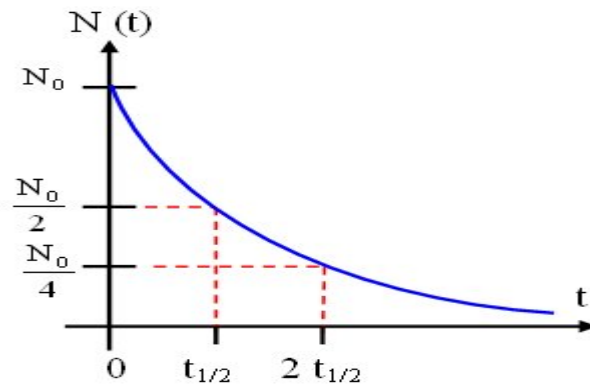
Ce caractère probabiliste fait qu'un ne connaît jamais le moment où un noyau donné va se désintégrer. Par contre, on peut statistiquement prédire le comportement d'un grand nombre de noyaux.

Période radioactive (T) ou temps de demi-vie ($t_{1/2}$) : La période ou temps de demi-vie d'un noyau radioactif est la durée au bout de laquelle le nombre de noyaux présents dans l'échantillon est réduit de moitié : $t = T \Rightarrow N(T) = \frac{N_0}{2}$

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \text{ quand } t = T \Rightarrow N(T) = \frac{N_0}{2}$$

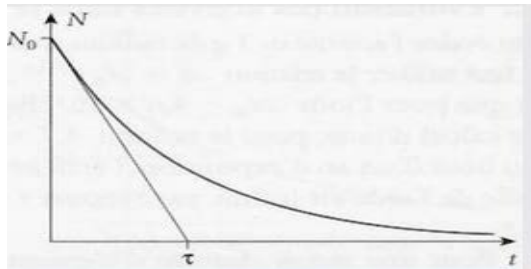
$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-\lambda T} \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = \ln e^{-\lambda T} \Rightarrow -\ln 2 = -\lambda T$$

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$



Constante de temps τ ;

La constante de temps (en s) est définie par : $\tau = \frac{1}{\lambda}$ C'est la durée de vie moyenne d'un noyau. (On parle de "moyenne" car certains noyaux se désintègrent plus rapidement que d'autres.)



c) **Activité radioactive A** : c'est le nombre de désintégrations par seconde.

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

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$$

L'activité (A) décroît rapidement au début de l'émission, pour se stabiliser vers la fin de l'émission

L'activité A exprimée en Becquerel (Bq) ou curie (Ci) ou dps:

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ désintégration/seconde} \quad 1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

4. Applications de la radioactivité :

- a. **Traceurs** : Les propriétés chimiques d'un isotope radioactif et d'un isotope stable du même élément chimique sont identiques ; la seule différence est que le radio-isotope est instable. Cette instabilité provoque l'émission de rayonnements qu'il suffit de détecter pour suivre sa trace et localiser la molécule marquée

Le marquage peut être effectué de deux manières :

- en remplaçant un atome stable d'une molécule par un de ses isotopes radioactifs
- en accrochant à une molécule un atome supplémentaire, radioactif.

Le radio-traceur est choisi en fonction de sa période radioactive, qui doit être suffisamment courte pour que la masse de traceur soit très faible mais corresponde à une activité détectable. Il est également choisi pour la nature et l'énergie des rayonnements émis.

Pour la santé

Les possibilités offertes par les applications des traceurs radioactifs en recherche biologique et en médecine ont été l'un des facteurs essentiels du progrès médical au cours du XX^e siècle. Elles ont permis l'avènement de la biologie moléculaire avec la détermination du code génétique, la caractérisation des réactions chimiques assurant le fonctionnement de la cellule ou encore la compréhension de ses mécanismes énergétiques. Elles ont également contribué à élargir les possibilités de diagnostic pour mieux détecter et guérir les maladies : c'est la médecine nucléaire. La méthode de marquage permet de suivre l'action d'une molécule (médicament...) dans un milieu donné ou dans l'organisme grâce à un traceur radioactif. Celui-ci est utilisé en très petites quantités, car les appareils de détection sont très sensibles. Le plus souvent, il est produit dans un cyclotron, la synthèse est faite en enceinte blindée, avant que la molécule marquée soit injectée au patient. Le traceur induit des doses dont les effets sont peu dangereux pour la santé si on les compare aux bénéfices de l'examen (voir dossier multimédia L'homme et les rayonnements). Comme leur période est courte (de quelques minutes à quelques jours), ils disparaissent rapidement de notre corps et de l'environnement. Utiliser des molécules marquées avec un radionucléide émetteur gamma spécifique du métabolisme d'un organe ou d'une tumeur permet, grâce à une gamma caméra,

de réaliser une image des sites où elles se sont fixées. Cette image fonctionnelle sert à vérifier le fonctionnement de l'organe ou localiser une tumeur et ses métastases éventuelles.

Quelques exemples :

- Le sucre marqué au fluor 18, émetteur bêta plus, favorise la détection des tumeurs (qui se développent vite et dont les cellules sont très avides de sucre) par un examen appelé « PET Scan » (TEP en français, pour Tomographie par émission de positons) ;
- Les zones de dysfonctionnement du cœur peuvent apparaître en réalisant l'image de la répartition d'une injection de thallium 201 lors d'une scintigraphie ;
- L'injection d'une petite quantité d'iode 123 permet de faire une scintigraphie de la thyroïde (qui a une très grande affinité pour l'iode, stable ou radioactif).

La curiethérapie est également une application médicale des radionucléides. Cette technique consiste à disposer plus ou moins longtemps une source radioactive à proximité de tumeurs cancéreuses pour les irradier et les détruire, sans trop abîmer les zones saines périphériques. Il peut s'agir d'un implant chirurgical (bille d'iode 125 en porcelaine au contact de la prostate) ou d'un fil (d'iridium 192 par exemple) guidé dans un cathéter dont l'extrémité conduit au site tumoral à traiter.

Lorsque le traitement d'un cancer n'est pas possible par curiethérapie, les médecins ont recours à la radiothérapie externe. La source de rayonnements irradie la tumeur depuis l'extérieur de l'organisme. Aujourd'hui, les très fortes sources radioactives ne sont plus utilisées dans cette technique qui met plutôt en œuvre des accélérateurs d'électrons. Les médecins peuvent également utiliser la radiothérapie interne vectorisée (ou radiothérapie métabolique) en injectant des radioéléments de fortes activités qui viennent irradier un organe ciblé au plus près. Par exemple, l'injection d'une grande quantité d'iode 131 permet l'irradiation de la thyroïde.

- b. **Armes nucléaires** : missiles nucléaires, bombe atomique, etc...
- c. **Source d'énergie** : L'énergie nucléaire utilisée aujourd'hui dans le monde pour produire de l'électricité provient de la fission nucléaire, la technologie de production d'électricité au moyen de la fusion étant toujours en phase de recherche-développement.

d. Datation d'échantillons anciens :

La datation au carbone 14 permet d'aborder l'histoire de l'Homme et de son environnement sur une période de 5 000 à 50 000 ans avant aujourd'hui. Le carbone est très répandu dans notre environnement ; il entre en particulier dans la constitution de la molécule de dioxyde de carbone présente dans l'atmosphère. Ce carbone est constitué principalement de carbone 12. Cependant, du fait de l'interaction permanente des rayonnements cosmiques dans l'atmosphère, une petite proportion assez constante de carbone 14 radioactif se trouve à l'état naturel.

Le rapport carbone14/carbone12 est équilibré entre l'atmosphère et le monde du vivant (animal, végétal...) durant toute la vie grâce aux échanges nécessaires à celle-ci (respiration, photosynthèse et alimentation). Après la mort d'un organisme, le carbone 14 n'est plus renouvelé par ces échanges. Il se désintègre petit à petit et sa proportion diminue. La mesure du rapport carbone 14/carbone 12 permet donc de dater la mort : moins il reste de carbone 14 dans le carbone du fossile, plus la mort est ancienne.

Exemple

En 1983 fut découverte l'épave d'un drakkar dans la vase du port de Roskilde (à l'ouest de Copenhague). Pour valider l'hypothèse indiquant que ce navire est d'origine viking, une datation au carbone 14 est réalisée sur un échantillon de bois prélevé sur sa coque

L'activité A mesurée pour cet échantillon est de 12,0 désintégrations par minute et par gramme de carbone.

Or l'activité pour 1 gramme de carbone participant au cycle du dioxyde de carbone de l'atmosphère est égale à $A_0 = 13,6$ désintégrations par minute .

Le temps de demi-vie du carbone 14 est 5570 ans.

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} = 1,244 \times 10^{-4} \text{ans}^{-1}$$

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

$$\ln \frac{A}{A_0} = -\lambda t \Rightarrow t = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{A}{A_0} = 1,01 \times 10^3 \text{an}$$

L'année de construction du bateau est 973 \Rightarrow (1983 – 1010 = 973).

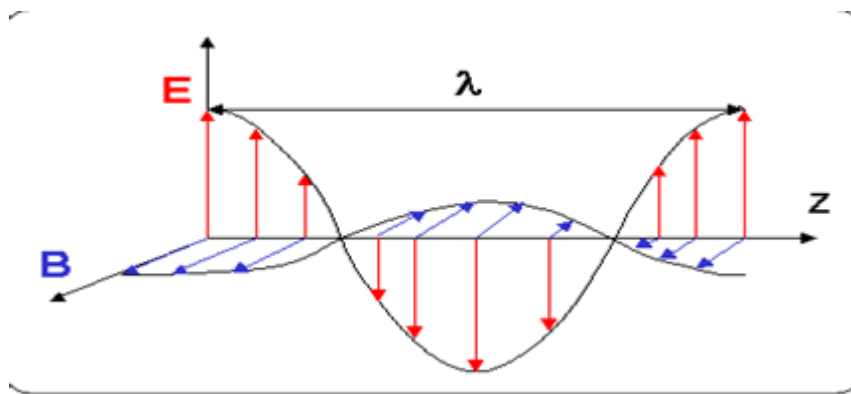
L'hypothèse précédente est bien vérifiée. L'année 973 entre bien dans l'intervalle : [700 ; 1000] années.

Chapitre IV : Structure Electronique de l'Atome

1- Dualité onde corpuscule :

- a. **Aspect ondulatoire de la lumière** : onde électromagnétique ou lumière et spectre électromagnétique :

La lumière est une association de champs électrique et magnétique (sont perpendiculaires à la direction de Propagation) se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire



Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante C (célérité de la lumière) égale à $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$.

- Longueur d'onde (λ lambda) : C'est la distance séparant deux maximums ou deux minimums consécutifs.

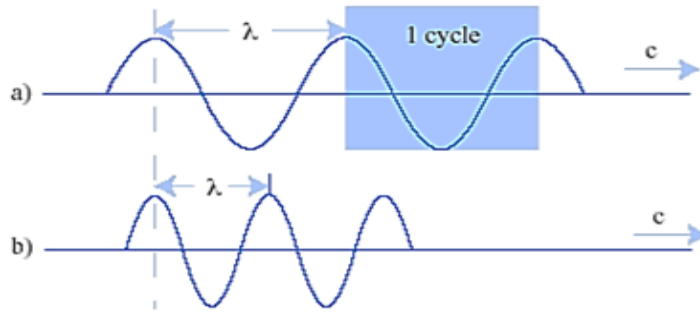
Souvent, on exprime la longueur d'onde en nanomètre (n.m)

$$1 \text{ n.m} = 10^{-9} \text{ m}$$

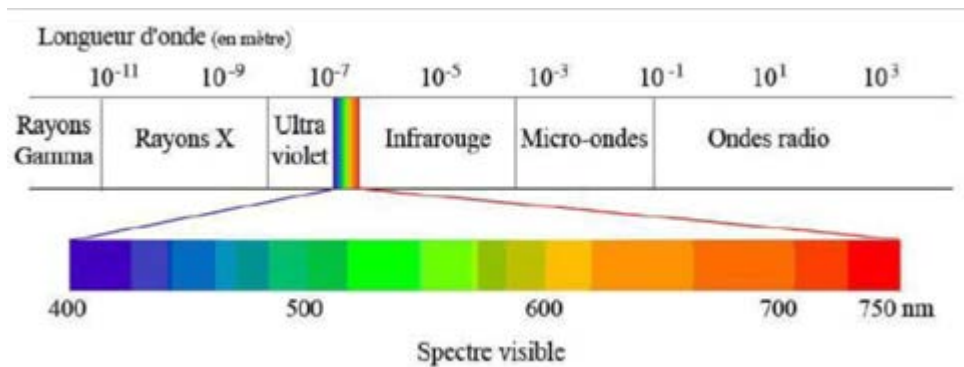
- Fréquence, (ν) : C'est le nombre de longueurs d'onde (ou cycles) passant en un point repère à chaque seconde. L'unité de fréquence est l'hertz (HZ)

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ cycle/s} = 1 \text{ s}^{-1} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{Une période} : T = \frac{1}{\nu}$$



- Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses
- La nature même du rayonnement électromagnétique dépend de la longueur d'onde et l'énergie d'onde donc véhiculée.



- Le rayonnement visible possède une longueur comprise entre 400 nm (lumière bleue) et 750 nm (lumière rouge).

b. Aspect corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique :

Chaque composante de la lumière blanche est une radiation lumineuse caractérisée par une couleur bien précise (constituée d'une infinité de couleurs ; rouge, bleu, violette, ...) et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde.

sous son aspect corpusculaire une radiation lumineuse peut être considérée comme constituée de très petites particules appelées photons.

transportant chacun un quantum (quanta) d'énergie appelées une énergie lumineuse E suivant la relation : $E = h\nu$

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

E : énergie lumineuse transportée par la radiation en Joule

ν : Fréquence de la radiation en Hz

Effet photoélectrique :

L'effet photoélectrique a été découvert par Hertz vers 1885.

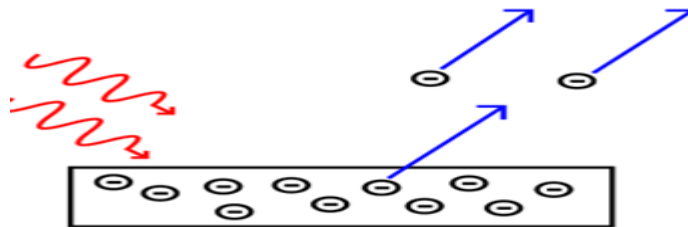
Un métal est constitué par un réseau cristallin d'ions positifs fixes, entre lesquels circulent des électrons libres de se déplacer à l'intérieur de ce réseau. Pour extraire un électron, il faut lui fournir une énergie

Exemple :

Une plaque de zinc est éclairée par la lumière (riche en UV.)

La lumière, éclairant la plaque de zinc, permet d'extraire des électrons du métal : c'est l'effet photoélectrique.

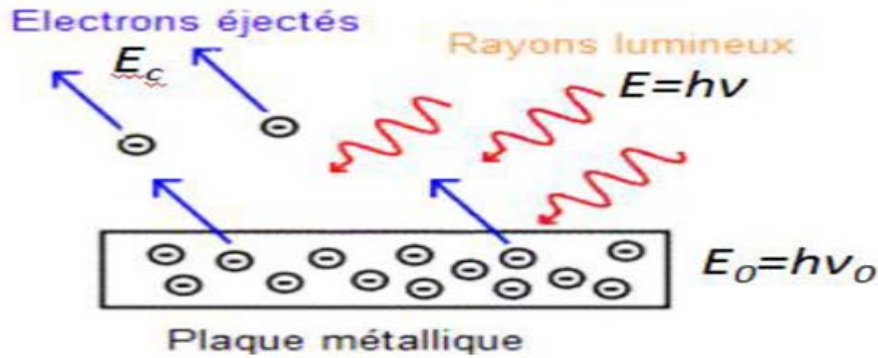
L'effet photoélectrique est une interaction entre un photon et un électron



Seuil photoélectrique : Lors de l'interaction photon-électron, trois cas sont envisageables :

- ✓ L'énergie du photon est inférieure à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h\nu_0$ (travail d'extraction W_s) \Rightarrow L'électron reste prisonnier du réseau métallique.
- ✓ l'énergie du photon est égale à $E_0 \Rightarrow$ L'énergie du photon suffit tout juste à expulser l'électron hors du métal. \Rightarrow la fréquence du photon est égale à la fréquence de seuil du métal.

- ✓ L'énergie du photon E est supérieure à E_0 Une partie de cette énergie sert à libérer l'électron du réseau métallique ; l'électron emporte l'excédent sous forme d'énergie cinétique $E_C = E - E_0 \Rightarrow E_C = h\nu - E_0$



$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}m_e V^2$$

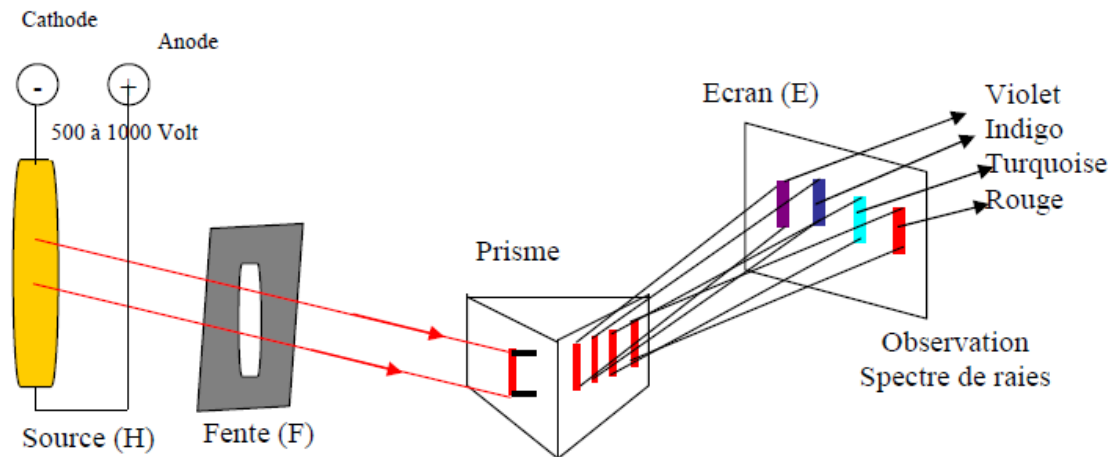
$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda_0} + \frac{1}{2}m_e V^2$$

2- Interaction entre la lumière et la matière :

A. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

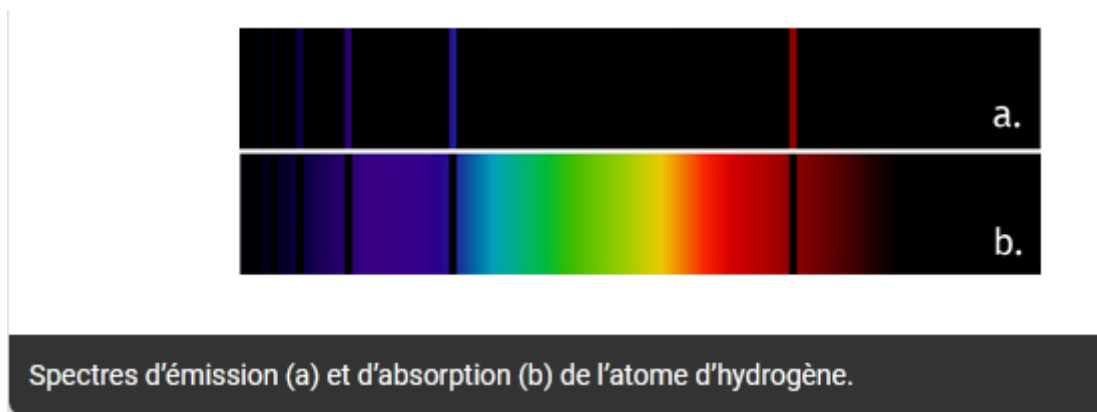
Si on provoque une décharge électrique dans une atmosphère raréfiée d'hydrogène, on observe l'émission d'une lumière pourpre. Cette lumière analysée au spectrographe peut être séparée en un certain nombre de fréquences monochromatiques. Chacune de ces fréquences donne sur la plaque photographique une image de la fente d'entrée qui apparaît sous forme d'une raie. Ce spectre de raies est caractéristique de l'élément. Ces mêmes raies ou fréquences apparaissent également en absorption (raies noires sur fond continu), dans le spectre du soleil par exemple. Ces raies ont l'avantage d'être naturellement groupées en séries; ce qui a facilité leur analyse. Les fréquences de chaque raie, dans chaque série, ont pu être liées par une formule empirique

Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène \Rightarrow 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



On met de la vapeur d'hydrogène sous basse pression dans un système et on lui fournit de l'énergie ('une décharge électrique)

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, On décompose cette lumière par un élément dispersif (ici représenté par un prisme) et on observe sur l'écran le spectre d'émission.



L'expérience a montré que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est discontinu et présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, l'infrarouge et le visible où on ne peut distinguer quatre raies lumineuses, bien séparées rouge (R), bleu (B), indigo (I), et violette (V) appelées respectivement $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$ et $H\delta$: c'est le spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène.

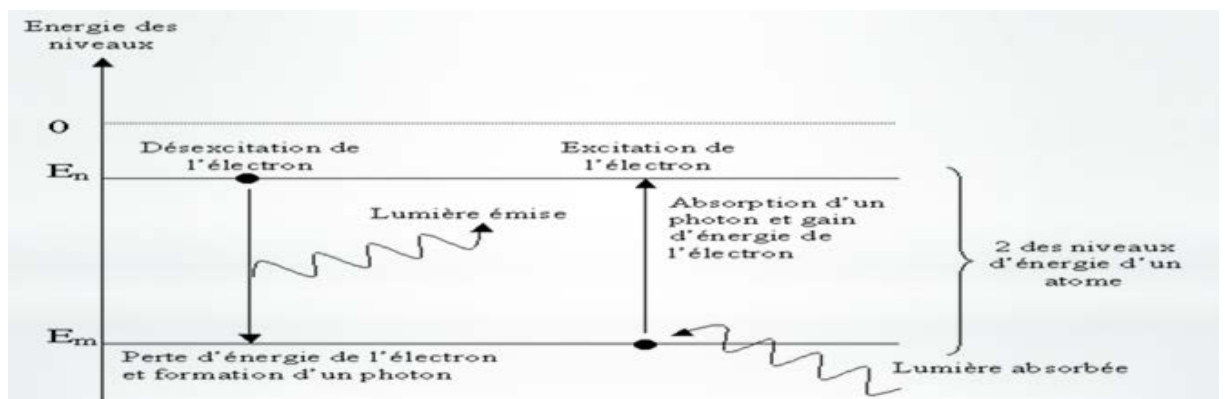
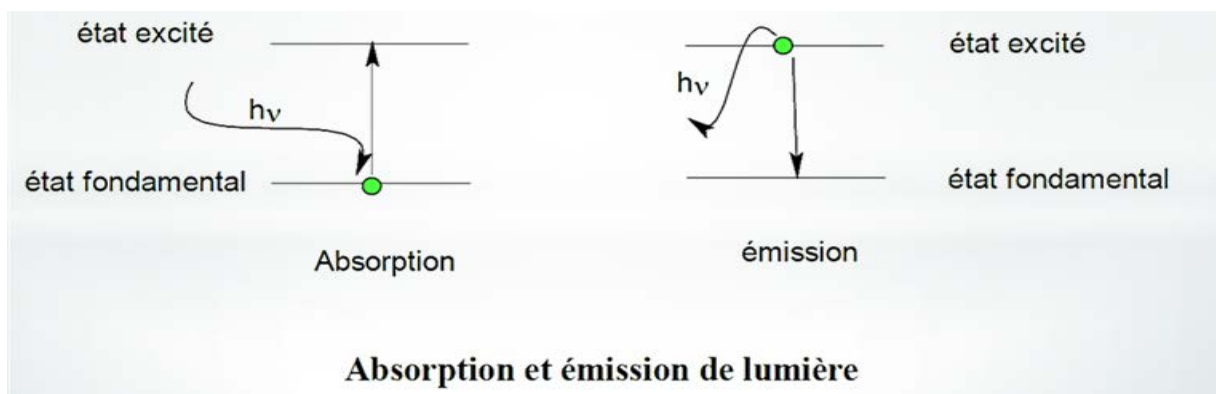
Les différentes raies observées traduisent les variations de l'énergie de l'électron, c'est-à-dire son passage entre les différents états énergétiques qu'il peut occuper. Ces changements de niveaux électroniques sont appelés transitions électroniques

Absorption lumineuse :

Quand l'atome d'hydrogène n'est pas excité l'électron se trouve sur une orbite de faible énergie on dit qu'il est à l'état fondamental, de même quand cet atome est soumis à un potentiel, il absorbe de l'énergie qui se traduit par une transition électronique du niveau fondamental à un niveau de plus haute énergie (niveau supérieur) on dit qu'il est dans un état excité.

Émission lumineuse

L'électron de l'atome excité se trouve dans un état instable, il revient à son niveau d'énergie le plus stable (le niveau inférieur) c'est l'état fondamental en émettant les radiations. Le spectre de raies de l'hydrogène montre que seuls certains niveaux d'énergie sont permis.



$$\Delta E = |E_n - E_m| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

Le spectre d'émissions de l'atome d'Hydrogène est discontinu. On ne peut pas distinguer que quelques raies colorées auxquelles correspondent les longueurs d'ondes discrètes que l'on peut mesurer l'aide d'un spectromètre.

B. Relation empirique de Balmer-Rydberg :

En 1885, Balmer publia une formule empirique permettant de calculer les longueurs d'onde du spectre de l'atome d'Hydrogène. Cette formule peut s'écrire pour le parti visible du spectre de l'atome d'Hydrogène

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

avec : n est un entier naturel n=3,4,5.....

R_H est une constante appelée constantes de Rydberg. Sa valeur expérimentale vaut :

$$R_H = 1,097.10^7 \text{ m}^{-1}$$

Cette relation montre que lorsque n augmente, la différence entre les nombres d'ondes de deux raies successives diminue. Les raies évoluent donc vers les hautes fréquences en se resserrant atteignent une position limite, dite limite de la série de Balmer, pour n tendant vers l'infini. Aucune théorie classique ne permet d'expliquer ce spectre de raies.

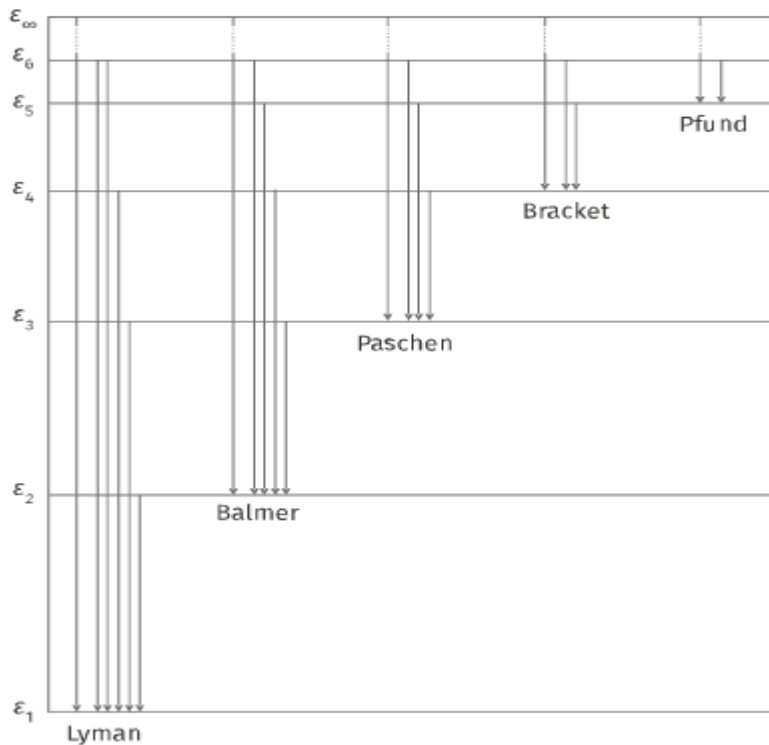
C-Notion de série de raies :

Outre la série de Balmer (visible), d'autres séries d'émission de l'atome d'hydrogène ont été détectées

- série de Lyman elle correspond aux nombres m=1 ; n=2,3,...
- série de Paschen : m=3 ; n=4,5,...
- série de Brackett : m=4 ; n=5,6,...
- série de Pfund : m=5 ; n=6,7,...

Les nombres d'onde de toutes ces séries de l'atome d'Hydrogène peuvent être définis par la formule suivante, dites formule généralisée de Balmer-Rydberg

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



3- Modèle atomique de Bohr : Atome d'hydrogène :

Étudions ce modèle dans le cas de l'atome d'hydrogène 1_1H celui-ci est constitué d'un proton immobile (lourd) chargé (+) et d'un électron en mouvement très rapide (léger) de charge (-e) selon une trajectoire circulaire.

Objectif.

- Répartition des électrons autour du noyau .
- Détermination de l'énergie.

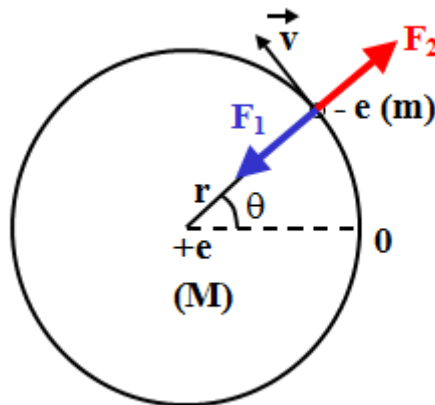
L'électron décrit une orbite circulaire centrée sur le noyau immobile.

L'électron est soumis à la force d'attraction coulombienne

$$\overrightarrow{F_1} = k \frac{|q||q'|}{r^2} = \frac{Ke^2}{r^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (permittivité du vide) ; r = rayon de l'orbite

L'électron est aussi soumis à la force centrifuge $F_2 \Rightarrow |\overrightarrow{F_2}| = ma_N = m \frac{V^2}{r}$



➤ A l'équilibre : $F_1 = F_2$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{V^2}{r} \Rightarrow r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{mV^2} \quad (1)$$

➤ Energie totale = Energie potentielle + Energie cinétique

$$\text{Energie potentielle : } E_P = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

$$\text{Energie cinétique : } E_C = \frac{1}{2} mV^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right)$$

$$\text{Energie totale : } E_T = E_P + E_C = -\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right) \quad (2)$$

Déficiences de la théorie électromagnétique classique :

Si l'électron se comportait comme un émetteur classique, il devrait rayonner de l'énergie électromagnétique à la même fréquence que celle de sa rotation. Mais, perdant progressivement de l'énergie à mesure qu'il rayonne, l'électron devrait se rapprocher du noyau, donc augmenter sa vitesse. Les fréquences émises ne devraient donc pas être discrètes (ayant des valeurs bien déterminées) mais continues (ayant une série continue de valeurs puisqu'elles augmentent progressivement à mesure que la génération de radiation se poursuit). La théorie électromagnétique classique est donc incapable d'expliquer un spectre de raies.

a- Les postulats de Bohr :

À la suite des découvertes de l'effet photoélectrique, de l'effet COMPTON et des explications théoriques d'EINSTEIN et PLANCK, BOHR appliqua la théorie quantique aux échanges d'énergie électromagnétique de l'atome. Ses idées peuvent se grouper en deux postulats :

- 1) un postulat mécanique : L'électron ne peut se situer que sur certaines orbites bien précises ou permises, de telle sorte que son énergie reste constante. . L'énergie de l'atome ne peut donc prendre que les valeurs d'une suite discontinue; ce sont les niveaux d'énergie de l'atome
- 2) un postulat optique : Lorsque l'électron absorbe ou émet de l'énergie, il change d'orbite ou de niveau d'énergie.

Orbites permises \Leftrightarrow orbites stationnaires $\Leftrightarrow 2 \pi r = n \lambda \Rightarrow (n = 1, 2, 3...)$

Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe d'énergie $\Rightarrow \Delta E = h\nu$

a. Rayon des orbites stationnaires : Rayon des orbites stationnaires :

Louis de Broglie :

A toute particule en mouvement (de masse m et de vitesse v) on associe une radiation de longueur d'onde : $\lambda = \frac{h}{mV}$ (3)

On a alors : $2\pi r = \frac{nh}{mV} \Rightarrow V = \frac{nh}{2\pi nr}$

En remplaçant V par sa valeur dans l'équation (1), on détermine :

Le rayon des orbites : $r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$ Les rayons des orbites stables sont donc proportionnels à n^2

Cette valeur pour $n = 1 \Rightarrow r_1 = 0,53 \cdot 10^{-11} m = 0,53 \text{Å}$ est appelée le rayon de BOHR.

b. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire :

Calculons l'énergie de l'atome, l'électron étant sur l'orbite n. C'est la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique.

$$E_T = E_P + E_C = -\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right) \quad \text{et } r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$$

$$E_T = -\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} r} \right)$$

$$E_T (ev) = -\frac{m e^2}{8 h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} = -13,6 \frac{1}{n^2}$$

Pour la première orbite de l'atome d'hydrogène : $n=1 \Rightarrow E_T = -2,181 \cdot 10^{-18} J = -13,6 eV$

- L'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, est -13,6 eV
- Les états correspondant à un n supérieur sont qualifiés d'états excités L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n1 à une orbite n2 ($n_1 < n_2$) : $E_n (ev) = -13,6 \frac{1}{n^2}$

c. Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie :

D'après la seconde hypothèse de Bohr, le passage d'un e⁻ d'une orbite définie par n_i à une orbite définie par n_f, se fait par un échange d'un quantum d'énergie : $|\Delta E| = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

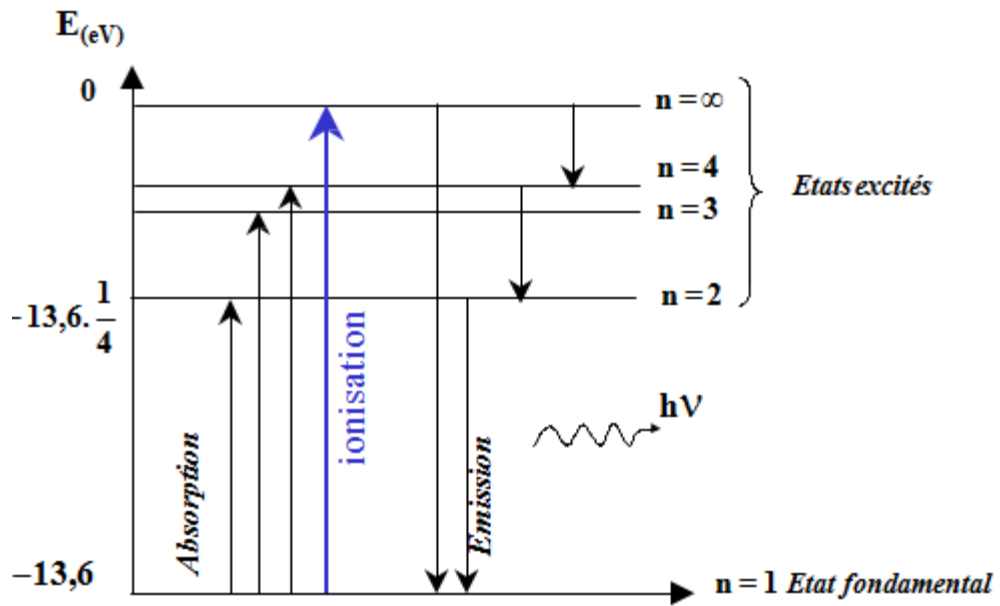
Avec :

ν : fréquence de la radiation

λ : longueur d'onde

c : vitesse de la lumière : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

h : constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$



L'écart d'énergie entre deux niveaux n_i et n_f : quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_i à un niveau d'énergie E_f l'énergie mise en jeu a pour expression :

$$|\Delta E|(eV) = h\nu = |E_f - E_i| = \frac{me^2}{8h^2\varepsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$|\Delta E|(eV) = 13,6 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = h \frac{C}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^2}{8h^3C\varepsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = 10973740 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (m^{-1})$$

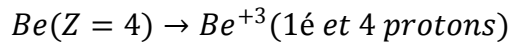
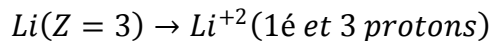
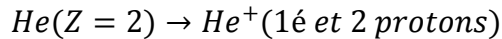
En déduit : $R_H = 10973740 m^{-1} = 1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$

Formule de Balmer– Rydberg : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$

d. Applications aux hydrogénoïdes :

Un hydrogénoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un ; la charge du noyau est $+Ze$ et celle de l'électron périphérique ($-e$), dans le cas général d'un atome à un seul électron autour d'un noyau de charge $Z e$

Exemple : He^+ , Li^{++} , Be^{+++} , etc.). Ce sont des ions qui ne possèdent qu'un seul électron.



L'électron se déplaçant autour d'un noyau de charge $+Ze$ est semblable à celui de l'hydrogène.

Le mouvement circulaire uniforme de l'électron autour du noyau est caractérisé par l'équilibre entre la force centrifuge et la force de COULOMB. On peut donc écrire en SI :

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = m \frac{v^2}{r} \Rightarrow r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{m v^2} \Rightarrow r = n^2 \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2 Z}$$

$$r = 0,53 \frac{n^2}{Z} \text{ (Å)}$$

L'énergie d'un hydrogénoïde :

$$E_T(ev) = -\frac{me^2 Z^2}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

La longueur d'onde d'un hydrogénoïde :

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

e. Insuffisance du modèle de Bohr :

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène est un modèle basé sur la mécanique classique. Dans ce modèle on calcule la trajectoire, supposée circulaire, d'un électron autour du noyau.

Le problème est que lorsqu'un électron suit une trajectoire circulaire, il subit une accélération centripète, or l'électromagnétique classique montre que dans ce cas l'électron doit rayonner un champ électromagnétique puisque l'électron est une particule chargée, et donc perdre de l'énergie. Ceci conduit alors à ce que l'électron doit finir par "s'écraser" sur le noyau. L'atome ne doit donc pas être stable dans ce modèle. Pour remédier à ce problème Bohr a émis l'hypothèse que les électrons ne rayonnaient pas sur leurs orbites mais uniquement lorsqu'ils changeaient d'orbite. Cette hypothèse conduit à la quantification du moment cinétique de l'électron et de son énergie. Il s'agit donc d'une hypothèse ad hoc pour rendre compte des résultats expérimentaux : stabilité de l'atome, spectres de raies,...

Voici les principaux problèmes du modèle de Bohr qui ont conduit à sa révision :

- Il ne décrit pas les énergies des transitions d'électrons dans les systèmes ayant plus d'un électron.
- Il ne tient pas compte du fait que certaines raies d'émission dans les spectres d'émission atomique sont plus intenses que d'autres.
- Il ne tient pas compte du fait que certaines raies d'émission sont trop proches les unes des autres pour provenir de transitions distinctes.
- Il ne fournit pas de modèle pour les liaisons entre les atomes.

Sommerfeld a amélioré le modèle de Bohr en supposant des orbites elliptiques en plus des orbites circulaires. Ceci a permis d'expliquer le dédoublement des raies spectrales et les spectres d'émission d'un certain nombre d'atomes légers. Il a introduit d'autres nombres quantiques supplémentaires l et m , en plus du nombre quantique principal n

La bonne description actuelle de l'atome passe par la physique quantique qui conduit à l'impossibilité d'attribuer une trajectoire à l'électron mais plutôt une probabilité pour qu'il soit en un endroit donné.

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

le modèle de Bohr a permis de retrouver simplement les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. Malheureusement, il ne permet pas de décrire avec succès les spectres des atomes poly électroniques. On chercha donc à l'améliorer, Sommerfeld 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).

A. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie :

L'expression « dualité onde-corpuscule » se rapporte, en physique, à un concept qui permet d'expliquer certaines observations liées à l'interaction matière-rayonnement. Selon ce concept, les objets peuvent présenter à la fois des propriétés d'ondes et de corpuscules. La dualité onde-corpuscule est à la base de la mécanique quantique. Electrons et onde associée.

Comme la lumière, l'électron présente une dualité onde-corpuscule. Le caractère corpusculaire étant connu depuis longtemps, c'est le caractère ondulatoire de l'électron qui permet la mise au point de la théorie quantique

Dualité onde-corpuscule généralisée :

En 1924, Louis de Broglie a l'idée de généraliser le principe de dualité onde-corpuscule à tous les objets microscopiques : électrons, protons, etc. Une idée qui lui vaudra le prix Nobel de physique en 1929.

Comme c'est le cas pour la lumière, à chaque particule est associée une onde avec une longueur d'onde définie, baptisée « longueur d'onde de Broglie ».

La relation de de Broglie :

À chaque particule en mouvement est associée une onde de matière de longueur d'onde λ , liée à la quantité de mouvement p de la particule par la relation de de Broglie:

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

h : constante de Planck $h=6,062 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$

λ : longueur d'onde (m)

P : quantité de mouvement $\Rightarrow P = m \cdot V$ (Kg.m/s)

B. Principe d'incertitude d'Heisenberg :

Il n'est pas possible de connaître simultanément et avec précision la position x et la quantité de mouvement p d'une particule. Ce qui exclut désormais à l'échelle atomique la notion de trajectoire ou d'orbite de l'électron. Heisenberg a postulé qu'une mesure simultanée de la position et de la vitesse d'une particule ne pouvait être faite que dans la limite où les incertitudes Δx et ΔP vérifient la relation : $\Delta x \cdot \Delta P \geq \frac{h}{2\pi}$

P : quantité de mouvement ($p=mv$).

h : constante de Planck $h=6,062 \cdot 10^{-34}$ J.s

C. Fonction d'onde et équation de Schrödinger :

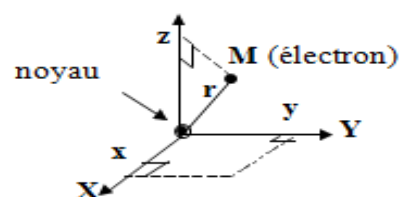
Puisqu'on ne peut pas connaître en même temps la position et la vitesse d'une particule, il est alors difficile de prévoir avec exactitude sa trajectoire.

En mécanique ondulatoire, un électron se trouvant en un point de coordonnées (x, y, z) à l'instant t , est décrit par une fonction $\Psi(x, y, z, t)$ dite fonction d'onde qui n'a aucune signification physique et qui est fonction des coordonnées de l'électron. Si l'électron se trouve dans un état stationnaire d'énergie, par conséquent l'onde qui lui est associée est stationnaire (t constant).

Ψ : représente l'état quantique de l'électron et son carré Ψ^2 représente la probabilité de trouver un électron et permet de déterminer la forme des orbitales.

Densité de probabilité :

L'électron est caractérisé par :



➤ son état énergétique :

- sa probabilité de présence à un endroit donné : c'est La probabilité de trouver l'électron dans un volume dV au point $M(x, y, z)$.

$$\text{S'écrit : } dP = |\Psi^2| dV$$

La notion classique de position est remplacée par la notion de densité de probabilité de présence $|\Psi^2|$.

D. résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$

H : Opérateur Hamiltonien.

E : énergie totale.

$$E_T = E_C + E_P \Rightarrow E_C: \text{énergie cinétique et } E_P : \text{énergie potentielle}$$

Dans le cas de l'atome de l'hydrogène

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\Delta^2 + E_P$$

$$\Psi \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\Delta^2 + E_P \right) = E\Psi$$

Avec Δ l'opérateur laplacien

$$\Delta^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \text{ cas à trois dimensions}$$

Pour sa résolution des solutions qui introduisent la notion de nombres quantiques.

Les solutions dépendent de trois paramètres n, ℓ, m qui sont des nombres entiers, les paramètres doivent obéir aux conditions

$$n > 0 \quad 0 \leq \ell \leq n-1 \quad -\ell \leq m \leq +\ell$$

E. Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique :

L'équation de Schrödinger admet pour sa résolution des solutions qui introduisent la notion de nombres quantiques. En fait il en faut quatre pour décrire de façon complète et univoque un électron donné. Dans le modèle quantique, on ne caractérise pas les électrons par leurs trajectoires mais par leurs énergies. L'état d'un électron est défini par quatre nombres quantiques.

- Nombre quantique principal n : C'est un nombre entier naturel non nul désigné par le nombre : 1, 2, 3, 4 (couches K, L, M, N.....). Il correspond au numéro de la couche à laquelle appartient l'électron, il définit la taille de l'orbitale et l'énergie qui est lui associée.

Valeurs de n	1	2	3	4	5	6
Couche ou orbitale	K	L	M	N	O	P

- Nombre quantique secondaire ou azimutal ℓ : il définit la forme générale de l'orbitale atomique et peut prendre des valeurs entières de 0 à $n-1$. $\ell \in [0, n-1]$, Chaque valeur de ℓ correspond à une sous-couche qui est définit par une lettre



Sous-couche	s	p	d	f	g,h,i,k...
ℓ	0	1	2	3	4,5,6,7...
Origine du nom	Sharp	principal	diffuse	fondamental	Respecter, l'ordre, alphabétique.....

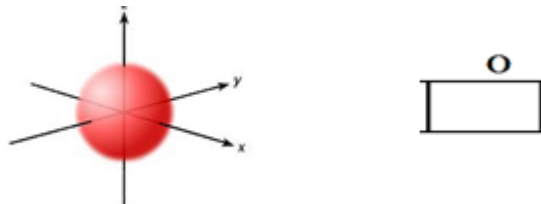
➤ Nombre quantique magnétique m :

Il donne le nombre d'orbitales (cases quantiques) dans la sous-couche et il définit l'orientation dans l'espace de l'orbitale ou des zones de probabilité de présence. Les valeurs de m sont entières et limitées par les valeurs de ℓ :

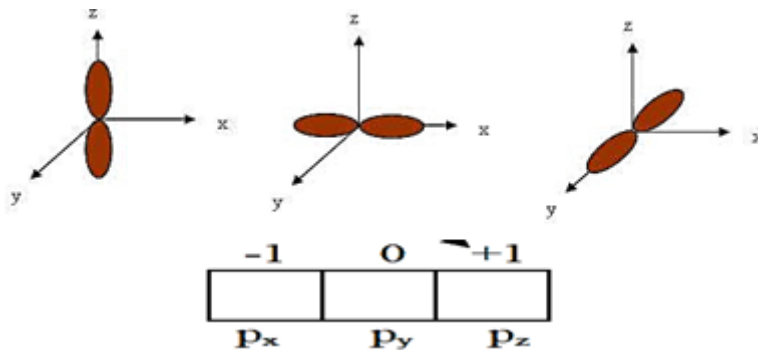
$$m \in [-\ell, +\ell] \quad -\ell \leq m \leq +\ell$$

Autrement dit, m détermine l'orientation de l'orbitale.

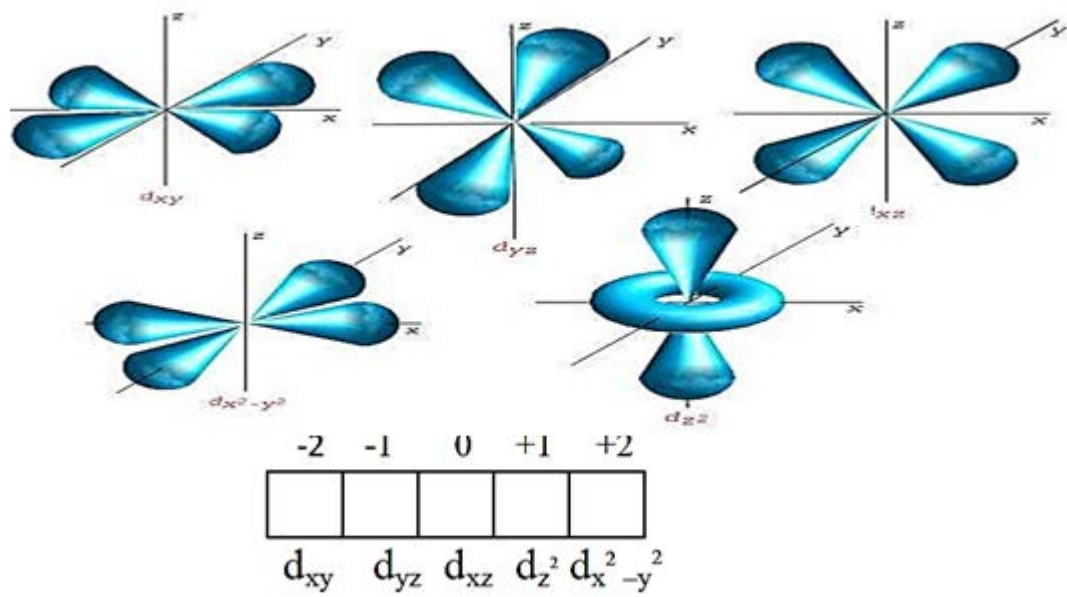
Pour $\ell = 0$ (sous-couche s), $m = 0$, donc une seule case et une seule orientation qui est sphérique (comme un ballon).



Pour $\ell = 1$ (sous-couche p), $m = -1 ; 0 ; 1$, donc 3 orbitales p de même énergie et 3 cases quantiques qui sont orientées selon les trois axes d'un système tridimensionnel



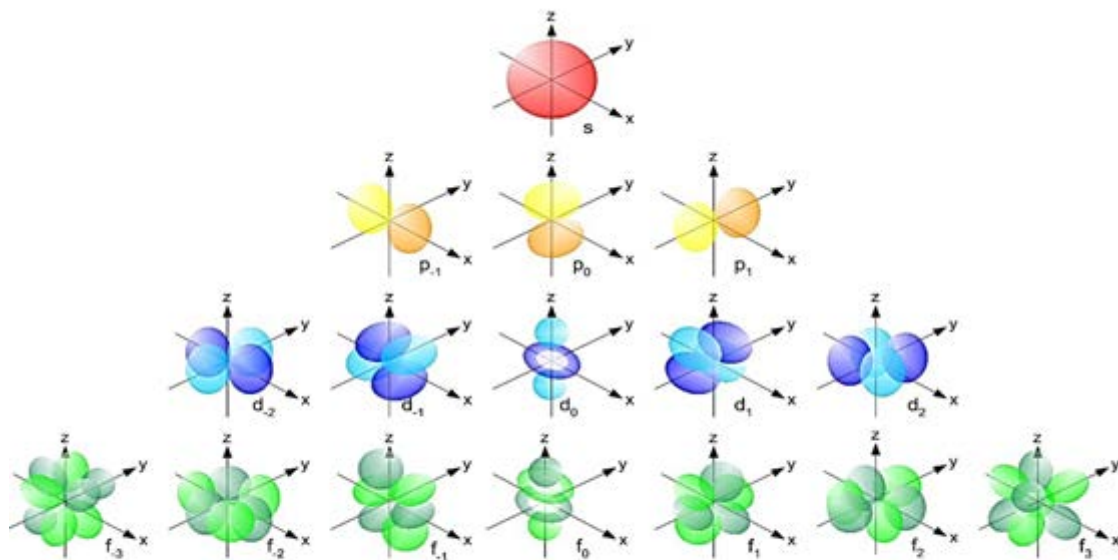
pour $\ell = 2$ (sous-couche d), $m = -2, -1, 0, 1, 2$, donc 5 orbitales d de même énergie et 5 cases quantiques qui sont orientées selon 5 orientations : $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2}, d_{x^2}$.



Exemple n°1: pour $\ell = 1$, on peut avoir $m = -1, 0, 1$.

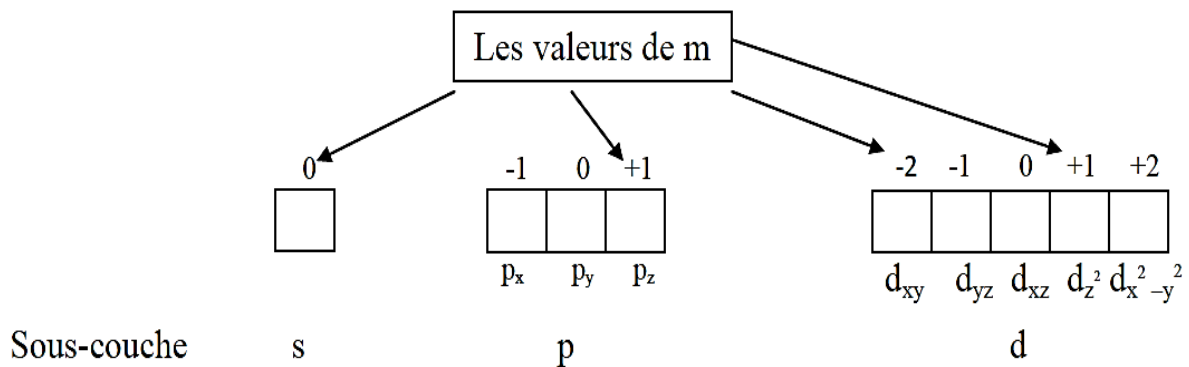
Exemple n°2: pour $\ell = 2$, on peut avoir $m = -2, -1, 0, 1, 2$.

Exemple n°3: pour $\ell = 3$, on peut avoir $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$



Il y a donc $2\ell + 1$ valeurs possibles de m .

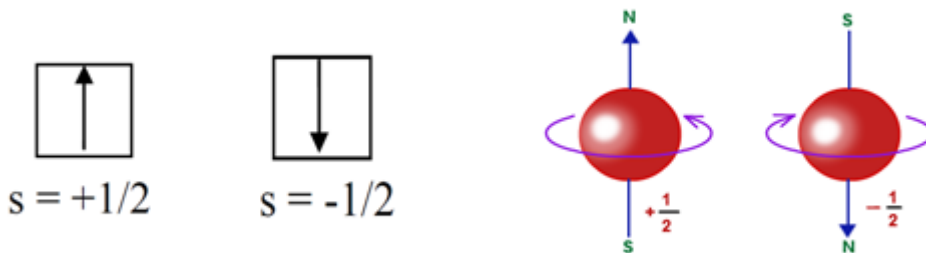
La représentation simplifiée des cases est la suivante :



➤ **Nombre quantique de spin s :**

Il a été introduit par le physicien anglais Dirac afin de traiter le comportement de l'électron en mécanique quantique. Il nous renseigne sur le mouvement propre de l'électron en présence d'un champ magnétique \vec{B} externe. L'électron tourne sur lui-même comme une toupie ce qui engendre un moment magnétique qui se nomme le spin. Seules deux valeurs sont possibles :

$$s = +\frac{1}{2} \uparrow \quad \text{et} \quad s = -\frac{1}{2} \downarrow$$



Le spin et la règle d'exclusion de Pauli (principe) :

- ✓ Dans un atome (système) deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques. Par conséquent, une orbitale atomique définie par (n, l, m) ne peut contenir que deux électrons de spin S opposé : +1/2 et -1/2
- ✓ Pour une couche n, le nombre de cases quantiques est n^2 et le nombre maximal d'électrons pouvant se répartir sur toutes les sous couches de la couche est $2n^2$. Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés.

5- Atome poly électroniques en mécanique ondulatoire :

La configuration électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques.

Ces règles nous aident à disposer les électrons sur les différentes couches (niveau d'énergie) et sous-couches

a. Configuration électronique des éléments :

règle de Kelechkowsky : est une méthode empirique permettant de prédire avec une assez bonne précision l'ordre de remplissage des électrons dans les sous-couche des atomes électriquement neutres à l'état fondamental. elle constitue l'un des outils de base permettant de prévoir le remplissage des orbitales atomiques.

L'état fondamental de l'atome représente le niveau d'énergie minimale, donc l'état le plus stable de l'électron. Les électrons vont commencer par occuper les niveaux d'énergie les plus bas à la limite des places vacantes.

n \ l	1	2	3	4	5	6	7
0	1s →	2s	3s	4s	5s	6s	7s
1		↓ 2p	↓ 3p	↓ 4p	↓ 5p	↓ 6p	↓ 7p
2			↙ 3d	↙ 4d	↙ 5d	↙ 6d	↙ 7d
3				↖ 4f	↖ 5f	↖ 6f	↖ 7f

L'état fondamental de l'atome représente le niveau d'énergie minimale, donc l'état le plus stable de l'électron. Les électrons vont commencer par occuper les niveaux d'énergie les plus bas à la limite des places vacantes.

Le remplissage des couches et sous-couches est donné par la règle de Klechkowski. Il se fait par ordre (n + l) croissant.

Exemple : ${}_8\text{O}$ (8 électrons à placer) : $1s^2 / 2s^2, 2p^4$ ⇒ électrons de cœur / électrons de valence

${}_{27}\text{Co}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 4s^2, 3d^7$

Il est préférable d'écrire : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^7, 4s^2$

La couche de valence (ou couche périphérique) : les électrons de valence d'un atome est sa dernière couche électronique partiellement ou totalement remplie. Elle est caractérisée par le nombre quantique principal le plus élevé. Ce sont les électrons de la couche de valence, appelés électrons de valence, qui interviennent dans les liaisons chimiques.

b. Exceptions à la règle de Kelechkowsky :

Cas particulier des électrons « d »

Si la sous-couche nd n'est pas totalement remplie avec 10 électrons, ces électrons appartiennent à la couche de valence et participent de ce fait à la création de liaisons chimiques.

La sous-couche « d » possède cinq cases

--	--	--	--	--

Expérimentalement, on a constaté que la sous-couche « d » est plus stable quand elle est

demi-saturée (d5)

↑	↑	↑	↑	↑	↑
---	---	---	---	---	---

 ou totalement saturée (d10)

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
----	----	----	----	----	----

Par conséquent, si on trouve dans le cas de d4 ou d9, l'atome va déplacer un électron de la sous-couche « s » qui précède cette « d » vers cette sous-couche « d » pour devenir plus stable

Exemple : le chrome : ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^5, 4s^1$ et non pas : $3d^4, 4s^2$

le cuivre : ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^{10}, 4s^1$ et non pas : $3d^9, 4s^2$

c. Règle de remplissage des orbitales atomiques :

➤ **Le principe d'exclusion de Pauli** : Avant de tenter de corréler les structures électroniques, il nous faut apprendre comment distribuer les électrons sur les différentes orbitales. C'est Pauli qui énonce le principe de base, suivant lequel s'opère cette répartition: deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques n, l, ml et s. Conséquence:

Par exemple : si $n, l,$ et m sont les mêmes, on a $s = +\frac{1}{2}$ pour

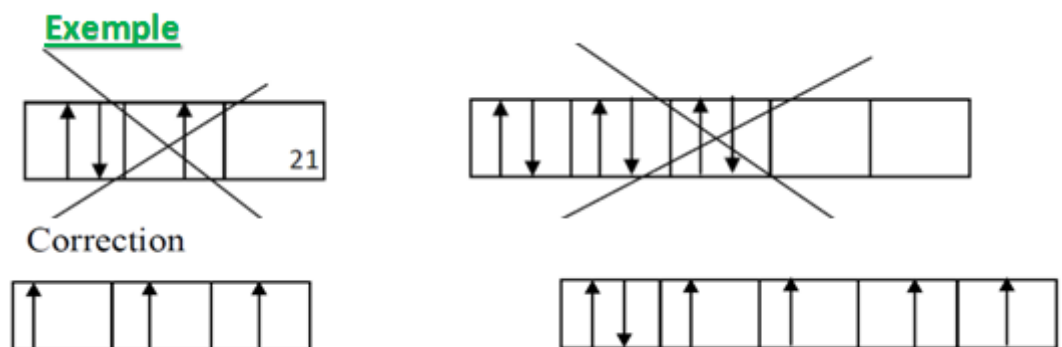
$$s = -\frac{1}{2} \text{ pour l'autre.}$$

On peut résumer cette règle en disant qu'il faut chercher l'écriture qui donne le maximum d'électrons célibataires.

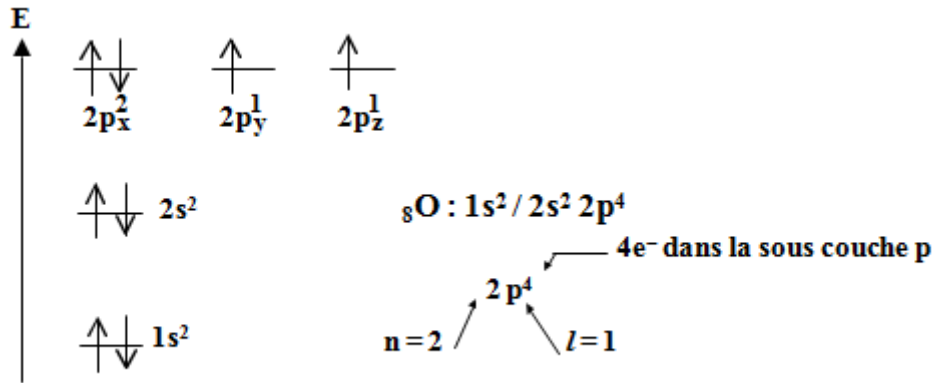
Par convention on met toujours le premier électron dans une case avec un spin $+\frac{1}{2}$ et le deuxième avec un spin de signe opposé $-\frac{1}{2}$

➤ Règle de Hund :

Lors du remplissage d'une sous-couche par des électrons, il faut choisir le sens de gauche à droite (par convention) et commencer à mettre dans chaque case un électron, et s'il nous reste encore des électrons, on procède à leur doublement



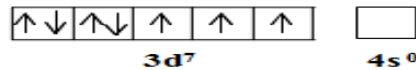
Lorsque des orbitales atomiques ont même énergie (dégénérées), les électrons se répartissent avec un nombre maximum de spins parallèles.



Pour écrire la structure électronique d'une espèce ionisée positivement :

- Cas général : on enlève d'abord les électrons les plus externes (ceux qui correspondent à n le plus grand).
- Dans le cas des métaux de transition, **on enlève donc d'abord les électrons « s »**

Ainsi : $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{+2} + 2e^- \Rightarrow \text{Co}^{+2} : 25e^-$

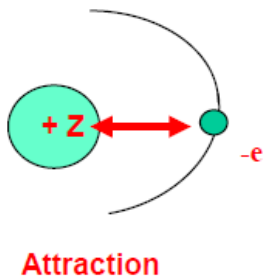


d. Effet écran : Approximation de Slater :

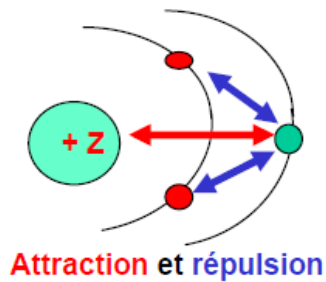
$$E_n = E_1 \frac{Z^2}{n^2} \text{ avec } E_1 = -13,6 \text{ eV et } r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

Ces résultats importants ont été obtenus dans le cas des atomes hydrogénoïdes à 1 seul électron. Pour les atomes poly-électroniques, il faudrait pouvoir tenir compte des interactions supplémentaires électron-électron qui n'existaient pas dans le cas des hydrogénoïdes. Les règles de Slater permettent d'appliquer tout de même les résultats du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques. On appelle ces règles les approximations hydrogénoïdes de Slater.

Atome Hydrogénoïde

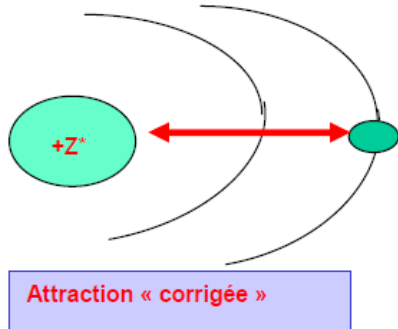


Atome polyélectronique



Les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié

Modèle de Slater



La charge réelle Z est remplacée par une charge hypothétique

La charge nucléaire effective Z^* tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron (effets d'écran).

Calcul de la charge nucléaire effective Z^* :

Pour rendre compte de l'effet répulsif des autres électrons on calcule une charge nucléaire hypothétique plus faible que la charge réelle du noyau. Cette charge hypothétique est obtenue en soustrayant du Z réel les effets d'écran des autres électrons : $Z^* = Z - \sum \sigma$, Avec : $\sigma =$ constante d'écran. Slater a énoncé les règles qui permettent d'exprimer ces effets d'écran σ entre électron

5.3. REGLES DE SLATER :

- ✓ 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]..

- ✓ valeurs des constantes d'écran

- ✓ . Électrons du même groupe : $\sigma = 0,35$ (sauf pour 1 s ou $\sigma = 0,3$)
- ✓ 2.2. Electron d'un groupe plus externe : situé à droite du groupe étudié : $\sigma = 0$
- ✓ Electrons d'un groupe plus interne : situé à gauche du groupe étudié

Deux cas à distinguer :

- ✓ L'électron étudié appartient à un groupe [ns ; np]

Les électrons du groupe immédiatement inférieur (n-1) ont un effet d'écran de $\sigma = 0,8$

Les électrons des groupes plus internes (n-2) ; (n-3) etc.... ont un effet d'écran $\sigma = 1$

- ✓ L'électron étudié appartient à un groupe [n d] ou [n f]
 - Les électrons de tous les groupes plus internes (n-1) (n-2) ; (n-3) etc.... ont un effet d'écran $\sigma = 1$

Résumé:

Electron étudié	Effets d'écran des autres électrons					Groupe externe $n_j > n_i$
	Groupe interne $n_j < n_i - 1$	Groupe précédant $n_j = n_i - 1$	Même groupe			
			[s , p]	[d]	[f]	
[s , p]	1	0.85, (1s : 0,3)	0.35	0	0	0
[d]	1	1	1	0.35	0	0
[f]	1	1	1	1	0.35	0

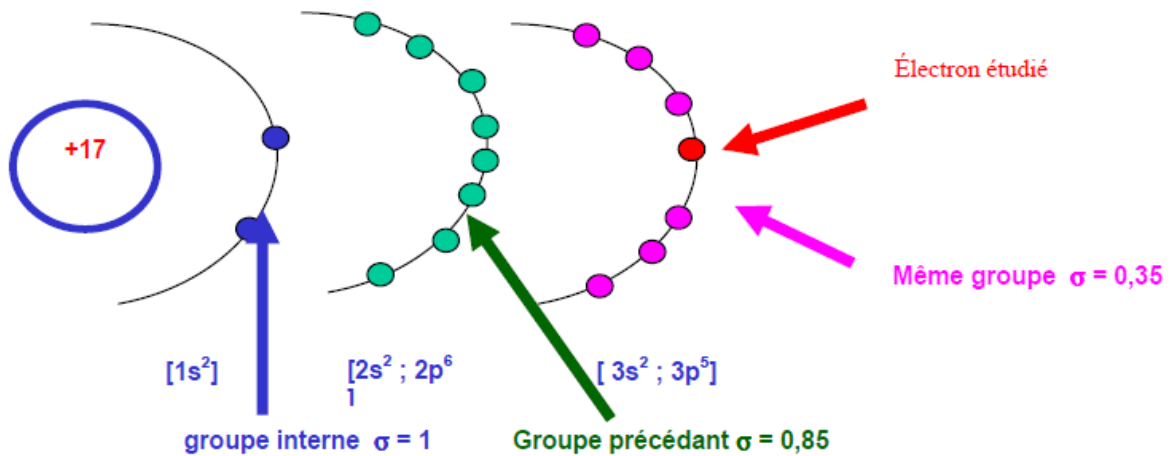
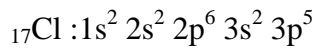
Effet d'écran de l'électron j sur l'électron i

Moyen « mnémotechnique » pour retrouver facilement le tableau

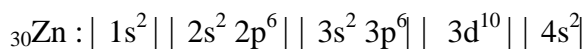
- ✓ La diagonale ne contient que des 0,35 (sauf 0,3 pour 1s)
- ✓ Toutes les lignes d ou f ne contiennent que des 1
- ✓ les termes en 0,85 se placent de la manière suivante
 - Ils n'apparaissent que dans les lignes s ou p .
 - On respecte la suite 0 ; 1 ; 1 ; 2 ; 3 ; 3 ; 3 dont les premiers termes correspondent à la célèbre suite de Fibonacci : un terme est égal à la somme des deux précédents ..
- ✓ on complète le reste du tableau avec des 1

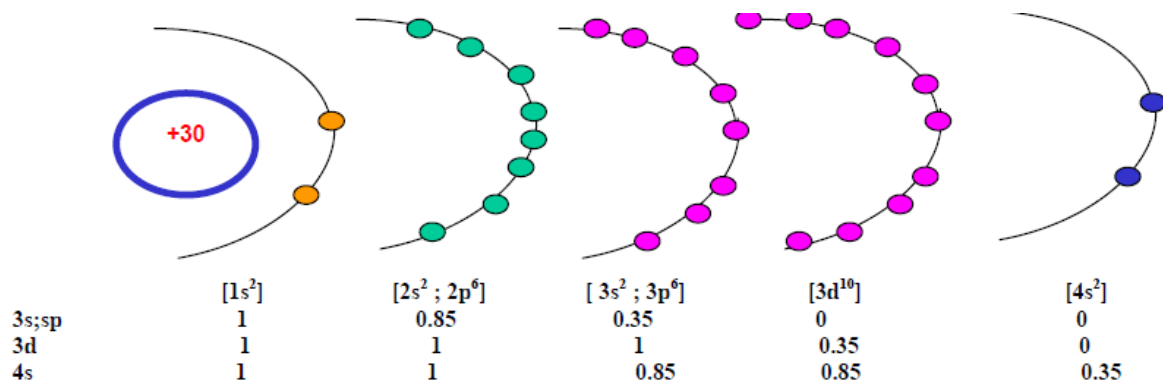
e ⁻ (i)														
1s	0.30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2s ; 2p	0.85	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3s ; 3p	1	0.85	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3d	1	1	1	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4s ; 4p	1	1	0.85	0.85	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4d	1	1	1	1	1	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0
4f	1	1	1	1	1	1	0.35	0	0	0	0	0	0	0
5s ; 5p	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35	0	0	0	0	0	0
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35	0	0	0	0	0
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35	0	0	0	0
6s ; 6p	1	1	1	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35	0	0	0
6d	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35	0	0
6f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.35	0
7s	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35
	1s	2s ; 2p	3s ; 3p	3d	4s ; 4p	4d	4f	5s ; 5p	5d	5f	6s ; 6p	6d	6f	7s
	Electron (j)													

Exemple :



$$Z^* = 17 - (6 \cdot 0.35) - (8 \cdot 0.85) - (2 \cdot 1) = 6,1$$





$$Z^*_{4s} = 30 - (1 \cdot 0,35) - (18 \cdot 0,85) - (8 \cdot 1) - (2 \cdot 1) = 4,35$$

$$Z^*_{3d} = 30 - (9 \cdot 0,35) - (8 \cdot 1) - (8 \cdot 1) - (2 \cdot 1) = 8,85$$

$$Z^*_{3s3p} = 30 - (7 \cdot 0,35) - (8 \cdot 0,85) - (2 \cdot 1) = 18,75$$

L'utilisation des orbitales hydrogénoïdes et de l'hamiltonien approché conduit en fait à un très mauvais accord avec l'expérience sur les niveaux d'énergie des atomes poly-électroniques. Prenons le cas du niveau fondamental de l'hélium dans sa configuration $1s^2$. Il vient alors si on utilise l'orbitale hydrogénoïde $1s$ de He^+ et son énergie E_{1s} : en unités atomiques, il vient : $E = 2 \cdot \epsilon_{1s} = -Z^2 = -4 \text{ u.a}$ alors que l'énergie exacte vaut $2,904 \text{ u.a}$.

On commet donc une erreur d'environ $1,1 \text{ u.a.}$ soit presque $30 \text{ eV} !!!$ On ne peut donc pas raisonnablement utiliser les orbitales hydrogénoïdes et l'hamiltonien simplifié si l'on veut un accord quantitatif avec l'expérience. Une telle erreur est d'autant plus grave qu'elle est supérieure à l'ordre de grandeur des énergies de liaison chimique.

Le modèle des électrons indépendants pêche par le fait qu'il néglige l'interaction répulsive entre les électrons, particules de même charge. Il faudrait en toute rigueur tenir compte dans l'opérateur Hamiltonien des termes d'énergie potentielle coulombienne de la forme :

$$E_P = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r_{12}}$$

Où r_{12} est la distance entre les électrons 1 et 2.

Ces termes dépendent simultanément des coordonnées de deux électrons, ce qui signifie qu'il y a là une influence réciproque d'une des particules sur l'autre et qu'en conséquence les électrons ne se meuvent pas indépendamment les uns des autres.

Décrire mathématiquement et rigoureusement ce couplage des mouvements électroniques est quasiment impossible. Pour conserver une certaine simplicité dans l'interprétation de la structure électronique des atomes, on utilise des modèles moins rigoureux qui ont l'avantage de conserver la notion d'orbitale atomique et tiennent compte, sur la base d'approximations, de l'interaction entre les électrons

Le modèle des constantes d'écran

- La notion d'écran

Considérons un des deux électrons de l'atome d'hélium, l'électron 1 par exemple. Il est soumis à deux forces : l'attraction exercée par le noyau et la répulsion exercée par l'autre électron.

Le noyau est une particule ponctuelle de charge $+Ze$; c'est le centre attracteur. L'électron 2, compte tenu de ce que l'on a vu dans le chapitre sur l'atome d'hydrogène, doit être considéré comme une particule quantique.

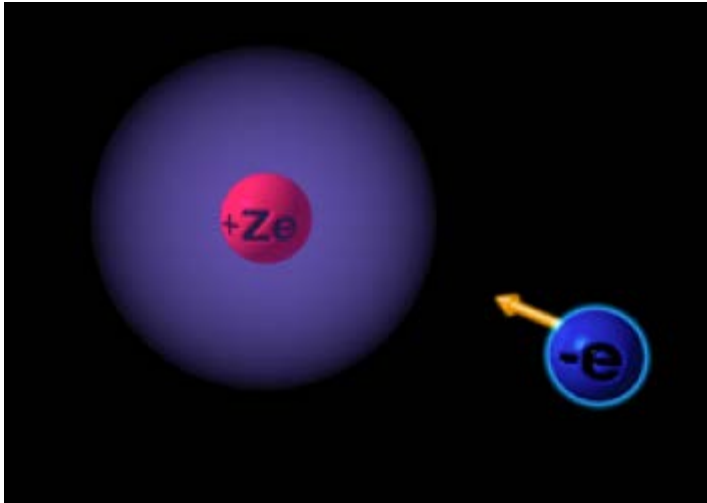
On le décrit donc par la densité de probabilité $|\varphi(2)|^2$ où φ est l'orbitale à laquelle est affecté cet électron. On peut alors associer à ce second électron une densité volumique de charge similaire à celles manipulées en électrostatique classique :

$$\rho(2) = -e \cdot |\varphi(2)|^2$$

Cette densité de charge négative enveloppe le noyau et fait écran à l'attraction qu'il exerce sur l'électron 1. Néanmoins, cet écran n'est pas assez fort pour compenser complètement l'effet attracteur du noyau.

L'électron 1 ressent en définitive une attraction plus faible de la part de l'ensemble "noyau + densité de charge négative due à l'électron 2 en mouvement", que celle qu'il ressentirait s'il était seul comme c'est le cas dans l'ion hydrogénoïde He^+ .

Si on se limite à cet effet d'écran, il est ainsi possible de remplacer le problème à deux électrons par celui d'un seul électron soumis à une attraction "écrantée".



Pour aller plus loin et pouvoir déterminer cet effet d'écran, il faut quelques guides liés aux faits suivants :

- on veut produire un modèle simplifié de la réalité et il faut cependant qu'il "colle" au plus près de la réalité
- si on veut pouvoir donner une estimation quantitative correcte, il faut connaître l'orbitale φ qui décrit l'électron 2.
- a priori, dans l'état de plus basse énergie, on peut affecter les deux électrons à la même orbitale φ qui doit ressembler à l'orbitale 1s de He+, en plus diffuse (effet d'écran oblige) comme peut l'être par exemple un nuage.

On dispose de deux modèles permettant d'estimer cet effet d'écran et de déterminer en bonne approximation des orbitales adaptées à une description correcte de la structure électronique des atomes poly-électroniques. Le plus simple de ces modèles est celui introduit par Slater : *le modèle des constantes d'écran ou modèle de Slater*. Un modèle plus subtil, à l'origine des techniques sophistiquées de calcul de fonction d'onde électronique est *le modèle de champ moyen ou modèle de Hartree et Fock*

Le modèle de Slater

Le modèle des constantes d'écran de Slater suppose les approximations suivantes :

Les électrons sont considérés comme des particules indépendantes. On ne considère donc pas explicitement les termes de répulsion électronique dans l'opérateur Hamiltonien.

Dans un atome de numéro atomique Z , l'effet sur un électron donné de la présence des $Z-1$ autres électrons est traduit par une charge ponctuelle fictive, placée sur le noyau. Cette charge est négative et de la forme $-\sigma.e$. La constante σ est appelée constante d'écran globale.

L'électron soumis à un écran global σ est décrit comme s'il s'agissait d'un électron hydrogénoïde soumis à un noyau de numéro atomique effectif :

$$Z^*=Z-\sigma$$

La constante d'écran σ est la somme des constantes d'écran individuelles des $Z-1$ électrons qui contribuent à cet écran.

Un écran individuel dépend des nombres quantiques relatifs des deux électrons : celui qui fait écran et celui soumis à l'écran.

Les constantes d'écran sont déterminées de manière à rendre compte au mieux des propriétés énergétiques des atomes.

La forme mathématique d'une orbitale décrivant un des électrons est alors similaire à celle d'une orbitale hydrogénoïde, en remplaçant Z par Z^* dans la formule.

L'énergie de cette orbitale s'obtient de même par la formule de type hydrogénoïde :

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

Exemple pour l'atome d'hélium

Considérons le cas de l'atome d'hélium ($Z=2$) dans sa configuration $1s^2$.

Dans le modèle de Slater, son énergie totale en eV est :

$$E(\text{He})=2.\epsilon_{1s}=-27,2.(Z^*)^2$$

Expérimentalement, on mesure $E(\text{He})=-79\text{eV}$. Il vient donc :

$$Z^*=1,7=2-\sigma \text{ soit } \sigma=0,3$$

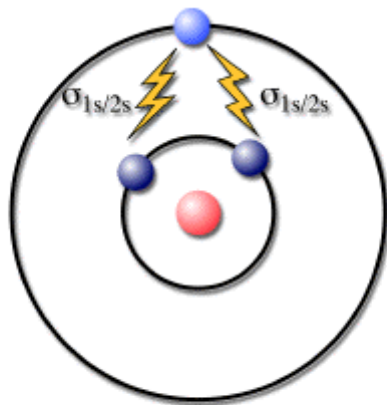
Cet écran de 0,3 est celui qu'exerce un électron 1s sur un autre électron 1s.

Extension aux autres atomes :

S'il y a plus de deux électrons, plusieurs orbitales sont peuplées.

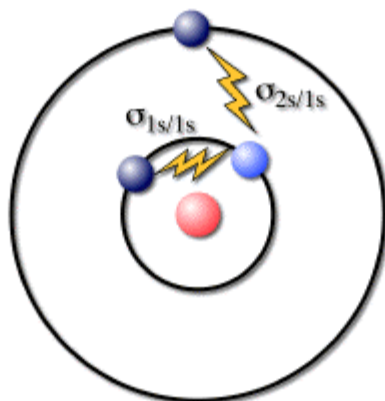
Ainsi pour le lithium ($Z=3$) dans sa configuration fondamentale $1s^2 2s^1$, il faut déterminer l'écran que subit un électron sur l'orbitale 2s et celui que subissent les deux électrons 1s. Ces deux cas sont représentés ci-dessous en utilisant l'imagerie du modèle de Bohr et ses orbites électroniques circulaires.

Ecran agissant sur un électron 2s dans le lithium



Ecran agissant sur un électron 2s dans le lithium

Ecran agissant sur un électron 1s dans le lithium



Ecran agissant sur un électron 1s dans le lithium

Dans l'approximation de Slater, les électrons externes n'exercent pas d'effet d'écran sur les électrons internes. Par conséquent, la constante d'écran $\sigma_{2s/1s}$ est nulle.

Un jeu standard de constantes d'écran dépendant des nombres quantiques relatifs des orbitales en jeu permet d'obtenir des valeurs satisfaisantes des charges effectives pour chaque orbitale occupée dans les atomes poly-électroniques. Ce jeu est donné dans le tableau ci-dessous.

Groupe d'origine de l'électron	Contributions des autres électrons					
	Couches n-2, n-3, ...	Couche n-1	Couche n			Couches supérieures
			s,p	d	f	
s,p	1,0	0,85	0,35*	0,0	0,0	0,0
d	1,0	1,0	1,0	0,35	0,0	0,0
f	1,0	1,0	1,0	1,0	0,35	0,0

sauf entre 2 électrons 1s (0,31)

Pour des calculs précis, des charges effectives optimisées ont été calculées par Clementi et Raimondi.

Exemple de calcul pour l'atome de Lithium

On écrit donc : $E=2.\epsilon_{1s}+\epsilon_{2s}$

Les énergies des orbitales sont données par :

$$\epsilon_{1s}=-13,6.(Z_{1s}^*)^2$$

$$\epsilon_{2s}=-13,6.(Z_{2s}^*)^2/4$$

La charge effective pour l'électron 2s s'écrit :

$$Z_{2s}^*=Z-2.\sigma_{1s/2s}$$

Celle que voit un électron 1s :

$$Z_{1s}^*=Z-\sigma_{1s/1s}-\sigma_{2s/1s}$$

L'application numérique donne alors : $E(\text{Li})=202,4 \text{ eV}$.

De la même manière, on trouverait pour le cation Li^+ : $E(\text{Li}^+) = -196,7 \text{ eV}$.

Dans ce cation, l'énergie de l'orbitale $1s$ doublement occupée est la même que dans l'atome neutre.

L'énergie d'ionisation calculée est donc $I_1 = E(\text{Li}^+) - E(\text{Li}) = -\epsilon_{2s} = 5,7 \text{ eV}$ ce qui est proche de la valeur expérimentale $I_1 = 5,39 \text{ eV}$.

CHAPITRE V : La classification Périodique des éléments

1) Classification Périodique de D.Mendeleïev :

Mendeleïev élabore le classement le plus proche du tableau périodique actuel, en plus du classement des éléments chimiques par masse atomique croissante, il met dans les mêmes colonnes les éléments ayant les propriétés physico-chimiques voisines.

Le tableau de Mendeleïev contenait 7 colonnes (également appelées groupes) et 12 lignes (appelées périodes). Ce tableau contenait des cases vides car tous les éléments n'avaient pas encore été découverts, on en connaissait 63 éléments à l'époque.

2) Classification périodique moderne :

La classification moderne est basée sur le classement des éléments par numéro atomique Z croissant, donc s'appuie sur la structure électronique des atomes

3) Tableau périodique :

Elle est constituée de 7 lignes appelées "périodes" et de 18 colonnes appelées "familles (groupes)". Le numéro atomique croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne.

On regroupe dans une même ligne (période) les éléments dont la couche de valence est caractérisée par la même valeur de n (couches K, L, M, N,...), et par colonne (famille ou groupe) les éléments dont la configuration électronique de la couche de valence est semblable. Les éléments de la même famille ont le même nombre d'électrons de valence

Période (Ligne):

Une ligne horizontale du tableau périodique constitue une période.

Les périodes sont au nombre de 7 et de longueurs différentes. Le numéro de période correspond au nombre quantique principal n de la couche externe.

Colonne (Familles):

Les éléments appartenant à une même colonne ont généralement la même structure électronique externe, donc souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes (I à VII et 0) comportant des sous-groupe (A et B).

Sous-groupe :

- ✓ Sous-groupe A : contient les éléments dont la sous-couche externe est ns ou np.

Pour les sous-groupes A (IA jusqu'à VIIIA), Le groupe correspondant aux gaz rares qui devrait constituer le groupe VIIIA est noté groupe 0. En effet la couche externe de ces éléments ($ns^2 np^6$) est saturée, cela leur confère une grande stabilité, ils sont caractérisés par le degré 0, ce qui explique l'absence de réactivité chimique (gaz inertes).

- ✓ Sous-groupe B : contient les éléments dont la couche externe contient la sous-couche d. Pour les sous-groupes B, le numéro de groupe correspond au nombre d'électrons de la couche externe ($ns + (n-1)d$), sauf si le total est de 8, 9 ou 10 (alors le groupe VIIIB est noté groupe III) ou si le total est de 11 ou 12 (alors IB ou IIB).

Les indices I, II, III,... indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe.

- Les éléments d'une même période ont la même valeur du nombre quantique principal maximal n .
- Les éléments appartenant à une même colonne ont généralement la même structure électronique externe, donc souvent des propriétés chimiques ou physiques voisines .

Colonne 1 : les alcalins

La structure électronique externe est : ns^1

Ils donnent des cations monovalents : Na^+ , K^+ ...

Ils donnent des oxydes basiques : $Na_2O + H_2O \rightarrow 2 NaOH$

Colonne 2 : les alcalino-terreux

La structure électronique externe est : ns^2

Ils donnent des cations bivalents : Mg^{2+} , Ca^{2+} ...

ils donnent des oxydes basiques : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$

Colonnes 3 à 12 : les métaux de transition

Leur structure électronique externe est : $(n-1)d^x$, ns^2 (ns^1 ou ns^0) avec $1 \leq x \leq 10$.

ils donnent des cations à valences multiples : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} ...

Colonne 13 : la famille du bore

La structure électronique externe de ces éléments est : ns^2 , np^1

Colonne 14 : la famille du carbone

La structure électronique externe est : ns^2 , np^2

Ils forment principalement des liaisons de covalence

Colonne 15 : la famille de l'azote

La structure électronique externe est : ns^2 , np^3

Ils donnent principalement des liaisons de covalence

Ils donnent des oxydes acides (N_2O_3 , N_2O_5 , P_2O_5 ...) : $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$

Colonne 16 : la famille de l'oxygène ou chalcogènes

Leur structure électronique externe est : ns^2 , np^4

Ils donnent des anions bivalents : O^{2-} , S^{2-} ...

Ils donnent des oxydes acides (SO_2 , SO_3 ...) : $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

Colonne 17 : les halogènes

Leur structure électronique externe est : ns^2 , np^5

Ils donnent des anions monovalents : F^- , Cl^- , Br^- ...

Colonne 18 : les gaz rares

La structure électronique externe est : ns^2, np^6 , sauf pour He ($1s^2$)

La configuration de gaz rare correspond à la saturation de la couche électronique externe :

Ils présentent une grande inertie chimique, mais leur réactivité augmente avec Z , ainsi le Xénon ${}_{54}Xe$ donne des composées stables lorsqu'il se combine avec des atomes très électronégatifs comme F et O ($XeF_2, XeF_4, XeOF_4, XeO_3$).

Blocs :

La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de la structure électronique externe des éléments :

- **Bloc s** : ns^1 ou ns^2 ; colonnes 1 et 2
- **Bloc p** : ns^2, np^x (avec : $1 \leq x \leq 6$) ; colonnes 13 à 18.

Remarque : ${}_{2}He$ (configuration : $1s^2$) est classé dans la colonne 18, en raison de la similitude de ses propriétés avec celles des éléments de cette colonne (gaz inertes).

- **Bloc d** : $(n-1)d^x, ns^y$ (avec : $1 \leq x \leq 10$ et $0 \leq y \leq 2$) ; colonnes 3 à 12 : "métaux de transition" .
- **Bloc d** : $(n-1)d^x, ns^y$: avec, $1 \leq x \leq 10 ; 0 \leq y \leq 2$: colonnes 3 à 12 : "métaux de transition".
- **Bloc f** : $(n-2)f^x, (n-1)d^y, ns^2$ (avec $n = 6$ ou $7, 0 \leq x \leq 14 ; y = 0$ ou 1 ou exceptionnellement 2 pour ${}_{90}Th$).
- Les éléments pour lesquels $n = 6$ sont appelés "**Lanthanides**"; ceux pour lesquels $n = 7$ sont appelés "**Actinides**" (ces derniers sont tous radioactifs).

Les métaux

- ✓ Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs s (hormis H), d, f et une moitié du bloc p (en bleu-clair ou gris-clair sur la figure du tableau périodique : ex. Al, Sn, Pb, Bi, Po ...).

- ✓ Ils sont tous solides à température ambiante (25°C), excepté le mercure ($_{80}\text{Hg}$) qui est liquide.
- ✓ Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

Les non-métaux

- ✓ Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc p (en bleu-vert ou gris-foncé sur la figure du tableau périodique : ex. F, O, N, C, P ...).
- ✓ Ils sont solides ou gazeux à 25°C, exceptionnellement liquide (le dibrome, Br_2).
- ✓ Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques. (sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)).

Les semi-métaux

- ✓ A la frontière des deux catégories précédentes, ils se comportent comme des semi-conducteurs (composés dont la conductivité augmente avec la température, par exemple le Silicium ($_{14}\text{Si}$) et le Germanium ($_{32}\text{Ge}$) utilisés en électronique).

Remarque : L'hydrogène est un cas à part : c'est un gaz moléculaire (H_2) à 25°C. Il peut donner un ion positif (H^+), mais aussi l'ion hydruure (H^-).

Blocs		Bloc p																				
1	2	Bloc d										13	14	15	16	17	18					
1 H												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne					
3 Li	4 Be	3 Na	4 Mg	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
19 K	20 Ca	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr					
37 Rb	38 Sr	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tm	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	104 Unq	105 Unp	106 Unh																		

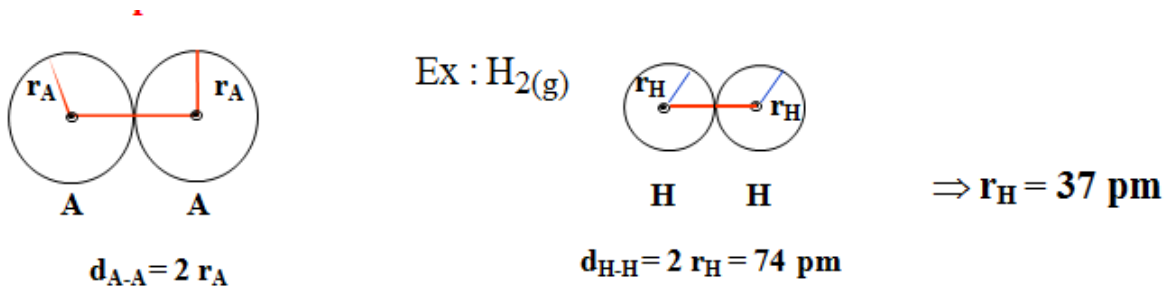
4) Evolution et propriétés des propriétés physico-chimiques des éléments :

➤ Le rayon atomique :

Le rayon atomique est la distance entre le noyau d'un atome et sa limite du nuage d'électrons. En d'autres termes, c'est la distance entre le noyau et l'électron le plus éloigné qui appartient à cet atome. Le rayon atomique est le rayon d'un atome neutre. Le rayon atomique ne peut être défini que pour les atomes isolés et neutres

Le rayon atomique représente le rayon de l'atome ou le rayon de la sphère que forme l'atome. Plus le rayon atomique est grand, plus le volume de l'atome est grand.

Le rayon atomique d'un atome est égal à la moitié de la distance qui sépare les 2 noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par une liaison de covalence simple.



Dans une même période, le rayon atomique augmente de droite à gauche dans le tableau périodique. Lorsqu'on se déplace vers la droite, le numéro atomique augmente, ce qui signifie qu'un plus grand nombre de protons est présent dans le noyau. Ces charges positives exercent une force d'attraction plus grande sur les électrons situés sur les couches électroniques, ce qui les rapproche du noyau. Le rayon atomique est donc plus petit pour ces éléments.

Dans une même famille, le rayon atomique augmente de haut en bas dans le tableau périodique. En se déplaçant vers le bas du tableau périodique, le nombre de couches électroniques augmentent. Les électrons se retrouvent donc de plus en plus loin du noyau, ce qui contribue à l'augmentation du rayon atomique.

Augmentation du rayon atomique

←																		
Augmentation du rayon atomique	1																	2
	3	4											5	6	7	8	9	10
	11	12											13	14	15	16	17	18
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	55	56	La	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	87	88	Ac	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
			Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	

➤ **le rayon ionique :**

Le rayon ionique est le rayon de l'ion d'un atome. Les ions ne peuvent pas exister seuls. S'il s'agit d'un ion chargé positivement, il réagira avec un ion chargé négativement (ou l'inverse) et deviendra un composé neutre stable. Ce composé est appelé un composé ionique car il est composé de composants ioniques. Un composé ionique est composé de cations et d'anions. La taille du cation est plus petite car un cation est formé en éliminant un ou plusieurs électrons

d'un atome. L'anion est gros parce qu'il contient des électrons supplémentaires qui sont repoussés par le noyau, ce qui entraîne une augmentation de la distance entre le noyau et l'électron le plus éloigné du nuage d'électrons.

Les cations ont un rayon atomique plus petit que celui des anions.

Le moyen le plus précis de trouver le rayon ionique consiste à diviser la distance entre deux noyaux de deux ions en fonction de leur taille. Par exemple, si un composé ionique est composé d'un cation et d'un anion ayant une taille atomique trois fois plus grande, la distance entre les deux noyaux doit être divisée par 4 pour obtenir le rayon du cation

Les ions d'un même élément chimique peuvent être trouvés dans différentes tailles en fonction de leurs charges électriques. La méthode la plus courante pour trouver le rayon ionique est la cristallographie aux rayons X. Comme dans le rayon atomique, le rayon ionique présente également des tendances dans le tableau périodique. En descendant d'un groupe dans le tableau périodique, le rayon ionique augmente. En effet, une nouvelle couche d'électrons est ajoutée à chaque période lorsque nous descendons d'un groupe. Au cours d'une période, le rayon ionique diminue en raison de l'augmentation progressive de l'attraction positive du noyau.

La principale différence entre le rayon atomique et le rayon ionique est que le rayon atomique est le rayon d'un atome neutre, tandis que le rayon ionique est le rayon d'un atome chargé électriquement..

➤ **Energie d'ionisation E_I**

L'énergie d'ionisation représente l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome.

Dans une même période E_I varie en sens inverse du rayon atomique. De haut en bas dans une même colonne, le nombre de couches augmente, les électrons de valence sont de plus en plus éloignés du noyau, l'attraction noyau/électron diminue, l'électron externe à expulser est plus facile à arracher. L'énergie de première ionisation diminue du haut en bas dans un groupe

Accroissement de l'énergie d'ionisation →

↑ **Accroissement de l'énergie d'ionisation**

1 H																					2 He
3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne					
11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar					
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Tl	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo				

Tout atome est caractérisé par plusieurs énergies d'ionisation. On peut arracher successivement plusieurs électrons à un atome donné, il se forme ainsi des ions portant des charges positives de plus en plus grandes : $A^+ A^{++} A^{+++} \dots$

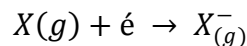
L'énergie de première ionisation (E_{I1}) correspond à l'énergie à fournir à un atome isolé gazeux pour lui enlever le premier électron situé sur la couche externe.



L'énergie de deuxième ionisation (E_{I2}): c'est l'énergie nécessaire pour arracher un deuxième électron de l'atome à l'état gazeux.

➤ **affinité électronique E_A :**

L'affinité électronique d'un atome est l'énergie libérée lorsqu'un électron est ajouté à un atome neutre à l'état gazeux pour former un ion négatif, par mole d'atomes

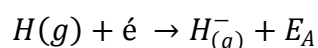
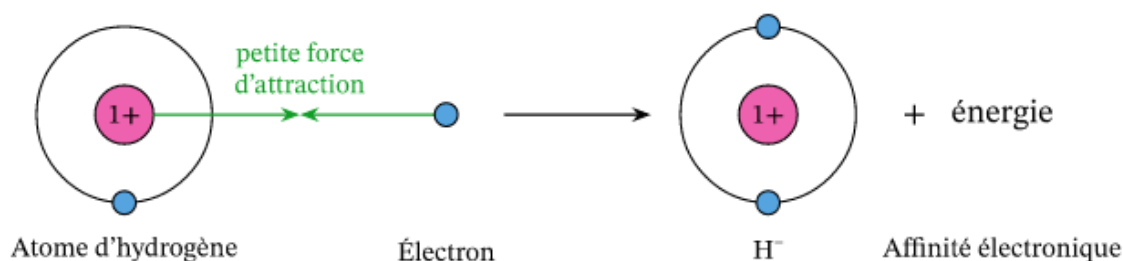


- Si l'affinité électronique E_A est positive ce qui correspond à un processus exothermique.
- À l'inverse, une affinité électronique négative Cela correspond à un processus endothermique.
- Si un élément a une affinité électronique positive, l'ion $1-$ de l'élément est plus stable que l'atome de l'élément et un électron distincts.

- Si un élément a une affinité électronique négative, l'ion $1-$ de l'élément est moins stable que l'atome de l'élément et un électron distincts :

Exemple :

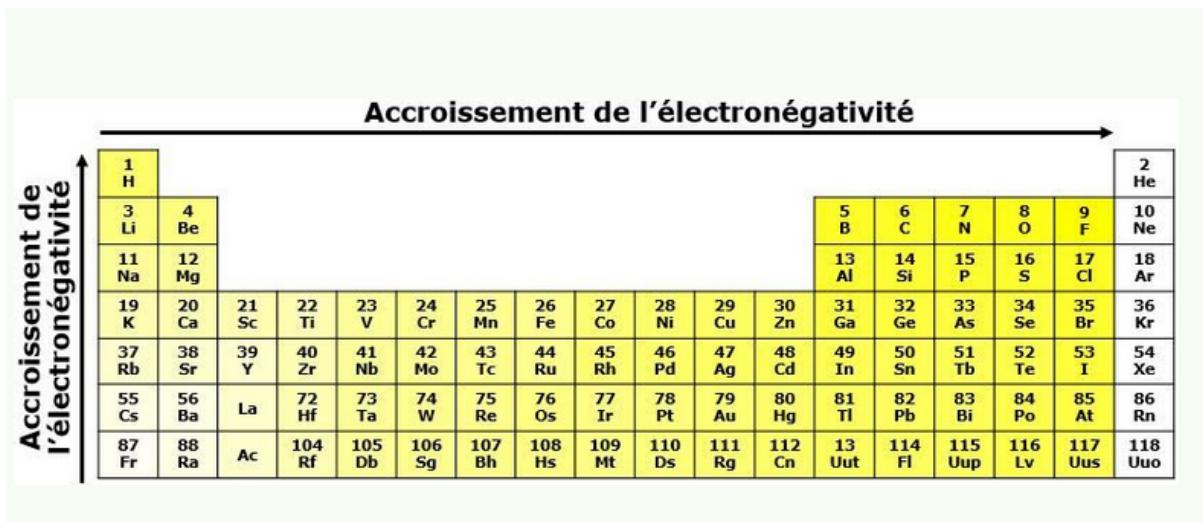
Lorsqu'un atome d'hydrogène est suffisamment proche d'un électron, ils s'attirent un peu et peuvent se lier entre eux. L'énergie libérée dans ce processus est connue sous le nom d'affinité électronique de l'hydrogène :



$$E_A = 73\text{KJ/mol}$$

Cela signifie qu'un ion H^{-} est plus stable qu'un atome d'hydrogène et un électron libre séparés l'un de l'autre.

Jusqu'à présent que certains éléments ont une première affinité électronique positive et d'autres éléments ont une première affinité électronique négative. Pour certains éléments, l'ajout d'un électron à un atome en phase gazeuse est un processus exothermique, et pour d'autres, c'est un processus endothermique.



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

d) Echelle de milliken :

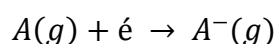
Cette échelle se base sur les valeurs de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique.

L'électronégativité χ_M , dans cette échelle, est alors définie comme la moyenne de ces deux grandeurs à un coefficient multiplicateur près :

$$\chi_M = \frac{1}{2}(E_{I1} - E_A)$$

Pour que cette échelle donne des valeurs du même ordre de grandeur que celle de Pauling le coefficient $\frac{1}{2}$ est modifié d'une façon arbitraire tel que :

$$\chi_M = 0,21(E_I - E_A)$$



Il est difficile d'évaluer l'affinité électronique de certains éléments, donc χ_M est peu utilisé

e) Echelle de Pauling :

Cette échelle s'appuie sur les valeurs des énergies de liaisons simples.

Dans une molécule de type A-B, l'énergie de liaison $D(A-B)$ n'est pas la moyenne des énergies de liaison des molécules A_2 et B_2 ($D(A_2)$ et $D(B_2)$ respectivement). Cette différence est attribuée à la différence d'électronégativité des atomes A et B. On écrit :

$$\Delta = D(AB) = \sqrt{D(A_2) \cdot D(B_2)} \text{ et } |\chi(B) - \chi(A)| = \sqrt{\Delta}$$

L'échelle de Pauling nécessite une référence arbitraire qui est l'électronégativité du fluor :

$$\chi(F) = 4$$

La figure suivante représente le tableau périodique avec les nombres correspondant à l'électronégativité dans l'échelle de Pauling. Il est important de noter qu'il n'y a pas de données pour certains éléments des gaz nobles et pour plusieurs des éléments les plus récemment découverts. Les données ne sont disponibles pour aucun des trois atomes de gaz noble les plus légers, et il n'y a pas non plus de données pour les éléments les plus lourds et les moins stables qui forment la ligne du bas dans le tableau périodique.

Période ↓		Groupe →																										
1	1	H 2,20	2														13	14	15	16	17	18	He					
2		Li 0,98	Be 1,57														B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne						
3		Na 0,93	Mg 1,31	3														Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar					
4		K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	4	Ti 1,54	5	V 1,63	6	Cr 1,66	7	Mn 1,55	8	Fe 1,83	9	Co 1,88	10	Ni 1,91	11	Cu 1,90	12	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 3,00
5		Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,60									
6		Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,1	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 1,62	Pb 1,87	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2	Rn 2,2								
7		Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	**	Rf 1,3	Db 1,5	Sg 2,36	Bh 1,9	Hs 2,2	Mt 2,20	Ds 2,28	Rg 2,54	Cn 2,00	Nh 1,62	Fl 1,87	Mc 2,02	Lv 2,0	Ts 2,2	Og 2,2								
					*	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27									
					**	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,13	Cm 1,28	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3	Lr 1,3									

C- Allred et Rochow :

Cette échelle est basée sur l'attraction effective que subissent les électrons périphériques de l'atome. Elle fait appel aux charges effectives Z^* de la couche externe. Il vient :

$$\chi_{AB} = 0,36 \cdot \frac{Z^* + 0,65}{r^2} + 0,74$$

r : est le rayon covalent de l'atome exprimé en Angström.

Chapitre VI : Liaison Chimiques

1- Liaison covalente dans la théorie de Lewis :

Théorie classique :

Si la liaison ionique rend facilement compte des combinaisons intervenant entre les éléments d'électronégativité très différentes, elle est par contre totalement impuissante pour expliquer la formation des liaisons entre des éléments de même électronégativité. C'est Lewis et Kossel, qui en 1916, émirent l'hypothèse de la liaison de covalence.

a- Couche de valence

La valence d'un atome dans une molécule ou dans un ion poly-atomique est le nombre de liaisons qu'il y a autour de cet atome. Pour les éléments de la deuxième période de la classification périodique des éléments (Li, Be, B, C) la valence est égale au nombre d'électrons sur la couche périphérique ; elle est égale $(8 - n)$, n étant le nombre d'électrons sur la couche périphérique, pour les éléments se trouvant au-delà du carbone (N, O, F).

On appelle couche de valence (ou couche périphérique) d'un atome sa dernière couche électronique, c'est-à-dire la plus éloignée du noyau. Elle est caractérisée par le nombre quantique principal le plus élevé.

Ce sont les électrons de la couche de valence, appelés électrons de valence, qui interviennent dans les liaisons chimiques

Exemple :

les électrons de valence du Fer sont les électrons : $4s^2 3d^6$ (8 électrons de valence)

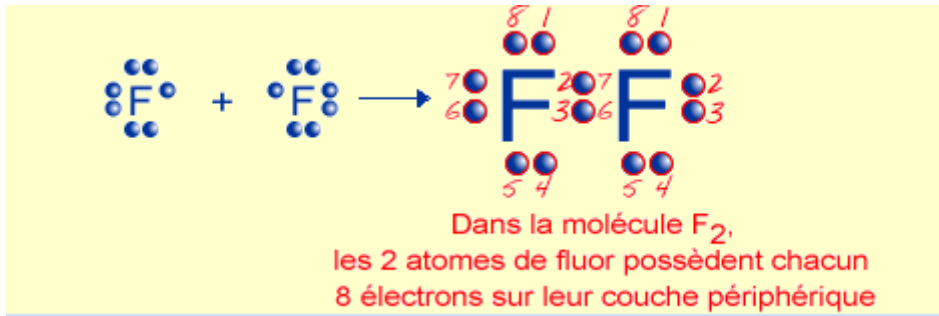
➤ **Représentations et règles de Lewis**

Seule la dernière couche électronique des atomes participe à la formation des liaisons ;

➤ **La règle de l'octet :**

Tout atome engagé dans une ou plusieurs liaisons tend à s'entourer de 8 électrons (2 autour de l'hydrogène) afin d'acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche dans le tableau de classification périodique.

Exemple :



- On dit qu'il y a liaison de covalence lorsqu'il y a mise en commun d'électrons entre deux atomes. La liaison de covalence correspond à une densité électronique non nulle entre les deux atomes.

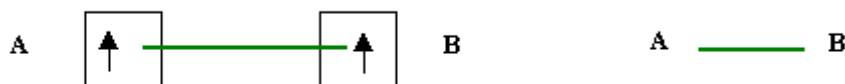
b- Les différents types et la liaison :

On peut avoir 3 types de liaisons chimiques identifiables selon la valeur de $\Delta\chi$ entre les atomes.

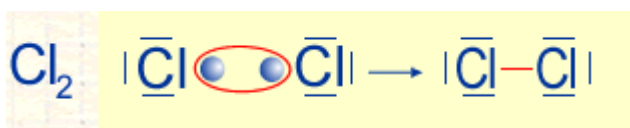
- **La liaison covalente :**

C'est la mise en commun de deux électrons ; chaque atome apportant un électron, le doublet électronique entre les deux atomes étant symbolisé par un trait de liaison.

Les deux partenaires accusant une différence d'électronégative $\Rightarrow (\Delta\chi < 0,5)$

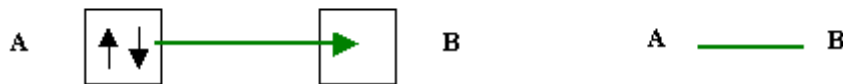


Exemple :



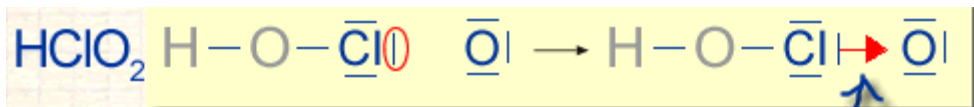
➤ **La liaison dative**

Un atome possédant un doublet électronique pourra partager celui-ci avec un autre atome plus électronégatif qui n'a pas encore 8 électrons. Le trait de liaison entre les 2 atomes est symbolisé par une flèche.



Les deux partenaires accusant une différence d'électronégative $\Rightarrow \Delta\chi > 1,9$

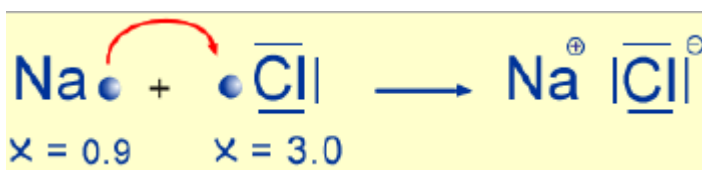
Exemple :



➤ **La liaison ionique :**

Résulte de l'attraction électrostatique entre ions de signes contraires. En général, la liaison ionique s'établit entre les atomes métalliques donateurs d'électrons des familles I_a, II_a et III_a et les atomes non métalliques accepteurs d'électrons des familles VI_a et VII_a. Les deux partenaires accusant une différence d'électronégative $\Rightarrow \Delta\chi > 1,9$

Exemple :

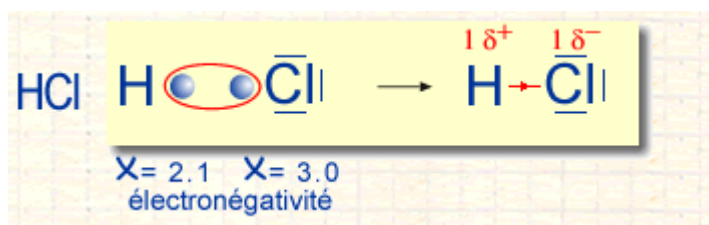


➤ **Liaison polarisée :**

Une molécule covalente polaire résulte de la mise en commun d'électron(s) dans un échange bilatéral d'au moins un électron en provenance de chacun des 2 partenaires accusant une différence d'électronégative compris entre 0,5 et 1,7

Exemples :

HCl - L'hydrogène a 1 e- et le Chlore 7. L'H ne donne pas son e- sinon il n'en a plus. Il met à disposition son e- et il y a mise en commun d'un doublet entre l'hydrogène et le Chlore. Ce doublet statistiquement n'est pas au milieu, la probabilité est beaucoup plus grande de trouver le doublet près du chlore. L'hydrogène est fortement positif. Pour le NaCl (liaison ionique), la probabilité est de 100% autour du chlore.



Conclusion :

Valeur de $\Delta\chi$	Type de liaison chimique	Description de la liaison
$\Delta\chi < 0,5$	Liaison covalente normale parfaite	Mise en commun des électrons
$0,5 < \Delta\chi < 1,9$	Liaison covalente normale polarisée	Mise en commun non équilibrée d'électrons (charges partielles)
$\Delta\chi > 1,9$	Liaison ionique	Formations d'ions et liens électrostatique

c- Diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires :

Il est possible de déterminer beaucoup plus rapidement le schéma de Lewis moléculaire en utilisant les règles suivantes :

- ✓ On suppose que l'atome central peut utiliser tous les électrons présents sur sa couche de valence pour contracter des liaisons avec les atomes latéraux. Cela revient à

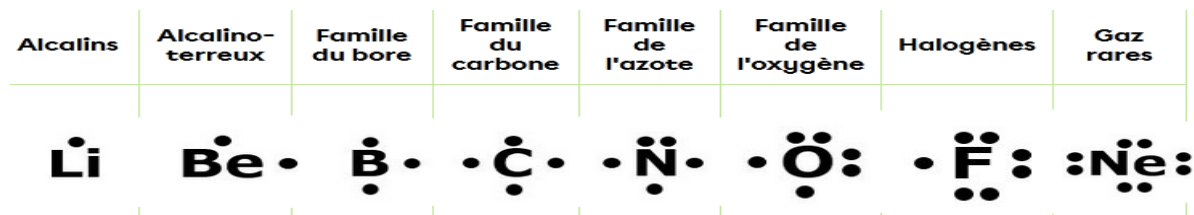
supposer qu'il existe un hypothétique état excité dans lequel tous les électrons de l'atome central sont célibataires. On pourra alors construire la molécule uniquement avec des liaisons de covalence normales. On compte donc tous les électrons de la couche de valence de l'atome central. Soit C ce nombre.

- ✓ Dans le cas des ions moléculaires la charge de l'ion est supposée être celle de l'atome central. On ajoute donc autant d'électrons à l'atome central qu'il y a de charges négatives. Inversement on enlève autant d'électrons à l'atome central qu'il y a de charges positives. On ajoute (ou enlève) donc la charge Q de l'ion au nombre C trouvé précédemment. Soit N le nombre trouvé. $N = C + (\text{ou } -) Q$
- ✓ On suppose que les atomes latéraux n'utilisent que leurs électrons célibataires pour se lier à l'atome central. Cela revient à dire qu'ils s'unissent à lui par une liaison simple s'il possède 1 électron célibataire, double s'ils en possèdent 2 et triple s'ils en possèdent 3.
- ✓ Sur les hypothèses précédentes on construit un premier schéma de Lewis moléculaire, faisant apparaître les diverses liaisons simples ou multiples unissant l'atome central aux autres atomes.
- ✓ On dénombre ensuite les électrons appartenant à l'atome central engagés dans des liaisons. Ce nombre est égal au nombre total des liaisons puisqu'on a supposé qu'il n'y avait que des liaisons de covalence normales dans lesquelles chaque atome fournit un électron. Soit L le nombre trouvé.
- ✓ On retranche ensuite le nombre total des électrons de liaison L du nombre total d'électrons de l'atome central N. Le nombre E obtenu correspond au nombre d'électrons de l'atome central non utilisés pour des liaisons. $E = N - L$. Il s'agit de diviser ce nombre par deux pour obtenir le nombre de doublets libres de l'atome central.
- ✓ On complète ensuite le schéma de Lewis moléculaire écrit précédemment en y faisant figurer les doublets libres de l'atome central ainsi que ceux des atomes latéraux. On y fait aussi figurer les éventuelles charges formelles.
- ✓ Le schéma obtenu correspond souvent à une forme mésomère de faible poids statistique, voire à une forme impossible. On corrigera donc le schéma obtenu par des déplacements électroniques judicieux pour obtenir une forme plus représentative à haut poids statistique.

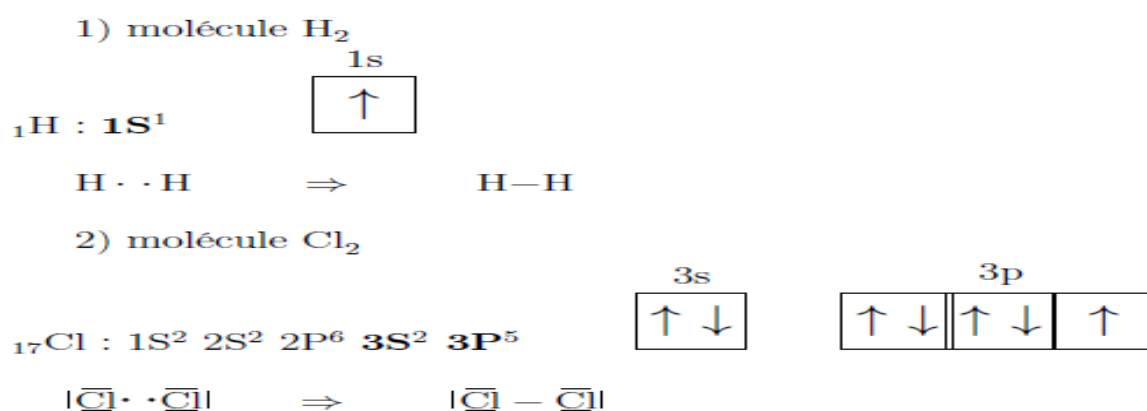
L'obtention des schémas de Lewis moléculaires nécessite d'associer les atomes concernés par des liaisons formées selon les règles précédentes. On pourra donc créer des liaisons par appariement d'un électron célibataire d'un atome avec un électron célibataire d'un autre ou par le transfert d'un doublet d'un atome dans une case vide d'un autre. Cette construction des liaisons nécessite la connaissance des schémas de Lewis des atomes concernés. On utilise généralement la représentation de Lewis sous formes de cases quantiques. On représente ensuite les liaisons formées soit par des traits pour les liaisons de covalence normale soit par des flèches pour les liaisons de covalence datives. Les schémas de Lewis atomiques sont déduits de la configuration électronique des atomes obtenue par application des règles de Klechkowski et de Hund. La représentation obtenue correspond à l'état fondamental de plus faible énergie. Cet état fondamental ne permet pas toujours d'obtenir simplement les liaisons désirées.

Exemple 1 :

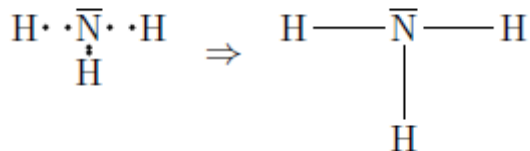
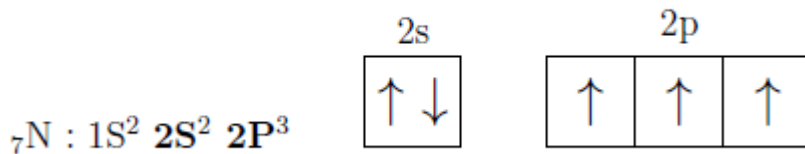
Voici la représentation selon le modèle de Lewis des atomes de la deuxième période (ligne horizontale) du tableau périodique



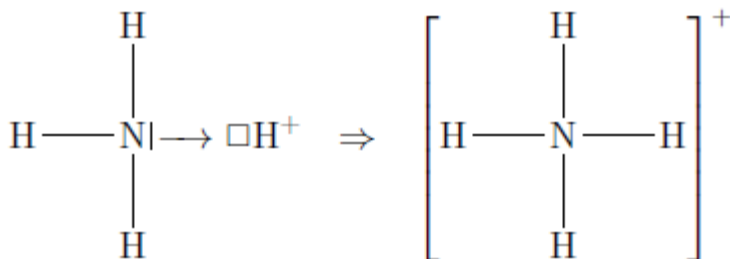
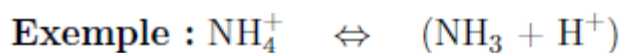
Exemple2 :



3) molécule NH₃



- un atome fournit un doublet et l'autre atome le reçoit dans une case vide, on parle alors de liaison de covalence dative ou de liaison de coordination.



➤ Notion de valence -Excitation des atomes :

On sera souvent amené à modifier le schéma de Lewis atomique pour pouvoir obtenir plus facilement les liaisons voulues. Ces modifications correspondent à la création d'états excités. On utilise souvent la notion de valence d'un atome pour décrire simplement le nombre de liaisons que cet atome est susceptible de faire. La valence correspond le plus souvent au nombre d'électrons célibataires présents sur la couche de valence de l'élément étudié. Dans le modèle de Lewis se sont ces électrons célibataires qui formeront le plus souvent les liaisons chimiques en s'associant avec un autre électron célibataire d'un autre atome. Le doublet ainsi constitué formant la liaison chimique. Pour être rigoureux on devrait aussi tenir compte des cases vides et des doublets appariés puisque ceux-ci pourront participer à la création de

liaisons datives, mais il est plus facile d'utiliser (au moins dans un premier temps) uniquement les liaisons covalentes normales.

La valence d'un atome peut être modifiée par l'utilisation des niveaux excités, ce qui facilitera la formation des liaisons désirées

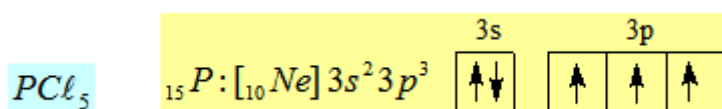
La règle de l'octet est quelque fois mise en défaut par exemple: Les acides de Lewis comme BF_3 , AlCl_3 ,

Certains éléments de la 3^{ème} période (Si, P, S, Cl) et d'autres de numéro atomique plus grand ayant des orbitales libres qui peuvent utiliser plus de quatre orbitales pour la formation des liaisons :

Exemples PCl_5 , SF_6 , IF_5 , BF_3 .

Pour obtenir les diagrammes de Lewis de ces édifices, il est nécessaire de désappairier les doublets électroniques de la couche externe de l'atome central : on passe donc à son état excité.

Exemples :



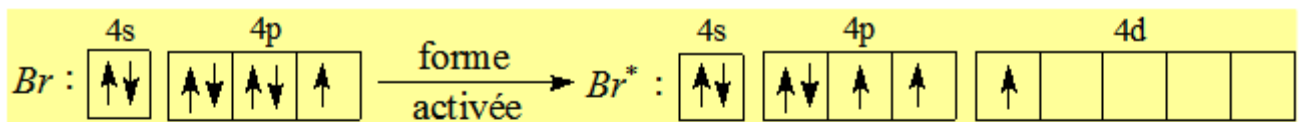
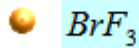
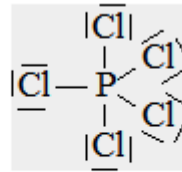
Le phosphore dans son état fondamental ne peut former que trois liaisons covalentes. Or il y a 5 liaisons covalentes P – Cl dans la molécule de PCl_5 .

Pour expliquer la penta-valence, il faut l'intervention d'une orbitale 3d par passage à l'état excité, soit P^* qui est la forme activée de P :

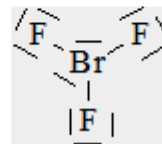


Cette configuration électronique externe permet la formation de 5 liaisons de covalence

P – Cl d'où la formule de Lewis suivante, qui montre bien que la règle de l'octet n'est pas satisfaite.



D'où la formule de Lewis suivante :



2-La liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison :

2-1 - La liaison covalente polarisée :

Quand une liaison est formée entre deux atomes différents, le doublet d'électrons a tendance à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif. La liaison n'est pas symétrique, l'atome le plus électronégatif reçoit un excès d'électrons et acquiert donc une charge négative. Inversement l'autre atome perd des électrons et acquiert une charge positive. La molécule est alors un dipôle électrique, on dit que la liaison est polarisée.



Exemple : chlorure d'hydrogène HCl :chlorure d'hydrogène HCl nous observons dans la liaison l'existence d'un dipôle électrique, la liaison est donc polarisée ; ce que l'on peut schématiser de la manière suivante :

+ δ - δ

H - Cl

+ δ et - δ indiquent que tout se passe comme si chaque extrémité du dipôle était affectée de la charge + δ positive du côté de l'atome d'hydrogène et négative - δ du côté de l'atome de chlore.

2-2-Moment dipolaire :

La liaison polarisée possède un moment dipolaire μ , représenté par un vecteur ayant la direction de la liaison et un module égal au produit de la charge par la distance qui sépare les deux charges (ici la longueur de la liaison) ; les chimistes le dirigent de la charge négative vers la charge positive. Ce moment dipolaire ne peut être déterminée qu'expérimentalement. ce moment dipolaire est une grandeur vectorielle caractérisé par :

permanent $\vec{\mu}$: $\vec{\mu}_{AB} = q \cdot \vec{AB}$

Soit en module :

$$\|\vec{\mu}_{AB}\| = q \cdot \|\vec{AB}\| = q \cdot d_{AB}$$

d_{AB} (mètre)
q (Coulomb)
$\vec{\mu}_{AB}$ (Cm) ou Debye (D): $1D \approx \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$

On dit que la liaison est polarisée. Cette polarisation est due à l'existence du moment dipolaire

➤ Le caractère ionique partiel :

Le caractère ionique partiel de la liaison polaire ou pourcentage de caractère ionique est défini comme suit :

$$\% (\text{ionicité}) = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{ion}}} \cdot 100$$

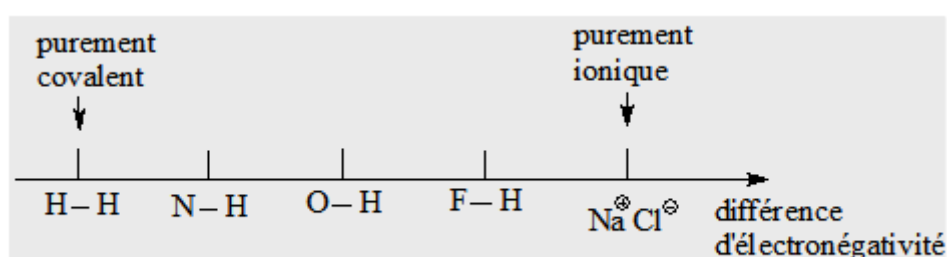
μ_{exp} : est le moment dipolaire de la liaison formée, $\mu_{\text{exp}} = \delta_{AB} \cdot d_{AB}$

μ_{ion} : est le moment dipolaire (fictif) de la liaison supposée totalement ionique, $\mu_{\text{ion}} = e \cdot d_{AB}$

D'où le pourcentage du caractère ionique sera :

$$\% (\text{ionicité}) = \frac{\delta_{AB}}{e} \cdot 100$$

La valeur de ce rapport est comprise entre 0 (liaison purement covalent,) et 1 (liaison purement ionique,).



Liaison	d_{A-B} (Å)	μ (D)	$\Delta\chi$	% I_{AB}
H-I	1,61	0,38	0,4	5
H-Br	1,41	0,79	0,7	12
H-N	1,01	1,31	0,9	27
H-Cl	1,27	1,07	0,9	18
H-O	0,96	1,57	1,4	33
H-F	0,92	1,82	1,9	41

$\Delta\chi$ = différence d'électronégativité entre les deux atomes A et B.

d_{A-B} = distance séparant les deux atomes A et B.

Les moments dipolaires de liaison sont des grandeurs vectorielles et s'additionnent comme des vecteurs.

➤ **Conséquence de la polarisation des liaisons :**

Lorsqu'une molécule est constituée de plus de deux atomes, nous devons tenir compte de l'ensemble des effets des dipôles éventuels formés par les liaisons. Pour cela, nous pouvons trouver le moment dipolaire résultant en réalisant la somme de vecteurs représentatifs de chaque moment dipolaire. Si cette somme n'est pas nulle, la molécule est dite polaire ; sinon, elle est qualifiée d'apolaire.

➤ **Diamagnétisme et paramagnétisme :**

Le magnétisme est dû au moment magnétique de spin des électrons.

Si les électrons sont appariés en doublets (spin opposés) alors : $\mu = 0$: diamagnétisme

Exemple: He, Mg, Na⁺...

S'il existe des électrons célibataires alors : $\mu \neq 0$: paramagnétisme

Exemple : H, F...

La mesure du paramagnétisme renseigne sur la structure électronique : existence, nombre, localisation des électrons célibataires.

$$\mu = \left[n(n+2) \right]^{\frac{1}{2}}$$

μ : moment magnétique ; il s'exprime en magnéton de Bohr ; n = nombre d'électrons célibataires.

3- Géométrie des molécules : Théorie de Gillespie ou VSEPR :

La représentation de Lewis permet de déterminer l'enchaînement des atomes mais elle ne donne pas d'information sur la géométrie des molécules

La théorie VSEPR (sigle de l'anglais : Valence Shell Electron Pairs Repulsion) élaborée par le chimiste canadien Ronald J. Gillespie, s'avère une méthode fiable de prévision de la forme des molécules et des poly-atomiques covalents.

Elle repose sur l'idée que les doublets liants ou libres entourant un atome ont une tendance naturelle à se repousser mutuellement et chercher à se situer le plus loin possible les uns des autres. Les positions occupées par ces doublets définissent ainsi des angles que feront les liaisons entre elles.

Cette méthode permet de visualiser la forme d'une molécule dans l'espace.

Il s'agit d'une méthode de représentation des molécules basée sur la théorie de la répulsion des électrons de la couche de valence : les paires d'électrons liantes et libres se repoussent mutuellement.

La "méthode AX_nE_m " de comptage d'électrons est couramment utilisée lors de l'application de la théorie VSEPR. Les paires d'électrons autour d'un atome central sont représentées par une formule AX_nE_m , où A représente l'atome central et a toujours un indice implicite. Chaque X représente un ligand (un atome lié à A). Chaque E représente une *seule paire* d'électrons sur l'atome central. Le nombre total de X et E est appelé nombre stérique.

Exemple : dans une molécule AX_3E_2 , l'atome A a un nombre stérique de $p=5$.

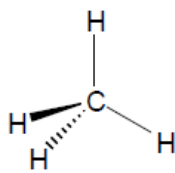
$$AX_nE_m \quad ; \quad p = n + m.$$



Exemple :

La molécule de méthane CH_4 adopte de l'atome central de carbone une géométrie tétraédrique car de type AX_4 , les atomes d'hydrogène sont ainsi disposés au sommet d'un tétraèdre l'atome de carbone au centre de ce tétraèdre.

La mesure de l'angle HCH est 109° , les répulsions électroniques entre les 4 doublets d'électrons liants assurant la liaison simple entre le carbone et l'hydrogène sont alors minimales autour du carbone.




représentation de Cram
du méthane
de géométrie tétraédrique

Représentation spatiale en convention de Cram du méthane

$A-B$	A et B dans le plan de représentation
$A \dashv B$	B en avant de A A dans le plan de représentation
$A \cdots B$	B en arrière de A A dans le plan de représentation

Exemple 2 :

$BeCl_2$	Mise en commun 	Géométrie de la molécule Molécule linéaire	$\ell_{Be-Cl} = 225 \text{ pm}$ $\alpha = 180^\circ$
	Schéma de Lewis 		
	Formule développée 		
Type : AX_2			

La molécule de dioxyde de carbone CO₂	<ul style="list-style-type: none"> > Atome central A : atome de carbone C > Il engage 2 liaisons doubles avec 2 atomes d'oxygène O : $n = 2$ > L'atome central C ne possède pas de paires libres : $m = 0$. 	 <p>Schéma de Lewis</p>
Type : AX₂		

4- La liaison chimique dans le modèle quantique :

L'idée de Lewis est conservée \Rightarrow mise en commun de 2 électrons pour former une liaison.

L'idée nouvelle est que ces deux électrons vont occuper une portion de l'espace obtenue par un chevauchement ou recouvrement de 2 orbitales atomiques créant ainsi une orbitale moléculaire.

Lorsque deux atomes se rapprochent l'un de l'autre suivant l'axe de leur orbitale atomique, il arrive un moment où ils sont suffisamment proches pour que les deux orbitales se chevauchent: il y a recouvrement axial, fusion des deux orbitales atomiques et formation d'un nouvel espace. C'est l'orbitale moléculaire dont la forme est définie mathématiquement par la méthode dite LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

4-1-Théorie des orbitales moléculaires (Méthode LCAO) :

Dans la méthode LCAO, chaque molécule possède un ensemble d'orbitales moléculaires. Il est supposé que l'orbitale moléculaire fonction d'onde de Ψ_{OM} peut être écrite comme une somme pondérée simple du n constituant orbitales atomiques Ψ_{OA} selon l'équation suivante:

$$\Psi_{OM} = \sum C_I \Psi_I = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \dots C_I \Psi_I$$

Avec :

C_I : Coefficient traduisant la contribution des différents orbitales atomique dans la formation de l'orbitale moléculaire.

En général, la combinaison des orbitales atomique obéit aux critères suivants :

- ✓ Seules les orbitales atomiques de symétrie comparable et dont les énergies sont voisines peuvent se combiner.
- ✓ Le nombre d'orbitales moléculaires formées est le même que celui des orbitales atomiques combinées.
- ✓ Chaque orbitale moléculaire se caractérise par une énergie bien définie

On peut déterminer numériquement les coefficients C_I en substituant cette équation à l'équation de Schrödinger et en appliquant le principe variationnel. Le principe variationnel est une technique mathématique utilisée en mécanique quantique pour construire les coefficients de chaque base orbitale atomique. Un coefficient plus élevé signifie que la base orbitale est davantage composée de cette orbitale atomique contributrice particulière. Par conséquent, l'orbitale moléculaire est mieux caractérisée par ce type. Cette méthode de quantification de la contribution orbitale en tant que combinaison linéaire d'orbitales atomiques est utilisée en chimie computationnelle. Une transformation unitaire supplémentaire peut être appliquée sur le système pour accélérer la convergence dans certains schémas de calcul.

- Les orbitales atomiques sont des fonctions mathématiques qui décrivent l'emplacement et le comportement ondulatoire d'un électron dans un atome.
- L'orbitale moléculaire (O.M) est la combinaison linéaire entre les orbitales atomiques (O.A) de valence (ns, np_x, np_y, np_z).

a-Formation et nature des liaisons :

Si les deux atomes continuent de se rapprocher suivant un de leur axe il arrive un moment où les orbitales atomiques (OA) p peuvent se chevaucher latéralement et fusionner. Mettant en commun leur électron de valence dans le nouvel espace ainsi créé, l'orbitale moléculaire π , il se forme une liaison π . Compte tenu de la disposition des orbitales autour du noyau et de leur forme, la liaison π ne peut se créer qu'après formation de la liaison σ .

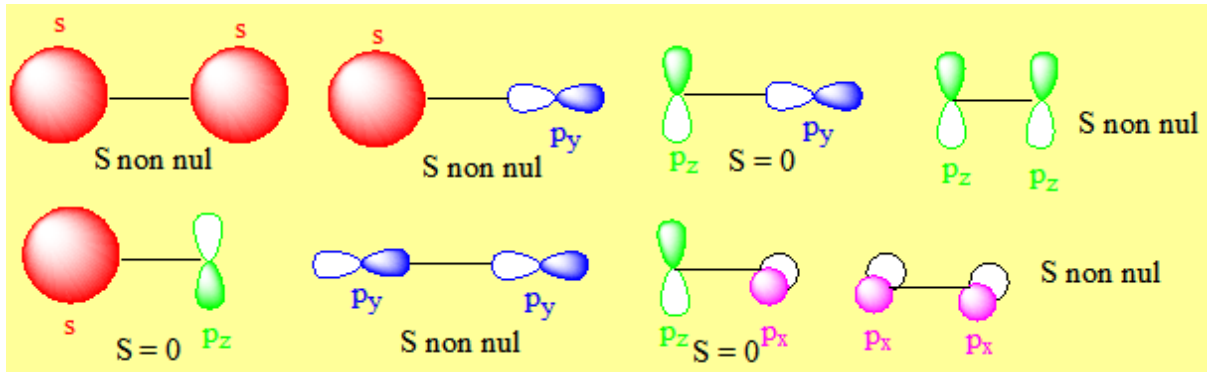
- **recouvrement axial liaison σ :**

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

Les liaisons sigma sont des liaisons covalentes qui sont formées par le recouvrement axial ou de bout en bout de différents types d'orbitales moléculaires liantes hybrides ou non hybrides.

➤ **recouvrement latéral liaison π :**

Les liaisons pi sont un type de liaison covalente qui est formée par un recouvrement latéral de deux orbitales (OA) adjacentes de la sous-couche p



Nous allons utiliser cette méthode pour décrire la molécule de dihydrogène H₂.

Les orbitales atomiques à considérer sont les deux orbitales 1s_A et 1s_B des atomes d'hydrogène A et B. Appelons ces deux fonctions Ψ_A et Ψ_B . (Ces deux fonctions correspondent à deux expressions mathématiques bien définies) Dans la méthode C.L.O.A on considère que l'orbitale moléculaire Ψ_{AB} est une combinaison linéaire de ces deux orbitales atomiques Ψ_A et Ψ_B .

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

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

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

Cette expression contient un terme qui n'apparaît que l'atome A ($a^2\Psi_A^2$), un terme qui n'apparaît que l'atome B ($b^2\Psi_B^2$) et un terme mixte qui apparaît les deux atomes A et B ($2ab\Psi_A\Psi_B$).

Le terme $a^2\Psi_A^2$ correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau A .

Le terme ($b^2\Psi_b^2$) correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau B .

Le terme $2ab\Psi_A\Psi_B$ correspond à la probabilité de trouver l'électron ni très près du noyau A , ni très près du noyau B, c'est à dire entre les deux atomes A et B ce qui correspond à la formation de la liaison chimique entre ces deux atomes comme dans le modèle de Lewis.

Pour des raisons de symétrie les atomes A et B jouent le même rôle et il n'y a donc pas de raison que l'électron soit plus près de A que de B ou inversement. La probabilité de trouver l'électron près de A est donc égale à la probabilité de le trouver près de B. $a^2\Psi_A^2 = b^2\Psi_b^2$

De plus dans ce cas les orbitales Ψ_A et Ψ_B sont totalement identiques et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc $a^2 = b^2$ soit $b = +/- a$. On aura donc deux solutions pour Ψ_{AB} :

$$\Psi_{AB} = a\Psi_A + a\Psi_B = a(\Psi_A + \Psi_B)$$

ou :

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

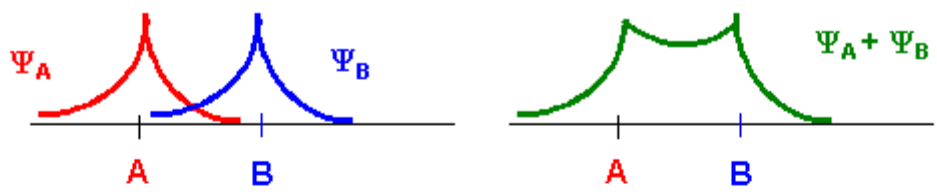
Ces deux expressions seront simultanément solutions de l'équation de Schrödinger.

On obtient donc deux orbitales moléculaires à partir des deux orbitales atomiques.

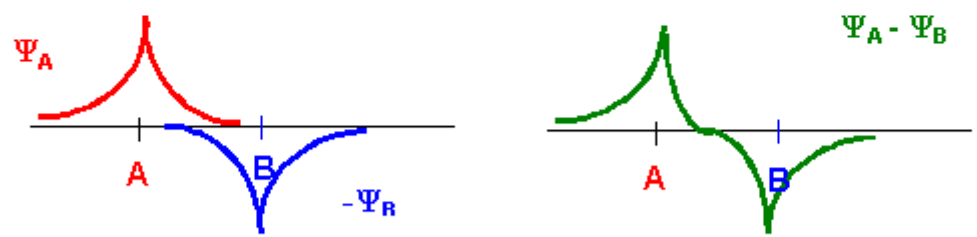
Ces deux orbitales moléculaires sont différentes :

- la fonction ($\Psi_A + \Psi_B$) est appelée liante car elle correspond à un renforcement de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la création de la liaison.
- inversement la fonction ($\Psi_A - \Psi_B$) est appelée anti-liante car elle correspond à une diminution de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la destruction de la liaison.

On peut se figurer cela par un schéma



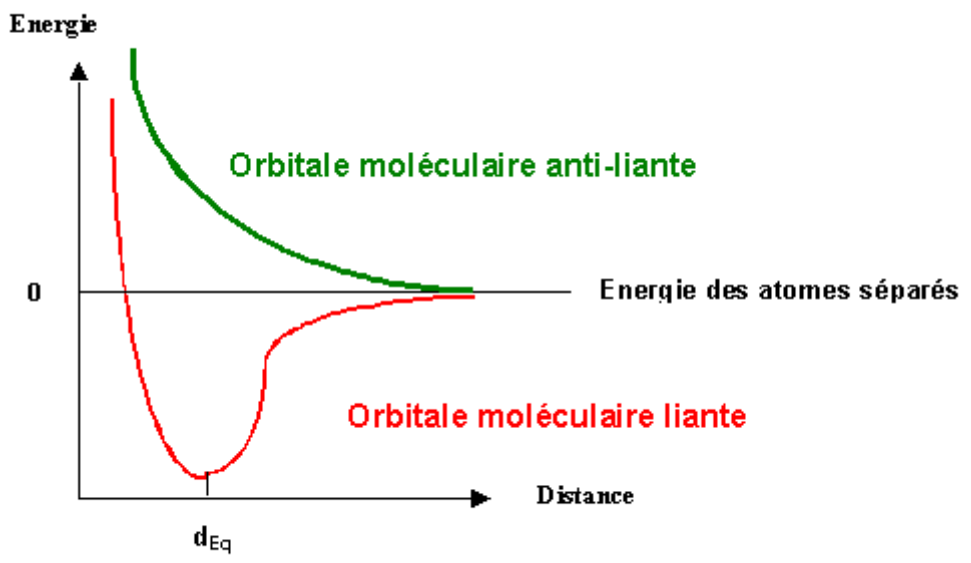
Formation de l'orbitale moléculaire liante



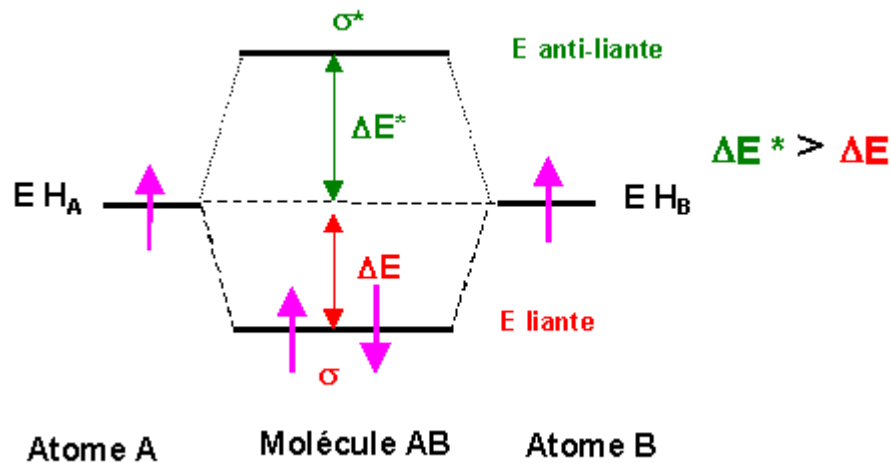
Formation de l'orbitale moléculaire anti-liante

b-Aspect énergétique :

La résolution complète de l'équation de Schrödinger conduit à la valeur des énergies des deux orbitales moléculaires. On trouve que l'énergie de l'orbitale liante est plus basse que celle des atomes séparés ce qui correspond bien à une stabilisation. Inversement l'orbitale anti-liante correspond à une énergie plus élevée ce qui correspond à une déstabilisation



En définitive, en ce recouvrant les deux orbitales moléculaires de même énergie donnent naissance à deux orbitales moléculaires d'énergies différentes, l'une liante stabilisée et l'autre anti-liante déstabilisée. On peut montrer et nous l'admettrons que la déstabilisation de l'orbitale anti-liante est supérieure à la stabilisation de l'orbitale liante. Par convention les orbitales sont désignées par la lettre **s** ou **p** et on met une étoile * en exposant pour les orbitales anti-liantes.



Les flèches symbolisent comme d'habitude les électrons participant aux liaisons. Ces électrons vont se répartir dans les orbitales moléculaires en respectant les règles de Hund et de Pauli comme pour les atomes. On peut donc mettre les deux électrons dans l'orbitale moléculaire liante σ . L'énergie de la molécule sera plus faible que celle des deux atomes séparés et la molécule H₂ existera donc de préférence à des atomes d'Hydrogène libres.

b-Ordre de liaison ou l'indice de liaison :

On définit l'indice de liaison n_j comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n^* :

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

Dans le cas de H₂ :

$$n_j = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 \text{ On retrouve la liaison simple du modèle de Lewis}$$

4-2-Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro nucléaires :

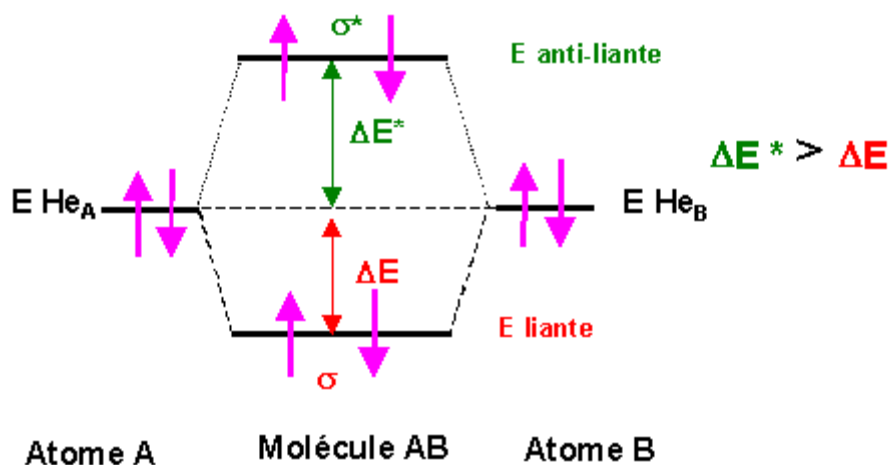
4-2-1 Généralisation aux molécules diatomique homo-nucléaires :

Nous admettrons que les résultats obtenus pour H_2 sont généralisables aux autres molécules diatomiques homo-nucléaires He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2

a-Diagramme énergétique des molécules :

par exemple. :

He_2 : les orbitales atomiques (O.A) à considérer sont les orbitales 1s de He occupées par deux électrons puisque la configuration de He est $1s^2$. Le schéma sera identique à celui obtenu pour H_2 .



Calcul de l'indice de liaison : $n_l = 1/2 (2 - 2) = 0$

L'indice de liaison est nul, cela signifie qu'il ne se forme pas de liaison entre les deux atomes d'Hélium. Ce fait est confirmé par l'expérience, l'Hélium est un gaz inerte qui ne forme pas de molécules. Si on tient compte du fait que $\Delta E^* > \Delta E$ on voit même que He_2 est moins stable que les deux atomes d'Hélium séparés, la formation d'une molécule correspondrait à une déstabilisation et la molécule ne peut donc exister.

Li_2 : La configuration de Li est $1s^2 2s^1$, nous devrions donc considérer deux types d'orbitales atomiques différentes 1s et 2s. En fait les orbitales atomiques de cœur 1s ne participent pas aux propriétés chimiques et donc aux liaisons. Nous ne ferons intervenir que les orbitales

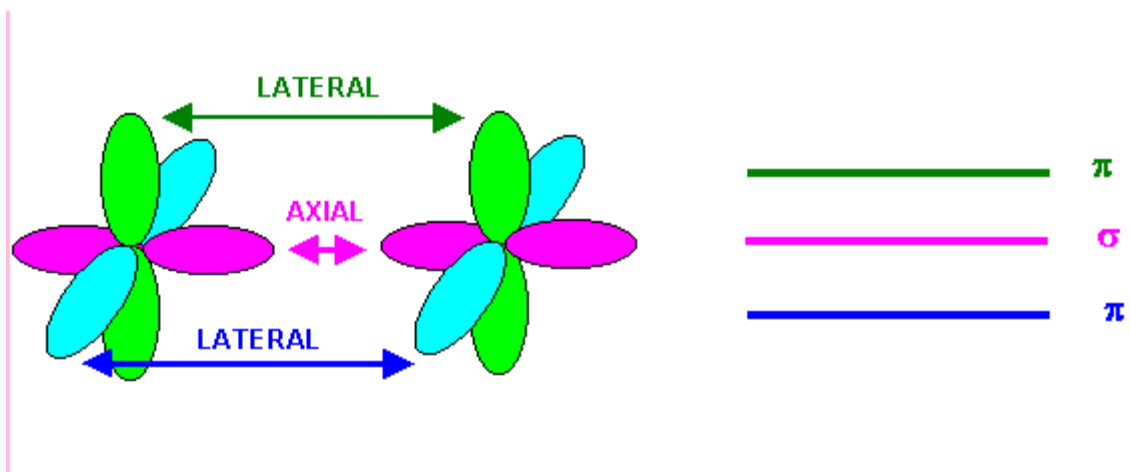
atomiques de la couche de valence pour construire les liaisons comme nous l'avons fait dans le cadre du modèle de Lewis. Nous avons donc à considérer le recouvrement de deux orbitales 2s de même énergie et sphériques toutes deux, le recouvrement sera donc axial et donnera naissance à deux orbitales atomiques de type s comme dans le cas de H₂. Le schéma est totalement identique à celui obtenu pour H₂ il suffit de remplacer 1s par 2s. L'indice de liaison est donc 1.

Be₂ : La configuration de Be est 1s², 2s². Seules les orbitales atomiques 2s participeront aux liaisons, nous retrouvons un cas totalement similaire à He₂. La molécule Be₂ ne pourra donc exister.

Cas de B₂, C₂, N₂, O₂, F₂ et Ne₂ :

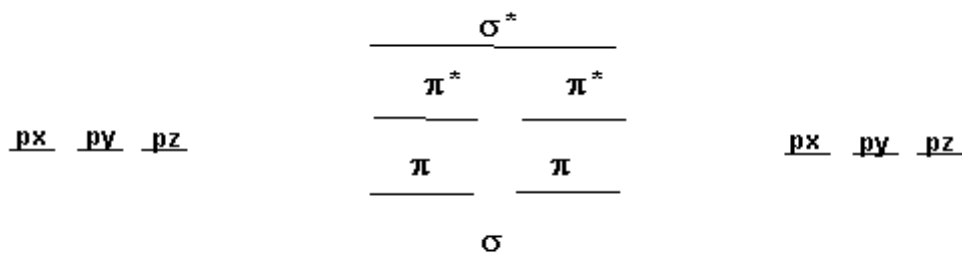
A partir de B₂, les orbitales atomiques de type p vont faire leur apparition. La configuration de B est 1s², 2s², 2p¹. Nous allons devoir faire intervenir deux types d'orbitales atomiques : 2s et 2p. Il en sera de même pour les autres molécules de cette série. La situation est donc un peu plus complexe que précédemment.

- les interactions entre orbitales s sont obligatoirement des recouvrement axiaux conduisant à des orbitales **s**.
- les interactions entre orbitales p sont soit axiales, soit équatoriales. Nous aurons donc les deux types d'orbitales moléculaires **s** et **p**. Etant donné la forme géométrique des orbitales p leur rapprochement conduira à la formation d'une liaison **s** et de deux liaisons **p**



La liaison σ étant plus "solide" en raison d'un meilleur recouvrement que la liaison π son énergie sera plus basse. Les deux liaisons π étant identiques elles posséderont la même énergie. Enfin à chaque orbitale moléculaire liante correspond une orbitale moléculaire anti-liante.

On obtient le classement suivant



b-Propriétés magnétiques :

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

Diamagnétisme :

Si tous les électrons d'une molécule sont associés par paires (appariés) les moments magnétiques des électrons s'annulent deux à deux.

La substance ne possède alors pas de moment magnétique permanent. En présence d'un champ magnétique extérieur ce type de substance est repoussé par les pôles de l'aimant.

Paramagnétisme :

Les molécules possédant des électrons célibataires (non appariés) possèdent un moment magnétique non nul.

En présence d'un champ magnétique extérieur elles seront attirées par les pôles de l'aimant. L'unité couramment employée pour exprimer le moment magnétique est le

Magnéton de Bohr μ_B . On peut estimer le moment magnétique (en magnétions de Bohr) d'une molécule paramagnétique par la

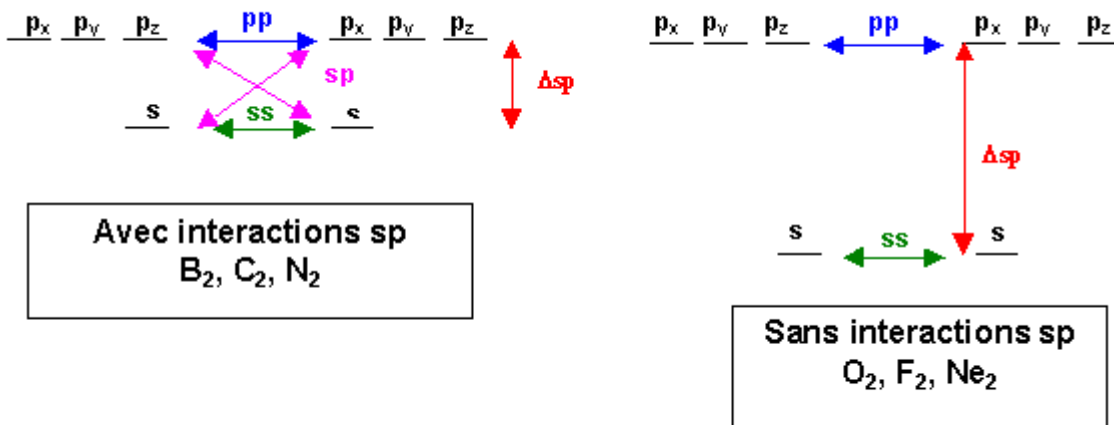
$$\text{formule : } \mu = \sqrt{n(n + 2)}$$

n : nombre d'électrons célibataires

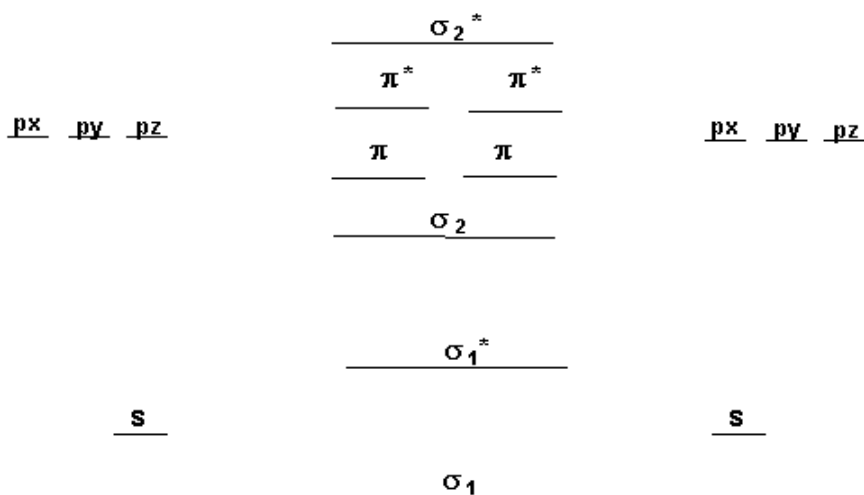
C -Stabilité des molécules :

Interactions entre orbitales atomiques s et p :

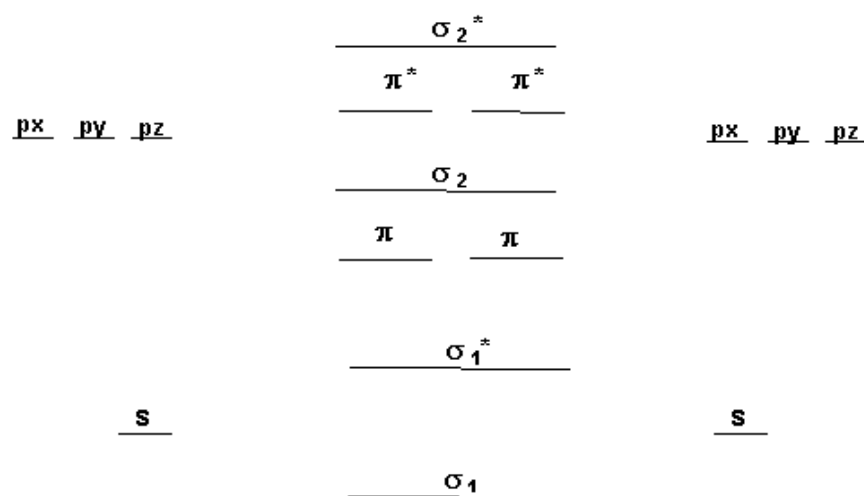
Les orbitales s et p ont des énergies différentes, une règle générale veut que seules des orbitales atomiques d'énergies proches puissent interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires. Il existera donc des interactions ss, des interactions pp et éventuellement des interactions sp. Ces interactions mixtes sp n'interviendront que si l'écart Δ_{sp} entre les niveaux s et p est suffisamment petit, en pratique nous admettrons que de telles interactions sp existent pour B_2 , C_2 et N_2 alors qu'elles n'existent pas pour O_2 , F_2 et Ne_2 .



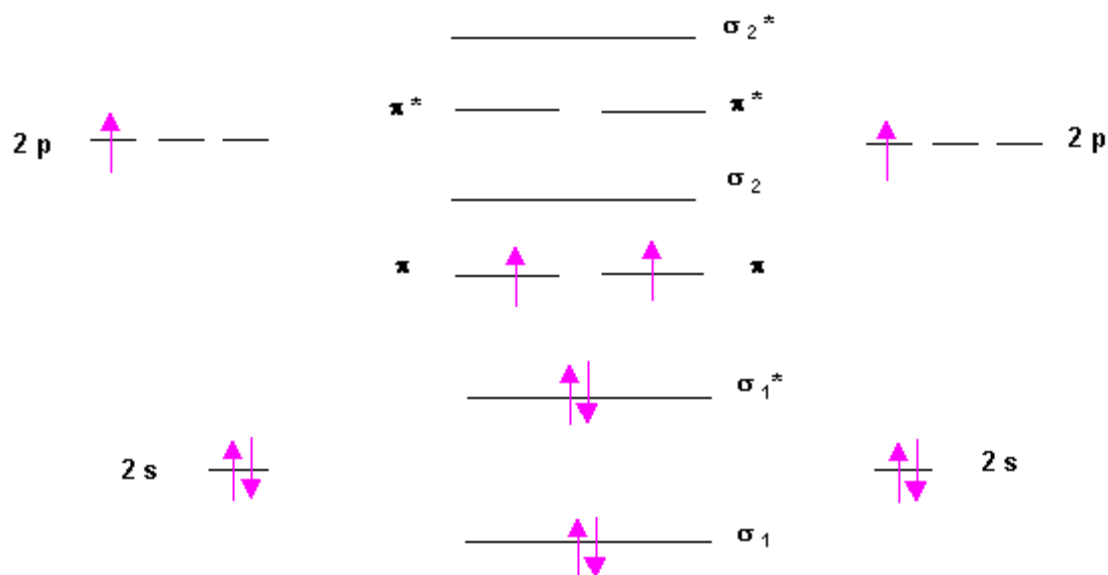
Dans le cas où des interactions sp existent, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié et l'ordre des O.M n'est plus le même.



**Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires sans interactions sp
 O_2 , F_2 et Ne_2**



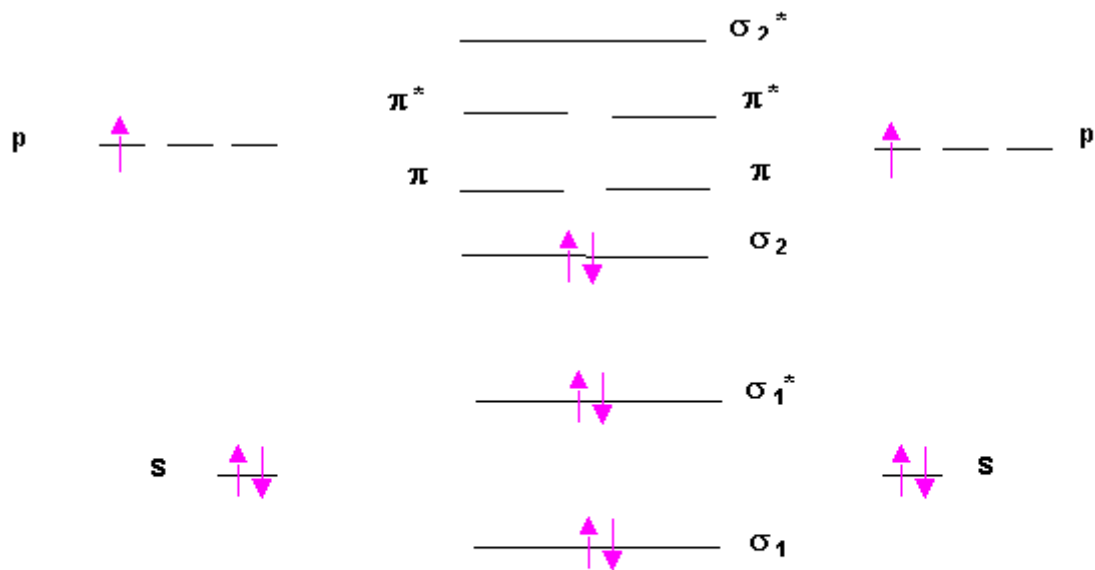
**Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires avec interactions sp
 B_2 , C_2 et N_2**



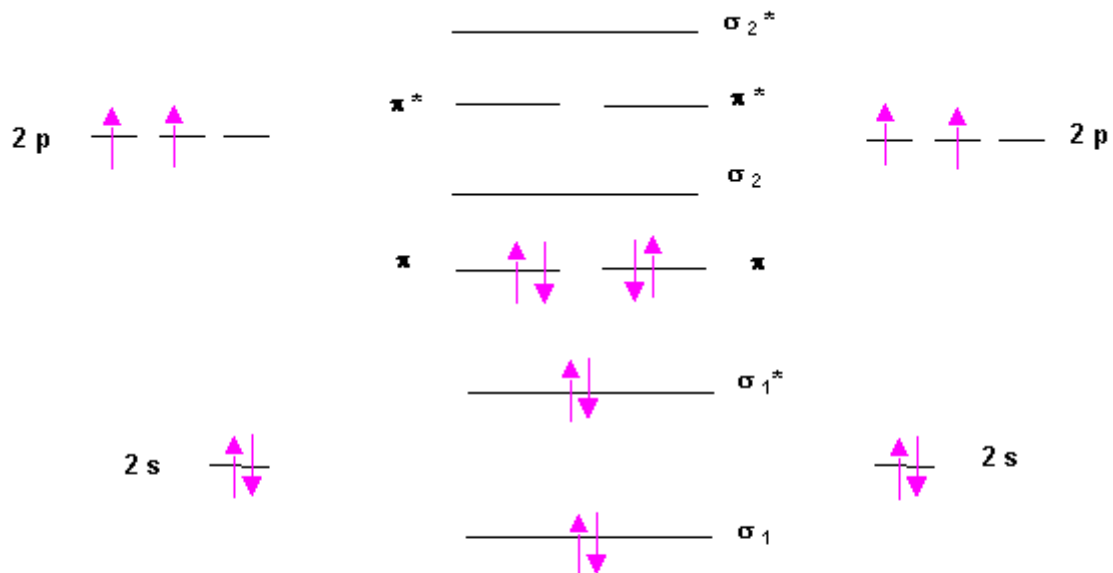
Application à la molécule B_2
(avec interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = 1/2 (4 - 2) = 1$

La molécule possède 2 électrons célibataires et est paramagnétique. Cela est confirmé expérimentalement. Si les interactions sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été diamagnétique (pas d'électrons célibataires).



Molécule B_2
 (supposée sans interactions sp)
 Diamagnétique

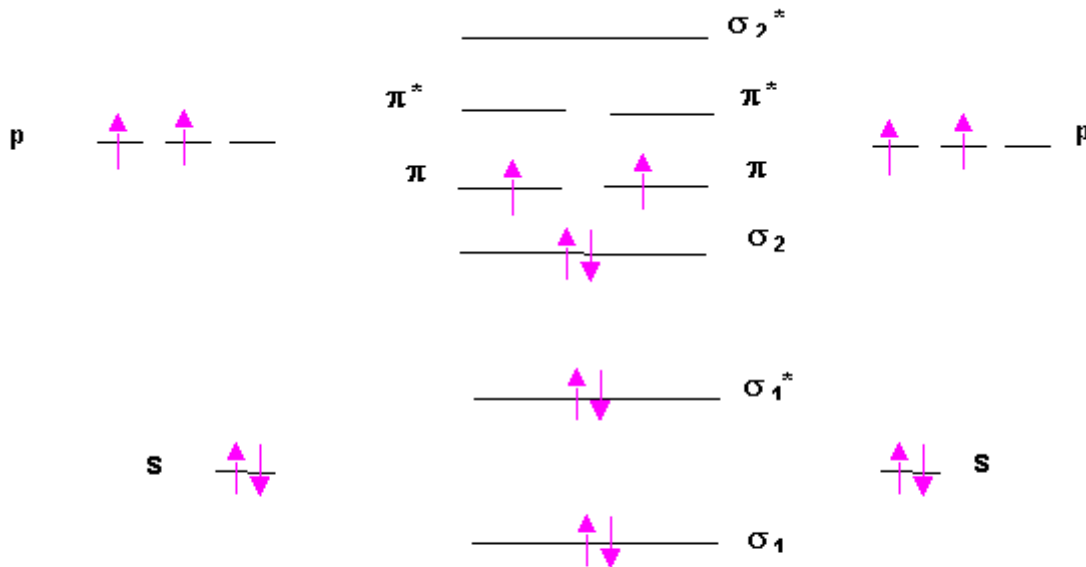


Application à la molécule C_2
 (avec interactions sp)

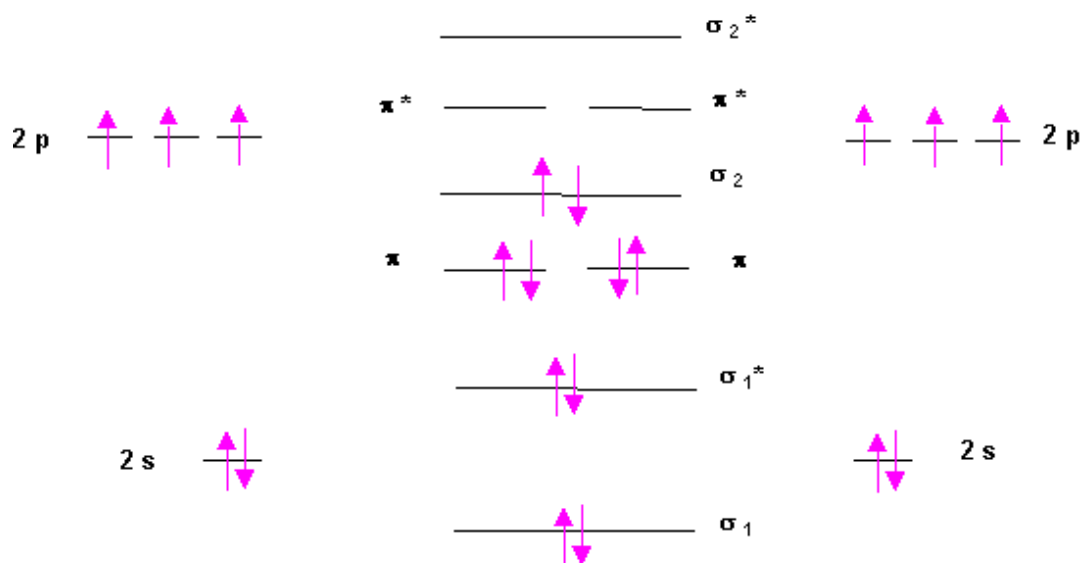
Indice de liaison : $n_l = 1/2 (6 - 2) = 2$

La molécule ne possède pas d'électrons célibataires et est diamagnétique. Cela est confirmé expérimentalement.

Si les interactions sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été paramagnétique (2 électrons célibataires).

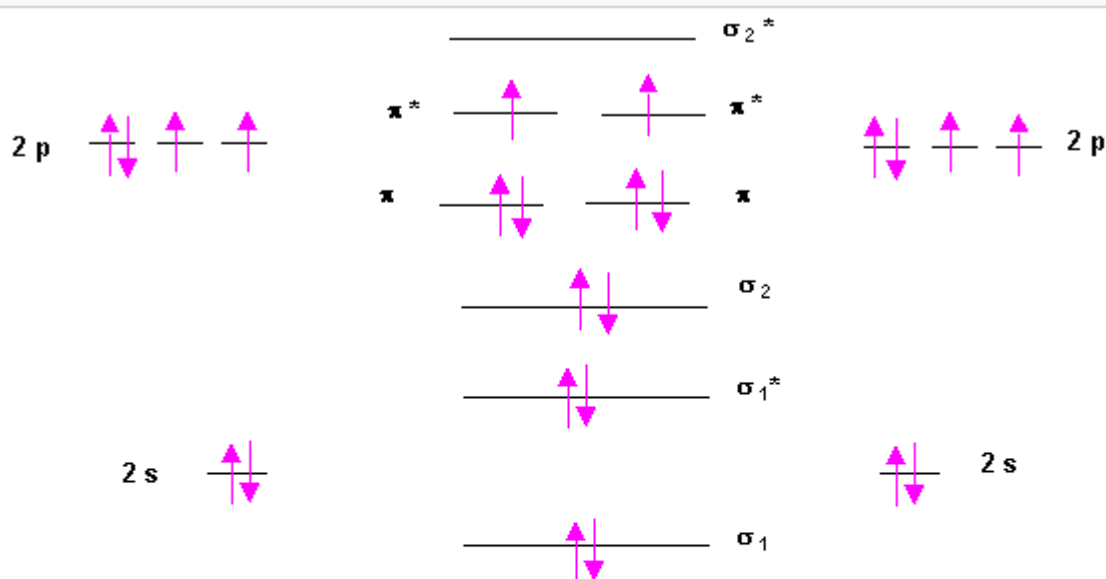


Molécule C₂
(supposée sans interactions sp)
Paramagnétique



Application à la molécule N_2
(avec interactions sp)

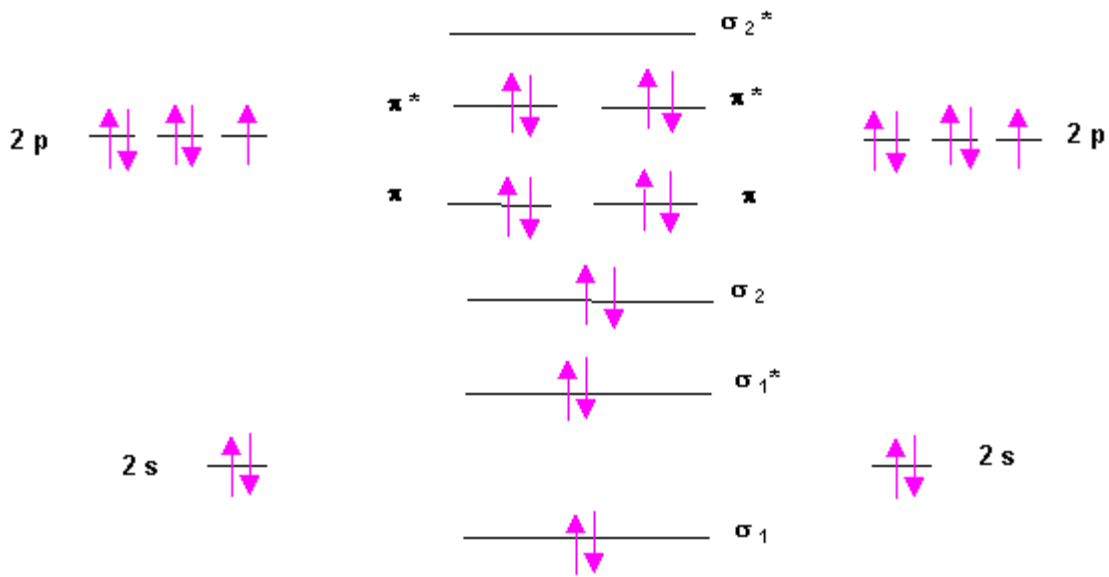
Indice de liaison : $n_l = 1/2 (8 - 2) = 3$



Application à la molécule O_2
(sans interactions sp)

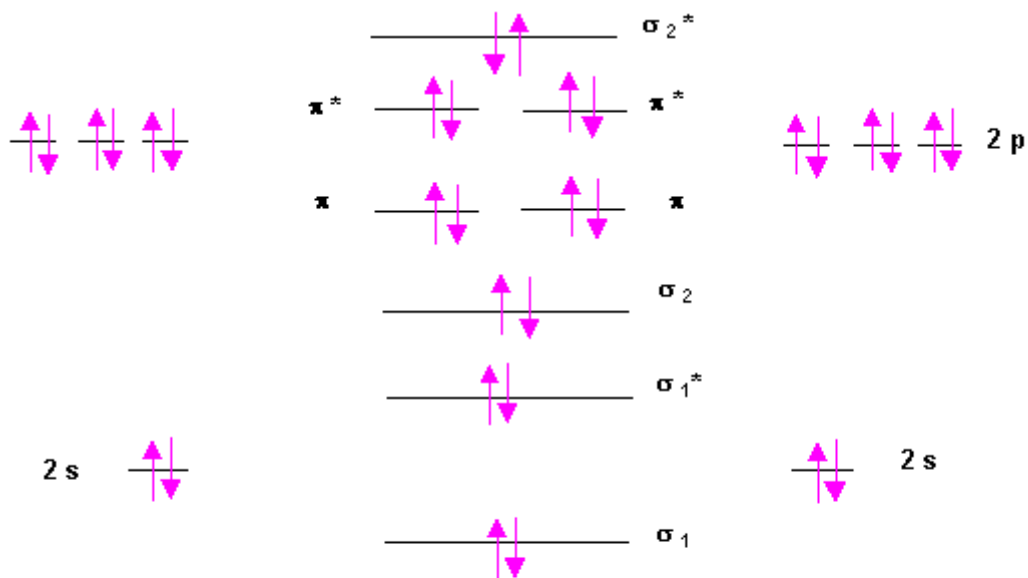
Indice de liaison : $n_l = 1/2 (8 - 4) = 2$

La molécule possède 2 électrons célibataires et est paramagnétique. Cela est confirmé expérimentalement.



Application à la molécule F_2
(sans interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = 1/2 (6 - 4) = 1$



Application à la molécule Ne_2
(sans interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = 1/2 (6 - 6) = 0$

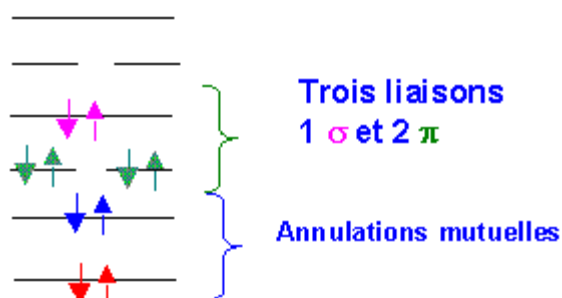
La molécule Ne_2 n'existera donc pas.

Cela est conforme à l'expérience Ne gaz rare inerte ne donne pas de molécule et n'existe qu'à l'état atomique.

Comparaison avec les schémas de Lewis :

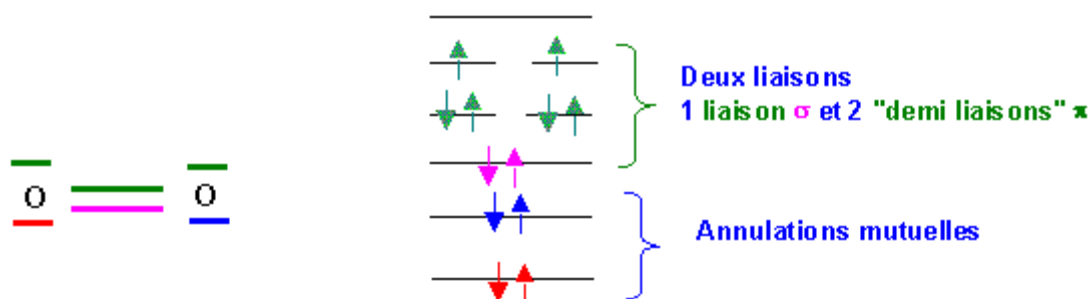
Un certain parallélisme peut être fait entre les schémas de corrélations des orbitales moléculaires et les schémas de Lewis. On retrouve en particulier le nombre de liaisons du schémas de Lewis par le calcul de l'indice de liaison. Les schémas de Lewis comportent des doublets libres n'intervenant pas dans la formation des liaisons, on peut retrouver ces doublets libres en considérant qu'ils correspondent aux doublets liants et anti-liants qui en quelque sorte s'annulent mutuellement dans les schémas de corrélation des orbitales moléculaires.

Exemple du diazote :



Ce parallélisme n'est pas toujours très net comme dans le cas du dioxygène.

Exemple du Dioxygène :



Dans le schéma de Lewis les doublets libres paraissent identiques. Ils sont bien en réalité différents, de plus le schéma de Lewis ne fait pas apparaître le paramagnétisme réel de la molécule de dioxygène.

Les résultats obtenus par la méthode C.L.O.A sont donc meilleurs que ceux obtenus avec le schéma simple de Lewis.

Ionisation des molécules :

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

Ajout d'un électron :

Si on ajoute un électron liant :

- L'anion obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale.
- L'indice de liaison augmente d'une demi-liaison
- l'énergie de la liaison est augmentée.
- La longueur de la liaison est diminuée.

Si on ajoute un électron anti-liant :

- L'anion obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale.
- L'indice de liaison diminue d'une demi-liaison
- l'énergie de la liaison est diminuée.
- La longueur de la liaison est augmentée.

Enlèvement d'un électron :

Si on enlève un électron liant :

- Le cation obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale.
- L'indice de liaison diminue d'une demi liaison

- l'énergie de la liaison est diminuée.
- La longueur de la liaison est augmentée.

Si on enlève un électron anti-liant :

- L'anion obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale.
- L'indice de liaison augmente d'une demi liaison
- l'énergie de la liaison est augmentée.
- La longueur de la liaison est diminuée

4-2-2 Extension aux molécules hétéro-nucléaire A-B

Nous allons supposer que les résultats obtenus pour les molécules homo-nucléaires A_2 peuvent au moins qualitativement être généralisés aux molécules hétéro-nucléaires AB.

Une complication supplémentaire va apparaître car les orbitales atomiques utilisées ne sont plus identiques et présentent des énergies différentes.

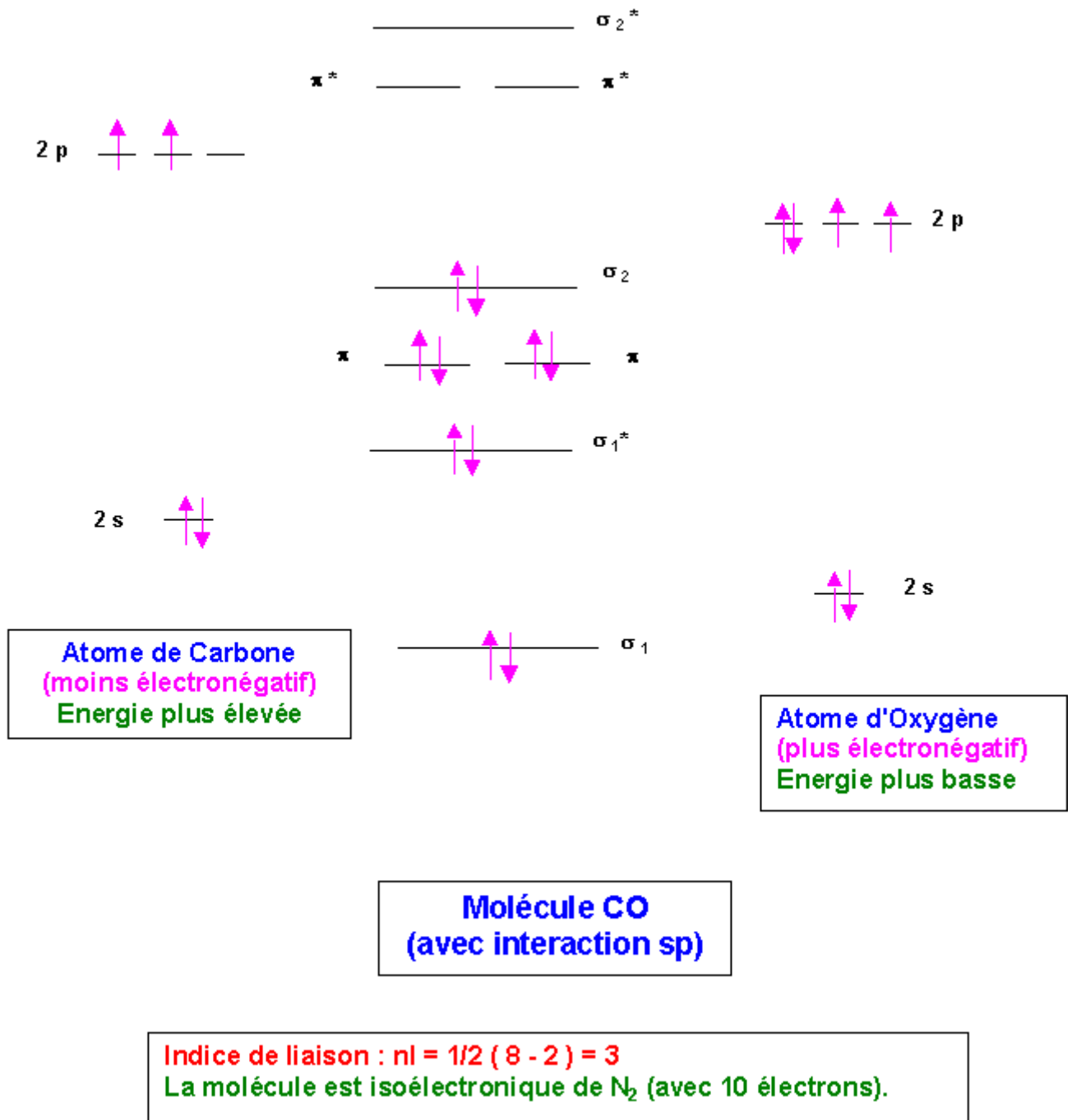
Une règle générale veut que les atomes les plus électronégatifs qui retiennent fortement leurs électrons possèdent des orbitales atomiques d'énergie plus basse pour un niveau donné que les atomes moins électronégatifs.

Les interactions entre orbitales atomiques n'étant importante que si leurs énergies sont proches, il y aura ici apparition de véritables niveaux non liants correspondants aux doublets libres des schémas de Lewis. En toute rigueur la construction des schémas de corrélation des orbitales moléculaires nécessite donc la connaissance préalable des niveaux d'énergies des orbitales atomiques pour prévoir lesquels pourront interagir entre eux et lesquels ne seront pas concernés par la formation des liaisons. On peut toutefois se donner une idée correcte de la molécule quand les deux atomes concernés ont des électronégativités relativement proches.

Exemple de CO :

Nous supposerons que les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour leur niveau respectif s et p puissent interagir entre eux. Nous supposerons de plus que des

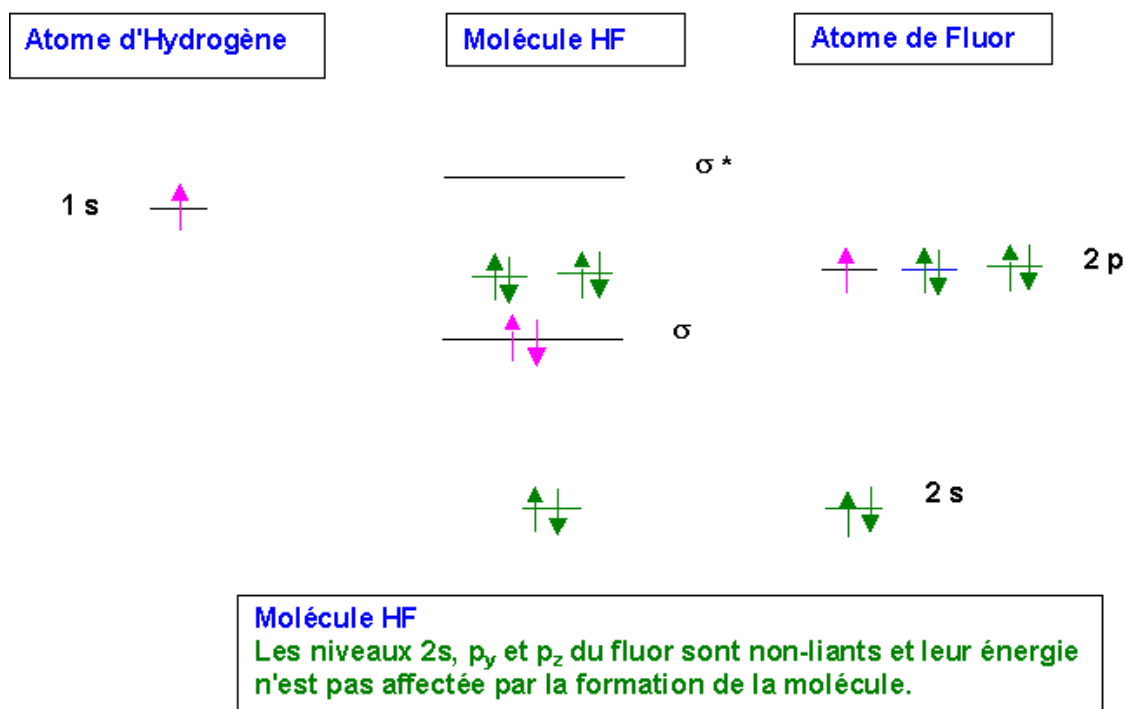
interactions sp sont possibles. On peut alors construire le schéma de corrélation des orbitales moléculaires suivants :



Exemple de HF:

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

Fluor intervient, l'interaction avec le niveau 1 s de H sera axiale et conduira à la formation de deux orbitales moléculaires de type s. Le schéma de corrélation des orbitales moléculaires est alors le suivant :



4-3 Molécules poly-atomique (Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques) :

Le cas des molécules à plus de deux atomes est bien entendu plus complexe que celui des molécules diatomiques. La principale difficulté supplémentaire consiste à faire intervenir la géométrie moléculaire. L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques.

Pour tourner cette difficulté on fait appel à la notion d'hybridation des orbitales atomiques.

On commence par identifier les orbitales atomiques intervenants dans les liaisons envisagées. A chaque orbitale atomique est associée une fonction mathématique et une forme géométrique propre. On détermine la forme géométrique réelle de la molécule soit expérimentalement soit par application de la méthode V.S.E.P.R. On connaît donc la géométrie des liaisons de la molécule (l'angle qu'elles font entre elles). On détermine ensuite mathématiquement la combinaison linéaire des orbitales atomiques initiales qui conduiront à de nouvelles orbitales

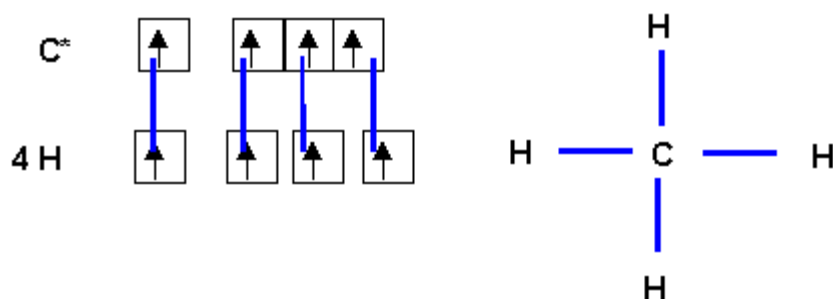
appelées orbitales hybrides dont la forme géométrique correspondra à la forme réelle de la molécule étudiée. Ce tour de "passe-passe" mathématique permet ensuite d'expliquer la formation des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques hybrides.

Nous allons illustrer cela par l'étude des composés simples du carbone et de l'hydrogène.

Exemple :

Le Méthane CH₄ :

Cette molécule est tétraédrique, son schéma de Lewis est le suivant :



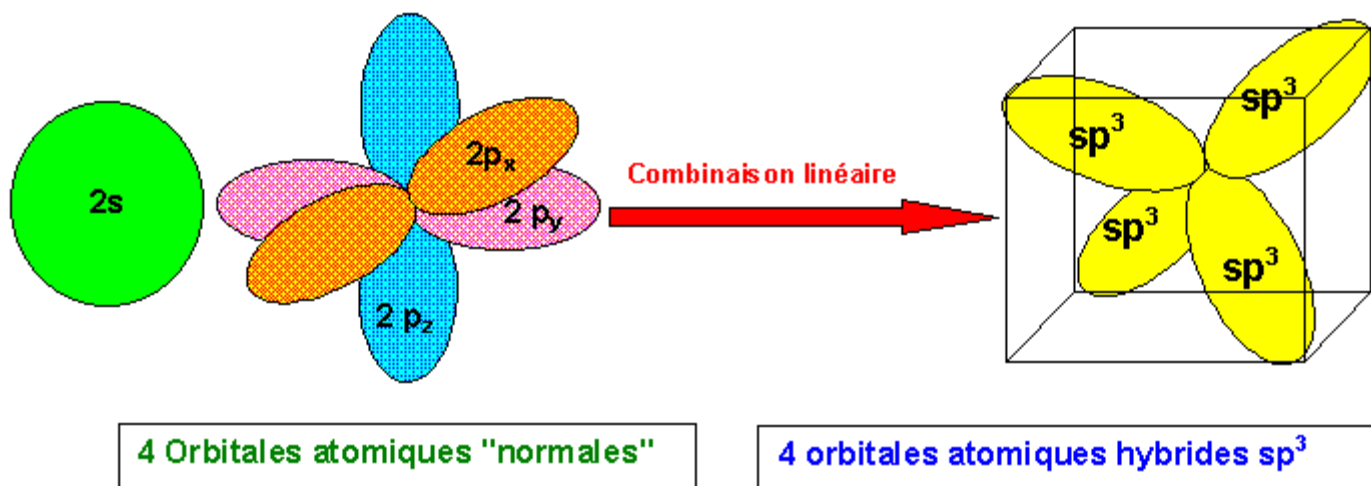
Les orbitales atomiques intervenant dans sa formation sont les orbitales 2s et 2p de l'atome de Carbone qui vont se recouvrir avec les orbitales 1s de l'Hydrogène.

Les orbitales s étant sphériques et les orbitales p pointant selon les trois axes cartésiens on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une molécule tétraédrique. On va donc faire appel à des orbitales atomiques hybrides de l'atome de carbone possédant une géométrie tétraédrique, il en faudra quatre identiques. Ces orbitales atomiques hybrides sont des combinaisons linéaires des 4 orbitales atomiques normales du carbone.

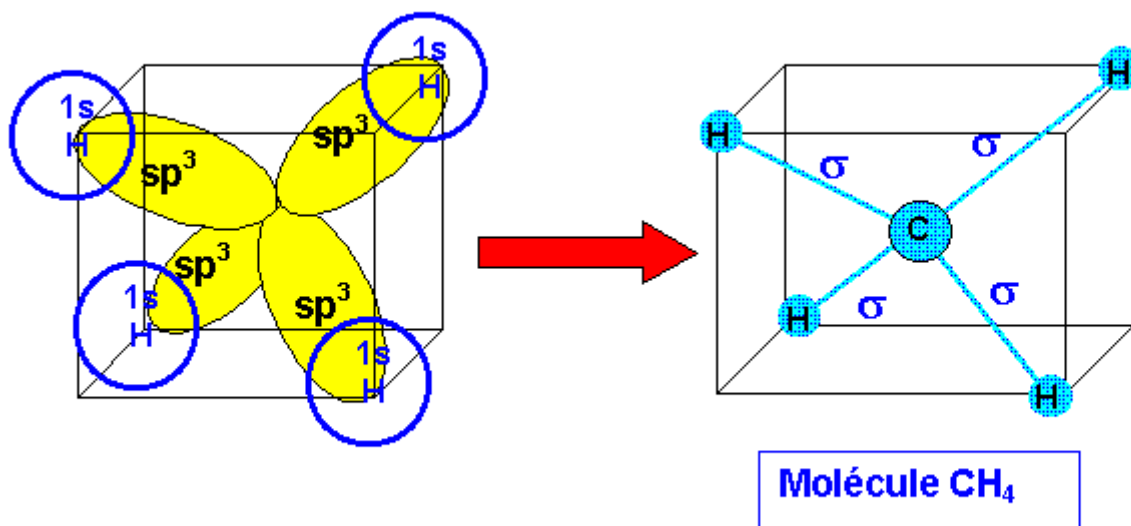
$$\Psi_{sp^3} = a\Psi_{2s} + b\Psi_{2p_x} + c\Psi_{2p_y} + d\Psi_{2p_z}$$

Ces quatre orbitales hybrides sont nommées orbitales hybride sp^3 , elles sont identiques entre elles et sont dirigées selon les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de Carbone. On peut calculer les divers coefficients a, b, c et d pour obtenir une telle géométrie.

$$1s + 3p = 4sp^3$$

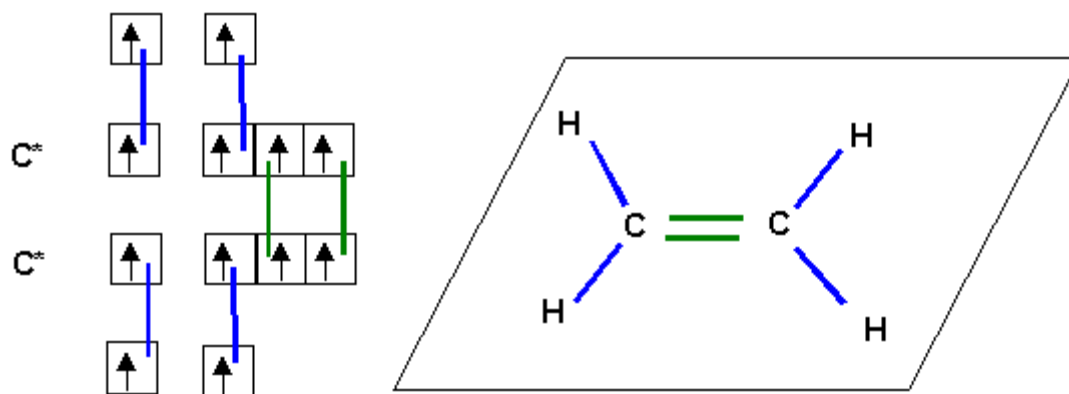


Une fois les orbitales atomiques obtenues on construira les orbitales moléculaires par recouvrement avec les 4 orbitales atomiques 1s des 4 atomes d'Hydrogène. Le recouvrement ne peut être ici qu'axial et on obtiendra donc 4 liaisons de type s. Ces quatre liaisons pointeront évidemment dans les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de carbone.



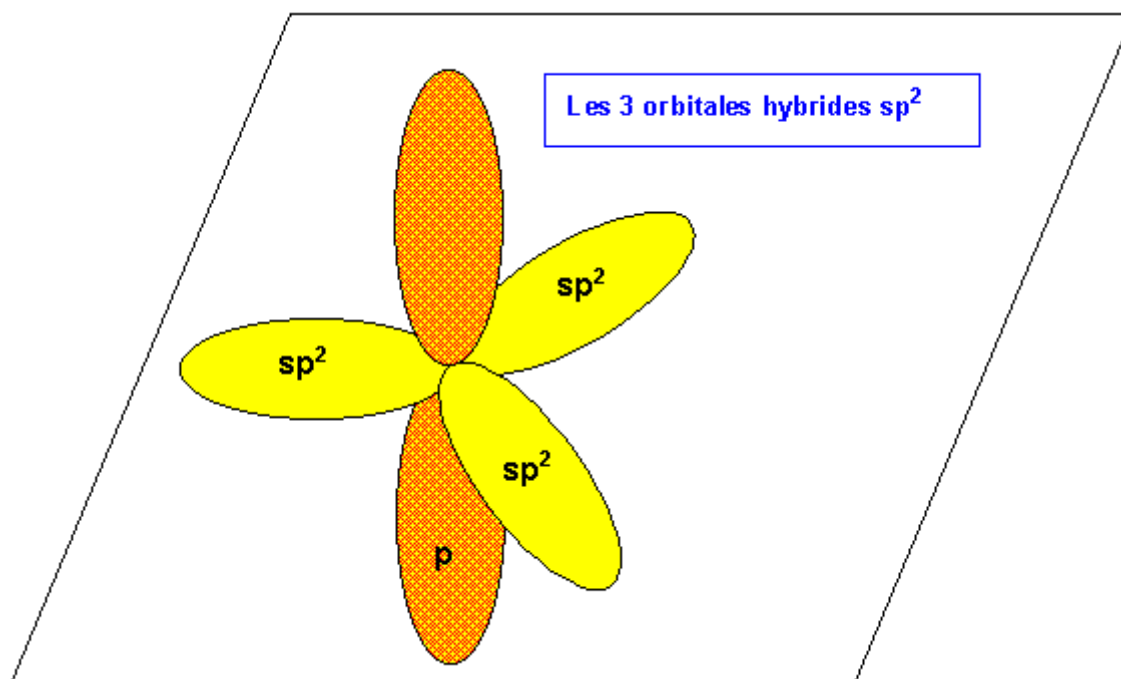
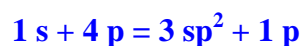
L'éthylène : C_2H_4

Cette molécule est plane avec des HCH et HCC de 120° .

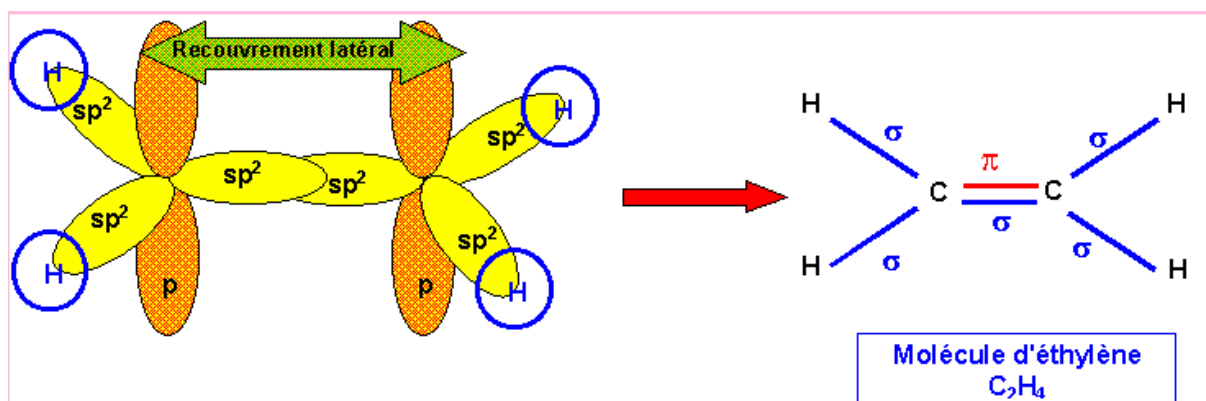


La méthode V.S.E.P.R permet de prévoir la valeur des angles de 120° par la géométrie de type AX3 autour des deux atomes de carbone, mais elle n'explique pas pourquoi la molécule est plane. En effet rien n'oblige à priori les deux triangles à être coplanaires.

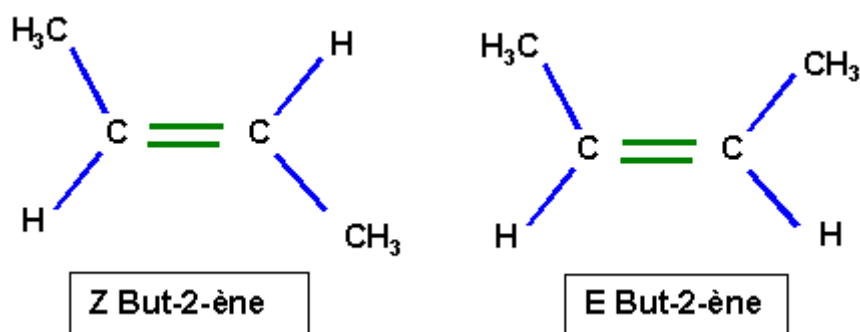
Pour décrire cette molécule l'hybridation, de type sp^3 ne convient pas, nous allons faire appel à une hybridation de type sp^2 . L'exposant 2 indique ici que seules deux orbitales p seront combinées avec l'orbitale s pour obtenir ce type d'orbitales hybrides. Il restera donc une orbitale p sur chaque atome de carbone. Bien entendu la forme géométrique de ces orbitales hybrides sp^2 sera celle du triangle équilatéral.



Une fois les orbitales hybrides sp^2 obtenues on obtient la molécule par recouvrement. A cause de l'orbitale p inutilisée il va y avoir création d'une liaison π en plus des liaisons σ .

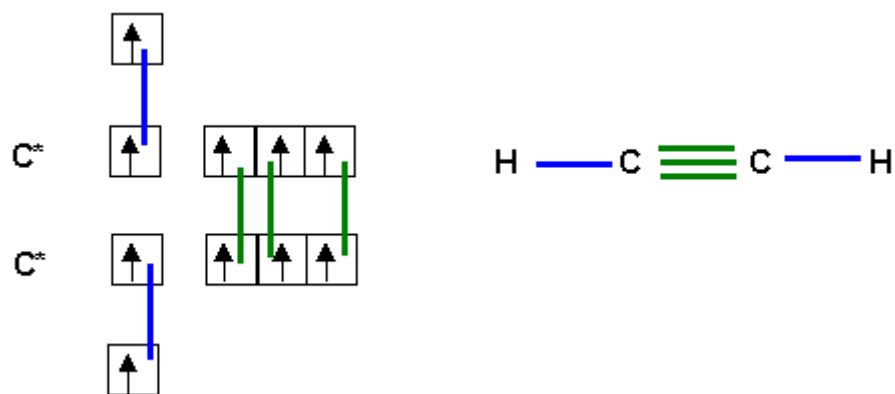


C'est la présence de cette liaison π qui explique la planéité de la molécule. En effet, pour que le recouvrement latéral puisse avoir lieu, il faut impérativement que les deux orbitales p soient parallèles entre elles. La libre rotation autour de l'axe de la liaison σ n'est plus possible sans rupture de cette liaison π . Cette absence de libre rotation autour de la double liaison est à l'origine de l'existence de l'isomérie E,Z des alcènes.

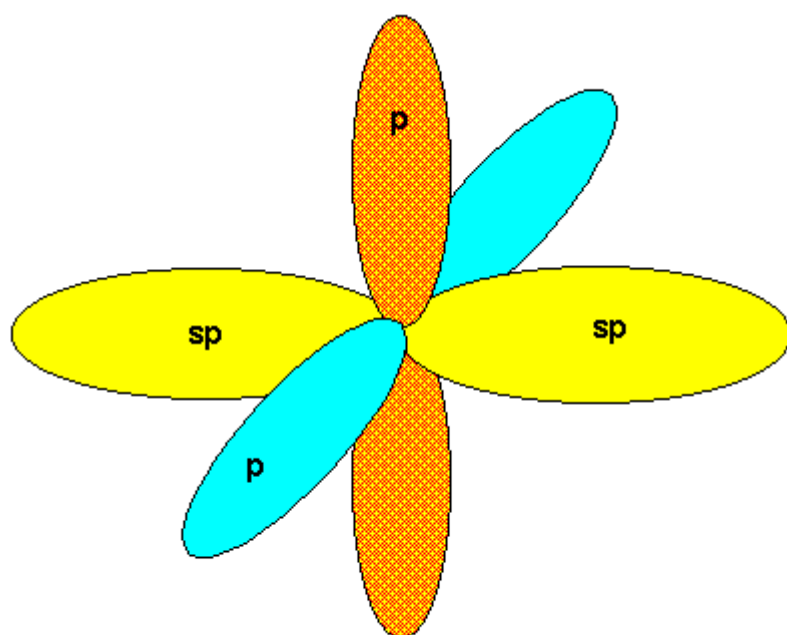
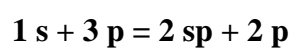


L'acétylène (éthyne) : C_2H_2

Cette molécule est linéaire.

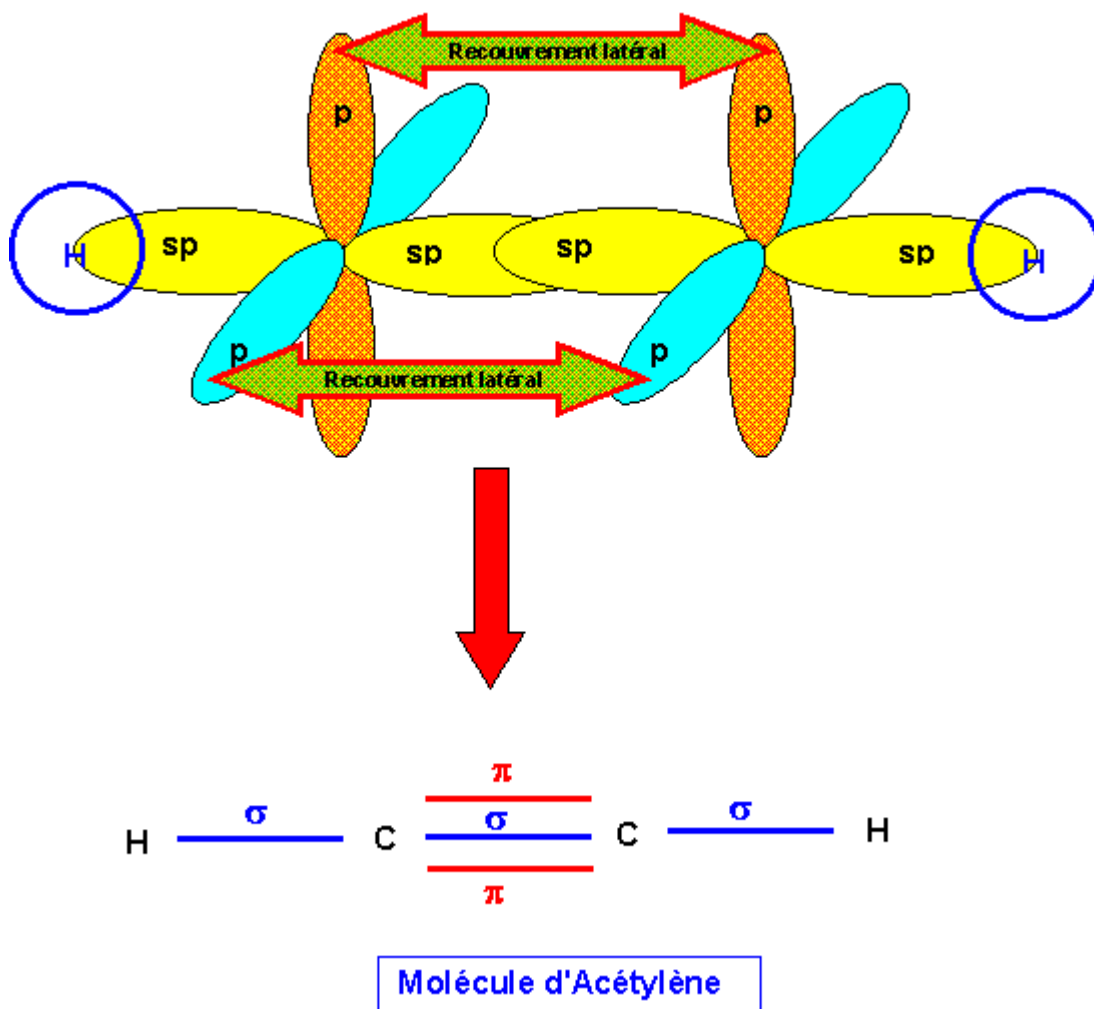


Pour décrire cette molécule nous allons utiliser des orbitales atomiques hybrides obtenues par combinaison linéaire de l'orbitales atomique 2s et d'une seule des orbitales atomiques 2p. Ces orbitales hybrides sont notées sp pointent à 180° l'une de l'autre.



Les deux orbitales atomiques hybride sp

Comme précédemment la molécule sera obtenu par recouvrement des orbitales atomiques hybrides entre elles et avec les orbitales 1s de l'Hydrogène. Ici deux recouvrement latéraux conduiront à la formation de deux liaisons π .



Autre types d'hybridations :

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

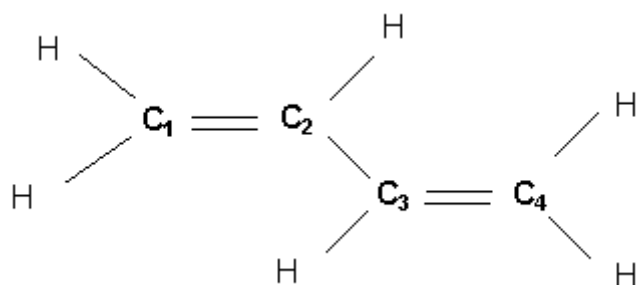
On peut résumer sous forme de tableau les types d'hybridation les plus fréquemment rencontrés et la géométrie moléculaire correspondante dans la méthode V.S.E.P.R.

Nombre de voisins	Type moléculaire principal	Figure de répulsion	Hybridation
2	AX ₂	Droite	sp
3	AX ₃	Triangle équilatéral	sp ²
4	AX ₄	Tétraèdre	sp ³
5	AX ₅	Bi-pyramide triangle	sp ³ d
6	AX ₆	Octaèdre	sp ³ d ² ou d ² sp ³

Molécules conjuguées - la notion de mésomérie :

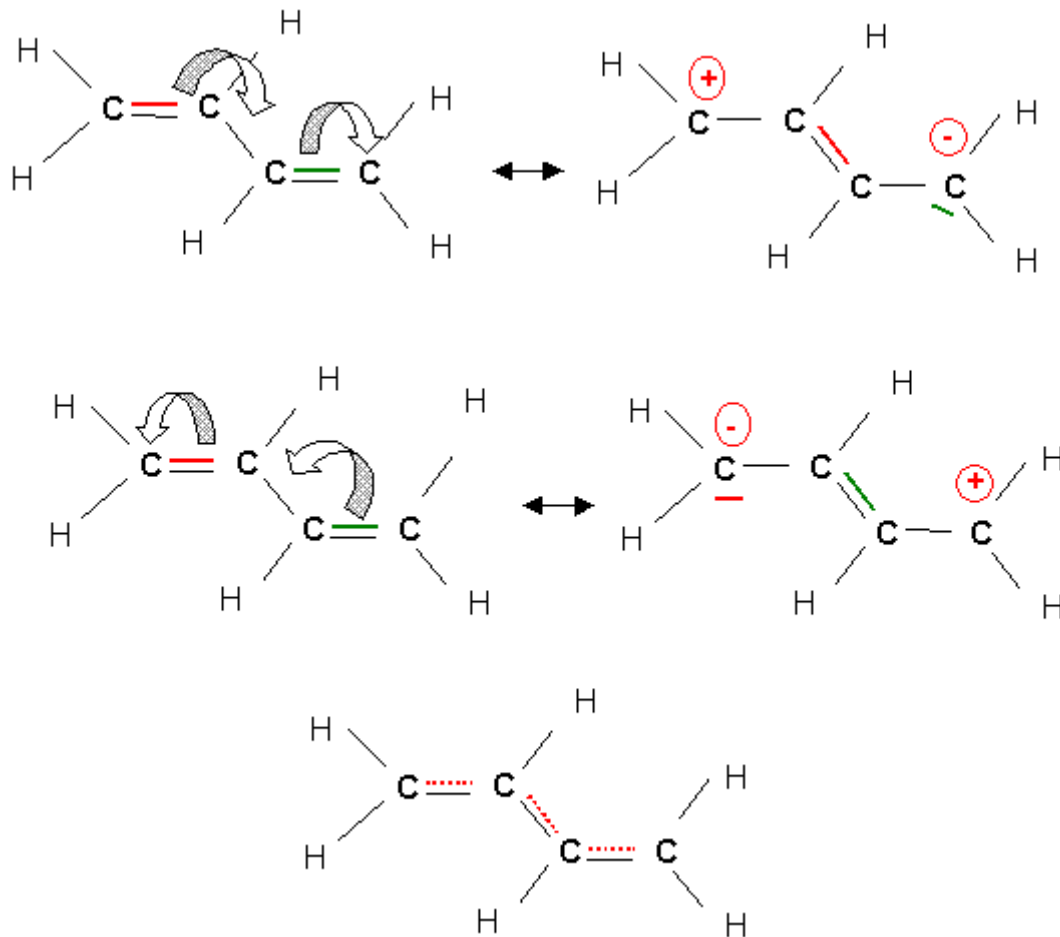
On appelle molécule conjuguée une molécule pour laquelle il y a une succession de simples et de doubles liaisons alternées. L'exemple le plus simple de telles molécules est le Butadiène dont la structure de Lewis "classique" est la suivante : CH₂ = CH - CH = CH₂ .

Dans cette molécule, les 4 atomes de carbone présentent un environnement de type AX₃, et la méthode V.S.E.P.R prévoit donc une géométrie basée sur le triangle équilatéral.

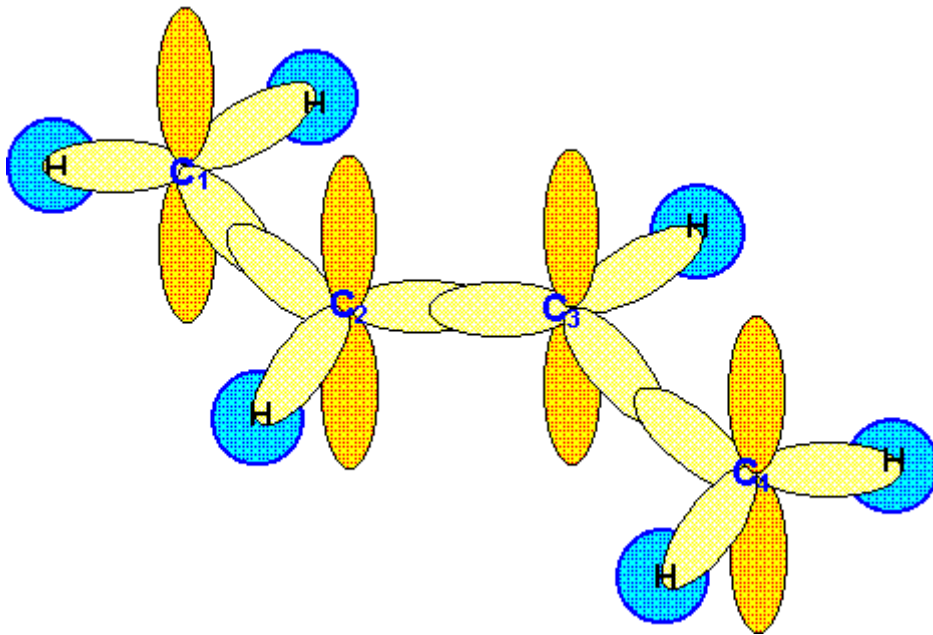


Les longueurs moyennes des liaisons CC dans les composés "ordinaires" sont de 1,54 Å pour une liaison simple et 1,34 Å pour une liaison double. Les données expérimentales concernant cette molécule montrent que les liaisons qui la composent ne sont en réalité ni simples, ni doubles mais intermédiaires entre les deux. La liaison C₂C₃ mesure ainsi 1,46 Å dans le butadiène et est donc anormalement courte pour une simple liaison, les liaisons C₁C₂ et C₃C₄ sont identiques de longueur 1,35 Å soit très légèrement supérieure la double liaison ordinaire. Nous nous trouvons devant une situation déjà rencontrée : celle de formes

mésomères avec une molécule réelle hybride de résonance intermédiaire entre plusieurs formes limites. On peut en utilisant le symbolisme habituel utilisé lors de l'étude du modèle de Lewis essayer de représenter la molécule réelle de la manière suivante :

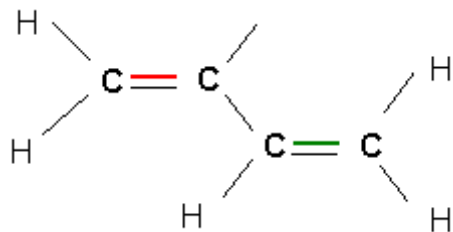


Nous allons maintenant utiliser le modèle quantique pour expliquer cette existence de formes mésomères. L'hybridation des atomes de carbone permettant de décrire au mieux cette molécule est l'hybridation sp^2 qui conduit à la géométrie de type AX_2 . Les recouvrements axiaux conduiront à des liaisons de type s et les recouvrement latéraux à des liaisons p .

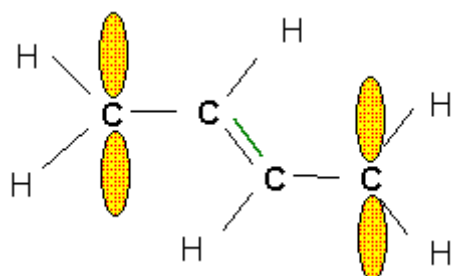


On voit que si le système **s** ne présente pas d'ambiguïtés le système **p** peut être construit de deux manières différentes :

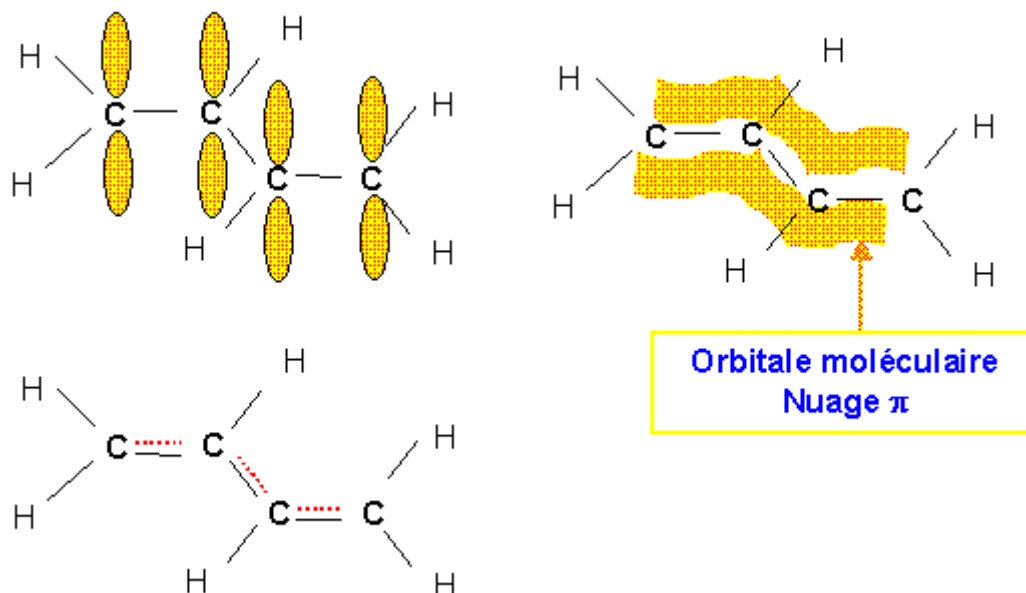
- recouvrement des orbitales p de C₁ et de C₂ et simultanément recouvrement des orbitales p de C₃ et de C₄ : Ce cas de figure correspond à la structure présentant deux doubles liaisons.



- ou recouvrement des orbitales p de C₂ et de C₃ les orbitales p de C₁ et C₄ restant inchangées : Ce cas de figure correspond à la structure présentant une seule double liaison.



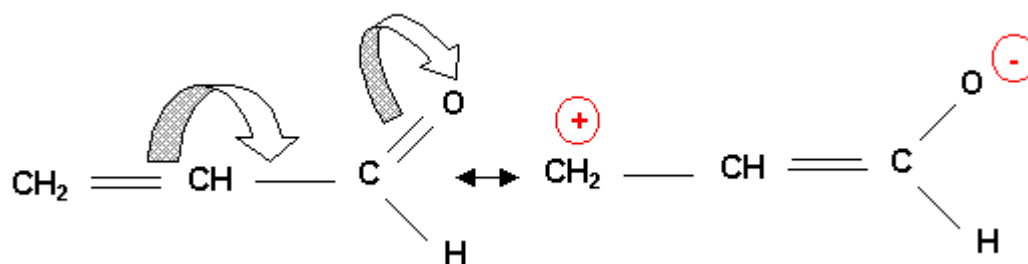
En réalité l'ensemble des orbitales p se recouvrent simultanément, il y a délocalisation des électrons p, et l'orbitale moléculaire π englobe les 4 atomes de carbone. On parle souvent de façon imagée d'un nuage π englobant les 4 atomes.



Ce type de phénomène de conjugaison est très courant et présente diverses conséquences :

- La délocalisation des électrons p (ou p) sur un ensemble d'atomes implique une planéité locale de la molécule dans la zone correspondante en raison de l'hybridation de type sp^2 .
- Il n'y a plus de libre rotation autour des liaisons.
- La molécule est sensiblement stabilisée par ce phénomène de conjugaison. On parle d'énergie de résonance.

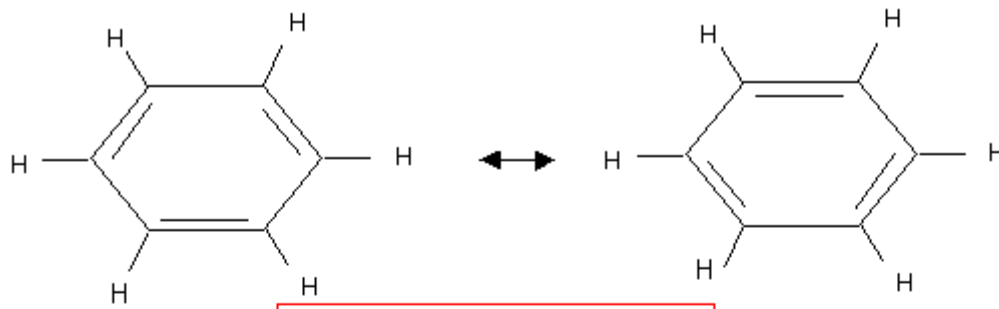
Le cas le plus fréquent de ce type de comportement est l'alternance de simples et doubles liaisons C-C conjuguées, comme le butadiène que nous venons d'étudier. Les liaisons doubles CO participent aussi à ce phénomène.



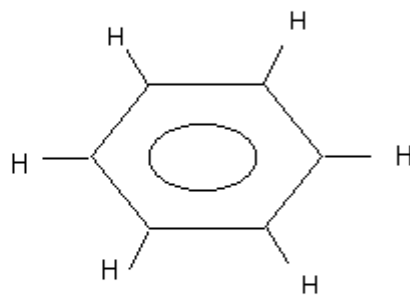
Les doublets libres d'atomes situés à proximité d'une double liaison se conjuguent aussi à celle-ci.



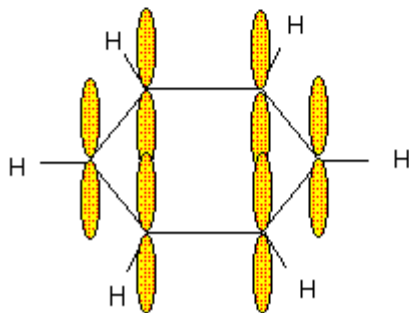
L'exemple le plus connu de composés présentant ce phénomène est le benzène C_6H_6



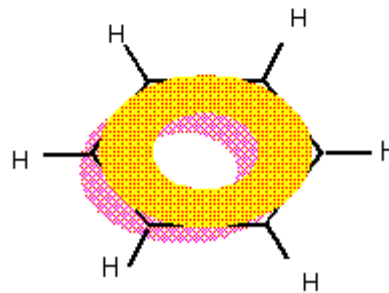
Principales formes mésomères
(formes de Kékulé)



Représentation symbolique



Système p du benzène



Représentation des nuages π

Références bibliographiques :

- 1- R.Ouahèse et Dévallez, Chimie générale, Editions OPU-Alger, 04-1993.
- 2- P.Arnaud,Cours de Chimie générale,DUNOD ,2013.
- 3- M.Quarrie .Rock,Chimie générale,de boeck,1993.
- 4- J.R .Kotz-Treichel,Chimie générale ,de boeck 2006.
- 5- R.et C.Ouahes , Chimie Physique,Ellipses,1995.
- 6- P .W-Athins, Elémentde Chimie physique, de boeck 1993.
- 7- E.Flamand et J.LAllard ,Chimie générale , Modulo,2004.
- 8- Z.Sekkal,Atome et Liaison Chimique, Editions OPU-Alger, 09-88
- 9- Bruce H .Mahan,Chimie,Inter Editions,Paris,S.A,1977.
- 10- V.Potapov et S.Tatarintchik,Chimie Organique,Edition Mir Moscou1976