

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès



Faculté de Technologie
Département des Enseignements de Base en Sciences & Technologies

Polycopiè de Cours
Structure de la matière
UEF11/ F113

Réalisée par :

Dr. HAYET BELARBI

Maitre de conférences B, à UDL

Année universitaire : 2018/2019

Avant-propos

Ce manuscrit de cours est un fruit de 5 ans de travail en tant qu'une enseignante chargée de cours de la structure de la matière au sein de département Enseignements de Base en Sciences & Technologies (EBST) à l'université de Djilalili Liabes de Sidi Bel Abbés. Ce travail est destiné beaucoup plus aux étudiants de la première année en sciences technologies (LMD/ST) et sciences de la matière (LMD/SM). Cette polycopie contient toutes les connaissances sur la structure de la matière qui doivent les connaître un étudiant de la première année. Ce cours est organisé et synthétisé selon le socle commun de domaine Sciences et Technologies 2013, il est enrichi par des exemples d'application pour aider l'étudiant à mieux comprendre et maîtriser les notions pour pouvoir bien travailler à son examen. Ce présent travail comprend six chapitres complémentaires :

Le premier chapitre comporte quelques notions fondamentales sur la matière, l'atome, les molécules et les solutions,.....

Le deuxième chapitre décrit les principaux constituants de la matière, les propriétés physico-chimiques de ces éléments ainsi les expériences qui mises en évidence ces constituants.

Le troisième chapitre traite le processus de la radioactivité, les différents types des rayonnements qui existent, la loi qui régie la radioactivité, les applications et le danger de la radioactivité.

La structure électronique de l'atome a été étudiée d'une manière exhaustive et claire dans le quatrième chapitre. Ce chapitre traite également la quantification de l'énergie par le modèle semi-atomique (dualité onde-corpuscule), par le modèle classique de Bohr (atome d'hydrogène et les ions hydrogénéoides) et par le modèle quantique. Ce dernier modèle est basé sur la mécanique ondulatoire.

Les principes et les règles permettant la classification périodiques des éléments dans le tableau périodique sont bien décrits dans le cinquième chapitre. Ce chapitre traite également l'évolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments.

Le dernier chapitre est focalisé sur l'étude de la liaison chimique, les différents types de la liaison, définitions de la liaison selon la théorie de Lewis et la théorie de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCOA). Ce chapitre traite également la géométrie de la molécule en basant sur la théorie de Gillespie ou (VSEPR) et la théorie de l'hybridation des orbitales atomiques.

Dr. HAYET BELARBI, MCB

Sommaire

Chapitre I : Notions Fondamentales

1. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière.....	1
2. Changements d'états de la matière.....	1
2.1 Changement physique	1
2.2 Changement chimique	1
3. Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro.....	1
3.1 Atome.....	1
3.2 Molécule.....	2
3.3 Mole.....	2
3.4 Nombre d'Avogadro.....	2
4. Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire.....	2
4.1 Unité de masse atomique	2
4.2 Masse molaire atomique et moléculaire.....	2
4.2.1 Masse molaire atomique	2
4.2.2 Masse molaire moléculaire	3
4.3 Volume molaire	3
5. Loi pondérale Conservation de masse	3
6. Aspect qualitatif de la matière	4
6.1 Corps purs, mélange homogène et hétérogène.....	4
6.1.1 Corps purs	4
6.1.1.1 Corps purs simple	4
6.1.1.2 Corps purs composés	4
6.1.2 Mélange	4
6.1.2.1 Mélange homogène	4
6.1.2.2 Mélange hétérogène	4
6.2 Les solutions soluté, solvant, dilution et saturation.....	4
6.2.1 Solution	4
6.2.2 Solvant	5
6.2.3 Soluté	5

6.2.4 Dilution	5
6.2.5 Solution saturée	5
6.2.6 Solubilité	6
6.2.6.1 Solution saturée	6
6.2.6.2 Solution insaturée	6
7. Aspect quantitatif de la matière.....	6
7.1 Concentration molaire ou Molarité.....	6
7.2 Molalité.....	6
7.3 Concentration pondérale.....	6
7.4 Fraction pondérale ou massique.....	6
7.5 La fraction molaire.....	7
7.6 Masse volumique et densité	7
7.6.1 Masse volumique	7
7.6.2 Densité	7
7.7 Concentration normale ou Normalité	9
8. Lois des solutions diluées : lois de Raoult.....	9
8.1 Ebulliométrie.....	9
8.2 Cryométrie.....	10

Chapitre II : Principaux Constituants de la Matière

1. Introduction : Expérience de Faraday	11
2. Mise en évidence des constituants de la matière	11
2.1 Electron	11
2.1.1 Expérience de Crookes	11
2.1.2 Expérience de J.J.Thomson	12
2.1.3 Expérience de Millikan	13
2.2- Proton expérience de Goldstein	14
2.3- Neutron : expérience de Chadwick	14
3. Modèle planétaire de Rutherford	15
4. Présentation et caractéristiques de l'atome	16
5. Isotopie et abondance relative des différents isotopes	17
5.1 Définition	17
5.2 Abondance relative des différents isotopes	17
5.3 Masse moyenne d'un atome	18
6. Séparation des isotopes (Spectrographe de Bainbridge)	18

7. Energie de liaison et de cohésion des noyaux.....	19
7.1 Energie de liaison.....	19
7.2 Energie de cohésion	19
8. Stabilité des noyaux.....	19
8.1 Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon.....	19
8.2 Stabilité et nombre de nucléons.....	21
8.3 Théorie de la relativité	22
8.4 Equivalent – masse.....	22

Chapitre III : Radioactivité Réaction Nucléaire

1. Radioactivité naturelle.....	24
1.1 Rayonnement α	24
1.2 Rayonnement β	24
1.2.1 Rayonnement β^-	24
1.2.2 Rayonnement β^+	25
1.3 Rayonnement γ	25
2. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires.....	25
2.1 Les transmutations.....	25
2.2 Fission nucléaire.....	25
2.3 Fusion nucléaire.....	26
3. Cinétique de la désintégration radioactive.....	26
3.1 Loi de décroissance radioactive.....	26
3.2 Activité radioactive.....	27
3.3 La période radioactive.....	28
4. Applications de la radioactivité.....	29
4.1 Traceurs.....	29
4.2 Armes nucléaires.....	29
4.3 Source d'énergie.....	29
4.4 Datation d'échantillons anciens.....	29
5. Dangers de la radioactivité.....	30

Chapitre IV : Structure électronique de l'Atome

1. Dualité onde-corpuscule.....	31
1.1 Aspect ondulatoire de la lumière.....	31
1.1.1 Onde électromagnétique	31

1.1.2 Spectre électromagnétique	32
1.1.3 Spectre visible de la lumière	32
1.2 Aspect corpusculaire de la lumière.....	33
1.2.1 Description de l'expérience	33
1.2.2 Principe et observation	33
1.2.3 Interprétation	34
2. Interaction entre la lumière et la matière.....	35
2.1 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....	36
2.2 Relation empirique de Balmer-Rydberg.....	37
2.3 Notion de série de raies	37
3. Modèle atomique de Bohr.....	38
3.1 Les postulats de Bohr.....	38
3.2 Rayon des orbites stationnaires.....	39
3.3 Energie de l'électron sur une orbite stationnaire.....	40
3.4 Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie.....	41
3.5 Applications aux hydrogénoides.....	42
3.6 Insuffisance du modèle de Bohr.....	43
4. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire.....	44
4.1 Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie.....	44
4.2 Principe d'incertitude d'Heisenberg.....	45
4.3 Fonction d'onde et équation de Schrödinger.....	46
4.4 Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger.....	46
4.5 Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique.....	46
4.5.1 Nombre quantique principal	46
4.5.2 Nombre quantique secondaire	47
4.5.3 Nombre quantique magnétique	47
4.5.4 Nombre quantique de Spin	47
4.5.5 Orbitale atomique	47
4.5.5.1 Orbitale atomique s	47
4.5.5.2 Orbitale atomique p	47
4.5.5.3 Orbitale atomique d.....	48
4.5.5.4 Orbitale atomique f.....	48
5. Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire.....	49
5.1 Configuration électronique des éléments	49

5.2 Règle de Klechkowski.....	49
5.3 Exceptions à la règle de Klechkowski.....	50
5.4 Règles de remplissage des orbitales atomique.....	51
5.4.1 Le principe d'exclusion de Pauli.....	51
5.4.2 Règle de Hund.....	51
5.5 Effet écran approximation de Slater.....	51

Chapitre V: La Classification Périodique des Eléments

1. Classification périodique de D. Mendeleïev.....	54
2. Classification périodique moderne.....	54
3. Le tableau périodique.....	54
3.1 Lignes	54
3.2 Bloc	54
3.2.1 Bloc s	54
3.2.2 Bloc p.....	54
3.2.3 Bloc d	54
3.2.4 Bloc f	55
3.3 Colonne	55
3.4 Sous groupe	55
3.5 Groupe	56
3.6 Famille	56
3.7 Règle de Sanderson.....	57
3.8 Les ions les plus stables	57
4. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments.....	58
4.1 Evolution de Z^*	58
4.2 Le Rayon atomique.....	59
4.3 Le rayon ionique.....	60
4.4 Energie d'ionisation.....	60
4.5 Affinité électronique.....	61
4.6 L'électronégativité.....	62
4.6.1 Echelle de Pauling	63
4.6.2 Echelle de Mullike	63
4.6.3 Allred et Rochow.....	63
5. Calcul des rayons atomique, ionique et les énergies d'ionisation	64
5.1 Calcul rayon atomique et ionique	64

5.2 Calcul de l'énergie d'ionisation.....	64
---	----

Chapitre VI : Liaisons Chimiques

1. liaison covalente dans la théorie de Lewis	65
1.1 couche de valence	65
1.2 Les différents types de liaisons	66
1.2.1 La liaison covalente	66
1.2.2 La liaison dative.....	67
1.2.3 La liaison ionique.....	67
1.2.4 La liaison polarisée	67
1.2.5 Règle d'octet.....	68
1.3 Diagramme de Lewis des molécules et des ions.....	68
2. La Liaison covalente polarisée.....	71
2.1 Moment dipolaire.....	71
2.2 Caractère ionique partielle de la liaison.....	72
3. Géométrie des molécules théorie de Gillespie ou (VSEPR).....	73
4. La liaison chimique dans le modèle quantique.....	75
4.1 Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO).....	75
4.1.1 Formation et nature des liaisons.....	76
4.1.1.1 recouvrement axial (liaison σ).....	76
4.1.1.2 recouvrement latéral (liaison Π).....	76
4.1.2 Aspect énergétique.....	76
4.2 Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires.....	78
4.2.1 Diagramme énergétique des molécules.....	78
4.2.1.1 Diagramme énergétiques des molécules diatomiques homo-nucléaires.....	78
4.2.1.2 Diagramme d'énergie des molécules diatomiques hétéro-nucléaires.....	81
4.2.2 Ordre de liaison.....	82
4.2.3 Propriétés magnétiques.....	83
4.2.4 Stabilité des molécules.....	83
4.3 Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques.....	84
4.3.1 Hybridation sp	85
4.3.2 Hybridation sp^2	85

4.3.3 Hybridation sp^3	86
Référence.....	92

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

La matière constituée tout ce qui possède une masse (m) et qui occupe un volume V dans l'espace. Elle peut exister sous trois formes physiques différentes selon la température T et de la pression P :

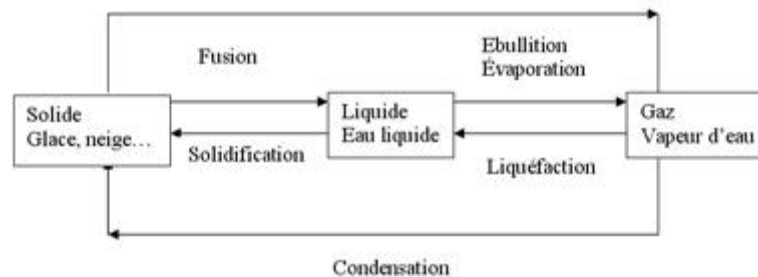
- Etat solide : possède un volume et une forme définie ;
- Etat liquide : cet état est caractérisé par un volume défini mais aucune forme n'est précise. Par contre, il prend la forme de son récipient.
- Etat gazeux : n'a ni le volume ni la forme définis. Il prend le volume et la forme de son contenant.

2. Changement d'état de la matière

2.1 Changement physique :

Changement d'état ou bien autrement dite changement physique est une transformation qui ne subit pas des changements au niveau de la nature de la matière mais il implique uniquement un changement dans son état, sa forme ou ses dimensions physiques. Ces changements se produisent principalement sous l'effet de la température qui est une propriété caractéristique de chaque substance. A titre exemple : la température de fusion de la molécule d'eau est : $T_f(\text{H}_2\text{O}) = 0^\circ\text{C}$ et la température de fusion de cuivre est : $T_f(\text{Cu}) = 1084^\circ\text{C}$.

Le passage entre états est représenté dans le schéma ci-dessous :



2.2 Changement chimique :

C'est un changement qui porte des modifications au niveau de la nature d'une substance à l'aide des réactions chimiques. Par exemple : la combustion du bois pour donner la cendre et des gaz.

3. Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro

3.1 atome :

Est le constituant principal de la matière. Il est considéré comme le plus petit élément qui existe. Le terme atome vient d'un mot grec qui signifie « indivisible ».

3.2 Molécule :

Une molécule est un ensemble de deux atomes ou plus liés entre eux par des liaisons fortes (liaisons covalentes). Une molécule est caractérisée par sa formule moléculaire et sa masse molaire moléculaire.

3.3 Mole :

Est une unité de mesure de la quantité de la matière d'un système contenant N entités identiques. Elle est définie comme étant le rapport entre la masse d'échantillon (m), exprimée en (g) et la masse molaire (M), exprimée par (g/mole).

$$n = \frac{m}{M} \quad (1)$$

3.4 Nombre d'Avogadro N_A :

Représente le nombre d'atome dans une mole. Ce nombre vaut une valeur de $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ atomes.

4. Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire

4.1 unité de masse atomique (u.m.a) :

Les masses des particules tels que : neutron, proton et électron ne sont pas du tout à l'échelle macroscopique, donc il est évident d'exprimer les masses de ces éléments par une autre unité différente au grammage et qu'elle sera mieux adoptée aux grandeurs mesurées c'est unité de masse atomique (u.m.a). Elle représente $\frac{1}{12}$ éme de

la masse d'un atome neutre du l'isotope carbone 12 (^{12}C) dans son état fondamental :

$$1 \text{ u.m.a} = 1u = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = \frac{1}{12} \times \frac{M(^{12}\text{C})}{N_A} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = \frac{1}{6,02310^{23}} = 1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

4.2 Masse molaire atomique et moléculaire:

4.2.1 Masse molaire atomique :

La masse molaire d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément.

Masse atomique = N_A x masse d'un seul atome (g/mol)

Exemple:

Masse molaire d'C : $M(\text{C}) = 1,992 \cdot 10^{-24} \text{ g} \times N_A = 12 \text{ g/mol}$

Masse molaire d'O : $M(\text{O}) = 2,657 \cdot 10^{-23} \text{ g} \times N_A = 16 \text{ g/mol}$.

4.2.2 La masse molaire moléculaire :

La masse molaire d'un composé moléculaire est la somme des masses molaires des éléments constitutants.

Exemple :

Masse molaire de CO₂ : $M(\text{CO}_2) = M(\text{C}) + 2.M(\text{O}) = 28 \text{ g/mol}$

4.3 Volume molaire (V_m):

Dans des conditions bien déterminées de la température (T) et pression (P), une mole de molécule de gaz occupe toujours le même volume. Ce volume est nommé par le volume molaire. Il est défini comme étant le rapport entre le volume d'un gaz (V), exprimée par (l) et le nombre de mole (n), exprimée par (mole).

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (2)$$

Comme $n = \frac{m}{M}$ donc $V_m = \frac{V}{\frac{m}{M}} = \frac{V M}{m}$ or $\frac{V}{m}$ représente l'inverse de la masse

volumique (ρ) donc l'expression du volume molaire est :

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (3)$$

Exemple d'application :

- Dans les conditions normales de température et pression (CNTP) :

T = 0°C et P = 1atm le volume molaire dans ces conditions : $V_m = 22,4 \text{ l/mol}$.

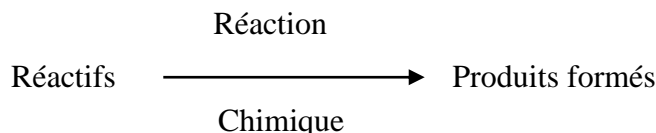
- Dans les conditions standards de température et pression (CSTP) :

T = 25°C et P = 1 atm ; le volume molaire $V_m = 24,79 \text{ l/mol}$.

- Cas liquide : acide sulfurique $V_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 53,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

5. Loi pondérale conservation de masse :

La loi de conservation de la masse au cours d'une réaction énoncée par Lavoisier est : « lors d'une réaction chimique, la masse totale des réactifs est égale à la masse totale des produits formés » donc rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. Cette loi est considérée l'origine d'une étude quantitative de toute réaction chimique.



$$\sum_i m_i(\text{réactifs}) = \sum_j m_j(\text{produits}) \quad (4)$$

Donc par une réaction chimique, les éléments se conservent et la masse des réactifs disparus est égale à la masse des masses des produits formés. Pour que la réaction

puisse traduire correctement le phénomène elle doit donc toujours être pondérée (bien équilibrée). Par exemple, $S + O_2 \rightarrow SO_2$, Soit un atome de soufre et deux atomes d'oxygènes associés d'une certaine façon pour donner toujours un atome de soufre et deux atomes d'oxygènes mais associés autrement.

6. Aspect qualitatif de la matière

6.1 Corps purs, mélange homogène et hétérogène :

6.1.1 Corps pur :

Si le corps contient un seul type de constituant est dit corps pur. Il existe deux types des corps purs:

6.1.1.1 **Corps pur simple** : si une substance constituée d'un même élément ou par des molécules constituées d'atomes identiques (H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , O_3)

6.1.1.2 **Corps pur composé** : se sont des molécules possédant plusieurs types d'élément chimiques, Ex : H_2O , $NaOH$, H_2SO_4 , NH_3 ,.....

6.1.2 Mélange:

Si une substance contient au moins deux espèces chimiques elle forme alors un mélange. Il existe deux types des mélanges homogènes et hétérogènes.

6.1.2.1 **Mélange homogène** : lorsque les constituants présentes dans le mélange il ne forme qu'une seule phase. Il n'a y pas la possibilité de distinction entre les composants du mélange. Tels que : Sucre+ eau, sel+ eau, vinaigre + eau.

6.1.2.2 **Mélange hétérogène** : Si les constituants ne se mélangent pas entre eux ils se distinguent les uns des autres. Dans ce cas il y a présence de plusieurs phases. Par exemple : Huile + eau, huile+ vinaigre

6.2 Les solutions : soluté, solvant, solution aqueuse, dilution et saturation

6.2.1 Solution :

Est un mélange homogène de deux ou plusieurs constituants, elle peut être en phase gazeuse, liquide ou solide. Le constituant majeur est nommé par solvant et le constituant qui présente la faible quantité est nommé par soluté. Si le solvant est l'eau la solution est appelée une solution aqueuse.

6.2.2 Solvant :

Est toute substance liquide capable à dissoudre les autres substances et qui présent la plus grande quantité.

6.2.3 Soluté :

Est une espèce chimique moléculaire ou ionique qui peut dissoudre dans un solvant.

6.2.4 Dilution :

La dilution d'une solution s'effectue par l'ajout d'un solvant généralement est l'eau pour obtenir une nouvelle solution moins concentrée que la solution initiale. La solution initiale est nommée par solution mère, et la solution finale qui est diluée est nommée par la solution fille. Au cours de la dilution, la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas. Donc :

$$n_{\text{initiale}} = n_{\text{finale}} \quad (5)$$

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

Or : $n_{\text{initiale}} = C_0 \times V_0$ et $n_{\text{finale}} = C_1 \times V_1$

D'où :

$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1 \quad (6)$$

Cette équation est nommée par la loi de dilution.

Exemple d'application

Pour préparer 100 ml de la solution diluée à la concentration 4×10^{-3} M à partir d'une solution mère de concentration 2×10^{-2} M. Quel est donc le volume de la solution mère faut-il prélever ?

L'équation (6) de dilution permet de calculer le volume qu'il faut prélever pour préparer cette solution diluée :

$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1 \Rightarrow V_0 = \frac{C_1 \times V_1}{C_0} = \frac{4 \times 10^{-3} \times 100}{2 \times 10^{-2}} = 20 \text{ ml}$$

Donc il faut prélever un volume de 20 ml à partir de la solution mère pour préparer 100 ml de cette solution fille.

6.2.5 Solution saturée :

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

6.2.6 Solubilité :

Est définie comme étant la concentration maximale d'un soluté qui est dissoute dans un solvant donné, à une température donnée. La solution formée est nommée par solution saturée.

6.2.6.1 **Solution sursaturée** : solution dans laquelle la concentration de soluté est temporairement supérieure à sa solubilité.

6.2.6.2 **Solution insaturée** : solution qui contient un soluté à une concentration inférieure à sa solubilité.

7. Aspect quantitatif de la matière

7.1 Concentration molaire ou Molarité :

Concentration molaire ou molarité (C) est le rapport entre la quantité de soluté exprimé en moles et le volume (V) de la solution exprimé en litres.

$$C[\text{mol} / \text{l}] = \frac{n[\text{mol}]}{V_{\text{solution}} [\text{l}]} \quad (7)$$

La concentration peut être également exprimée par M : équivalente à mol/l

7.2 Molalité :

La molalité (m) est le rapport de la quantité de soluté exprimée en mole par masse de solvant exprimée en kg.

$$m[\text{mol} / \text{Kg}] = \frac{n_{\text{soluté}}[\text{mol}]}{m_{\text{solvant}}[\text{Kg}]} \quad (8)$$

7.3 Concentration pondérale (massique) :

La concentration massique (C_m) ou bien titre pondérale (t_p) d'une espèce chimique en solution est le rapport de la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique est exprimée par en g/l.

$$C_m[\text{g} / \text{l}] = \frac{m_{\text{soluté}}[\text{g}]}{V_{\text{solution}}[\text{l}]} \quad (9)$$

7.4 Fraction pondérale ou massique :

La fraction massique c'est une grandeur sans unité car elle présente le rapport des mêmes grandeurs.

$$W_i = \frac{m_i [\text{g}]}{\sum_i^n m_i [\text{g}]} \quad (10)$$

De telle sorte : la somme des fractions massiques de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1. $\sum_i W_i = 1$. Le pourcentage massique est sa fraction massique multipliée par 100%.

7.5 La fraction molaire :

La fraction molaire est une également grandeur sans unité.

$$X_i = \frac{n_i [\text{mol}]}{\sum_i^n n_i [\text{mol}]} \quad (11)$$

La somme des fractions molaires de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1. $\sum_i X_i = 1$. Le pourcentage molaire est sa fraction molaire multipliée par 100%.

7.6 Masse volumique et densité

7.6.1 La masse volumique (ρ) :

Elle exprime la masse d'une solution par unité de volume de la solution sous certaines conditions de température et de pression. Elle est notée par ρ et son unité est le g/l.

$$\rho [\text{g} / \text{l}] = \frac{m_{\text{solution}} [\text{g}]}{V_{\text{solution}} [\text{l}]} \quad (12)$$

7.6.2 la densité :

La densité relative (d) est le rapport entre la masse volumique d'une solution et la masse volumique d'un corps de référence, pour les solides et les liquides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C dont la masse volumique est de 1 Kg/litre. La densité n'a pas d'unité.

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

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}} [\text{g} / \text{l}]}{\rho_{\text{eau}} [\text{g} / \text{l}]} \quad (13)$$

Exemple d'application :

Soit une solution aqueuse de nitrate de sodium NaNO_3 de concentration molaire, $C = 1,05$ M. Déterminez sa concentration massique (C_m), son pourcentage en masse (P_i) et la fraction molaire des ions constituant X_i . Le nitrate de sodium se dissocie totalement en ions nitrate et sodium dans l'eau.

Données : Masses molaires atomiques de : $M(\text{Na}) = 23$ g/mol ; $M(\text{N}) = 14$ g/mol et $M(\text{O}) = 16$ g/mol. Masse volumique de la solution $\rho = 1,025$ Kg/l.

Pour effectuer le calcul, il faut connaître la masse d'une mole de nitrate de sodium pour cela il faut tout d'abord calculer la masse molaire totale de la molécule en utilisant les masses molaires de chaque atome.

$$M(\text{NaNO}_3) = M(\text{Na}) + M(\text{N}) + 3M(\text{O}) = 23 + 14 + 3(16) = 85 \text{ g/mol}$$

La concentration molaire de la solution est : $C = 1,05 \text{ M}$. donc cette concentration contient une masse m de nitrate de sodium :

$$m = n_{\text{NaNO}_3} \cdot M_{\text{NaNO}_3} = 1,05 \cdot 85 = 89,2 \text{ g de nitrate de sodium par un litre.}$$

Et donc, la concentration massique $C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$ de la solution est : de 89,2 g/l.

D'après la concentration massique, la masse de nitrate de sodium contenue dans un litre de solution est de 89,2 g. la masse volumique de la solution vaut 1,025 kg/l soit 1025 g pour un litre de solution.

Le pourcentage en masse est donc :

$$p(\%) = \frac{\text{masse de soluté}}{\text{masse d'un l de la solution}} \times 100 ; p(\%) = \frac{89,2}{1025} \times 100 = 8,71\%$$

la dissolution elle même s'accompagne d'une dissociation ionique totale de la solution n'existeront que trois espèces chimiques, le solvant H_2O et les deux ions Na^+ et NO_3^- .

Donc, les fractions molaires de ces ions ou de celle de l'eau sont calculées en suivant les étapes suivantes :

Calculons les quantités de matière respectives de chacune de ces espèces :

Pour chacun des ions un litre de solution contient 1,05 mol ;

pour l'eau le calcul est plus délicat : en calculant tout d'abord la masse d'eau présente dans un litre en soustrayant à la masse d'un litre de solution (1025 g) la masse de ce qui n'est pas de l'eau soit 89,2 g. La masse d'eau dans un litre de solution est donc :

$$m_{\text{eau}} = 1025 - 89,2 = 936 \text{ g. Cela correspond à } \frac{936}{18} = 52 \text{ mol d'eau puisqu'une mole}$$

d'eau a une masse de 18 g.

La fraction molaire de chacun des ions vaut donc :

$$X_{\text{NO}_3^-} = X_{\text{Na}^+} = \left(\frac{n_{\text{NO}_3^-}}{n_{\text{NO}_3^-} + n_{\text{Na}^+} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = \frac{1,05}{(1,05 + 1,05 + 52)} = 0,0194$$

7.7 Concentration normale ou Normalité :

Elle est reliée au nombre d'équivalent-grammes de soluté dans la solution et au type de réaction chimique considérée. Dans le cas des réactions acide-base, l'équivalent-gramme est le nombre de protons échangeables alors que dans les réactions d'oxydo/réductions, il s'agit du nombre d'électrons. La normalité N est donnée par le

nombre d'équivalent-grammes de soluté (α) par litre de solution (éq.g/l) ou bien exprimée par unité normale [N]. Toute fois elle existe une relation entre la normalité (N) et la concentration (C):

$$N = \alpha \cdot C \quad (14)$$

Exemple d'application

Quelle est la normalité de chaque solution :

- Solution de HCl 0,2 M, l'acide participe avec un proton donc $\alpha=1$, la normalité de la solution 0,2 N ;
- La solution de l'acide sulfurique H_2SO_4 0,1 M, l'acide participe avec deux protons donc $\alpha = 2$, la normalité $N= 2 \cdot 0,2 = 0,4$ N ;
- la solution d'hydroxyde de sodium NaOH 2M, la base participe avec un ion hydroxyde OH^- donc $\alpha = 1$, la normalité $N= 2$ N ;
- la solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ 0,3 M, l'oxydant MnO_4^- participe par 5 électrons donc $\alpha = 5$, la normalité $N = 5 \cdot 0,3 = 1,5$ N.

8. Lois des solutions diluées : lois de Raoult

Parmi les techniques qui permettent de déterminer les masses molaires du corps dissous ainsi que la concentration de la solution sont l'ébulliométrie et cryométrie.

8.1 Ebulliométries (1ère loi de Raoult) :

Représente l'augmentation de la température d'ébullition entre le solvant pur (T_0) et la température de la solution diluée (T). Avec $\Delta T_e = T - T_0$, $\Delta T > 0$ car $T > T_0$.

$$\Delta T_e = K_e \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \text{ sachant que : } m_{\text{solution}} = m_{\text{soluté}} + m_{\text{solvant}} = m_{\text{solvant}} \text{ car } m_{\text{soluté}} \ll m_{\text{solvant}}$$

Donc :

$$\Delta T_e = K_e \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} = K_e \frac{n_{\text{soluté}} [\text{mol}]}{m_{\text{solvant}} [\text{Kg}]} = K_e \frac{m_{\text{soluté}} [\text{g}]}{M_{\text{soluté}} [\text{g/mol}] m_{\text{solvant}} [\text{Kg}]} = K_e m$$

$$\Delta T_e = K_e m \quad (15)$$

Avec :

K_e : la constante d'ébulliométrie ;

m : molalité de la solution

8.2 Cryométrie : (2ème loi de Raoult) :

Cette fois-ci concerne la diminution de la température de solidification entre le solvant pur (T_0) et la solution diluée (T). Avec $\Delta T_f = T - T_0$, $\Delta T < 0$ car $T < T_0$

$$\Delta T_f = K_f \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} = K_f \frac{n_{\text{soluté}} [\text{mol}]}{m_{\text{solvant}} [\text{Kg}]} = K_f \frac{m_{\text{soluté}} [\text{g}]}{M_{\text{soluté}} [\text{g/mol}] m_{\text{solvant}} [\text{Kg}]} = K_f m$$

Donc :

$$\Delta T_f = K_f m \quad (16)$$

Où :

K_f : constante cryométrique du solvant.

La loi de Raoult n'est pas valable que pour les solutions diluées et volatiles.

Exemple d'application :

0,5 g d'un composé a été dissout dans 50 g de benzène. Cette solution a été congelée à 0,44 °C plus bas que le benzène pur. Quelle est la masse molaire de ce composé ?. sachant que $K_f = 4,9 \text{ Kg/mol}$.

$$M_{\text{soluté}} = K_f \frac{K_f m_{\text{soluté}}}{\Delta T_f m_{\text{solution}}} = K_f \frac{4,9 \times 0,5}{0,44 \times 50 \cdot 10^{-3}} = 111,36 \text{ g/mol}$$

1. Expérience de Faraday:

La figure 1 montre la distribution et le mouvement des ions au cours d'une électrolyse.

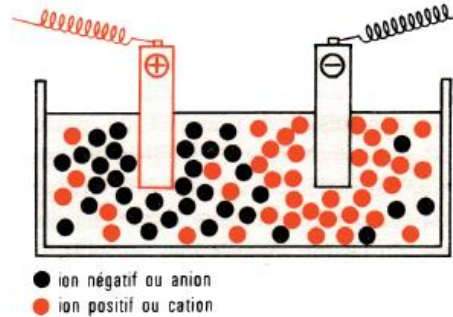


Figure 1 : Mouvement des ions au cours d'une électrolyse.

Les expériences de Faraday suggèrent l'existence d'une relation entre la matière et l'électricité. Dans le but de confirmer cette proposition, un très grand nombre de mesures était réalisé par un voltamètre. En mettant une relation entre les masses de produits dégagés par l'électrolyse et les quantités d'électricité correspondantes. A partir de ces mesures, Faraday résulte deux lois :

- 1- La masse d'un élément qui apparaît à l'électrode (libérée pendant un temps donné) est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse l'électrolyse pendant ce temps
- 2- Les équivalents électrochimiques coïncident avec les équivalents chimiques, c'est-à-dire que quel que soit l'électrolyte utilisé (monovalent, bivalent, trivalent ...), la quantité d'électricité qui libère un équivalent chimique d'un corps est toujours la même.

Par exemple, la quantité d'électricité requise pour décomposer une mole de NaCl sera égale à $N_A \cdot q = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 96486$ coulomb cette quantité s'appel Faraday. Et donc : $1F \approx 96500$ cette quantité transforme n'importe quel ion.

2. Mise en évidence des constituants de la matière :

A partir de ces trois particules élémentaires (électron, proton et neutron) de très petites dimensions que toute la matière de l'univers peut être composée. Ces trois briques ont été découvertes entre 1875 et 1910.

2.1 Electron :

2.1.1 Expérience de Crooks (1869-1875) :

Des études exhaustives de la matière ont été effectuées par William Crookes durant la seconde moitié du XIX^e siècle. Ces études ont été réalisées par l'utilisation d'un tube de décharge représenté sur la figure ci-dessous. Cette expérience consiste à réduire la pression du gaz (air, néon ou hélium....etc) dans le tube de verre jusqu'à 10^{-6} atm. Cette ampoule de verre comporte deux pièces métalliques à ses extrémités nommées par des « électrodes » : une cathode en aluminium et une anode, qui sert de cibler aux électrons. Il applique une tension d'environ 15 000 volts entre les deux électrodes. Il remarque alors l'apparition d'une lumière bleutée qui se forme sur la surface du verre. Ce rayonnement provient de l'électrode reliée à la borne (-) du générateur de tension, appelée cathode. En 1876, E. Goldstein donne un nom à ce rayonnement qu'il appelle "rayon cathodiques". Ce rayonnement est visualisé si l'ampoule contient un gaz sous faible pression. Les rayons cathodiques se propagent en ligne droite et sont déviés à l'approche d'un aimant ou d'un corps chargé : ils sont attirés par le corps chargé positivement et repoussés s'il est chargé négativement.

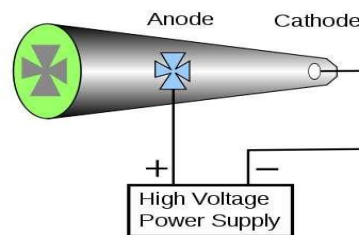


Figure 2 : Vue schématique d'un tube de Crookes.

2.1.2 Expérience de Joseph John Thomson (1856-1940) :

Thomson essayait de comprendre la nature des rayons cathodiques par la réalisation des expériences avec les tubes cathodiques voir figure 3. Dans ce tube à rayons cathodiques le vide a été fait. La cathode (C) est à un potentiel négatif de quelques centaines de volts, l'anode étant reliée à la terre. Les rayons se dirigent vers l'anode et traversent deux fentes S. pour frapper en ligne droite l'extrémité du tube au point O. En appliquant un champ électrique entre les deux plaques P1 et P2 les rayons cathodiques étaient déviés vers le haut selon le chemin (A). Un champ magnétique appliqué avec une bobine, déviait également les rayons cathodiques. De ces observations, Thomson déduisit la nature corpusculaire des rayons cathodiques et la découverte de l'électron. Thomson a mesuré le rapport entre la charge et la masse de

ces corpuscules ($e/m = 1,7 \cdot 10^{11} \text{ C/kg}$) et en déduisit qu'ils étaient au moins 1000 fois plus légers que l'ion d'hydrogène (le proton), donc ces corpuscules sont considérés l'objet le plus léger connu.

Ces expériences, fondées sur la déflexion des électrons, ne permettaient pas de déterminer séparément leur charge et leur masse, mais seulement leur rapport : la force exercée par les champs électrique ou magnétique sur l'électron est proportionnelle à sa charge, l'accélération subie par l'électron est alors proportionnelle au rapport e/m .

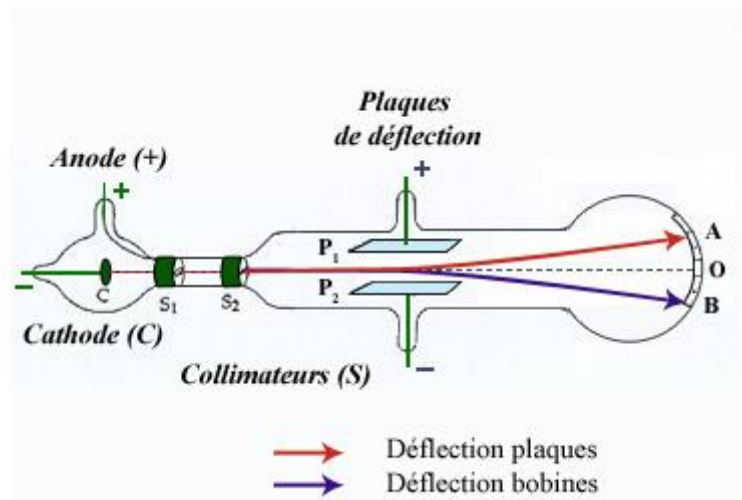


Figure 3 : Expérience de J.J. Thomson.

2.1.3 Expérience de Millikan (1868-1953) :

Le défi de cette expérience était de mesurer séparément un des deux paramètres la charge et la masse d'électron. Pour cela Millikan a pulvérisé de minuscules gouttes d'huiles électrisées entre les deux électrodes horizontales d'un condensateur plan chargé (voir figure 4). Le principe de cette expérience consiste à sélectionner une gouttelette et à analyser son mouvement sous l'action des forces agissant sur elle. Millikan, par simple mesure de vitesse par le rapport de la distance parcourue sur le temps mis pour la parcourir sur une gouttelette d'huile qu'il ionisait en l'irradiant par rayons X, observa expérimentalement que les valeurs d'ionisation étaient toutes multiples entières de $|e| = 1,592 \times 10^{-19} \text{ C}$, constante que l'on connaît aujourd'hui sous le nom de charge élémentaire et que l'on note traditionnellement e ; cette expérience s'est avérée être la première preuve de la quantification de la charge électrique qui est toujours un multiple strictement *entier* positif ou négatif de cette valeur fondamentale e .

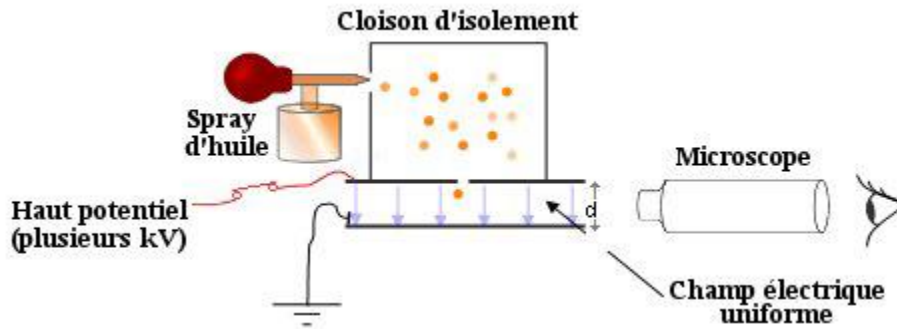


Figure 4 : Expérience de Millikan.

2.2 Proton (Expérience de Goldstein, 1886):

Le proton a été mis en évidence par l'expérience d'Eugen Goldstein en 1886. Cette expérience consiste à placer une cathode percée des canaux dans un tube à décharge contenant un gaz raréfié, le dihydrogène (voir la figure 5). Les électrons accélérés par la différence de potentiel ionisent des atomes d'hydrogène en formant des ions positifs attirés par la cathode et animés d'une énergie cinétique suffisante et traversent le canal et frappent l'écran fluorescent. Ces particules positives du noyau sont des protons.

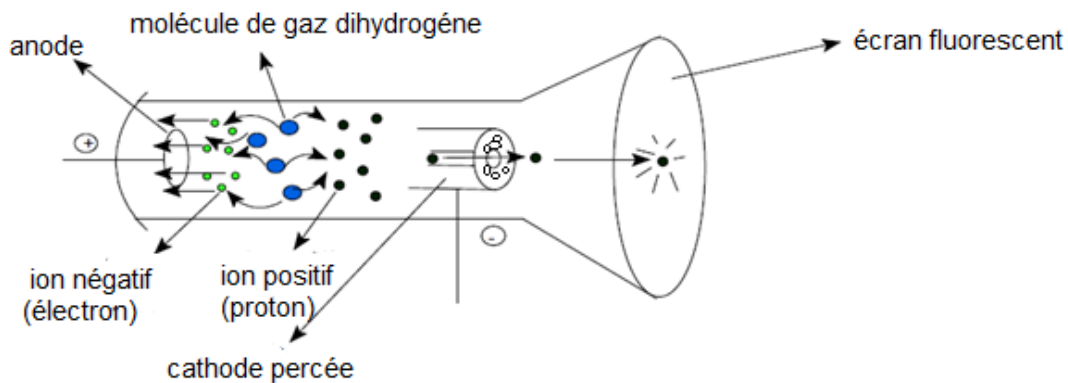


Figure 5 : mise en évidence du proton.

Cette expérience démontre d'une manière claire que l'atome est constitué d'électrons et d'une partie chargée positivement c'est le noyau.

2.3 Neutron (expérience de Chadwick, 1932) :

Le neutron a été découvert par l'expérience de James Chadwick en 1932. Cette expérience est basée sur le bombardement d'un noyau de béryllium (Be) par des

particules α (He) émet des particules des neutrons (voir figure 6). Ces particules émises ont été détectées à l'aide de la paraffine et en plus ces rayonnements n'ont pas pu être influencés ni par présence d'un champ électrique ni par un champ magnétique (pas de déviation) ceci implique que ces rayonnements ne pouvaient s'agir que d'un rayonnement électromagnétique ou d'un faisceau de particules neutres. Chadwick a remarqué une radiation inconnue qui éjectait les protons du noyau. Donc, il a conclu que ces radiations étaient composées de particules de masse approximativement égale au proton sans charge électrique ; les neutrons.

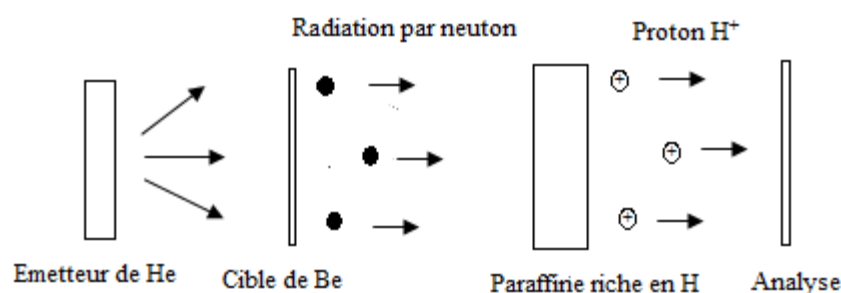


Figure 6 : Représentation de l'expérience et réaction de Chadwick.

3. Modèle planétaire de Rutherford :

La figure 7 montre la représentation d'un atome selon le modèle de Rutherford ou bien nommé également par le modèle planétaire. Ce modèle propose que l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement ($+Ze$) situé en son centre et qui présente la majorité de la masse de l'atome, autour duquel les électrons chargés négativement tournent comme les planètes autour du soleil sous l'effet des forces d'attraction gravitationnelle. Le noyau contient des nucléons : neutrons en nombre N et des protons en nombre Z (Z : le numéro atomique).

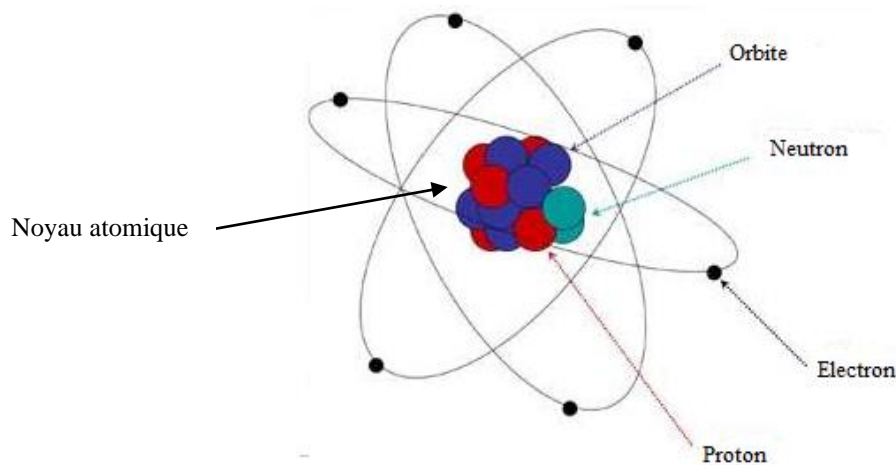


Figure 7 : Représentation de l'atome selon le modèle de Rutherford.

4. Présentation et caractérisation de l'atome :

Un atome ou un élément chimique peut être présenté par le symbole suivant :



Où :

- Z : le numéro atomique qui présente le nombre des protons ou le nombre des électrons (à condition l'élément soit neutre). dans le cas d'ion c'est-à-dire que l'élément porte une charge positive (X^{+Ze} , cation) ou négative (X^{-Ze}) : le nombre d'électron égal :
 - Le nombre d'électron = $Z - Ze$ (s'il s'agit d'un cation) ;
 - Le nombre d'électron = $Z + Ze$ (s'il s'agit d'un anion)
- A : le nombre de masse, il présente le nombre de nucléons (proton+neutron) avec $A = Z + N$.

Exemple d'application :

Donner la composition des particules suivantes : ${}^{23}_{11}Na$, ${}^{56}_{26}Fe^{+2}$, ${}^{12}_6C$, ${}^{13}_6C$ et ${}^{16}_8O^{-2}$.

Elément	Nombre de proton (Z)	Nombre de masse (A)	Nombre de neutron (N)	Nombre d'électron
${}^{23}_{11}Na$	11	23	12	11
${}^{56}_{26}Fe^{+2}$	26	56	30	24
${}^{12}_6C$	6	12	6	6
${}^{13}_6C$	6	13	7	6
${}^{16}_8O^{-2}$	8	16	8	10

Tableau 1 : la constitution de quelques éléments.

Le tableau 2 résume les propriétés physico-chimiques des trois briquet (neutron, proton et électron) constituant de la matière.

Particules	Symbole	Masse (Kg)	Charge (C)
Neutron	n	$1,674 \cdot 10^{-27}$	0
Proton	H^+	$1,672 \cdot 10^{-27}$	$1,60 \cdot 10^{-19}$
Electron	e^-	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$-1,60 \cdot 10^{-19}$

Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques des trois particules.

La remarque la plus importante déduite à partir de ce tableau concerne les masses des particules. Ça se voit clairement que :

La masse de neutron est très approximative à la masse de proton ($m_N \approx m_P$) c-à-d qu'ils ont même dimensions. Par contre la masse d'électron est très négligeable par rapport à la masse de neutron et de proton ($m_e \llll m_P$ et $m_e \llll m_N$ $\frac{m_P}{m_e} = 1833$).

Ces résultats confirment que la masse de l'atome focalise dans le noyau.

$$m_{\text{atome}} = Zm_p + Nm_N + Zm_e. \text{ Et puisque } m_N \approx m_P \text{ et } m_e \llll m_P + m_N$$

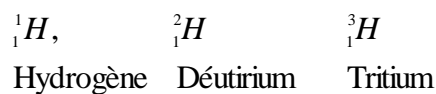
Donc la masse de l'atome devient :

$$m_{\text{atome}} = Zm_p + Nm_p = m_p(Z + N) = Am_p \text{ et puisque } 1 \text{ u.m.a} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ (voir chapitre$$

5. Isotopie et abondance relative des différents isotopes :

5.1 Définition :

Quand deux éléments de même symbole possèdent le même numéro atomique (Z) mais nombre de masse (A) différents sont nommés par isotopes. Par exemple :



5.2 Abondance relative des différents isotopes:

L'abondance naturelle (x) représente le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes présents dans le mélange naturel.

Exemple :

Isotopes	${}^{12}_6C$	${}^{13}_6C$	${}^{14}_6C$
x (%)	98,9	1,09	0,01

Avec : $\sum x_i = 1$ ou $\sum x_i = 100$.

5.3 Masse moyenne d'un atome :

Lorsque un élément chimique présente plusieurs isotopes, sa masse expérimentale est une moyenne pondérée de la masse atomique des différents isotopes.

$$\bar{M} = \frac{\sum_i x_i A_i}{100} \quad (1)$$

Où x_i et A_i : abondance relative et la masse atomique de l'isotope i .

Exemple d'application:

Calculer la masse atomique de l'azote naturel sachant que :

^{14}N a une masse de : 14,007515 u.m.a et une abondance isotopique de 99,635%

^{15}N a une masse de 15,004863 u.m.a et une abondance isotopique de 0,365%.

Par l'utilisation de l'équation 1 : la masse atomique de l'azote vaut 14,01g./mole

$$\bar{M} = \frac{(14,007515 \cdot 99,635) + (15,004863 \cdot 0,365)}{100} = 14,01 \text{ g / mole}$$

6. Séparation des isotopes (Spectrographe de Bainbridge, 1933) :

L'utilisation de spectromètre de masse et beaucoup plus précisément l'utilisation de spectromètre de Bainbridge a permis de séparer et mesurer le rapport q/m de chaque isotope ionisé, où q présente la charge d'ion et m sa masse. Ce spectrographe de Bainbridge se compose de quatre parties : une source d'ions, le filtre de vitesse, l'analyseur et le détecteur d'ion (plaque photographique). Plusieurs pics avec des intensités différents ont été enregistrés par le détecteur. Ceci est dû principalement à la différence de la vitesse de trajectoire qui dépend la masse atomique de chaque isotope (A_1, A_2, \dots) et l'abondance relative.

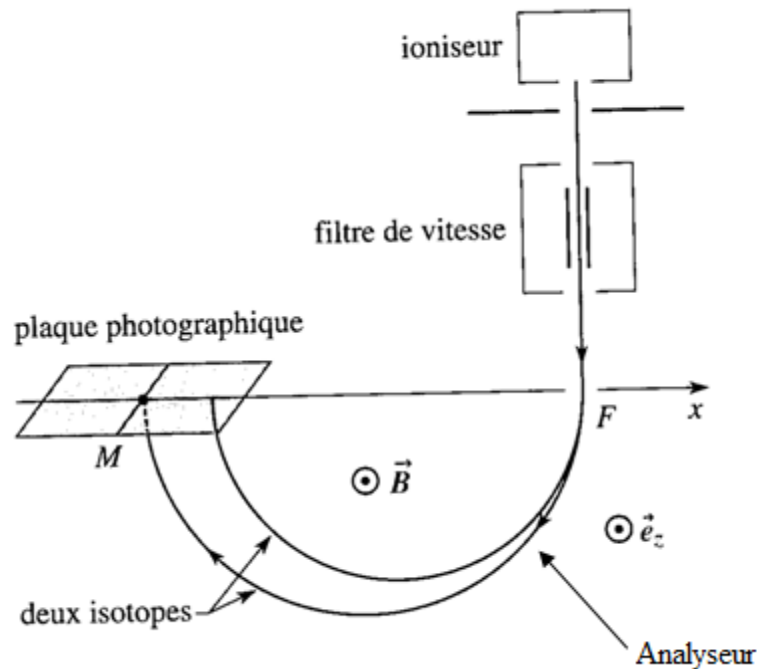
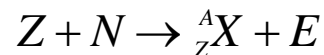


Figure 8: Schéma de principe de spectrographe de Bainbridge.

7. Energie de liaison et de cohésion des noyaux :

7.1 Energie de liaison :

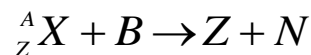
Est définie comme étant l'énergie nécessaire à la formation d'un importe quel noyau à partir de proton et neutron. Elle est décrite par la réaction suivante :



Cette énergie E est toujours négative.

7.2 Energie de cohésion :

Est l'énergie nécessaire pour détruire un noyau en ces constituants (neutron et proton). Cette grandeur est toujours positive. ($B = -E$). Cette énergie est représentée par la réaction suivante :



8. Stabilité des noyaux :

8.1 Détermination de l'énergie de cohésion (Courbe d'Aston) :

L'énergie de cohésion par nucléon (B') est donnée par la relation suivante $B' = B/A$ Où A : le nombre de masse et B énergie de cohésion. Cette quantité d'énergie (B') est exprimée par l'unité suivante (Mev/nucléon). Sachant que : $1 \text{ Mev} = 10^6 \text{ ev} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Joule}$.

1 eV : est défini comme étant l'énergie acquise par un électron accéléré par une différence de potentielle d.d.p = 1 volt. $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1 = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Joule.

La figure 9 représente la variation de l'énergie de cohésion par nucléon en fonction de nombre de mass A. cette courbe est nommée par la courbe d'Aston. Cette allure montre l'évolution de la stabilité des noyaux en fonction de A et qui permette également de visualiser facilement l'élément le plus stable. A partir de cette courbe, ça se voit clairement que cette énergie (B') est inférieure strictement à 8,9 Mev/nucléon ($B' < 8,9 \text{ Mev/nucléon}$) quelque soit l'élément considéré.

La courbe obtenue présente :

- un maximum vers $A = 60$, les atomes correspondant étant les atomes les plus stables qui existent ($\sim 8,8 \text{ Mev/nucléon}$);
- Une décroissance dans de la stabilité au delà de $A = 60$:
- une pente très importante pour la zone des atomes légers de $A < 15$, croissance rapide ;
- une pente beaucoup plus douce, pour les atome $A > 15$;

Les atomes dont $B' < 7,5 \text{ MeV / nucléon}$, vont chercher à se stabiliser et à se rapprocher de la zone de stabilité maximale vers $58 < A < 80$. Ces résultats indiquent la possibilité d'existence deux processus différents : fusion concerne (les atomes légers) et fission (concerne les atomes lourds).

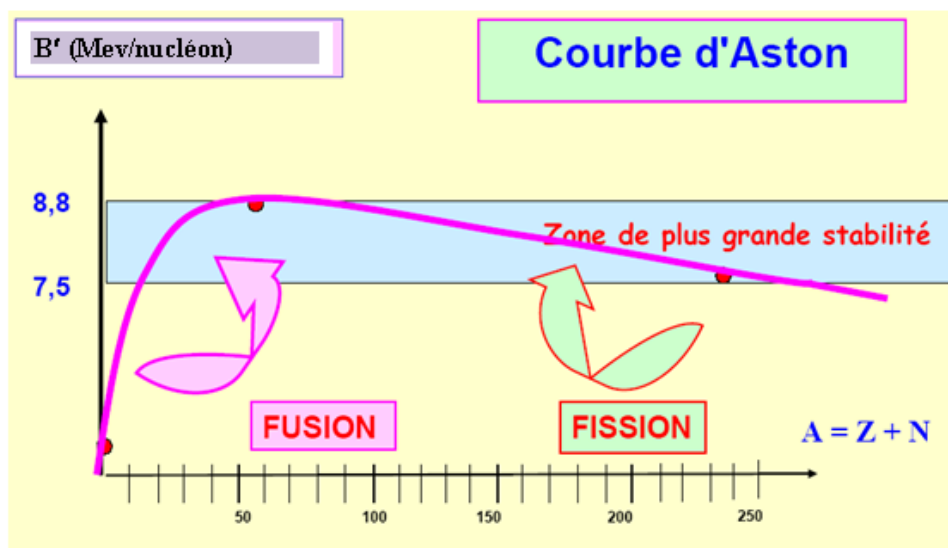


Figure 9 : Courbe d'Aston.

8.2 Stabilité et nombre de nucléons :

D'après Rutherford, l'atome est constitué principalement de vide et toute sa masse est focalisée dans le noyau ce dernier constitue des protons et des neutrons donc la stabilité d'un nucléide va être influencé par le nombre des protons et neutrons. Cet effet est représenté par un diagramme de stabilité (voir figure 10) qui montre la variation du nombre du neutron en fonction du numéro atomique Z dans les noyaux.

L'allure de cette courbe montre clairement que la stabilité est :

- importante pour tous les éléments possédants $Z=N$ (présentée par diagonale) ;
- moins importante (peu stables) entre $20 \leq Z \leq 84$, $N > Z$;
- très faible, c'est-à-dire que les noyaux sont très instables, pour les quels $Z \geq 84$, ils sont radioactifs (émission α).

La présence des neutrons dans un nucléide par un effet de dilution permette de stabiliser un nucléide car les neutrons réduisent les forces électrostatiques qui due aux charges positives des protons. Un noyau stable implique forcément l'existence de force d'intensité plus grande que celle de la force électrostatique de coulomb qui, si elle était seule détruirait le noyau. Donc en conclusion, le rapport entre le nombre de neutron et proton est considéré un facteur principal et déterminante de la stabilité et l'instabilité d'un noyau.

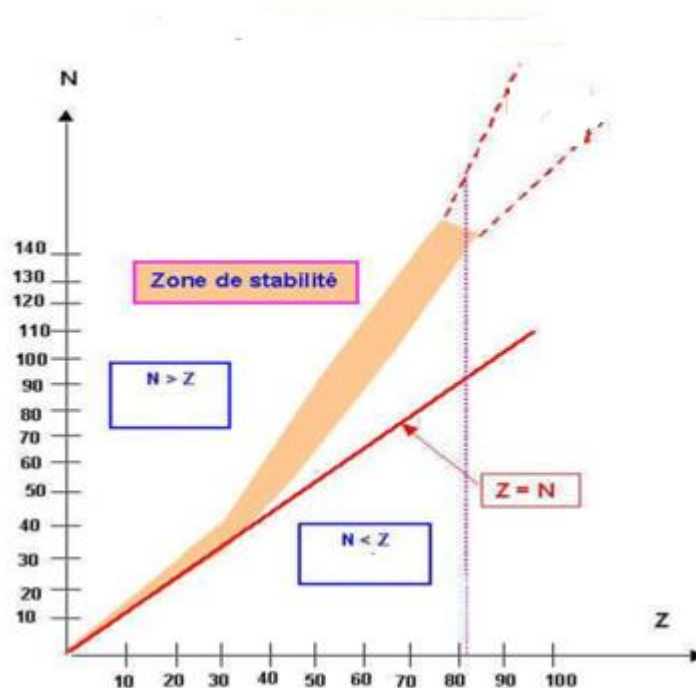


Figure 10 : Diagramme de stabilité des noyaux.

8.3 Théorie de la relativité :

Einstein a exprimé l'énergie selon la formule suivante : $\Delta E = \Delta m C^2$ où C est la célérité (vitesse) de la lumière dans le vide qui vaut $3 \cdot 10^8$ m/s et Δm présente le défaut de la masse qui correspond à l'énergie de formation ou de cohésion d'un noyau. Ce défaut de masse indique que la masse du noyau n'est pas égale à la somme des masses des nucléons. $Zm_p + Nm_n > m_{\text{noyau}}$ ou $Zm_p + Nm_n < m_{\text{noyau}}$. Avec

$$\Delta m = \sum_j m_{j, \text{finale}} - \sum_i m_{i, \text{initiale}} .$$

8.4 Equivalent- masse :

L'énergie de cohésion correspondante à un défaut de masse de 1 u.m.a peut être calculée à l'aide l'équation d'Einstein : $\Delta E = \Delta m C^2$

$$\Delta m = 1 \text{ u.m.a} = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} \text{ donc } \Delta E = 1,67 \cdot 10^{-27} * (3 \cdot 10^8)^2 = 14,94 \cdot 10^{-11} \text{ joule}$$

$$\Delta E (\text{Mev}) = \frac{14,94 \cdot 10^{-11}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 933 \cdot 10^{+6} \text{ ev} = 933 \text{ Mev} .$$

Exemple d'application :

La masse atomique de ${}^{26}_{57}\text{Fe}$ est de 56,9354 u.m.a, et celle de ${}^{92}_{235}\text{U}$ est de 235.6439 uma.

1- Calculer l'énergie de cohésion par noyau, pour chaque nucléide, en joules et en MeV.

2- Quel est le noyau le plus stable ? On donne en u.m.a : masse d'un proton : $m_p = 1,0078$; masse d'un neutron : $m_N = 1,0087$ u.m.a.

1- Calcul de l'énergie de cohésion :

- Pour le Fe :

Pour calculer l'énergie de cohésion (B), en utilisant l'équation d'Einstein :

$$B = \Delta E = \Delta m C^2 \text{ avec :}$$

$$\Delta m = (26 * m_p + 31 * m_N) - m_{\text{th noyau}} = (26 * 1,0078 + 31 * 1,0087) - 56,935 = 0,5371 \text{ u.m.a}$$

$$B = \Delta E = 0,5371 * 1,66 \cdot 10^{-27} * 9 * 10^{16} = 8,024 \cdot 10^{-11} \text{ J/noyau}$$

En MeV ; 1MeV vaut $1,6 \cdot 10^{-13}$ J

$$\text{Donc } B = \Delta E = 8,024 \cdot 10^{-11} \text{ J ; } B (\text{Mev}) = \Delta E = 5,015 \cdot 10^2 \text{ MeV/noyau}$$

- Pour le U :

En utilisant la même équation d'Einstein $B = \Delta E = \Delta m C^2$ avec :

$$\Delta m = (92 \cdot m_p + 143 \cdot m_N) - m_{\text{th noyau}} = (92 \cdot 1,0078 + 143 \cdot 1,0087) - 235,6439 = 1,3178 \text{ u.m.a}$$

$$B = \Delta E = 1,3178 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 9 \cdot 10^{16} = 19,6879 \cdot 10^{-11} \text{ J/noyau}$$

En MeV ; 1 MeV vaut $1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J}$

$$\text{Donc } B = \Delta E = 19,6879 \cdot 10^{-11} \text{ J} ; B (\text{Mev}) = \Delta E = 12,3049 \cdot 10^2 \text{ MeV/noyau.}$$

1. Le noyau le plus stable :

Le noyau le plus stable est celui qui possède l'énergie de cohésion par nucléon la plus élevée. Pour cela il faut calculer tout d'abord cette énergie pour chaque noyau.

$$B'(\text{Fe}) = \frac{B}{\text{nucléon (Fe)}} = \frac{5,015 \cdot 10^2}{57} = 8,798 \text{ Mev/nucléon ;}$$

$$B'(\text{U}) = \frac{B}{\text{nucléon (U)}} = \frac{5,015 \cdot 10^2}{235} = 5,2364 \text{ Mev/nucléon ;}$$

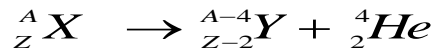
D'après la comparaison des résultats, le noyau de Fer est plus stable que le noyau de l'Uranium.

1. Radioactivité Naturelle

Chaque atome se désintègre d'une manière spontanée est nommé par un radioactif naturel. Un élément chimique manifeste une radioactivité naturelle si le rapport suivant est vérifié : $\frac{A-Z}{Z} \geq 15$ (avec A et Z représentent le nombre de masse et le numéro atomique, respectivement) sauf pour les atomes suivants (^{60}Co , ^{24}Na et ^{30}P) car sont considérés des isotopes. Il existe trois types des rayonnements radioactifs : α , β et γ).

1.1. Rayonnement α : (${}^4_2\text{He}$)

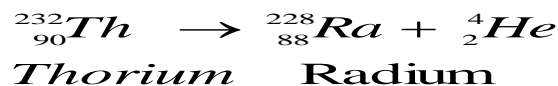
Ce type de rayonnement concerne généralement les atomes lourds $Z > 83$ et il est caractérisé par émission des atomes ${}^4_2\text{He}$. Pour ce cas le nombre du proton et du neutron sont modifiés simultanément par émission des particules α , comme indiqué la réaction de radioactive ci-dessous.



Pour écrire une réaction radioactive correctement il faut vérifier la loi de **Soddy et Fajans** qui affirme la conservation :

- En nombre de masse (A des deux membres doivent être égaux) ;
- Et en nombre de numéro atomique (Z des deux membres doivent être égaux).

Exemple :

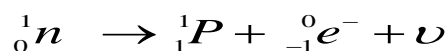


1.2. Rayonnement β :

Il existe deux types de rayonnements β : (β^- (électron) et β^+ (positon))

1.2.1 Rayonnement β^- :

Concerne les isotopes instables possédant un excès de neutron, en émettant des électrons. Ces nucléides cherchent à se stabiliser en augmentant le nombre du proton (P) et en diminuant le nombre du neutron (n) comme le montre la réaction ci-dessous :

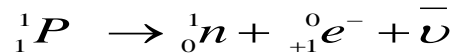


Où ν : anti-neutrino



1.2.2 Rayonnement β^+ :

Ce type de rayonnement concerne les éléments instables mais cette fois-ci qui possèdent un excès de proton en émettant les positons ($\beta^+, {}^0_{+1}e^-$). Le positon possède même masse que l'électron mais des charges différentes. Ces noyaux cherchent à se stabiliser en augmentant le nombre du neutron et en diminuant le nombre de proton c'est-à-dire que les protons transforment en neutrons comme le montre la réaction de radioactive suivante :

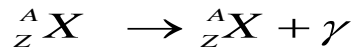


Où : $\bar{\nu}$: neutrino



1.3. Rayonnement γ :

Lorsque un noyau est formé lors d'une désintégration (α ou β), il se trouve dans un état excité, le retour à l'état fondamental libère un photon (énergie) de nature γ .



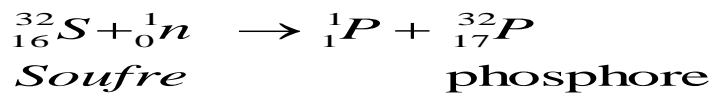
2. Radioactivité artificielle et réaction nucléaire

Chaque réaction nucléaire provoquée est nommée par réaction nucléaire artificielle. Ces réactions sont obtenues par bombardement de certains atomes par des particules convenables tels que : proton, neutron, électron et hélium. Il existe trois types (transmutation, fission et fusion).

2.1 Transmutation :

Ce type de réaction produit des nucléides dont le nombre de masse A est égal ou très voisin de nucléide ciblé (provoqué).

Exemple :



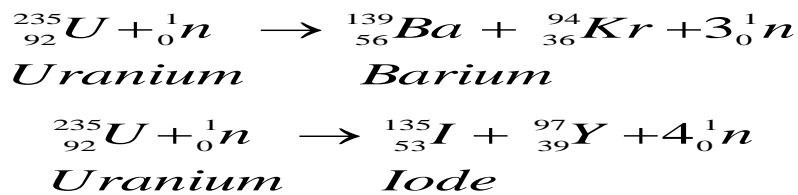
Cette réaction peut être symbolisée par la manière suivante ${}^{32}_{16}S(n, P){}^{32}_{17}P$.

2.2 Fission Nucléaire :

Ce type de réaction concerne les atomes lourds qui possèdent un nombre de masse A élevé tels que ${}^{235}U$ (Uranium) et ${}^{239}P$ (Plutonium). Lorsque ces atomes sont bombardés par des neutrons peuvent subir une cassure conduisant à des atomes légers et à des neutrons. Ces neutrons émis peuvent à leur tour provoquant la fission des atomes voisins qui forment une réaction en chaîne explosive. La réaction de

fission nucléaire est possible si $m_{\text{échantillon}} > m_{\text{critique}}$. Lors de ce processus, il se produit une perte de masse et un dégagement d'énergie important. Elle est de l'ordre de 200 Mev/ atome qui est équivalent à $2 \cdot 10^{13}$ J/Mole. A titre exemple, la fission de 1g de ^{238}U libère une quantité d'énergie suffisante à la combustion de trois tonnes de Charbon. Des centres nucléaires ont été réalisés dans le but de contrôler l'énergie libérée d'une manière régulière car s'il n'y a pas le contrôle il y a la production des Bombes Atomiques A.

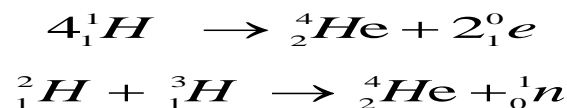
Exemples :



2.3 Fusion Nucléaire :

Ce type de réaction nucléaire concerne les atomes légers. Au cours de cette réaction deux ou plusieurs noyaux légers vont fusionner pour un atome plus lourd et stable. Lors de ce processus, il va y avoir une perte de masse et un dégagement de l'énergie important. Cette énergie est l'origine de la bombe H et des étoiles.

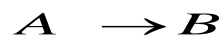
Exemples :



3. Cinétique de la désintégration radioactive

3.1 Loi de décroissance radioactive:

La désintégration spontanée de nucléide A est représentée par la réaction suivante :



Où B : est un nucléide formé et n'est pas radioactif.

La cinétique de cette réaction est exprimée par cette équation

$$-\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

N_t : le nombre de noyau restant à l'instant t ;

N_0 : le nombre de noyau initial.

La séparation de variable de l'équation (1) permette d'obtenir la relation suivante :

$$-\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = \int_{t=0}^t \lambda dt \quad (2)$$

L'équation obtenue après l'intégration de l'équation (2) est :

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

Où :

λ : La constante de la radioactivité exprimée par s^{-1} ou bien d'une manière générale l'inverse de l'unité de temps.

N_d : le nombre de noyau désintégré, $N_d = N_0 - N_t$

$$N_0 = \frac{m_0}{M} N_A$$

$$N_t = \frac{m_t}{M} N_A$$

Où :

m_t et m_0 : représente la masse à l'instant t et la masse initiale, respectivement.

M : la masse molaire d'un nucléide

N_A : le nombre d'Avogadro qui vaut $6,023 \cdot 10^{23}$

Par analogie la loi décroissance peut être également exprimée en fonction de la masse selon l'équation suivante :

$$m_t = m_0 e^{-\lambda t} \quad (4)$$

3.2 Activité radioactive:

Représente le nombre désintégration par seconde. L'activité à l'instant $A(t)$ est exprimée par l'équation suivante (5) :

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t} \quad (5)$$

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (6)$$

Où :

A_0 : présente l'activité initiale, avec $A_0 = \lambda N_0$

La grandeur de l'activité peut être exprimée par différentes unités tels que :

d.p.s (désintégration par seconde), Bq (Becquerel), Cu (curie), etc. Sachant que $1 \text{ d.p.s} = 1 \text{ Bq}$ et $1 \text{ Cu} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ d.p.s}$.

3.3 La Période radioactive ou temps de demi-vie:

Est définie comme étant le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux présents à l'instant t se désintègre ($N_t = \frac{N_0}{2}$), comme le montre la figure 1. Et donc la période

(T) qui nommée également par le temps demi vie $t_{1/2}$ est donnée par l'expression suivante :

$$T = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (7)$$

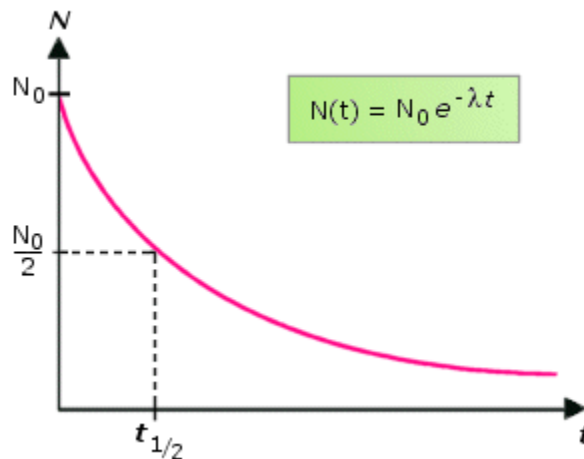


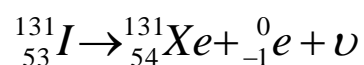
Figure 1 : Cinétique de décroissance.

Exemple d'application :

Un échantillon de 10 mg d'iode $^{131}_{53}\text{I}$ est radioactif β^- . Il a une période $T = 8$ jours.

1. Ecrire l'équation-bilan de désintégration de l'iode 131.
2. Calculer la constante radioactive λ de l'iode $^{131}_{53}\text{I}$.
3. Quelle masse d'iode $^{131}_{53}\text{I}$ reste-t-il au bout de 24 jours ?
4. Calculer le nombre des noyaux reste-t-il au bout de 24 jours.
5. déduire l'activité après 24 jours.
6. Calculer l'énergie libérée par la désintégration d'un noyau d'iode en joule et en MeV.

1. L'équation nucléaire :



2. la constante de la radioactivité :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,69}{8} = 0,086 \text{ j}^{-1}$$

3. La masse de l'iode restante au bout de 24 jours :

$$m_t = m_0 e^{-\lambda t} = 10 \times e^{-0,086 \times 24} = 1,25 \text{ mg}$$

4. le nombre des noyaux restants : Après un mois c'est-à-dire après 30 jours

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t} = \frac{m_0}{M} N_A e^{-\lambda t} = \frac{10}{131} 6,023 10^{23} e^{-0,086 \times 24}$$

$$N_t = 5,747 10^{21} \text{ noyaux}$$

Ou bien :

$$N_t = \frac{m_t}{M} N_A = \frac{1,25}{131} 6,023 10^{23} = 5,747 10^{21} \text{ noyaux}$$

5. l'activité :

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = \lambda \frac{m_0}{M} N_A e^{-\lambda t} = 0,086 \frac{10}{131} 6,023 10^{23} e^{-0,086 \times 24}$$

$$A(t) = 5,02 10^{20} \text{ dpj}$$

6. L'énergie libérée par la désintégration d'un noyau d'iode en joule :

L'équation d'Einstein permet de calculer l'énergie libérée au cours de la désintégration :

$$\Delta E = \Delta m C^2 \text{ avec :}$$

$$\Delta m = (m_{Xe} + m_e) - m_I = -0,00105 \text{ u.m.a}$$

$$\Delta E = -0,00105 \times 931,5 = -0,978 \text{ Mev}$$

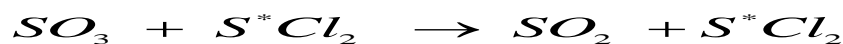
$$\Delta E = -0,978 \times 1,6 10^{-13} = -1,56 10^{-13} \text{ J.}$$

4. Application :

Les éléments radioactifs sont fréquemment utilisés dans différents domaines tels que :

4.1 Traceur :

Pour étudier les mécanismes réactionnels :



4.2 Armes nucléaires :

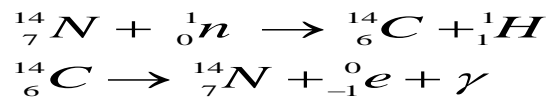
Comme la bombe atomique, bombe H et la bombe de neutron.

4.3 : Source d'énergie :

Comme les piles

4.4 Datation d'échantillon ancien :

Tel que le ^{14}C . Selon les réactions nucléaires suivantes :



5. Danger

Lorsqu'une particule nucléaire traverse une substance (la chair) elle entre en collision avec des électrons et ionise ainsi les atomes qu'elles rencontrent. Elle détruit les molécules organiques : tissus, ces effets sont :

- effets pathologiques : lésions, production de cancers et leucémies
- effet génétique : modification des gènes.
- rayonnements α : peu pénétrants stoppés par la peau, très dangereuses en cas d'ingestion
- rayonnements β : plus pénétrants (1 cm dans la chair) stoppés par interaction avec les noyaux
- rayonnements γ : très pénétrants ils traversent le corps humains

Tous ces rayonnements provoquent des cancers.

1. Dualité onde-corpuscule

L'utilisation du modèle de Bohr basé sur la physique classique n'a pas permis de décrire correctement le comportement des atomes ou des molécules. Donc il est important de créer une nouvelle mécanique qui permette de décrire et élucider des systèmes minuscules. Cette nouvelle théorie est nommée par la mécanique ondulatoire ou mécanique quantique.

1.1 Aspect ondulatoire de la lumière :

1.1.1 Onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique :

Une onde lumineuse est une onde plane électromagnétique propagée dans l'espace en fonction du temps. Cette onde est la résultante de la vibration couplée d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{B} variables dans le temps. Ces deux vecteurs sont perpendiculaires à la direction de propagation et sont orthogonaux entre eux-mêmes (voir figure 1).

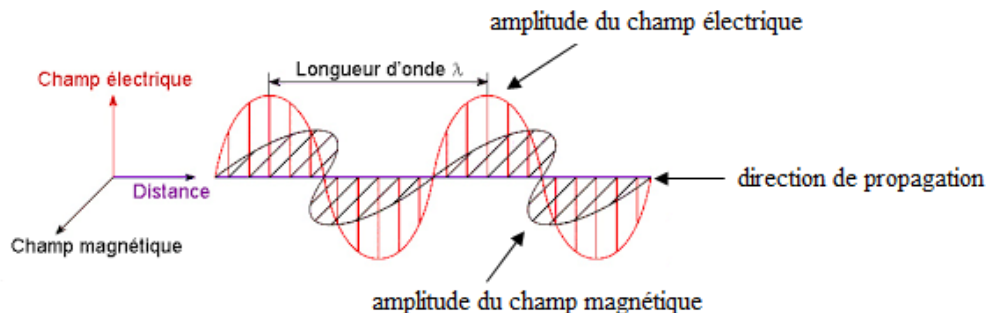


Figure 1 : Onde électromagnétique ou lumineuse.

Chaque onde électromagnétique ou rayonnement lumineux est caractérisé par :

- Son énergie E exprimée en Joule (J) ou eV ; $E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}$ avec h représente la constante de Planck qui vaut $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s ;
- Sa longueur d'onde (λ), exprimée en (m), ou bien période spatiale il s'agit de la longueur à un temps fixé, au bout de laquelle l'onde se répète identique à elle-même.
- Sa nombre d'onde $\bar{\nu}$ défini par $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ et exprimé en (m^{-1}) ;

- Sa fréquence ν exprimée en s^{-1} ou hertz (Hz) ; $\nu = \frac{c}{\lambda}$ avec c : la vitesse de propagation de la lumière dans le vide qui vaut $3 \cdot 10^8$ m/s.
- La période T exprimée en (s), duquel l'onde ou bien période temporelle il d'agit du temps, à position fixée, au bout duquel l'onde se répète identique à elle-même. $T = \frac{1}{\nu}$.

1.1.2 Spectre électromagnétique :

le spectre électromagnétique représente la répartition des ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde, de leur fréquence ou bien encore de leur énergie (voir figure 2). Une onde électromagnétique transporte l'énergie et non pas la matière tels que UV, IR.

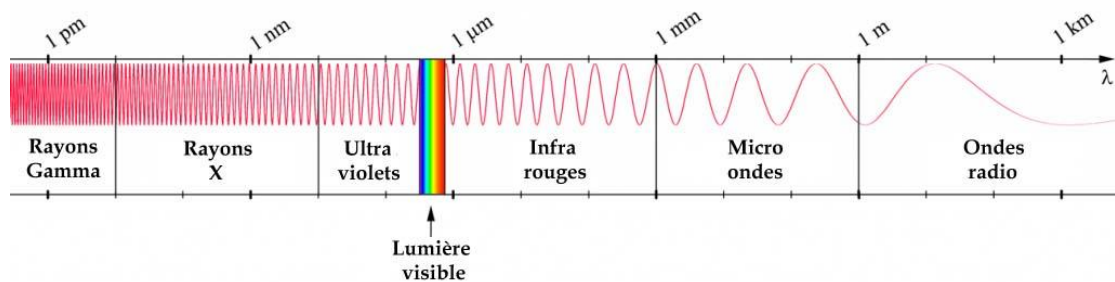


Figure 2 : Le spectre électromagnétique.

1.1.3 Spectre visible de la lumière :

Ce domaine visible représente la partie la plus restreinte et étroite du spectre électromagnétique. Ce domaine est perceptible par notre œil. Le rayonnement visible possède une longueur d'onde comprise entre 400 nm (lumière bleu) et 750 nm (lumière rouge) comme indique la figure 3.

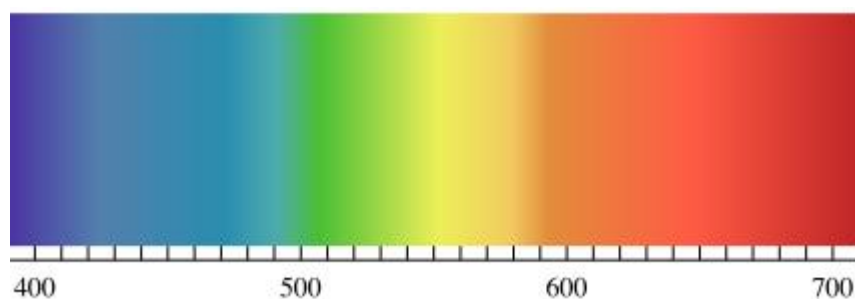


Figure 3 : Spectre visible.

1.2 Aspect corpusculaire de la lumière (Effet photoélectrique) :

L'aspect corpusculaire d'un rayonnement lumineux est considéré comme étant un ensemble de particules transportant chacun un quantum (quanta, la plus petite quantité d'énergie) appelés des photons, dont la valeur est proportionnelle à la fréquence qui lui est associée $E = h \cdot \nu$. L'effet photoélectrique a été découvert par le physicien allemand Hertz en 1885.

1.2.1 Description de l'expérience :

La figure 4 montre l'expérience d'Hertz. Cette expérience consiste à mettre une plaque du zinc montée sur électroscope est chargée, puis irradiée par la lumière émise par une lampe à vapeur de Hg.

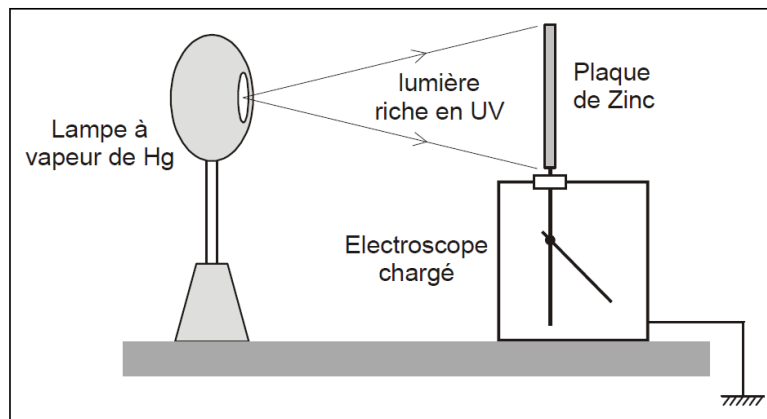


Figure 4 : Expérience d'Hertz.

1.2.2 Principe et observation :

Cette expérience est réalisée en trois façons différentes :

- 1- Première partie : la plaque de zinc et l'électroscope sont chargés négativement, l'aiguille de l'électroscope déviée. Puis quand la plaque de zinc éclairée par la lumière riche en UV, l'électroscope se recharge de nouveau.
- 2- Deuxième partie : Cette fois-ci la plaque de zinc est rechargée négativement mais une plaque en verre est interposée entre la lampe et la plaque de zinc, il n'y a pas de décharge malgré que le zinc soit toujours irradié à travers la plaque en verre, même si en rapprochant davantage la lampe (source d'énergie) de la plaque, la décharge n'a pas lieu. Une fois la plaque en verre est enlevée, la décharge s'effectue immédiatement.
- 3- Troisième partie : dans ce cas la plaque de zinc est chargée positivement au lieu négativement puis la plaque est éclairée : la décharge ne se produit pas.

1.2.3 Interprétation :

La lumière éclairant la plaque de zinc permet d'extraire des électrons du métal, c'est l'effet photoélectrique (voir figure 5).

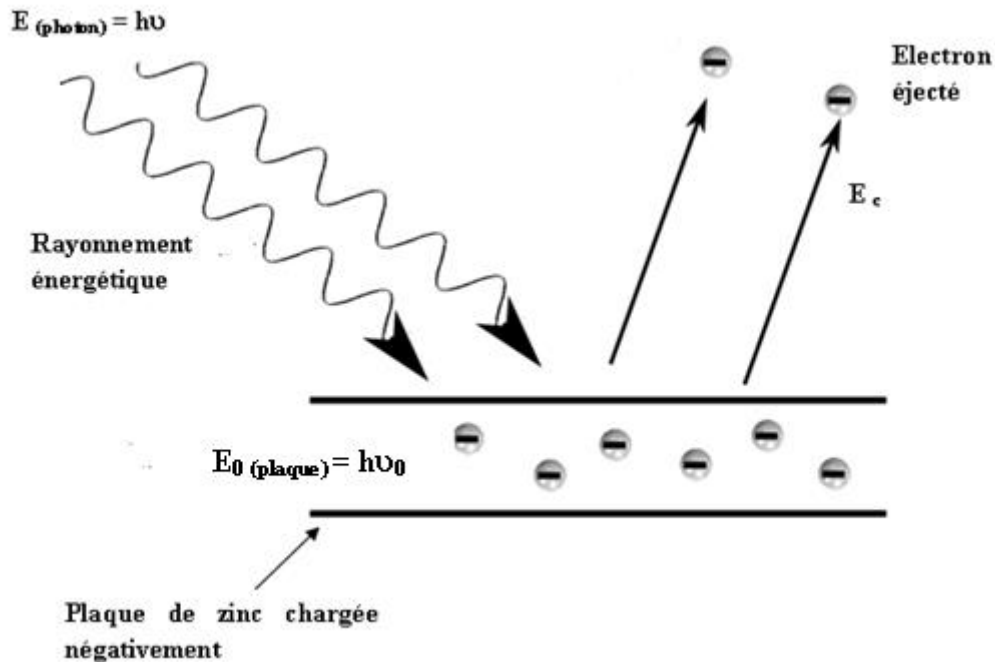


Figure 5 : Principe de l'effet photoélectrique.

Etape 1 : la décharge effectuée car le rayonnement incident possède une énergie ($h\nu$) supérieure à celle de la plaque de zinc ($h\nu_0$). Donc cette énergie est suffisante pour extraire les électrons et ils sont repoussés par la charge négative de la plaque.

Etape 2 : pas de décharge car l'énergie traversée ($h\nu$) à travers la plaque en verre n'est pas suffisante pour extraire les électrons de la plaque de zinc malgré l'augmentation de l'énergie captée par l'approche de la plaque en verre à la lampe.

Etape 3 : pas de décharge car la plaque en métal de zinc est chargée positivement c-à-d il n'y a pas le phénomène de l'extraction des électrons.

Donc, à partir de l'interprétation de l'expérience d'Hertz, il est évident que les électrons ne peuvent pas être émis uniquement si la fréquence de la lumière (irradiée) est supérieure à une valeur de la plaque de zinc (ν_0). Cette fréquence (ν_0) est appelée fréquence seuil caractéristique d'un métal donné (comme le montre la figure 6), ce phénomène a été expliqué plus tard par Albert Einstein en 1905, il supposait que la lumière s'écoule en discontinue, et que l'énergie de rayonnement est transmise à la

matière sous forme de grains d'énergie appelé photons, et l'énergie de chaque photon s'écrit de la manière suivante $E = h \nu$.

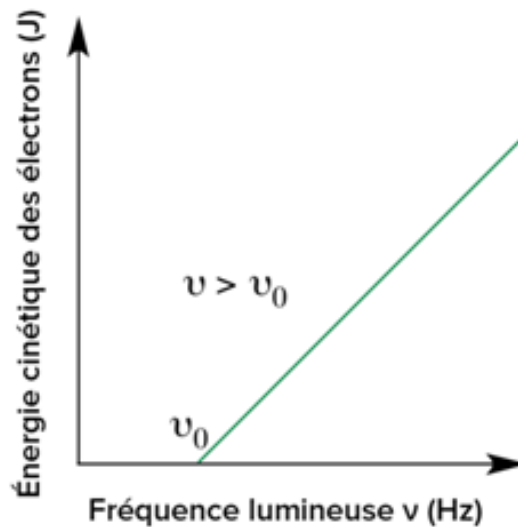


Figure 6 : Variation de l'énergie cinétique en fonction de la fréquence.

Donc, E (de rayonnement incident qui vient frapper la surface métallique) = E_0 (l'énergie de la liaison électron-métal caractéristique de chaque métal) + E_c

$E_{\text{(photon)}} = E_{0 \text{(plaque)}} + E_c$ ce qui implique que $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_0)$, la valeur de h déterminée à partir de la figure 6 vaut $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s.

2. Interaction entre la lumière et la matière

La matière peut être interagisse avec la lumière à travers différents phénomènes d'absorption, réflexion, transmission et d'émission. Dans ce chapitre, les phénomènes étudiés sont absorption et émission.

Lorsqu'un atome est excité par la lumière. Il va absorber cette quantité d'énergie et par conséquent l'atome va passer d'un niveau inférieur vers un niveau supérieur. Le niveau inférieur peut présenter soit l'état fondamental ($n = 1$) ou bien un état moins excité que celle d'état supérieur. Etat fondamental est considéré état le plus stable car il possède l'énergie la plus basse ce phénomène est nommé par absorption. Par contre, le retour de l'électron d'un atome de l'état excité vers un état moins excité ou bien vers un état fondamental résulte une émission d'une radiation cet phénomène est appelé émission. La figure suivante représente les deux phénomènes absorption et émission.

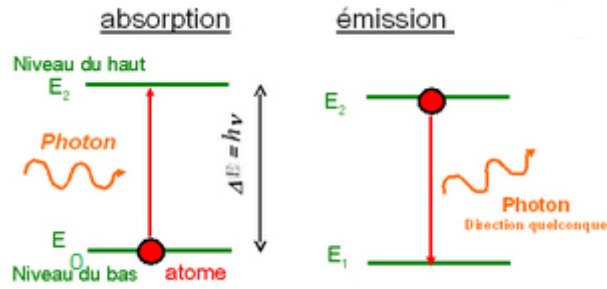


Figure 7 : phénomène d'absorption et émission.

2.1 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

La figure 8 représente le dispositif expérimental de l'expérience de la molécule dihydrogène. Cette expérience permet d'obtenir ce spectre. Ce spectre est considéré le spectre le plus simple. Il a été obtenu à l'aide d'une décharge électrique d'un système contenant la vapeur d'hydrogène sous faible pression (≈ 1 mmHg). Cette énergie fournit va provoquer une dissociation de la liaison H-H dans la molécule H_2 et existe ainsi les atomes d'hydrogène. Cette état d'excitation est temporaire et donc les atomes libèrent cette énergie sous forme de lumière, par la suite cette lumière émise va traverser une fente qu'il va garder uniquement une certaine quantité de lumière traversée à travers cette fente. Après ce rayonnement va être décomposé par un élément dispersif représenté par un prisme. Le rayonnement émis est constitué d'une série de raies colorées bien séparées rouge, bleu, indigo et violette appelées respectivement H_α , H_β , H_γ et H_δ . ce spectre est nommé par le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène ou bien autrement dite spectre discontinu.

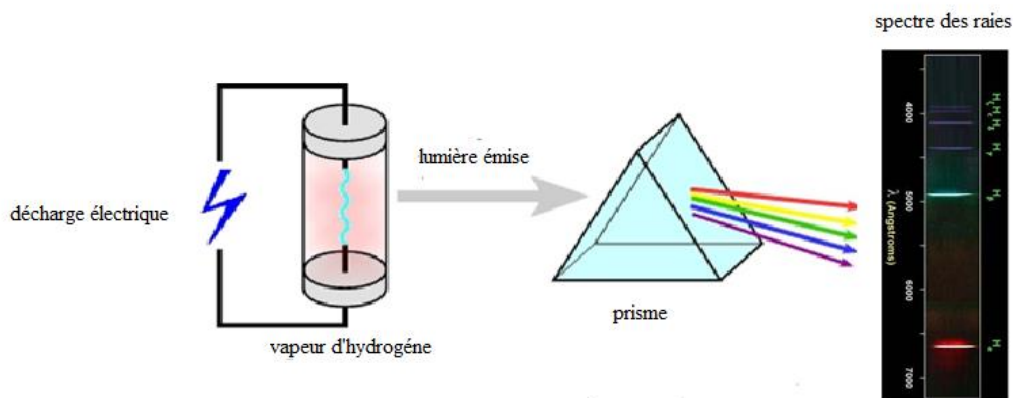


Figure 8 : Dispositif expérimental l'expérience de H_2 soumis à une décharge électrique.

La figure 9 montre que le spectre de l'atome d'hydrogène est composé de plusieurs séries dans des divers domaines de longueur d'onde. La première série a été observée par BALMER (série située dans le domaine visible). Après LYMAN a pu de découvrir une autre série dans le domaine ultra violet (UV), puis, une nouvelle série localisée dans le domaine Infra-Rouge (IR) proche a été découvert par PASCHEN. D'une façon ultérieure BRACKETT et PFUND ont pu identifier deux nouvelles séries de raies dans le domaine IR lointain.

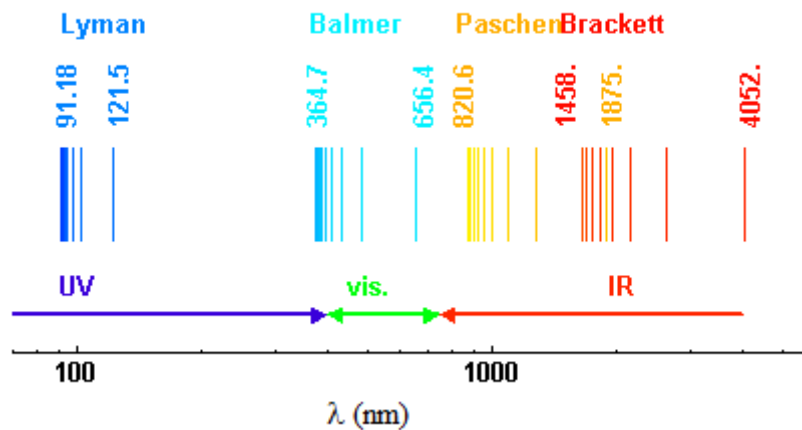


Figure 9 : Série des raies du spectre de l'atome d'hydrogène. λ

2.2 Relation empirique de Balmer-Rydberg :

Balmer a pu de trouver une expression qui permet de retrouver leurs longueurs d'ondes (ou des nombres d'ondes, $\bar{\nu}$ exprimée en m^{-1}) de chaque onde :

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

avec n entier : 3,4,5..... R_H : présente la constante de Rydberg, cette constante est déterminée expérimentalement, dont la valeur est $R_H = 1,097\ 107\ \text{m}^{-1}$. Cette formule empirique a été généralisée par Ritz pour toutes les raies du spectre d'émission atomique de l'hydrogène où :

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

n_1 et $n_2 \in \mathbb{N}^*$, avec $n_1 < n_2$.

2.3 Notion de série de raies :

Une série de raies correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné et fixe n . chaque série à reçue le nom de son

découvreur comme le montre le schéma de la figure 10 et ils sont regroupés dans le tableau 1.

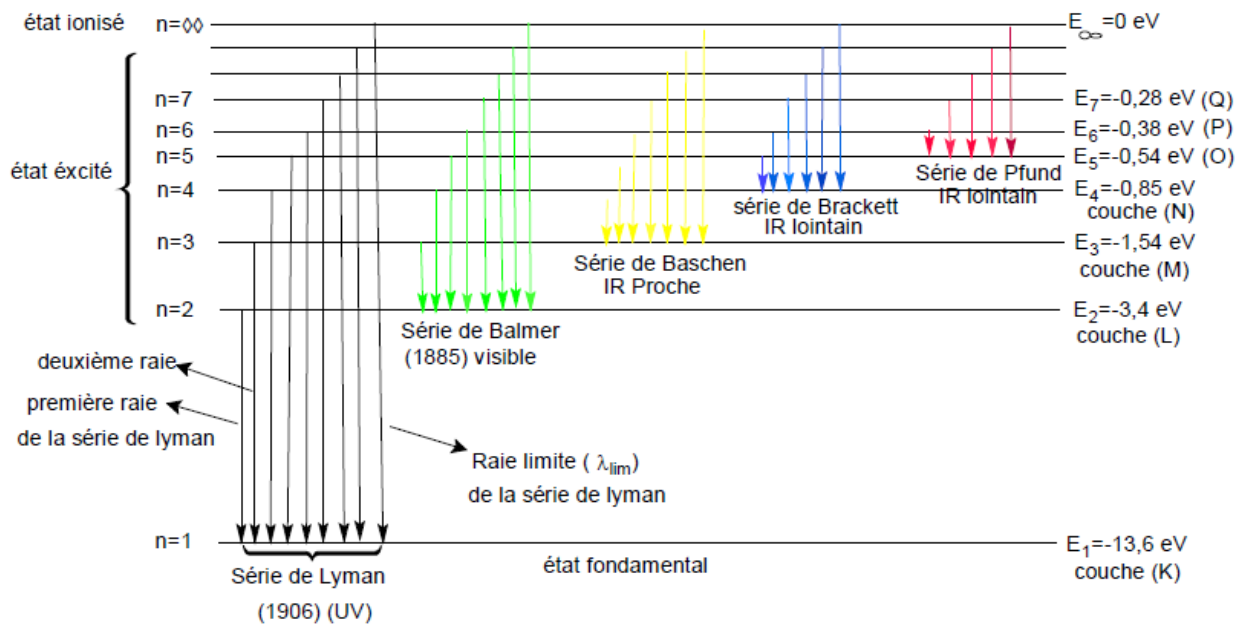


Figure 10: Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

n	Lettre majuscule	Série	Domaine
1	k	Lyman	UV
2	L	Balmer	Visible
3	M	Paschen	IR proche
4	N	Brackett	IR lointain
5	P	PFUND	IR lointain

Tableau 1 : Série des raies du spectre de l'atome d'hydrogène.

3. Modèle atomique de Bohr (1913)

Ce modèle est appliqué pour les atomes simples tels que l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes.

3.1 Les postulats de Bohr :

Le modèle de Bohr est basé sur deux postulats :

- 1- L'électron de masse m_e tourne autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon (r) ;

2- Le moment cinétique de l'électron est quantifié : $mvr = \frac{h}{2\pi}n$, avec :

v : vitesse de l'électron en mouvement ;

h : constante de Plack, qui vaut $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s⁻¹

r : rayon de l'atome (distance entre l'électron et noyau) ;

m : masse d'électron qui vaut : $9,1 \cdot 10^{-31}$ Kg

n : nombre quantique principal.

3.2 Rayon des orbites stationnaires :

L'électron est soumis sous l'action des deux force, une force attractives entre le noyau et l'électron et une force centrifugeuse comme le montre la figure 11.

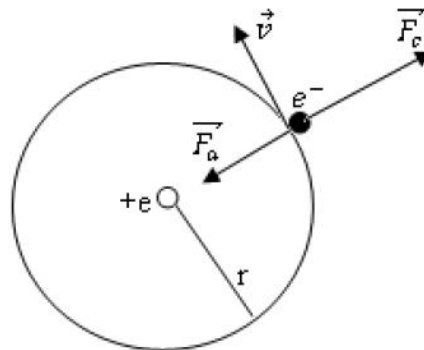


Figure 11 : modèle planétaire de Bohr pour l'atome d'hydrogène.

Le système est en équilibre d'après le premier postulat de Bohr

$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = \vec{0} \quad , \quad \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \quad \text{avec :}$$

$$\|\vec{F}_c\| = \frac{mv^2}{r} \quad \text{et} \quad \|\vec{F}_a\| = k \frac{e^2}{r^2} \quad \text{avec} \quad k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

Où :

$$k : \text{constante électrique} = 9 \cdot 10^9 \left[\frac{Nm^2}{C^2} \right] ;$$

$$\epsilon_0 : \text{permittivité du vide} = 8,85 \cdot 10^{-12}.$$

$$\text{Or : } \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \Rightarrow \frac{mv^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow mv^2 = k \frac{e^2}{r} \quad (I)$$

D'après le deuxième postulat de Bohr,

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

La combinaison de l'équation (I) avec (II) résulte à la formule du rayon de l'orbite :

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 k m e^2} n^2 \quad (3)$$

Une fois les constantes sont remplacées par leurs valeurs, l'expression du rayon de l'orbite devient : $r = 0,53 n^2 \text{ \AA}$, donc c'est bien claire que le rayon dépend uniquement la valeur du nombre positif nommé par le nombre quantique principal.

Le rayon de Bohr pour la première orbite de l'atome d'hydrogène vaut $0,53 \text{ \AA} = a_0$.

3.3 Energie d'électron sur une orbite stationnaire :

Pour un système donné, l'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique (E_c) et

l'énergie potentielle (E_p) ; $E_T = E_c + E_p$, avec $E_c = \frac{1}{2} m v^2$ et $E_p = E_{\text{électrostatique}} = -\frac{k e^2}{r}$

A partir de l'équation (I) : $m v^2 = k \frac{e^2}{r} \Rightarrow E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{k e^2}{r}$

Donc l'expression de l'énergie totale devient :

$E_T = -\frac{k e^2}{r} + \frac{1}{2} \frac{k e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{k e^2}{r}$, une fois, l'expression de rayon est remplacée dans

cette équation, la formule de l'énergie totale du système s'écrit de la manière suivante :

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

Donc, l'énergie totale de l'électron sur l'orbite dépend que le paramètre n et par conséquent, elle est quantifiée c'est-à-dire elle ne peut prendre que des valeurs particulières selon l'expression.

Par exemple, l'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, (pour $n=1$) est $-13,6 \text{ ev}$. Cette quantité d'énergie est considérée la petite valeur algébrique de l'énergie. Donc, dans ce cas le système est le plus stable.

Pour $n=1$, $E_n = E_1 = -\frac{2\pi^2 k^2 e^4 m}{h^2} = -21,76 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ ev}$

Les états correspondant à un : $n > 1$, sont considérés les états excités et correspondent à l'état d'un électron excité. D'où :

$$E_n = E_1 \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6}{n^2}$$

Le modèle de Bohr, a bien justifié la quantification de l'énergie de l'électron, car elle dépend pratiquement que le variable n. Ce variable nommé par le nombre quantique principale doit être toujours : $n \geq 1$.

L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène (ΔE), est définie come étant l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite n_2 avec ($n_1 < n_2$).

Alors que, l'énergie d'ionisation (EI) est l'énergie nécessaire pour arracher un électron c'est-à-dire il s'agit d'une transition de l'orbite $n_1 = 1$ vers $n_2 = \infty$.

3.4 Relation entre la longueur d'onde et les niveaux d'énergie :

Lors d'une transition de l'électron de l'atome d'hydrogène d'un niveau initial n_i vers un autre niveau n_j , l'énergie mise en jeu selon la 3ème postulat de Bohr a pour expression :

$$|\Delta E| = |E_{n_j} - E_{n_i}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 e^4 m}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 e^4 m}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (5)$$

La comparaison de l'équation (5) avec celle de Ritz $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$

(avec $n_i < n_j$.) permet la déduction de la valeur de la constante de Ryderberg. Donc $R_H = 1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Exemple d'application :

Dans l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron dans son état fondamental est égale à -13,6 eV.

a) quelle est en eV, la plus petite quantité d'énergie qu'il doit absorber pour :

- passer au 1^o état excité ?
- passer du premier état excité à l'état ionisé ?

b) Quelles sont les longueurs d'onde des raies du spectre d'émission correspondant au retour :

- de l'état ionisé au 1^o état excité ?
- Du premier état excité à l'état fondamental ?

a.

$$\Delta E_{m,n} = E_1 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \text{avec } m > n$$

$$\Delta E_{2,1} = E_1 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} E_1 = \frac{3}{4} \times 13,6 = 10,2 \text{ ev}$$

$$\Delta E_{\infty,2} = E_1 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = \frac{1}{4} E_1 = \frac{1}{4} \times 13,6 = 3,4 \text{ ev}$$

b. les longueurs d'ondes :

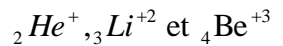
$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{C\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hC}{\Delta E}$$

$$\lambda_{\infty,2} = \frac{hC}{\Delta E_{\infty,2}} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{3,4 \times 1,610^{-19}} = 3,378 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 367,8 \text{ nm}$$

$$\lambda_{2,1} = \frac{hC}{\Delta E_{2,1}} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{10,2 \times 1,610^{-19}} = 1,226 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 122,6 \text{ nm}$$

3.5 Applications aux hydrogénoïdes :

Ce type des ions ayant une structure similaire à celle de l'atome d'hydrogène c'est-à-dire que ces cations possèdent un seul électron et Z protons tels que :



Le rayon et l'énergie de l'électron d'un ion hydrogénoïde sur une orbite n sont exprimés par les relations suivantes :

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 kmZe^2} n^2 = a_0 \frac{n^2}{Z} = \frac{0,53}{Z} n^2 \text{ \AA} \quad (6)$$

$$E_T = -\frac{2\pi^2 k^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \frac{1}{n^2} = E_1 \frac{Z}{n^2} = -\frac{13,6}{Z^2} n^2 \quad (7)$$

Ces équations sont obtenues en remplaçant la charge du noyau (+e) par (+Ze) dans les équations précédentes de l'atome de l'hydrogène.

Pour le spectre des ions hydrogénoïdes, les nombres d'ondes des séries observées sont donnés par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (8)$$

Exemple d'application :

- 1- Les ions suivants : ${}_2\text{He}^+$, ${}_4\text{Be}^+$ et ${}_4\text{Be}^{+3}$ sont-ils des ions hydrogénoïdes ? justifier votre réponse ?
- 2- Soit l'ion ${}_4\text{Be}^{+3}$
 - a- Calculer son énergie d'ionisation ?
 - b- Dans quel niveau peut se déplacer l'électron, s'il était initialement sur le niveau 2 et absorbe une longueur d'onde $\lambda = 25,64 \text{ nm}$?
 - c- Calculer son rayon atomique si l'électron se trouve sur le niveau 3 ?

Données : $R_H = 1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$; $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$; $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$.

1. les ions hydrogénoïdes sont : ${}_2\text{He}^+$ et ${}_4\text{Be}^{+3}$ car il possède un seul électron.

2. Calcul des paramètres pour l'ion ${}_4\text{Be}^{+3}$

a. Energie d'ionisation de l'ion ${}_4\text{Be}^{+3}$:

$$EI = E_{\infty} - E_1 = \frac{13,6}{n^2} Z^2 = \frac{13,6}{(1)^2} (4)^2 = 217,6 \text{ eV}$$

b .Identification n_j :

Formule de Ritz-Balmer pour un ion hydrogénoïde est :

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

Ici l'absorption de λ se fait à partir du niveau ($L=n_1=2$), donc :

$$n_2 = \sqrt{\frac{n_1^2 R_H Z^2 \lambda}{R_H Z^2 \lambda - n_1^2}} = \sqrt{\frac{2^2 \times 1,1 \cdot 10^7 \times 4^2 \times 25,64 \cdot 10^{-9}}{1,1 \cdot 10^7 \times 4^2 \times 25,64 \cdot 10^{-9} - 2^2}} = 6$$

c. rayon atomique pour cet ion :

$$r_n = \frac{0,53}{Z} n^2 = 0,53 \frac{3^2}{4} = 1,19 \text{ \AA}$$

3.6 Insuffisance du modèle de Bohr :

Le modèle de Bohr a permis de déterminer avec succès les paramètres expérimentaux uniquement pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes. Par contre, ce modèle n'a pas pu de traiter les spectres d'émissions des atomes poly-électroniques et il a également échoué d'expliquer et justifier l'apparition du doublement des raies spectrales sous l'effet d'un champ magnétique intense. Donc il a fallu de chercher un autre modèle qui décrit mieux les atomes lourds. Pour résoudre ce problème, ils ont intervenu des orbites elliptiques aux lieux circulaires de modèle de Bohr. Cette

modification qui tient compte la variation de la masse de l'électron avec sa vitesse, entraîne l'apparition des deux autres nombres quantiques l (nombre quantique secondaire) et m (nombre quantique magnétique). Malgré ces améliorations, ce modèle reste encore limité car il n'arrive pas à décrire correctement les gros atomes et il ne donne pas des résultats satisfaisants. D'où, la nécessité d'appel d'une nouvelle théorie. Cette théorie est nommée par la mécanique quantique.

4. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

4.1 Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie :

En 1924, Broglie a proposé que chaque particule (corpuscule) de masse m et de vitesse V est associée une onde de longueur d'onde λ . Cette hypothèse est exprimée par la relation de De Broglie. Cette relation s'écrit la dualité onde-corpuscule :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (9)$$

Avec :

λ : la longueur d'ond ;

h : constante de Planck ;

p : quantité de mouvement ;

m : la masse du particule;

v : la vitesse de la particule.

Généralement, l'aspect ondulatoire pour les corps matériels est la plus part du temps négligeable à l'échelle macroscopique.

Exemple d'application :

Calculer les longueurs d'ondes associées aux systèmes matériels suivants :

a) balle de revolver de 2 g lancée à 300 m/s

b) électron se déplaçant à $3 \cdot 10^4$ m/s.

En utilisant l'équation des De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \text{avec } h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

a. Pour la balle de revolver de 2 g lancée à 300 m/s :

$p = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 300 = 0,6 \text{ Kg.m/s}$, donc la longueur d'onde est :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{0,6} = 1,110^{-11} \text{ m.}$$

Cette onde est totalement indécélable car sa longueur d'onde est beaucoup trop courte pour pouvoir être détectée expérimentalement. Donc, à l'échelle macroscopique les ondes de De Broglie sont totalement négligeables.

b. électron se déplaçant à $3 \cdot 10^4$ m/s :

$$m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$

$$p = 9,1 \cdot 10^{-31} * 3 \cdot 10^4 = 2,73 \cdot 10^{-26} \text{ Kg.m/s, donc la longueur pour l'électron est :}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2,73 \cdot 10^{-26}} = 2,410^{-8} \text{ m.}$$

Cette onde est tout à fait décelable expérimentalement. A l'échelle des objets quantiques les ondes de De Broglie se manifestent expérimentalement (diffraction des électrons par les cristaux par exemple), donc dans ce cas il n'y a pas la possibilité d'ignorer cette longueur par contre il faut la tenir compte, c'est le but de la mécanique ondulatoire quantique.

4.2 Principe d'incertitude d'Heisenberg :

Ce principe affirme qu'il est impossible de définir avec précision et simultanément la position et la vitesse d'une particule. Par conséquent, la notion de trajectoire exacte n'a pas de sens pour les particules. Cela traduit par l'inégalité de Heisenberg suivante :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} n; m \Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi} n$$

Et donc :

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m} n \quad (10)$$

Exemple d'application :

Calculer Δv si la position d'un électron à $\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, la masse d'électron $m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$ et $n = 1$.

Pour calculer Δv en utilisant l'équation (10), $\Delta v \geq \frac{h}{2\pi m \Delta x} n$, après l'application

numérique : $\Delta v \geq 1,16 \cdot 10^6 \text{ m/s}$. Le résultat montre que l'incertitude sur la vitesse de l'électron est important, donc si la mesure de la position de l'électron a été réalisée à 1 \AA près (c'est la précision), il y aura une grande erreur qui peut être commise sur la mesure de la vitesse est vice-versa.

4.3 Fonction d'onde et équation de Schrödinger:

Le comportement d'une particule dans l'espace à l'instant t est caractérisé par la fonction d'onde $\Psi(x, y, z, t)$. Le carré de cette fonction a une signification physique qui présente la probabilité de trouver la particule étudiée dans un volume donné dV .

$$P = \int \Psi^2 dV = 1 \quad (11)$$

La fonction d'onde ψ est la solution d'une équation différentielle dite équation de **Schrödinger** qui s'écrit sous la forme suivante :

$$H\psi = E\psi \quad (12)$$

$$H: \text{L'opérateur Hamiltonien, } H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right];$$

E : Energie totale = $E_C + E_P$ où E_C : énergie cinétique et E_P : énergie potentielle.

4.4 Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger :

Résultat trouvé pour l'atome de l'hydrogène est :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 k m}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad (13)$$

A partir de l'équation (13) c'est bien clair que l'énergie dépend uniquement le nombre quantique principal n .

Si $n =$ une valeur déterminée, donc $E_n < 0$, (électron s'approche du noyau) ;

Si $n = \infty$, $E_n = 0$, dans ce cas, l'électron est arraché complètement du noyau ;

Si $n = 1$, cet état est nommé par l'état fondamental, qui est considéré le niveau plus stable;

Si $n = 2$, représente la 1ère état excité qui est moins stable.

La résolution de l'équation de Schrödinger fournit 4 solutions appelant par les nombres quantiques (n, l, m, S).

4.5 Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique :

Les solutions dépendent 4 paramètres n, l, m et S qui sont des nombres entiers.

4.5.1 Nombre quantique principal (n):

Ce premier nombre quantique provient directement à partir du modèle de Bohr. Ce paramètre doit obéir à la condition suivante, $n \geq 1$. Ce nombre quantique caractérise le niveau occupé par l'électron, ou bien autrement dit il représente la couche qu'il occupe. La couche électronique est indiquée également par des lettres majuscules au lieu des valeurs.

Valeur de n	1	2	3	4	5	6	7	8
Symbole majuscule	K	L	M	N	O	P	Q	R

4.5.2 Nombre quantique secondaire (l):

Ce deuxième nombre quantique caractérise la sous couche occupée par l'électron. Ce nombre doit obéir la condition suivante : $0 \leq l \leq (n-1)$, avec n est le nombre quantique principal . La sous couche électronique est généralement désignée par une lettre minuscule au lieu d'une valeur numérique de l.

Valeur de l	0	1	2	3	4	5
Symbole minuscule	s	p	d	f	g	h

4.5.3 Nombre quantique magnétique (m):

Ce nombre quantique désigne la case quantique occupé par l'électron. Ce nombre peut être négatif, nul et positif. Ce paramètre vérifié la condition suivante : $-l \leq m \leq +l$. ce troisième nombre quantique est symbolisé par un rectangle \square .

4.5.4 Nombre quantique de Spin (S) :

Ce quatrième nombre caractérise le mouvement de l'électron sur lui-même. Il peut prendre que 2 valeurs différentes : $S = \pm \frac{1}{2}$.

$S = \frac{1}{2}$, Si l'électron est placé vers le haut $\square \uparrow$

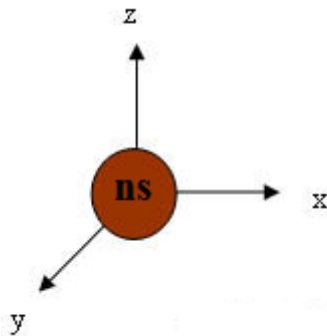
Si $S = -\frac{1}{2}$, l'électron est orienté vers le bas $\square \downarrow$

4.5.5 Orbitale atomique OA :

La solution de l'équation de Schrödinger est nommée orbitale atomique. Cette orbitale représente à la fois la fonction d'onde et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence).

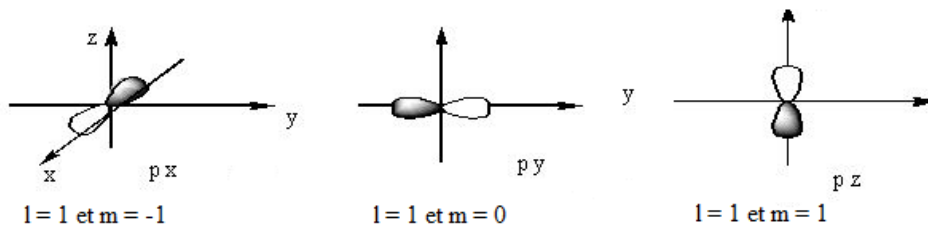
4.5.5.1 Orbitale atomique s :

Ce type des orbitales atomiques sont caractérisées par des nombres quantiques suivants $l = 0$ et $m = 0$. Toutes ces orbitales (ns) possèdent une symétrie sphérique ceci est due à la probabilité de trouver de l'électron varient de la même façon dans toutes les directions autour de noyau.



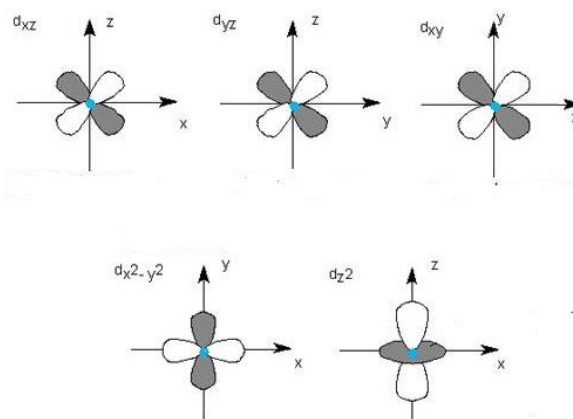
4.5.5.2 Orbitale p :

pour $l=1$, on a $m=-1,0,+1$, il existe trois orbitales de p : p_x , p_y et p_z ces orbitales ayant la même forme mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires. Ces formes sont nommées par des formes haltères.



4.5.5.3 Orbitale d :

Quand $l=2$, m peut prendre les valeurs suivantes $m=(-2,-1,0,1,2)$. Donc il y a 5 orbitales atomiques de d. ces orbitales formes des formes haltères croisés.



4.5.5.4 Orbitale f :

si $l=3$, $m=-3,-2,-1,0,+1,+2,+3$ donc sept orbitales f.

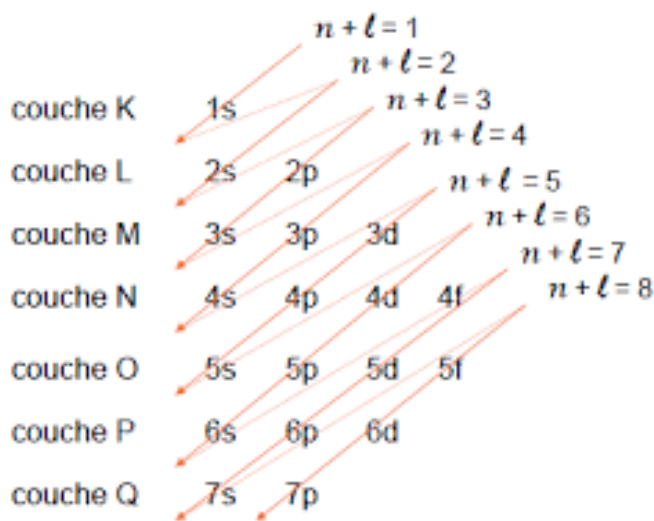
5. Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire

5.1 Configuration électronique des éléments :

La configuration électronique d'un élément représente la répartition (distribution) des électrons dans les orbitales atomiques en ordre croissante.

5.2 Règle de Klechkosky :

Cette règle permet de connaître l'ordre de remplissage des divers couches et sous couches. L'ordre de remplissage des couches et sous-couches se fait par valeurs croissantes du couple $(n+l)$. Et si deux ou plusieurs couples $(n+l)$ conduisent à la même somme, donc dans ce cas, ils sont classés par ordre de n croissant.



Le remplissage se fait selon le diagonale

Le nombre maximal d'électron qui peut être contenir chaque sous couche est donné par la relation suivante : $4 \cdot l + 2$, avec l est le nombre quantique secondaire. Par exemple :

L'orbitale s, $l = 0$, $4 \cdot 0 + 2 = 2$, cette peut être occupé par 2 électrons en maximum ;

L'orbitale p, $l = 1$, $4 \cdot 1 + 2 = 6$, donc l'orbitale p peut prendre de 1 jusqu'à 6 électrons ;

L'orbitale d, la valeur de $l = 2$, donc l'orbitale d peut être occupé de 1 jusqu'à 10 électrons.

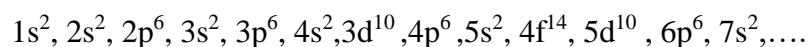
Le nombre maximum des électrons qui peuvent contenir une couche est donné par l'équation suivante : $n_{\max} = 2 \cdot n^2$.

Par exemple,

1. Pour $n = 1$, $n_{\max} = 2$;
2. Pour $n = 2$, $n_{\max} = 8$ (2 électrons pour O.A s et 6 électrons pour O.A p) ;

3. Pour $n = 3$, $n_{\max} = 18$ (2 électrons pour O.A, 6 électrons pour OA p et 10 électrons pour O.A d).

La structure électronique selon la règle de Klechkosky :



Ecriture utilisant les couches : $K^2L^8M^{18}N^{32}$

Configuration électronique simplifiée: couche interne (configuration d'un gaz rare (ns^2np^6)) + la couche externe (couche de valence).

La couche de valence représente la couche la plus externe qu'il occupe l'électron.

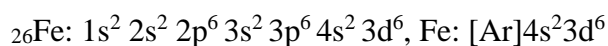
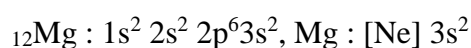
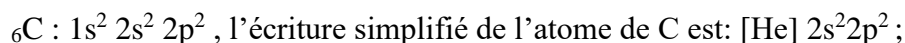
C'est la couche dont n est le plus élevé.

Le tableau 2 résume les structures des gaz rares :

Nom	Z	Symbole	Les éléments
Hélium	2	He	$2 \leq Z < 10$
Néon	10	Ne	$10 \leq Z < 18$
Argon	18	Ar	$18 \leq Z < 36$
Krypton	36	Kr	$36 \leq Z < 54$
Xénon	54	Xe	$54 \leq Z < 86$
Radon	86	Rn	$Z \geq 86$

Tableau 2 : les intervalles d'utilisation des gaz rares dans l'écriture simplifiée.

Exemple :



5.3 Exceptions à la règle de Klechkowski :

Une couche totalement remplie ou moitié remplie confère une grande stabilité aux atomes. L'exception à la règle Klechkowski commence à partir du niveau $n = 4$, le remplissage des OA ne respecte pas rigoureusement la règle de Klechkowski.



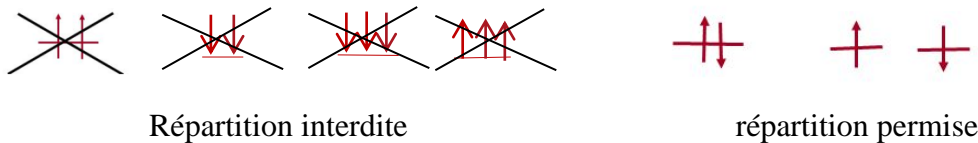
Exemple :



5.4 Règles de remplissage des orbitales atomique :

5.4.1 Le principe d'exclusion de Pauli :

Le principe d'exclusion de Pauli affirme que deux électrons pour un atome donné ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques. Et par conséquent, une orbitale atomique (OA) définie par (n, l, m) ne peut contenir que deux électrons au maximum avec deux spins opposés.



5.4.2 Règle de Hund

Dans une sous-couche d'énergie donnée, le nombre d'électrons non appariés doit être maximum.

Exemple :

Pour la sous couche $l = 1$; $m = \{-1, 0, 1\}$

La configuration électronique selon Hund est : $\uparrow \uparrow \uparrow$ et non pas $\uparrow \downarrow \uparrow$

5.5 Effet écran : Approximation de Slater :

Pour le cas des atomes polyélectroniques, il existe non seulement des interactions de type attractives (noyau-électron) mais également des interactions de type répulsif (électron-électron). Ces interactions répulsives ne sont pas tenu compte ni par le modèle de Bohr ni par la résolution de l'équation de Schrödinger pour des ions hydrogénoïdes. Pour surmonter cet inconvénient, en 1930 Slater a proposé une méthode basée sur le calcul de la charge effective Z^* . En fait, il a remplacé des nombreuses interactions électrostatiques (attractions -répulsions) dans un atome par une interaction attractive simple et corrigée (voir la figure 12). Il considère donc l'attraction entre Z protons du noyau et un électron de étudié de Slater (E_i) quelconque de l'atome mais cette attraction est perturbée par les électrons situés entre le noyau et l'électron étudié (E_i). Ces électrons forment un écran qui est nommé par une constante d'écran (σ). Cette constante représente l'écrantage exercé par les électrons j ($j \neq i$) sur l'électron étudié (E_i), σ dépend la position des électrons de l'atome par rapport à l'électron de Slater. Donc, la charge Z réelle du noyau de l'atome devient alors une charge effective hypothétique du noyau vis-à-vis l'électron étudié (considéré).

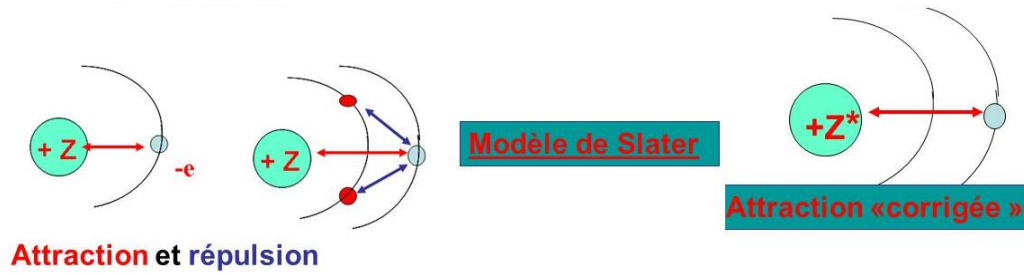


Figure 12 : Représentation de la règle de Slater

Pour calculer les paramètres expérimentaux tels que : le rayon atomique, l'énergie pour une orbite donnée et la longueur d'onde il suffit d'utiliser les équations de Bohr mais en remplaçant Z par Z^* .

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z^*} = \frac{0,53}{Z^*} n^2 \quad (14)$$

$$E_T = -\frac{13,6}{(Z^*)^2} n^2 \quad (15)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H (Z^*)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (16)$$

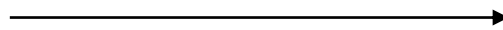
Avec :

$$Z^* = Z - \sum \sigma \quad (17)$$

Pour calculer Z^* il faut suivre les étapes suivantes :

- 1- Ecrire la structure électronique d'un atome donné ;
- 2- Choisir électron étudié (E_i), pour lequel la charge effective sera calculé, les autres électrons apporteront une contribution partielle σ_i , à la constante d'écran totale σ . Cette contribution dépend :
 - 3- Du type d'orbitale (s,p), (d) ou (f) de l'électron ;
 - 4- De la couche électronique n de l'électron.

Le tableau (3) suivant regroupe les valeurs de la constante d'écran σ_i d'après les règles de Slater.

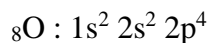
Position d'électron adjacent E_j 

	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d
Position d'électron étudié E_i (Slater)	1s	0,3				
	2s2p	0,85	0,35			
	3s3p	1	0,85	0,35		
	3d	1	1	0,35		
	4s4p	1	1	0,85	0,35	
	4d	1	1	1	1	0,35

Tableau 3 : Valeurs de la constante d'écran σ_i d'après les règles de Slater.

Exemple d'application :

Calculer la charge hypothétique pour l'atome d'oxygène et le chlore.



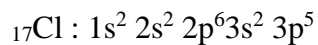
$$Z^*(\text{O}) = Z - \sum \sigma_i$$

En utilisant le tableau 3, pour calculer la constante d'écran totale

$$Z^*(\text{O}) = 8 - [(2 \cdot 0,85) + (5 \cdot 0,35)]$$

$$Z^*(\text{O}) = 4,55$$

La même chose pour l'atome de chlore :



$$Z^*(\text{Cl}) = Z - \sum \sigma_i$$

$$Z^*(\text{Cl}) = 17 - [(2 \cdot 1) + (8 \cdot 0,85) + (6 \cdot 0,35)]$$

$$Z^*(\text{Cl}) = 6,1$$

1. Classification Périodique de D. Mendeleïev :

En 1869, D. Mendeleïev a classé la périodicité des propriétés de 63 éléments chimiques connus à l'époque dans un tableau en fonction de l'ordre croissant de leur masse atomique. Ce tableau périodique a non seulement facilité la comparaison entre les éléments mais également a permis de mieux comprendre la relation entre les propriétés chimiques et leurs structures atomiques.

2. Classification Périodique Moderne :

Cette classification moderne est basée sur l'ordre croissant de Z en respectant la règle de Klechkowski (configuration électronique) car en réalité un élément chimique est défini par son numéro atomique et non pas par sa masse atomique. Les éléments possédant même configuration électronique de la couche externe sont classés dans même colonne

3. Le Tableau Périodique :

Le tableau périodique est constitué de 7 lignes, 18 colonnes, 2 sous groupes (A et B), 8 groupes pour chaque sous groupes, 4 blocs (s,p,d et f) et plusieurs familles (alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, chalcogènes, halogènes, gaz rares, non métaux, et les terres rares : (lanthanides et actinides).

3.1 lignes :

Il existe 7 lignes, la période présente une couche électronique caractérisée par un nombre quantique principal (n). Pour une structure électronique d'un élément la période est la valeur de n la plus élevée.

Exemple :

${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ (la période est 2)

${}_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (la période est 3).

3.2 Bloc

Ce tableau périodique est constitué de 4 types des blocs comme le montre la figure 1.

3.2.1 Bloc s : concerne les éléments chimiques qui possèdent une structure électronique de ns^1 et ns^2 .

3.2.2 Bloc p : correspond aux atomes possédant une structure électronique suivante : $ns^2 np^x$ avec x varie de 1 à 6.

3.2.3 Bloc d : regroupe tous les atomes qui ont une structure électronique de type $3d^x$, $4d^x$ et $5d^x$ avec x varie entre 1- 10.

3.2.4 Bloc f : ce bloc apparaît lorsque l'orbitale atomique 6s est complètement rempli. Concerne les éléments Lanthanides et Actinides.

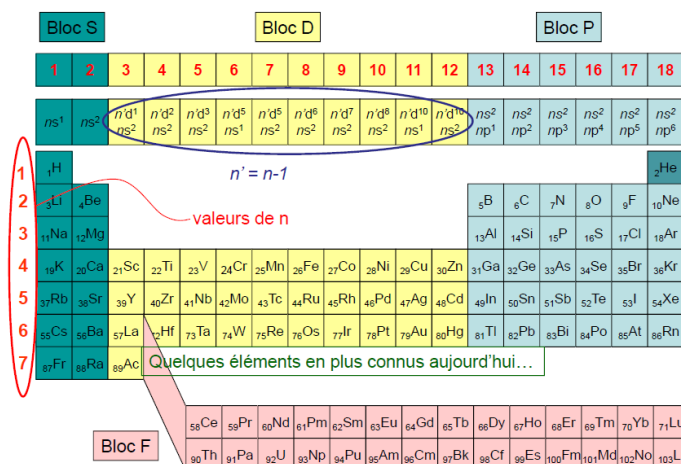


Figure 1 : répartition des blocs dans un tableau périodique.

3.3 Colonne :

Ce tableau périodique est devisé aux 18 colonnes. Pour un élément chimique, la colonne représente le nombre des électrons occupés par la dernière couche (couche externe, couche de valence). Chaque colonne regroupe des éléments possédant la même couche de valence.

Pour les atomes possédant des blocs de type s et p, la colonne = N_v où N_v représente les électrons de la couche de valence

Pour le cas des atomes qui fait partir de bloc p, la colonne = $10 + N_v$

Exemple :

$^{19}\text{K} : [\text{Ar}] 4s^1$ la colonne de cet atome est la 8 ($N_v = 1$) ;

$^{17}\text{Cl} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ la colonne de cet atome est la 17 ($10 + N_v = 10 + 7 = 17$) ;

$^{56}\text{Fe} : [\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ la colonne de cet atome est la 8 ($N_v = 8$) ;

$^{29}\text{Cu} : [\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ la colonne de cet atome est la 11 ($N_v = 11$)

3.4 Sous groupe :

Il existe deux types de sous groupes qui sont nommés par A et B. les sous groupes A constituent les blocs s et p qui ont la configuration électronique suivante : ns^{1-2} et np^{1-6} . Les sous groupes B concernent les éléments du bloc d et f qui possèdent les structures électronique suivantes : $ns^i (n-1)d^j$ avec $1 \leq i \leq 2, j 1 \leq j \leq 10$ et $ns^i (n-1)d^j (n-2)f^k$ avec $1 \leq i \leq 2, 1 \leq j \leq 10, 1 \leq k \leq 14$, respectivement.

3.5 Groupe :

Chaque sous groupe est constitué de 8 groupe comme le montre la figure 2. Le groupe est symbolisé par des chiffres romains (I- VIII). Par définition, le groupe représente les électrons de valence.

IA	IIA											13	14	15	16	17	18
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
	1s ²																
2s ¹		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	IB	II B	2p ¹	2p ²	2p ³	2p ⁴	2p ⁵	2p ⁶
	3s ²											3p ¹	3p ²	3p ³	3p ⁴	3p ⁵	3p ⁶
4s ¹	4s ²	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶
5s ¹	5s ²	4d ¹	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶
6s ¹	6s ²	5d ¹	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶
7s ¹		6d ¹	6d ²	6d ³	6d ⁴	6d ⁵	6d ⁶	6d ⁷	6d ⁸	6d ⁹	6d ¹⁰	7p ¹	7p ²	7p ³	7p ⁴	7p ⁵	7p ⁶
		4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴		
		5f ¹	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁵	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹²	5f ¹³	5f ¹⁴		

Figure 2 : Répartition des groupes et sous groupes.

Les éléments de sous groupe B peuvent avoir des différentes particularités dans la détermination des groupes comme par exemple :

$_{29}\text{Cu}$: [Ar] 4s¹3d¹⁰ selon l'exception de Klechkowski, le groupe de cet atome est I_B ;

$_{30}\text{Zn}$: [Ar] 4s²3d¹⁰, selon la règle de Klechkowski, le groupe de Zn est II_B ;

$_{26}\text{Fe}$: [Ar] 4s²3d⁶ Malgré que ces éléments ne possèdent pas la même couche valence et fait partir aux colonnes différentes mais ils font partir aux même groupe VIII_B. Ces atomes sont nommés par des éléments des triades.

$_{27}\text{Co}$: [Ar] 4s²3d⁷

$_{28}\text{Ni}$: [Ar] 4s²3d⁸

3.6 Familles:

Le tableau périodique est composé de plusieurs familles et chaque famille regroupe des atomes ayant la même couche de valence. Les principales familles du tableau périodique sont :

- Famille des métaux alcalins (colonne 1) : groupe I_A : configuration électronique de type ns¹ ;
- Famille des alcalino-terreux (colonne 2) : groupe II_A : ns² ;
- Famille des chalogènes (colonne 13) : groupe III_A : ns² np¹ ;
- Famille des halogènes (colonne 17) : groupe VII_A ns² n p⁵ ;
- Famille des gaz rares (colonne 18) groupe VIII_A ns² n p⁶ ;
- Famille des métalloïdes (semi-conducteurs), ces éléments forment une frontière qui sépare entre les métaux et non métaux (concerne tous les

éléments qui font partir de la 13^{ème} colonne jusqu'à 18^{ème} colonne). Ces éléments rassemblent par leurs propriétés aux non métaux, mais ils conduisent à divers degrés le courant électriques tels que : Si, Ge, As et Sb ;

- Famille des éléments de transition (colonne de 3 à 11), ce sont des éléments qui possèdent les orbitales (d) incomplètement remplies ;
- Familles des triades, constituent le VIII_B ;
- Familles des terres rares, concerne les éléments d'orbitale f et il existe deux types dans cette famille : les Lanthanides correspondent aux éléments de la 6^{ème} période $57 \leq Z \leq 71$ et les Actinides qui concernent les atomes de la 7^{ème} périodes $89 \leq Z \leq 103$.

3.7 Règle de Sanderson :

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

Exemple :

${}_{13}\text{Al} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^1$, le nombre d'électron de la couche de valence = 3 et la période de l'Al vaut également 3, (3=3) donc Al est un métal.

${}_{83}\text{Bi} : [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$, pour ce cas, le nombre d'électron de la couche de valence = 5 et la période de l'Al vaut également 6, (5 < 6) donc Bi est un métal.

3.8 les Ions les plus stables :

Le tableau 1 regroupe les ions les plus stables qui peuvent former les atomes.

Colonne	1ère colonne	2ème colonne	13ème colonne	14ème colonne	15ème colonne	16ème colonne	17ème colonne
Couche de valence	ns^1	ns^2	$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$
Ions les plus stables	X^+	X^{+2}	X^{+3}	X^{+4} et X^{-4}	X^{-3}	X^{-2}	X^{-1}

Tableau 1 : les Ions les plus stables

Les métaux forment généralement des cations ils ont la tendance de céder des électrons alors que les métalloïdes (semi-conducteurs) peuvent former des anions. Les gaz rares ne forment pas des ions.

4. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques :

4.1 Evolution de Z^* ($Z_{\text{effective}}$) :

La charge nucléaire hypothétique (effective, Z^*) selon Slater (voir chapitre 4) est la suivante : $Z^* = Z - \Sigma\sigma$ avec (Z et σ sont le numéro atomique et la constante d'écran, respectivement). Pour les éléments situant dans la même ligne, Z^* augmente d'une manière régulière de gauche à droite du tableau périodique par 0,65 car non seulement Z augmente par 1 (ajout d'un proton) de gauche à droite et même $\Sigma\sigma$ augmente de 0,35 dans le même sens. Le tableau 2 représente l'évolution de Z^* pour les atomes de même période.

Eléments	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z^*	1,3	1,95	2,6	3,25	3,9	4,55	5,2	5,85

0,65 0,65 0,65 0,65 0,65 0,65 0,65

Tableau 2 : Evolution Z^* dans même période.

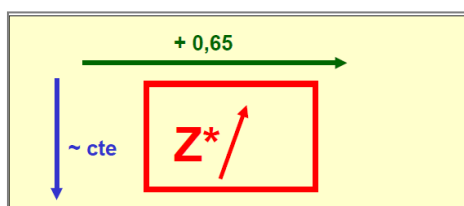
Donc Z^* augmente régulièrement de gauche à droite du tableau périodique.

La variation de Z^* pour des éléments qui se trouvent dans même colonne Z^* augmente légèrement de haut vers le bas du tableau périodique et puis devient constant à partir de $n=3$ comme indiqué dans le tableau ci-dessous 3.

Eléments	Z^*
H	1,3
Li	1,95
Na	2,6
K	3,25
Rb	3,9

Tableau 3 : Evolution Z^* dans même colonne.

En première approximation, Z^* pourra être négligé car la variation étant très faible. Donc le sens de l'évolution de Z^* dans la classification du tableau périodique est comme suit :



4.2 Le rayon atomique (covalent, r_c):

Par définition le rayon atomique (voir figure 3) est la demi-distance qui sépare deux noyaux d'une molécule diatomique homonucléaires liés par une liaison covalent simple (sera traité en détail dans le chapitre VI).

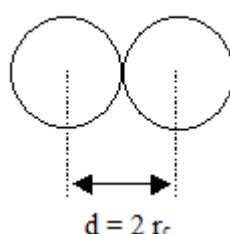


Figure 3 : Rayon atomique.

Le rayon atomique est donné par la relation suivante

$$r_c = \frac{0,53}{Z^*} n^2 \quad (1)$$

r_c est exprimé par (Å) où n et Z^* représentent le nombre quantique principal et la charge nucléaire effective, respectivement. (Voir chapitre précédent).

D'après cette équation r_c diminue de gauche à droite du tableau périodique pour les éléments de même période car le nombre de couche n est le même (reste constante) alors que Z^* augmente de gauche à droite. La diminution de rayon atomique de gauche à droite du tableau périodique (même période) peut être expliquée également par l'augmentation des forces de type attractives entre le noyau et l'électron. Le tableau 4 regroupe l'évolution de r_c pour les atomes de même période.

Eléments	Na	Mg	Al	Si	P	S
Le rayon atomique r_c (Å)	1,9	1,6	1,43	1,32	1,28	1,27

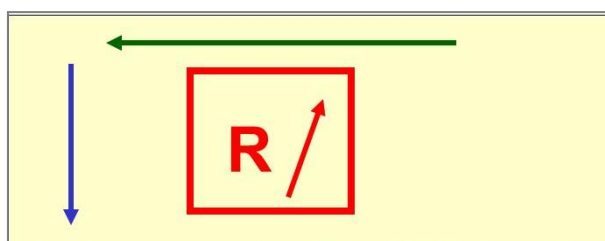
Tableau 4 : Evolution r_c dans même période.

Dans le cas d'une même colonne, Z^* est presque constante donc l'évolution r_c va dépendre fortement la valeur de n . Et vu que le nombre de couche n augmente allant de haut vers bas ceci implique que la distance entre le noyau et l'électron augmente ce qui diminue la force d'attraction entre le noyau et l'électron d'où l'augmentation du rayon atomique. A titre exemple, le tableau 5 résume l'évolution de r_c pour les atomes qui se trouvent dans 13^{ème}.

Eléments	Z^*
C	0,914
Si	1,32
Ge	1,37
Sn	1,62
Pb	1,75

Tableau 5 : Evolution r_c dans même colonne

Donc le sens de l'évolution de r_c dans la classification du tableau périodique est comme suit:



4.3 Le rayon ionique:

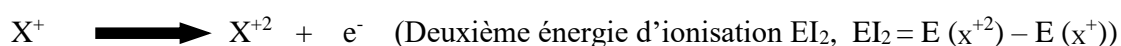
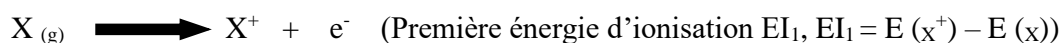
Ion peut être existé sous forme d'un cation (un atome cède des électrons donc il est chargé positivement) ou d'un anion (dans ce cas, atome accepte des électrons, il est chargé négativement). Pour un atome donné, l'évolution rayon ionique par rapport aux rayons atomiques (r_c) est la suivante : $r_{\text{cation}} < r_c$ et $r_c < r_{\text{anion}}$. A titre exemple,

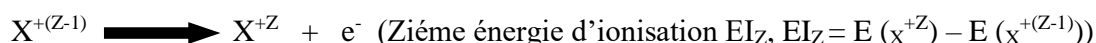
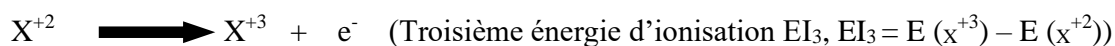
$$\begin{cases} r_{\text{Li}} = 1,23 \text{ \AA} & r_{\text{F}} = 0,5 \text{ \AA} \\ r_{\text{Li}^+} = 0,6 \text{ \AA} & r_{\text{F}^-} = 0,64 \text{ \AA} \end{cases}$$

Pour le cas d'un cation, l'effet d'écran diminue par l'enlèvement des électrons et par conséquent Z^* augmente et donc le rayon d'un cation diminue. Par contre, pour le cas des anions, l'effet d'écran augmente par l'ajout des électrons et par conséquent Z^* diminue qui implique que le rayon anionique augmente. Les rayons anioniques sont toujours plus importants que les rayons cationiques

4.4 Energie d'ionisation:

Par définition l'énergie d'ionisation est l'énergie qu'il faut fournir à un atome gazeux $X(g)$ dans son état fondamental pour arracher des électrons. Donc, ces énergies sont toujours positives. Il s'agit des énergies associées aux réactions suivantes :





Avec $EI_1 < EI_2 < EI_3 < \dots < EI_Z$: plus l'électron est loin du noyau plus il est facile à l'extraire. A titre exemple, la première énergie d'ionisation de potassium gazeux $K(g)$ vaut $EI_1(K) = 16,38 \text{ eV}$. Alors que la deuxième énergie d'ionisation de cation K^+ vaut $EI_2(K^+) = 27,81 \text{ eV}$.

Dans une même ligne, la première énergie d'ionisation (EI_1) croît de gauche à droite du tableau périodique car la charge effective augmente et qui rend l'arrachement difficile donc il faut fournir une énergie importante pour arracher Au fur et à mesure que Z augmente.

Dans une même colonne, la première énergie d'ionisation (EI_1) décroît de haut vers le bas car lorsque le nombre de couche n augmente de haut vers bas l'arrachement des électrons devient plus facile. Ceci peut être expliqué par le fait que la force d'attraction entre noyau et les électrons devient de plus en plus faible quand n augmente.

Le sens d'évolution de la première énergie d'ionisation est représenté dans le tableau 6.

${}^1_1\text{H}$ 13,6 eV	$EI \nearrow$							${}^2_2\text{He}$ 24,6 eV
${}^3_3\text{Li}$ 5,4 eV	${}^4_4\text{Be}$ 9,3 eV	${}^5_5\text{B}$ 8,3 eV	${}^6_6\text{C}$ 11,3 eV	${}^7_7\text{N}$ 14,5 eV	${}^8_8\text{O}$ 13,6 eV	${}^9_9\text{F}$ 17,4 eV	${}^{10}_{10}\text{Ne}$ 21,6 eV	
${}^{11}_{11}\text{Na}$ 5,1 eV	${}^{12}_{12}\text{Mg}$ 7,6 eV	${}^{13}_{13}\text{Al}$ 6,0 eV	${}^{14}_{14}\text{Si}$ 8,2 eV	${}^{15}_{15}\text{P}$ 10,5 eV	${}^{16}_{16}\text{S}$ 10,4 eV	${}^{17}_{17}\text{Cl}$ 13,0 eV	${}^{18}_{18}\text{Ar}$ 15,8 eV	
${}^{19}_{19}\text{K}$ 4,2 eV	${}^{20}_{20}\text{Ca}$ 6,1 eV	${}^{31}_{31}\text{Ga}$ 6,0 eV	${}^{32}_{32}\text{Ge}$ 7,9 eV	${}^{33}_{33}\text{As}$ 9,8 eV	${}^{34}_{34}\text{Se}$ 9,8 eV	${}^{35}_{35}\text{Br}$ 11,8 eV	${}^{36}_{36}\text{Kr}$ 14,0 eV	

Tableau 6 : Evolution de la première énergie d'ionisation dans un tableau périodique.

4.5 Affinité électronique (A_e):

Est défini comme étant la quantité d'énergie dégagée à la suite d'une fixation d'un électron à l'atome neutre pour former un anion selon la réaction suivante :



Cette énergie de fixation électronique est généralement négative. A_e augmente en traversant une période de gauche à droite, par contre A_e varie très peu en descendant un groupe. Le sens de variation de A_e dans un tableau périodique est représenté dans le tableau 7.

A_e augmente de gauche à droite

<i>H</i>								<i>He</i>	
-74,5								+21,2	
<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>		
-59,8	-36,7	-17,3	-122,3	+20,1	-141,3	-337,5	+28,9		
<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>		
-52,2	+21,2	-19,3	-131	-68,5	-196,8	-349,2	+35,7		
<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Kr</i>		
-45,4	+186	-35,3	-139	-103	-203	-324,1	+40,5		
<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>	<i>Xe</i>		
-37,6	+145	-19,3	-99,5	-90,5	-189	-295,2	+43,5		
<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
+70,5	+1,93	-60,8	-93,5	+93,5	-44,5	-102	-156	-173	-8,7
<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	<i>Tc</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>
+38,6	-43,5	-109	-114	-95,5	-145	-162	-98,5	-193	+26,1

↑

A_e

↑

augment de

bas vers

Tableau 7 : Sens d'évolution de l'Affinité électronique dans un tableau périodique.

4.6 Electronégativité (χ_A):

χ_A électronégativité d'un atome caractérise la tendance d'un atome à attirer les électrons vers lui lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément comme le montre la réaction chimique.



Ceci indique B est plus électronégative que A. . Plus χ_A est grand plus l'élément est susceptible d'attirer les électrons en lui. Il existe trois échelles différentes pour mesurer cette grandeur :

- Echelle de Mulliken
- Echelle de Pauling
- Allred et Rochow

4.6.1 Echelle de Mullikan

Millikan a défini l'électronégativité comme étant la moyenne arithmétique en la première énergie d'ionisation (EI_1) et l'affinité électronique (A_e) selon l'expression suivante :

$$\chi_A = k \frac{EI_1 + A_e}{2} \quad (2)$$

Avec k : constante qui vaut $0,317 \text{ eV}^{-1}$.

4.6.2 Echelle de Pauling :

Pauling a défini la différence d'électronégativité entre les éléments A et B par cette équation :

$$|\chi_{AB}^p| = |\chi_A^p - \chi_B^p| = \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{(E_{A-A} \cdot E_{B-B})}} \quad (3)$$

Où :

E_{A-A} , E_{B-B} et E_{A-B} représentent les énergies de liaison (en KJ/mole) des molécules diatomiques A-A, B-B et A-B, respectivement.

4.6.3 Echelle de d'Allred et Rochow :

L'électronégativité est définie selon cette échelle comme étant la force d'attraction entre l'atome et un électron, séparé de noyau par une distance égale au rayon atomique (covalent) de l'atome. Cette grandeur est donnée par l'expression suivante :

$$\chi = \frac{0,359Z^*}{r_c^2} + 0,744 \quad (4)$$

Où :

Z^* : charge effective (hypothétique) ;

r_c : rayon atomique (covalent) d'un atome.

L'électronégativité varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation comme le montre le tableau 8.

χ augmente de gauche à droite

Métaux										non métaux							
H 2,1																	He
Li 1	Be 1,5											B 1,9	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4	Ne
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3	Ar
K 0,8	Ca 1	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,5	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2	Se 2,4	Br 2,8	Kr
Rb 0,8	Sr 1	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,7	Cd 1,4	In 1,7	Sn 1	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe
Cs 0,7	Ba 0,9	Ln	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,8	Po 2	At 2,2	Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np-Lr 1,3											

χ augmente de bas vers

Tableau 8 : Evolution de l'électronégativité dans un tableau périodique.

Les gaz rares n'ont pas d'électronégativité car leur couche de valence est saturée.

5. Calcul des rayons atomique, ionique et les énergies d'ionisation :**5.1 Calcul rayon atomique et ionique :**

En utilisant l'équation suivante $r_c = \frac{0,53}{Z^*} n^2$ (bien décrite dans le chapitre précédent) permette de calculer le rayon atomique (covalent) d'un atome. A titre exemple, en calculant le rayon atomique de l'atome de Be

${}_4\text{Be} : 1s^2 2s^2$ ($n = 2$ et $Z^* = Z - \Sigma\sigma$), $\Sigma\sigma$ peut être calculé en utilisant le tableau de Slater (voir chapitre IV).

$$\Sigma\sigma = [(2 \cdot 0,85) + (1 \cdot 0,35)] = 2,05 ; \text{ donc } Z^* = 4 - 2,05 = 1,95$$

$$r_c = \frac{0,53}{Z^*} n^2 = \frac{0,53 (2)^2}{1,95} = 1,08 \text{ donc } r_c = 1,08 \text{ \AA}.$$

Pour le cas d'ion par exemple ${}_4\text{Be}^{+1}$, en utilisant toujours l'équation (1)

Le rayon de ${}_4\text{Be}^{+3}$ est calculé par cette manière :

${}_4\text{Be}^{+1} : 1s^2 2s^1$ ($n = 2$ et $Z^* = Z - \Sigma\sigma$)

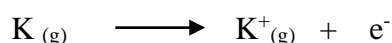
$$\Sigma\sigma = [(2 \cdot 0,85)] = 1,7 ; \text{ donc } Z^* = 4 - 1,7 = 2,3, \quad r_c = \frac{0,53}{Z^*} n^2 = \frac{0,53 (2)^2}{2,3} = 0,92$$

Donc $r_{\text{Be}^+} = 0,92 \text{ \AA}.$

5.2 Calcul de l'énergie d'ionisation :

L'énergie d'un niveau donnée est donnée la relation suivante $\frac{13,6}{n^2} (Z^*)^2$, a titre exemple le calculer de la première et deuxième énergie d'ionisation de l'atome de potassium (${}_{19}\text{K}$). Pour calculer ces grandeurs il faut suivre ces étapes :

Calcul de la première énergie d'ionisation :



$$EI_1 = E(\text{K}^+) - E(\text{K})$$

Avec : $E(\text{K}) = 2 E_{1s} + 8 E_{2s2p} + 8 E_{3s3p} + E_{4s4p}$ et $E(\text{K}^+) = 2 E_{1s} + 8 E_{2s2p} + 8 E_{3s3p}$

Donc $EI_1 = -E_{4s4p} = \frac{13,6}{n^2} (Z_K^*)^2$ Pour cela il faut tous d'abord écrire la structure

électronique du potassium est :

${}_{19}\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ($n = 4$)

$$Z^*_{(\text{K})} = Z - \Sigma\sigma = 19 - ((2 \cdot 1) + (8 \cdot 1) + (8 \cdot 0,85)) = 2,2$$

$$\text{Donc : } EI_1 = -E_{4s4p} = \frac{13,6}{n^2} (Z_K^*)^2 = \frac{13,6}{16} (2,2)^2 = 4,11 \text{ eV}$$

Calcul de la deuxième d'énergie d'ionisation :



$$EI_2 = E(K^{+2}) - E(K^+)$$

$$\text{Avec : } E(K^+) = 2E_{1s} + 8E_{2s2p} + 8E_{3s3p} \text{ et } E(K^{+2}) = 2E_{1s} + 8E_{2s2p} + 7E'_{3s3p}$$

Donc $EI_2 = 7E'_{3s3p} - 8E_{3s3p}$ Pour cela il faut tous d'abord écrire la structure électronique de $(K^+ \text{ et } K^{+2})$

$${}_{19}K^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \quad (n = 3);$$

$${}_{19}K^{+2} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \quad (n = 3).$$

$$E_{(3s3p)} = -\frac{13,6}{n^2}(Z^*_{(K^+)})^2 \text{ et } E'_{(3s3p)} = -\frac{13,6}{n^2}(Z^*_{(K^{+2})})^2$$

Pour calculer E_{3s3p} et E'_{3s3p} il faut calculer Z^* de K^+ et K^{+2} , respectivement.

$$Z^*_{(K^+)} = Z - \Sigma\sigma = 19 - ((2 \cdot 1) + (8 \cdot 0,85) + (7 \cdot 0,35)) = 7,75$$

$$Z^*_{(K^{+2})} = Z - \Sigma\sigma = 19 - ((2 \cdot 1) + (8 \cdot 0,85) + (6 \cdot 0,35)) = 8,1$$

$$E_{(3s3p)} = -\frac{13,6}{9}(7,75)^2 = -90,76 \text{ ev}$$

$$E'_{(3s3p)} = -\frac{13,6}{9}(8,1)^2 = -99,14 \text{ ev}$$

$$EI_2 = 7E'_{3s3p} - 8E_{3s3p} = (7 \cdot (-99,14)) - 8(-90,76) = 32,1 \text{ ev}$$

$EI_2 > EI_1$ car K^+ possède la structure stable du gaz inerte Ar. Il serait très difficile d'arracher un deuxième électron au potassium.

1. La Liaison Chimique dans la théorie de Lewis :

1.1 Couche de Valence (couche externe):

Pour un atome donné, les électrons de valence (v) sont les électrons célibataires caractérisés par la couche dont le nombre quantique principal (n) est le nombre le plus élevé. Ces électrons désignent le nombre des liaisons qui peuvent former chaque atome. Les propriétés chimiques d'un atome peuvent être déterminées à l'aide de la présence dans la couche de valence (périphérique) de doublets d'électrons, d'électrons célibataires ou d'orbitaux atomiques vacantes (cases quantiques vides).

Pour les atomes du bloc s et p ($ns^x np^y$, avec : $0 \leq x \leq 2$ et $0 \leq y \leq 6$), le nombre d'électrons de valence $N_v = \sum x+y$.

Exemple :

${}^7\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p^3$ la couche de valence est $2s^2 2p^3$ donc $N_v = 5$

Pour le cas des atomes du bloc d , les électrons de valence sont les électrons caractérisés par les plus grandes valeurs de couche n si $(n-1) d^z$ n'est pas remplis c'est à dire $(ns^x (n-1)d^z$, avec : $0 \leq x \leq 2$ et $0 \leq z < 10$), $N_v = \sum x+z$

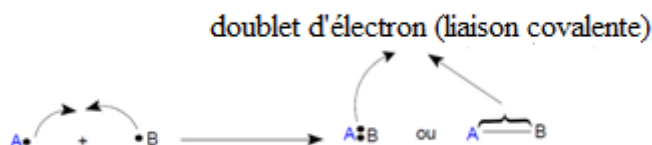
Exemple :

${}^{25}\text{Mn}$: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ la couche périphérique de l'atome de Manganèse est $4s^2 3d^5$ donc, $N_v = 2+5 = 7$.

1.2 Les Différents types de liaisons :

1.2.1 Liaison Covalente :

Dans ce cas, chaque atome fournit un électron de valence pour former une liaison covalente entre l'atome A et comme le montre le schéma suivant.



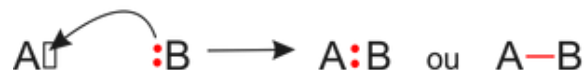
Exemple : formation de la molécule Cl_2

Répartition des électrons de valence

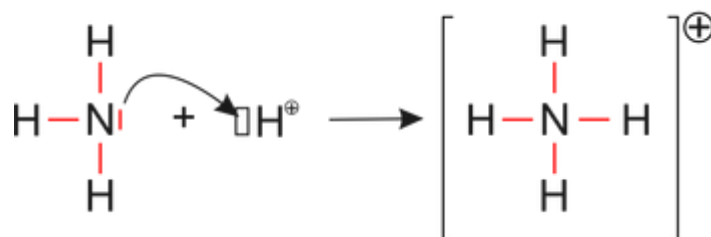


1.2.2 Liaison Dative (Coordination) :

Ce type de liaison est formé entre deux atomes dont l'un des deux atomes est considéré comme un donneur (atome A) qui fournit le doublet de sa couche externe à l'autre atome (B) qui est considéré comme accepteur et qui comporte une lacune (case quantique vide) dans sa couche de valence.



Exemple : Formation ion ammonium NH_4^+



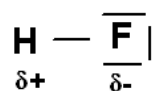
1.2.3 Liaison Ionique :

Cette liaison se forme entre deux atomes A et B possédante une différence importante dans l'électronégativité. Cette différence résulte le transfert d'électron d'un atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif qui implique la formation d'un cation (porte une charge positive) et un anion (porte une charge négative).



1.2.4 Liaison Polarisée :

La liaison polarisée est une liaison covalente mais qui possède un caractère ionique. Ce type de liaison est observé pour les molécules hétéro-nucléaires (c'est-à-dire les deux atomes ne sont pas identiques). Dans ce cas, l'élément le plus électronégatif (qui présente un excès de charge négative, $-\delta$) attire les électrons de l'élément moins électronégatif (qui présente un déficit de charge $+\delta$) vers lui. Cette différence rend le nuage électronique asymétrique tout au long de la liaison et il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif. Donc, Plus la différence d'électronégativité entre deux atomes est grande plus leur liaison sera polarisée et plus le caractère ionique sera accentué comme par exemple: (HCl, HF, NH_3 ,.....).



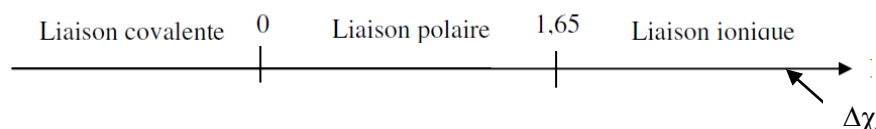
Finalement, le type de liaison est distingué à partir de la différence d'électronégativité ($\Delta\chi$) entre deux atomes.

Si : $\chi_A = \chi_B$, la différence d'électronégativité $\Delta\chi = \chi_A - \chi_B = 0$, donc la liaison formée entre A et B est une liaison covalente ;

Si $\Delta\chi < 1,65$, dans ce cas, la liaison est dite liaison polaire ;

Et si $\Delta\chi > 1,65$, dans ce cas, la liaison est dite ionique.

En résumé ces trois liaisons peuvent être schématisées comme suit :



1.2.5 Règle d'octet :

Cette règle énonce que les atomes avec $Z \geq 5$ tendent à se combiner de façon à avoir huit électrons (octet) dans leur couche de valence c-à-d quatre doublets d'un électron, ce qui leur donne la même structure électronique d'un gaz rare ($ns^2 np^6$). Cette règle n'est pas valable pour les atomes d'hydrogène et hélium qui s'entourent d'un seul doublet pour réaliser la configuration $1s^2$ de l'atome d'hélium.

1.3 Diagramme de Lewis des molécules et des ions :

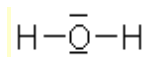
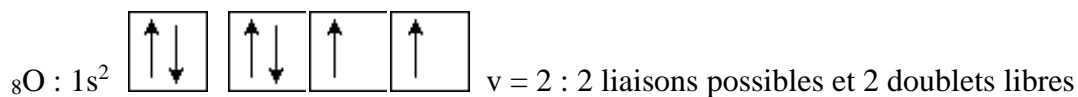
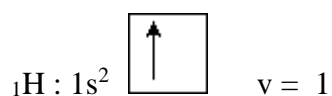
En 1919, Lewis a proposé un modèle pour représenter la structure électronique d'une molécule ou d'ion. Ce modèle définit la liaison covalente comme étant le résultat d'une répartition d'électron de valence entre les atomes au sein des molécules neutres et les ions. Dans ce modèle, les électrons libres (célibataires) sont représentés par des points par contre les doublets (les électrons appariés) sont schématisés par un trait (—).

Éléments	Couche externe	Diagramme de LEWIS des atomes	Valence	Exemple
${}_1\text{H}$	$1s^1$	$\text{H}\bullet$	1	$\text{H}-\text{F}$
${}_2\text{He}$	$1s^2$	He	0	Nd
${}_4\text{Be}$	$2s^2$	$\bullet\text{Be}\bullet$	2	BeH_2
${}_5\text{B}$	$2s^2 2p^1$	$\bullet\text{B}\bullet$ •	3	BH_3
${}_6\text{C}$	$2s^2 2p^2$	• $\bullet\text{C}\bullet$ •	4	CH_4
${}_7\text{N}$	$2s^2 2p^3$	— $\bullet\text{N}\bullet$ •	3 ou 5	NH_3
${}_8\text{O}$	$2s^2 2p^4$	— $\bullet\text{O}\bullet$ —	2	H_2O
${}_9\text{F}$	$2s^2 2p^5$	— $\text{F}\bullet$ —	1	HF
${}_{13}\text{Al}$	$3s^2 3p^1$	• $\bullet\text{Al}\bullet$	3	AlCl_3
${}_{14}\text{Si}$	$3s^2 3p^2$	• $\bullet\text{Si}\bullet$ •	4	SiH_4
${}_{15}\text{P}$	$3s^2 3p^3$	— $\bullet\text{P}\bullet$ •	3 5	PH_3 PCl_5
${}_{16}\text{S}$	$3s^2 3p^4$	— $\bullet\text{S}\bullet$ —	2	H_2S
${}_{17}\text{Cl}$	$3s^2 3p^5$	— $\text{Cl}\bullet$ —	1 2 3 4 5	HCl ClO_2 ClO_3^- ClO_4^- ClF_5

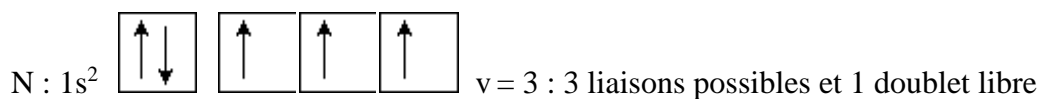
Tableau 1 : La représentation des différents atomes selon Lewis

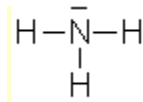
Exemple d'application :

H_2O :

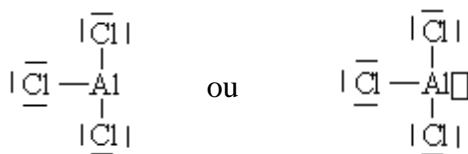
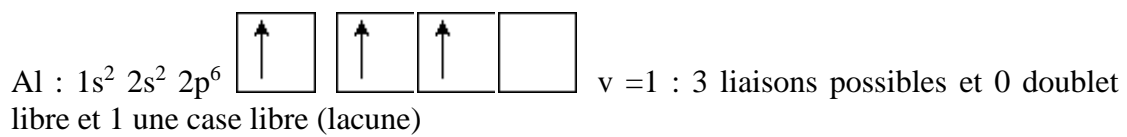
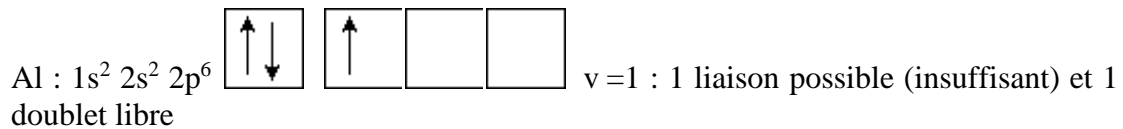
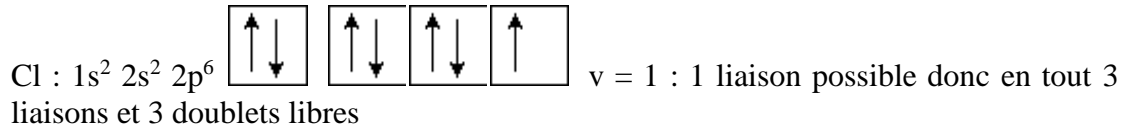


NH_3

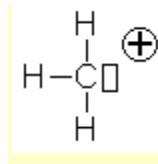
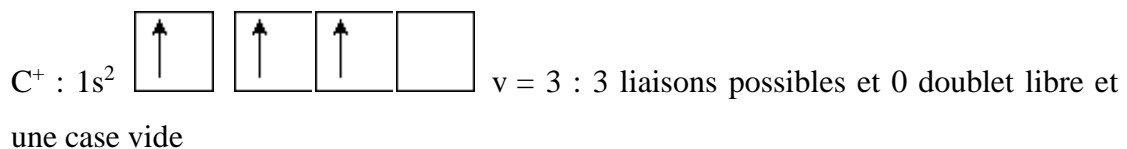
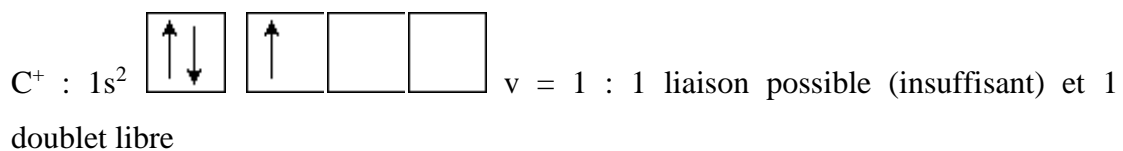




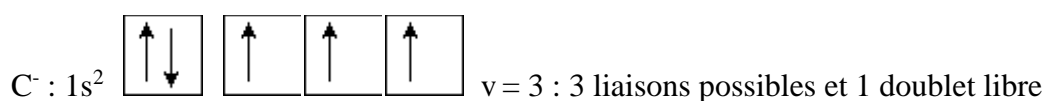
AlCl₃

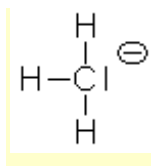


CH₃⁺ : C⁺ et 3 H



CH₃⁻ : C⁻ et 3 H



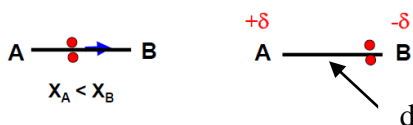


2. La liaison covalente polarisée

2.1 Moment dipolaire :

Une molécule hétéro-nucléaire (AB) est assimilée à un dipôle électrique si la différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une polarisation.

Un pôle chargé négativement riche en électrons et un pôle chargé positivement pauvre en électrons à une distance (d) l'un de l'autre.



Ce dipôle est caractérisé par son moment dipolaire ou moment électrique (μ_{AB}). Cette grandeur (μ_{AB}) est représentée par un vecteur orienté de la charge négative (élément plus électronégatif) vers une charge positive (élément moins électronégatif). μ_{AB} est relié à la distance internucléaire d par la relation suivante :

$$\mu_{AB} = q d_{A-B} \quad (1)$$

Où :

d : la longueur de la liaison A-B

δ : la charge partielle ; Les charges partielles effectives sont : $+q = +\delta.e$ et $-q = -\delta.e$
d'où :

$$\mu_{AB} = |\delta|.e.d_{A-B} \quad (2)$$

Dans le système international, μ_{AB} est exprimé par (Coulomb. m). Alors que l'unité la plus commode pour exprimer le moment dipolaire est le Debye (D) : $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ C. m.

Pour le cas d'une molécule ionique à 100% :

$$\mu_{AB} = e. d \quad (3)$$

Avec :

e : la charge d'électron = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

Pour le cas d'une molécule polyatomique polarisée, le moment dipolaire globale de la molécule est la somme géométriques des moments dipolaires des différentes liaisons de la molécule.

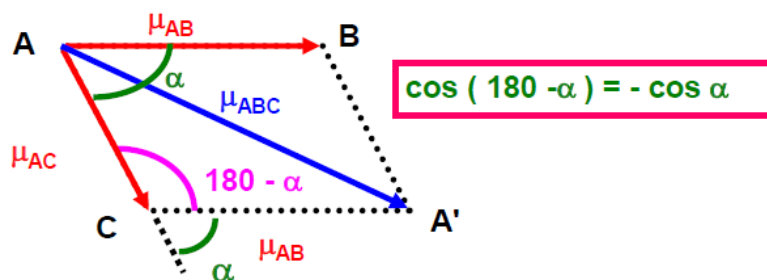


Figure 1 : représentation vectorielle du moment dipolaire d'un atome polyatomique ABC.

Théorème de Pythagore généralisé dans le triangle ACA'.

$$\mu_{ABC}^2 = \sum_i \mu_i^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2\mu_{AB}\mu_{AC} \cos \alpha \quad (4)$$

Où :

μ_i : est le moment dipolaire de chaque liaison i ;

α : angle formée entre les deux liaisons.

Dans le cas où deux liaisons sont identiques, le moment dipolaire global de la molécule est :

$$\mu_{ABC}^2 = 2\mu^2 (1 + \cos \alpha) \quad (5)$$

2.2 Caractère ionique partielle de la liaison

Le caractère ionique d'une liaison covalente polarisée peut être exprimé selon l'équation suivante :

$$\%ionique(A-B) = 100 \cdot \frac{\mu_{A-B}(\text{expérimental})}{\mu_{A-B}(\text{théorique})} = 100 \cdot \frac{\delta \cdot d}{e \cdot d} \quad (6)$$

Si la molécule polyatomique (ABC) possède un moment dipolaire nul, la molécule est linéaire et apolaire par contre si une molécule (ABC) possède un moment dipolaire non nul donc cette molécule n'est pas linéaire (forme V) et polaire.

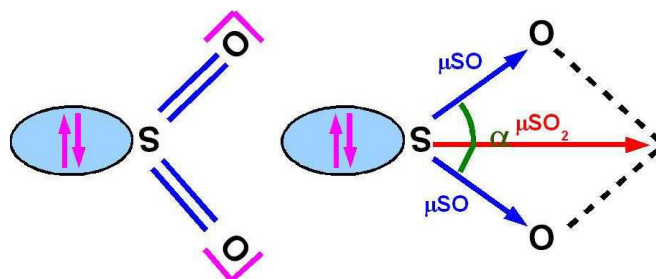
Exemple d'application :

La molécule dioxyde de soufre (SO_2) a une géométrie en V ; l'angle des deux liaisons S-O est de 119° .

Son moment dipolaire mesuré est de 1,633 D. La longueur de liaison expérimentale pour les deux liaisons SO est de 1,431 Å.

- 1- Calculer le moment le moment dipolaire partiel d'une liaison SO ;
- 2- Calculer les charges partielles portées par chaque atome dans cette liaison ;
- 3- Calculer le pourcentage ionique de cette liaison.

1- Le moment dipolaire partiel μ_{SO} :



Ici les deux liaisons sont identiques donc le moment dipolaire de la molécule SO_2 s'écrit de la manière suivante :

$$\mu_{SO_2}^2 = 2\mu_{SO}^2 (1 + \cos \alpha) \Rightarrow \mu_{SO} = \sqrt{\frac{\mu_{SO_2}^2}{2(1 + \cos \alpha)}}$$

Sachant que $\mu_{SO} = 1,6333 \text{ D}$ et $\alpha = 119^\circ$, donc $\mu_{SO} = 1,6 \text{ D} = 5,35 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$

2- La charge partielle :

$$\mu_{SO} = \delta \cdot d_{SO} \Rightarrow \delta = \frac{\mu_{SO}}{d_{SO}} = \frac{5,35 \cdot 10^{-30}}{1,431 \cdot 10^{-10}} = 3,74 \cdot 10^{-20} \text{ C.}$$

3- Pourcentage ionique :

$$(\%) = 100 \frac{\delta}{e} = 100 \frac{3,74 \cdot 10^{-20}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 23,4 \%$$

Donc la liaison So est très polaire.

3. Géométrie des molécules (théorie de Gillespie ou VSEPR, 1960) :

Le modèle de Lewis permet de déterminer l'enchaînement des atomes mais il ne donne aucune information sur la géométrie de la molécule ou des ions dans l'espace. La théorie qui a permis de déduire et prévoir la géométrie des molécules et des ions dans l'espace est nommée par la théorie de Gillespie ou méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion). Cette théorie est basée sur deux paramètres :

- La distance entre atomes (la longueur des liaisons) ;
- Les angles entre atomes formant la molécule.

Les doublets d'électron externe d'un même atome se repoussent les uns les autres donc la géométrie adaptée pour une molécule est celle pour laquelle les doublets d'électrons externes de chaque atome s'écartent au maximum les uns des autres. Cette théorie s'applique à des molécules ou des ions de type : AX_nE_m

Où :

A : désigne l'atome central ;

X : tout atome lié à A ;

n : nombre des liaisons ;

E : tout doublet non liant (DNL) de l'atome central A ;

m : nombre de DNL.

La somme (n+p) appelé le nombre total de doublets renseigne sur la géométrie de base de la molécule.

Type de molécules AX _n E _m	Nombres total de doublets	Figure de répulsion	Nombre de liaisons	Forme des molécules	Exemples (L'atome central est souligné)
X ₂	2	Droite	2	linéaire	<u>Be</u> Cl ₂ ; CO ₂ ; HCN
AX ₃	3	Triangle équilatéral	3	Triangle	<u>B</u> F ₃ ; <u>Al</u> Cl ₃
AX ₂ E	3		2	En V	<u>S</u> O ₂ ; <u>Sn</u> Cl ₂
AX ₄	4	Tétraèdre	4	Tétraèdre	<u>C</u> H ₄ ; <u>Si</u> Cl ₄ ; <u>N</u> H ₄ ⁺
AX ₃ E	4		3	Pyramide	<u>N</u> H ₃ ; <u>N</u> F ₃ ; H ₃ <u>O</u> ⁺
AX ₂ E ₂	4		2	En V	H ₂ <u>O</u> ; H ₂ <u>S</u>
AX ₅	5	Bipyramide trigonale	5	Bipyramide	<u>P</u> Cl ₅
AX ₄ E	5		4	Pyramide	<u>Te</u> Cl ₄ ; <u>S</u> F ₄
AX ₃ E ₂	5		3	en T	<u>I</u> Cl ₃ ; <u>C</u> lF ₃
AX ₂ E ₃	5		2	linéaire	<u>Xe</u> F ₂
AX ₆	6	Octaèdre	6	Octaèdre	<u>S</u> F ₆
AX ₅ E	6		5	Pyramide	<u>Br</u> F ₅ ; <u>I</u> F ₅
AX ₄ E ₂	6		4	Carré	<u>Xe</u> F ₄

Tableau 2: les différentes formes possibles en utilisant la théorie de VSEPR.

Exemple d'application:

MgF₂

Mg (Z = 12) : 1s² 2s² 2p⁶3s²,

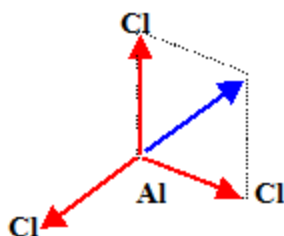
n = 2 et m de (Mg) = 0. Les deux électrons de valence (3s²) assurent deux liaisons simples avec 2 atomes de fluor. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule MgF₂ est de type AX₂ linéaire :



AlCl₃

Al ($Z = 13$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

$n=3$ et p de l'atome central $m = 0$. Les trois électrons de valence ($3s^2 3p^1$) assurent trois liaisons simples avec trois atomes de chlore. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule AlCl_3 est de type AX_3 plane.

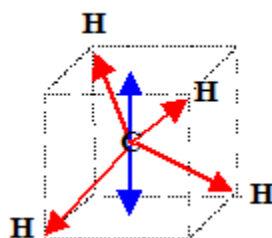


AlCl_3

CH₄ :

C ($Z = 6$) : $1s^2 2s^2 2p^2$

$n = 4$ et $m = 0$. Les quatre électrons de valence ($2s^2 2p^2$) assurent quatre liaisons simples avec 4 atomes d'hydrogène. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule CH_4 est de type AX_4 de forme tétraédrique.



CH_4

4. la liaison chimique dans le modèle quantique :

4.1 Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO) :

En 1932, Mullikan a proposé une théorie nommée par (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO). Dans cette théorie, les électrons décrivant la liaison d'une molécule diatomique sont caractérisés par la fonction d'onde Ψ_{AB} . Cette fonction peut être présentée sous forme d'une combinaison linéaire des deux fonctions d'ondes atomiques Ψ_A et Ψ_B mise en commun par les deux atomes A et B. Donc la liaison chimique moléculaire entre l'atome A et B résultera d'un recouvrement des deux orbitales atomiques (O.A) en orbitale moléculaire (O.M). Dans le cas d'une molécule diatomique A-B, la fonction d'onde de l'orbital moléculaire Ψ_{AB} est écrite par la

manière suivante : $\Psi_{AB} = \alpha_1\Psi_A + \alpha_2\Psi_B$ avec α_i : présente des constantes. La combinaison linéaire des deux O.A permet de d'obtenir deux O.M, une dite liante (ceci résulte de la combinaison linéaire d'O.A de même signe, un recouvrement positif) et l'autre anti-liante (il s'agit d'une combinaison linéaire des OA possédant des signes opposés, un recouvrement négatif, ce type d'OM est représenté par une étoile *).

4.1.1 Formation et nature des liaisons :

4.1.1.1 Recouvrement Axial : (liaison σ)

Les orbitales moléculaires σ et σ^* résultent d'un recouvrement axial de deux orbitales (s) ou deux orbitales (p), ou encore d'une orbitale (s) et d'une orbitale (p). il y'a une libre rotation autour de la liaison σ .

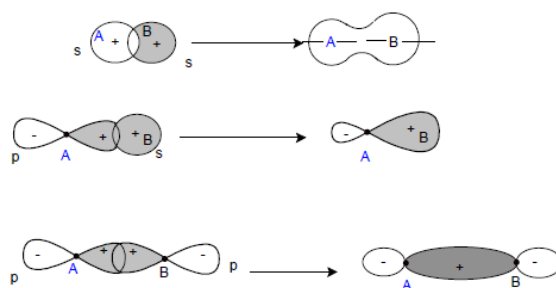


Figure 2 : Recouvrement axial, formation liaison σ .

4.1.1.2 Recouvrement latérale (liaison π) :

La liaison π est formée à partir d'un recouvrement latéral des orbitales atomiques (p) dont les axes sont parallèles. Ce type de liaison est plus faibles que la liaison σ . Pour ce type de la liaison il n'y ' a pas la rotation autour de la liaison π ceci est due à l'absence de la symétrie axiale des OM.

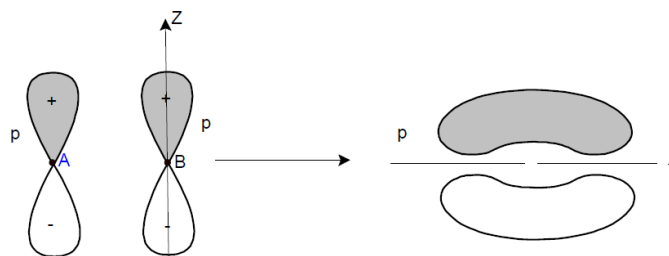


Figure 2 : Recouvrement latérale.

4.1.2 Aspect Energétique :

L'interaction des deux orbitales atomiques des deux atomes A et B conduit à la formation des deux OM avec des valeurs d'énergie différente, Une liante (résultant de

l'interaction de type s-s et s-p) stabilisée et l'autre anti-liant (résultant d'une interaction de type p-p) déstabilisée. La figure 3 qui représente l'aspect énergétique de formation des orbitales moléculaire, montre clairement que l'orbital moléculaire liant est beaucoup plus basse que celle des atomes séparés ce qui correspond bien à une stabilisation. Par contre, la courbe d'orbitale anti-liante correspond à une énergie plus élevée qui implique une déstabilisation.

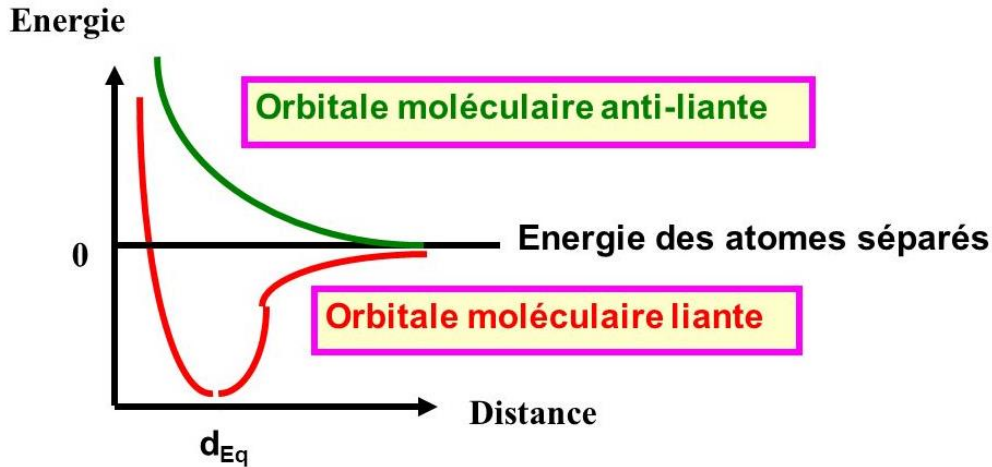


Figure 3 : Aspect énergétique de formation des orbitales moléculaires.

La figure 4 montre qu'à chaque orbitale liante correspond une orbitale moléculaire anti liante (σ, σ^*) ; (π, π^*).

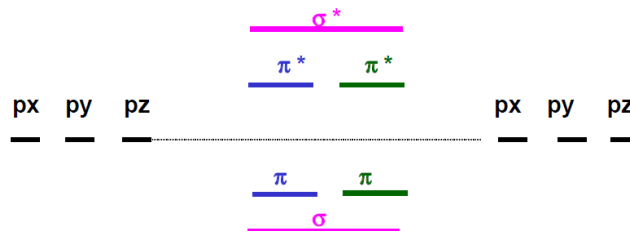


Figure 4 : Représentation des orbitales moléculaires liantes et anti-liantes.

Exemple : le diagramme d'énergie de la molécule H₂ est représenté dans la figure 5.

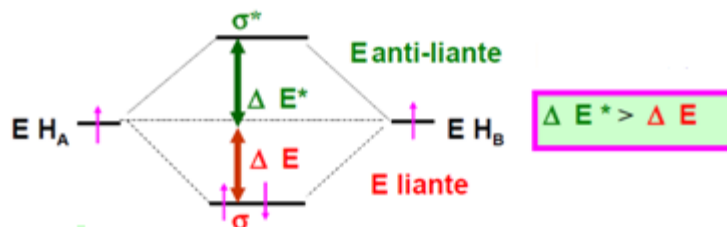


Figure 5 : Diagramme d'énergie de la molécule H₂.

4.2 Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires

4.2.1 Diagramme énergétique des molécules

4.2.1.1 Diagramme énergétique des molécules diatomiques homo-nucléaires :

Ce diagramme concerne les molécules constituantes de deux atomes identiques A_2 . Le diagramme d'énergie est constitué uniquement par les électrons de valence car les électrons internes n'interviennent pas dans la formation des liaisons entre les atomes. La distribution des orbitales moléculaires (liante et anti liants) sur un diagramme d'énergie pour les molécules qui possèdent uniquement des interactions de type s-s s'effectue selon l'ordre de stabilité des orbitales moléculaires comme le montre l'exemple de la molécule H_2 (voir figure 5) et la molécule Li_2 (voir figure 8). Mais une fois le numéro atomique d'un atome Z devient égal ou supérieur à 4 ($Z \geq 4$) ils apparaissent non seulement des interactions de type p-p (axiales ou équatoriales) mais encore des interactions mixtes de type s-p. Dans ce cas, l'ordre énergétique des orbitales moléculaires (liante et anti liants) dépend l'existence ou non existence des interactions mixte entre les orbitales atomiques s et p. Ces interactions mixte s-p peuvent être intervenir uniquement si l'écart Δsp entre les niveaux s et p est suffisamment petit comme le montre la figure 6.

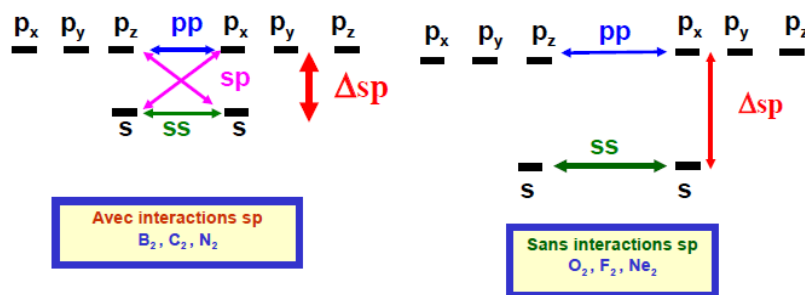


Figure 6 : Interaction mixte type s-p.

Si l'interaction mixte s-p existe entre les atomes (avec interaction), La distribution des OM (liante et anti-liante) dans le diagramme d'énergie est la suivante : $\sigma_1; \sigma_1^*; (\pi_x, \pi_y); \sigma_2; (\pi_x, \pi_y)^*; \sigma_2^*$. Ce l'ordre de distribution concerne les molécules dont le numéro atomique total de la molécule Z_t est comprise entre : $8 \leq Z_t \leq 14$, par exemple (B_2, C_2, N_2). Alors que, dans le cas inverse c-à-d la non existence des interactions mixte (sans interaction), l'ordre de distribution des orbitales

moléculaires précédent va avoir la possibilité de la permutation (corrélacion) entre l'orbitale molécule σ et π et par conséquent l'ordre énergétique des OM devient comme ceci $\sigma_1; \sigma_1^*; \sigma_2; (\pi_x, \pi_y); (\pi_x, \pi_y)^*; \sigma_2^*$. Ce type de distribution concerne les molécules dont le numéro atomique total de la molécule est $Zt > 14$.

La figure 7 représente les diagrammes de corrélacion des orbitales molécules pour les deux cas : sans interaction et avec interaction. Les diagrammes obtenus ne sont plus symétriques.

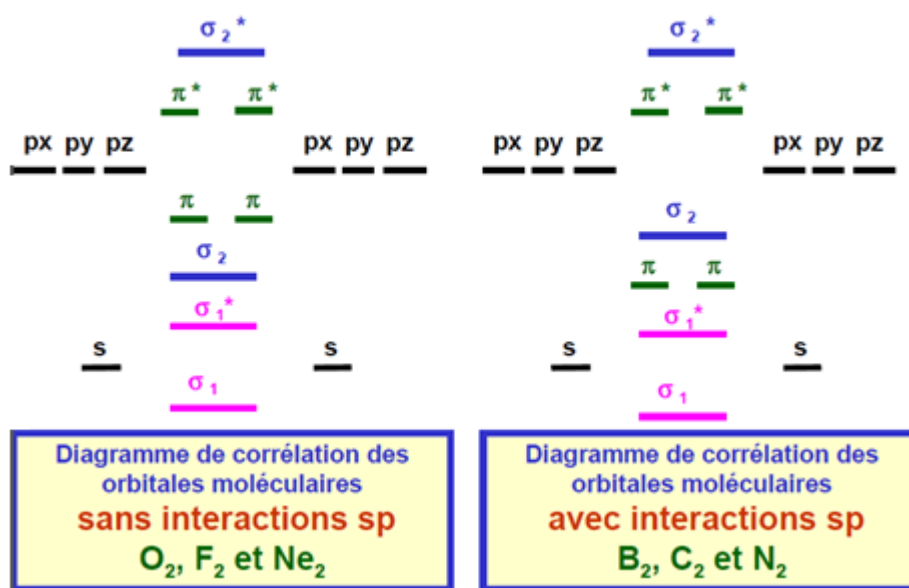
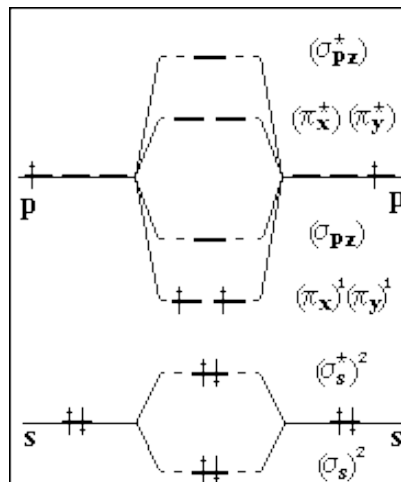


Figure 7 : Diagramme de corrélacion.

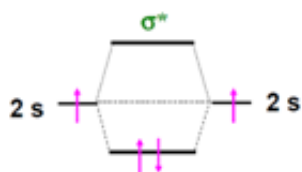
Exemples d'application

La figure 8 représente les diagrammes d'énergie des molécules suivantes : Li_2, B_2, N_2 et O_2 , respectivement.

Molécule B₂ (Avec Interaction type s-p)



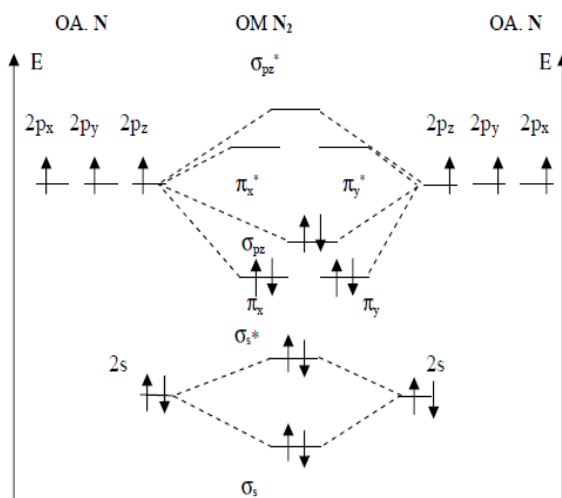
Molécule Li₂ (Interaction type s-s)



OM (Li₂) : (σ_{1s}^2 ; (σ_{1s}^*)² ; σ_{2s}^2)

OM (B₂) : (σ_{1s}^2 ; (σ_{1s}^*)² ; σ_{2s}^2 ; (σ_{1s}^*)² ; (π_x, π_y)¹).

Molécule N₂ (avec Interaction type s-p)



OM (N₂) : σ_{1s}^2 ; (σ_{1s}^*)² ; σ_{2s}^2 ; (σ_{2s}^*)² ; (π_x, π_y)² ; σ_{2p}^2

Molécule O₂ (Sans Interaction type s-p)

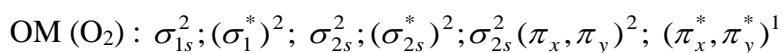
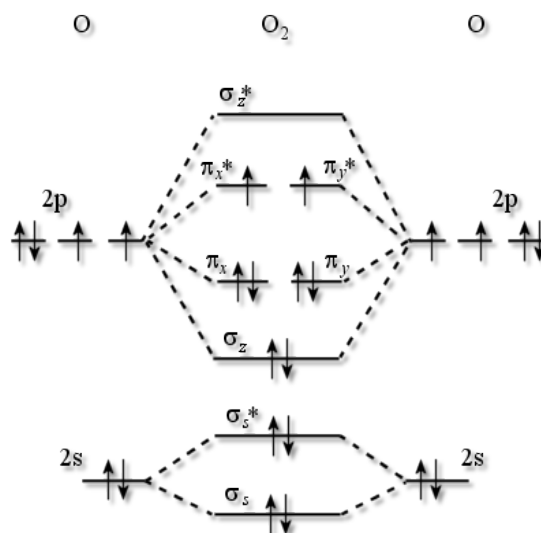


Figure 8 : Diagrammes d'énergie des molécules homo-nucléaires.

4.2.1.2 Diagramme énergétique des molécules diatomiques hétéro-nucléaires :

Dans ce cas, la molécule est constituée des deux atomes possédant une électronégativité différente. Ces atomes non seulement ne donnent pas des orbitales atomiques de même types et également les niveaux d'énergie des OA ne sont pas les mêmes.

Exemple d'application: la molécule HF et la molécule CO

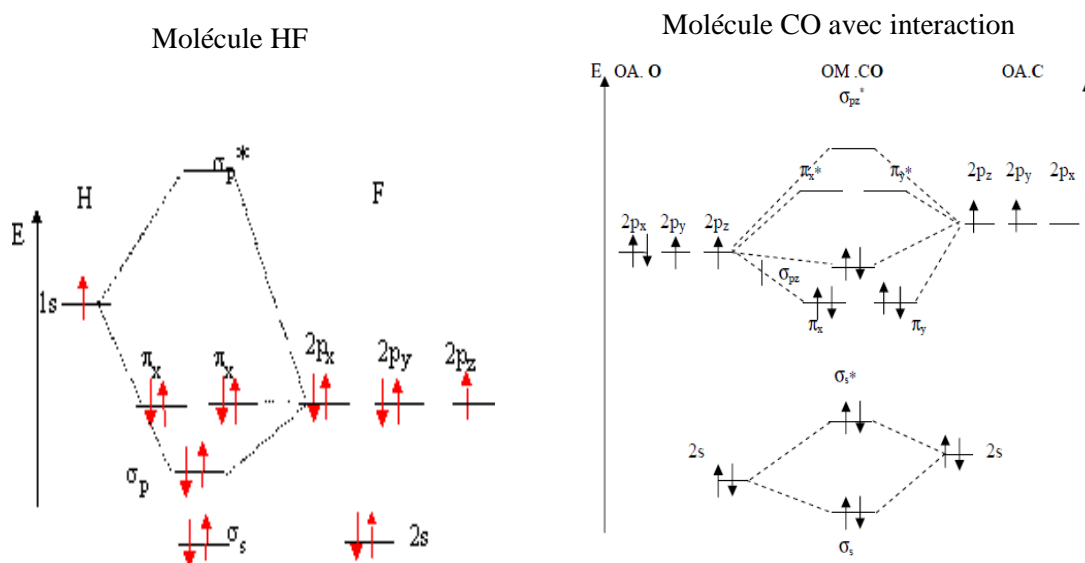


Figure 9 : diagramme d'énergie des molécules hétéro-nucléaires.

4.2.2 Ordre de liaison (indice de la liaison) :

L'ordre de liaison (OL) est égale à la moitié de la différence entre le nombre d'électron liants (n) et le nombre d'électron anti-liants (n^*).

$$OL = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad (7)$$

Exemples :

$$OL (\text{H}_2): OL = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 ;$$

$$OL (\text{O}_2): OL = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2 ;$$

$$OL (\text{N}_2): OL = \frac{1}{2}(10 - 4) = 3.$$

L'ordre de liaison donne généralement le nombre des liaisons et la nature de la liaison σ et π .

Dans le cas où O.L = 1 : une simple liaison est obligatoirement une liaison σ

Dans le cas où O.L = 2 une double liaison est formée d'une liaison σ et une liaison π

dans le cas où O.L = 3 une triple liaison est constituée d'une liaison σ et deux liaisons π_x, π_y .

Dans le cas où $O.L = 0$: cette molécule hypothétique ne peut pas exister car l'ordre de liaison est nul donc pas de formation de liaison comme le cas des gaz rare et la molécule Be_2 . Ce cas est représenté dans la figure 10.

$OL(Ne_2) = 0$, cette molécule n'existe pas

$OL(Be_2) = 0$, cette molécule n'existe pas

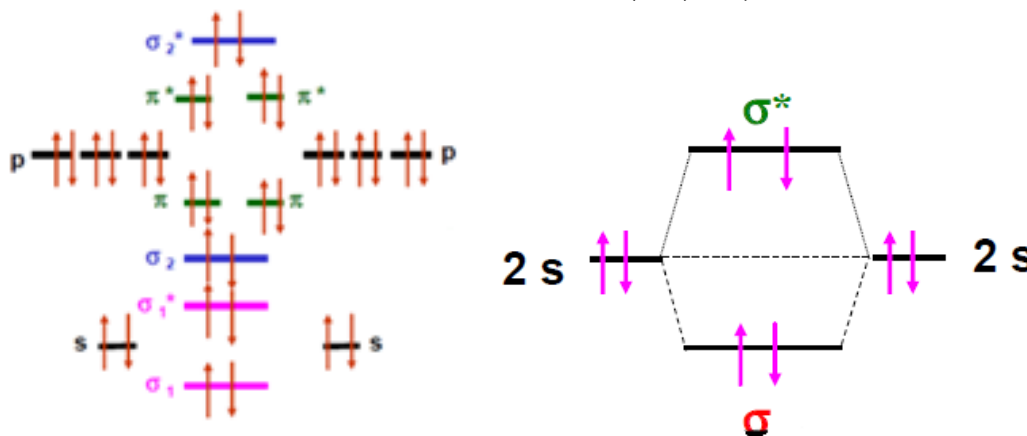


Figure 10 : diagramme d'énergie.

4.2.3 Propriétés magnétiques:

Une molécule est considérée paramagnétique si elle possède au moins un électron célibataire dans sa configuration électronique ; elle est diamagnétique si elle n'en possède pas.

4.2.4 Stabilité des molécules :

L'ajout ou enlèvement d'un électron à partir d'une orbitale moléculaire liante ou anti-liante peut être influencé sur est l'ordre de liaison, la longueur de la liaison, et l'énergie de la liaison et par conséquent influencé d'une manière directe sur la stabilité des molécules ou des ions. Le tableau 2 et 3 résume l'effet d'un ajout ou d'enlèvent d'un électron, respectivement.

OM liante	OM anti-liante
Anion formé est plus stable que la molécule ;	Anion obtenu est moins stable que la molécule
Ordre de la liaison augment	OL diminue
La longueur de la liaison (d) diminue ;	d augmente
Energie de la liaison augmente	Energie de la liaison diminue

Tableau 2 : Effet d'un ajout d'un électron.

OM liante	OM anti-liante
Cation formé est moins que la molécule ;	Cation obtenu est plus stable que la molécule
Ordre de la liaison diminue	OL augmente
La longueur de la liaison (d) augmente ;	d diminue
Energie de la liaison diminue	Energie de la liaison augmente

Tableau 3 : Effet d'un enlèvement d'un électron.

Exemple1 : la molécule O_2 ,

$$OL(O_2) = OL = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

$$OL(O_2^+) = OL = \frac{1}{2}(8 - 3) = 2,5$$

$$OL(O_2^-) = OL = \frac{1}{2}(8 - 5) = 1,5.$$

Donc d'après les valeurs de l'O.L calculé, la stabilité des molécules est classée selon l'ordre croissant suivant : ($O_2^- < O_2 < O_2^+$).

Exemple d'application :

Molécules	F_2	NO	N_2
Ordre de la liaison (OL)	1	2,5	3
Distance de la liaison (d)	1,42	1,128	1,097

Tableau 4 : variation de la distance de la liaison en fonction d'OL.

À partir de ce tableau, il apparut clairement que la distance de liaison varié de la manière inverse que l'ordre de la liaison.

4.3 Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

Hybridation des orbitales atomiques est le mélange des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique de manière à former de nouvelles orbitales atomiques dites orbitales hybrides (sp , sp^2 et sp^3). Ces orbitaux hybrides présentent une forme plus adéquate pour la description des liaisons associées à une géométrie de l'édifice moléculaire étudié. L'hybridation est basée généralement sur l'utilisation des OA s et p. il existe plusieurs types d'hybridation selon le nombre et la nature des OA qui sont hybridées.

4.3.1 hybridation sp :

La combinaison d'une OA s et 1 OA p conduit à la formation des deux OA hybrides sp , orientées à 180° et 2 OA de p restant qui ne sont pas utilisées, sont perpendiculaires entre elles. Comme le montre la figure 11.

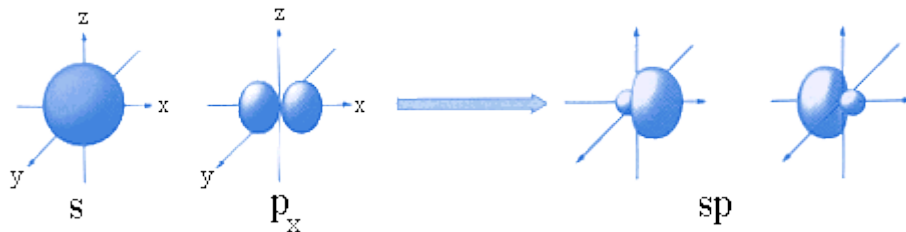
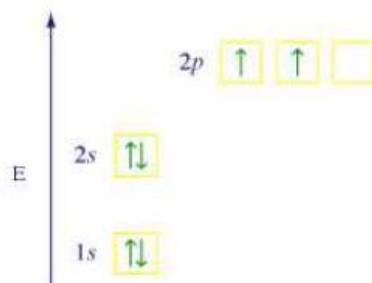


Figure 11 : Orbitale hybride sp .

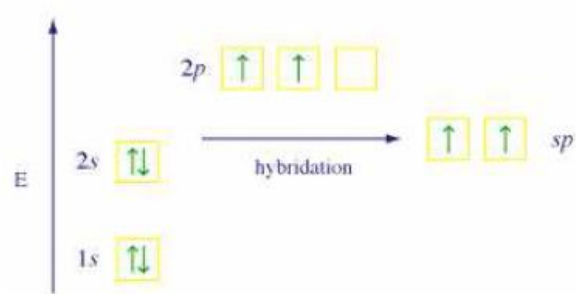
Exemple :

L'acétylène (C_2H_2) : Hybridation sp du carbone

Configuration électronique de C



Orbitales atomiques hybrides sp



4.3.2 Hybridation sp^2

Ce type d'hybridation résulte d'une combinaison d'une OA s et 2 OA p conduit à la formation 3 OA hybrides sp^2 orientées à 120° et 1 OA p perpendiculaires (voir figure 12).

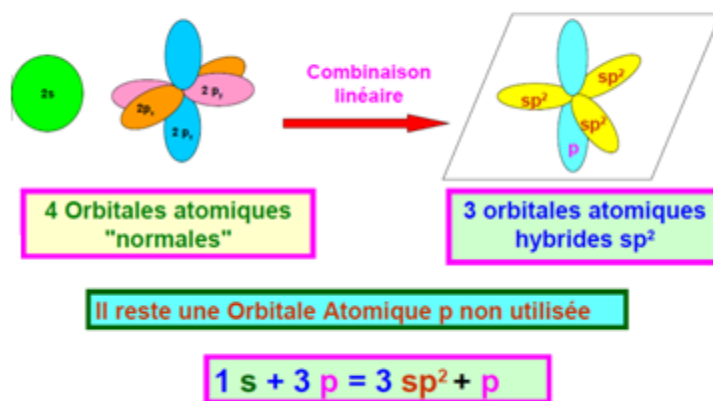
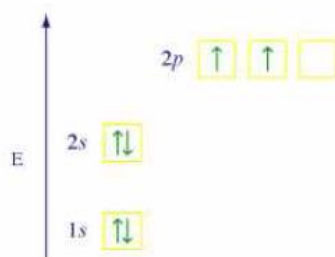


Figure 12 : Orbitale hybride sp^2 .

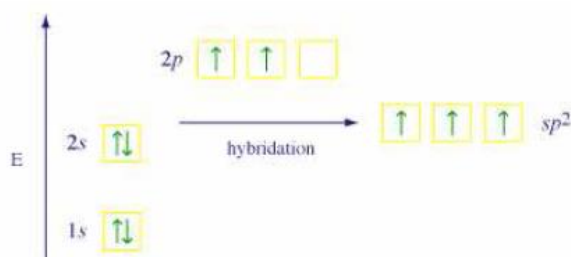
Exemple :

L'éthylène (C_2H_4) : Hybridation sp^2 du carbone

Configuration électronique de C



Orbitales atomiques hybrides sp^2



4.3.3 Hybridation sp^3 :

La combinaison linéaire des 3 OA p avec une orbitale atomique s conduit à la formation de 4 OA hybrides sp^3 orientées à 109° . Comme représenté sur la figure 13.

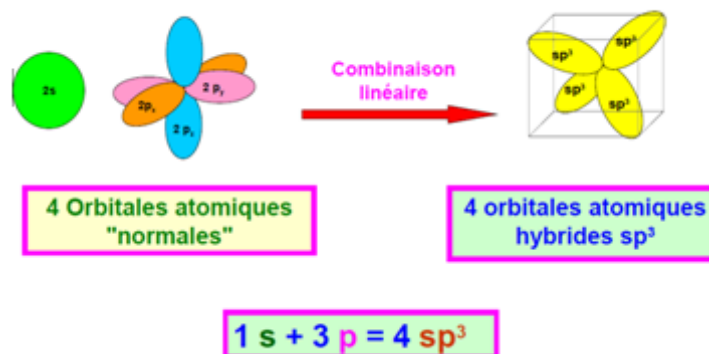
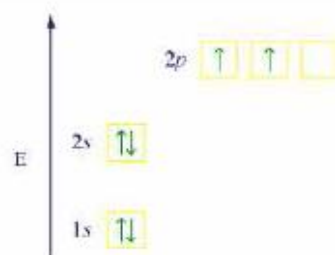


Figure 13 : Hybridation type sp^3 .

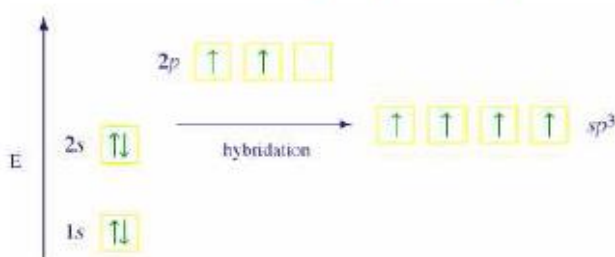
Exemple :

Le méthane (CH_4) : Hybridation sp^3 du carbone

Configuration électronique de C



Orbitales atomiques hybrides sp^3



La figure 14 résume la formation des différentes hybridations dans un diagramme d'énergie.

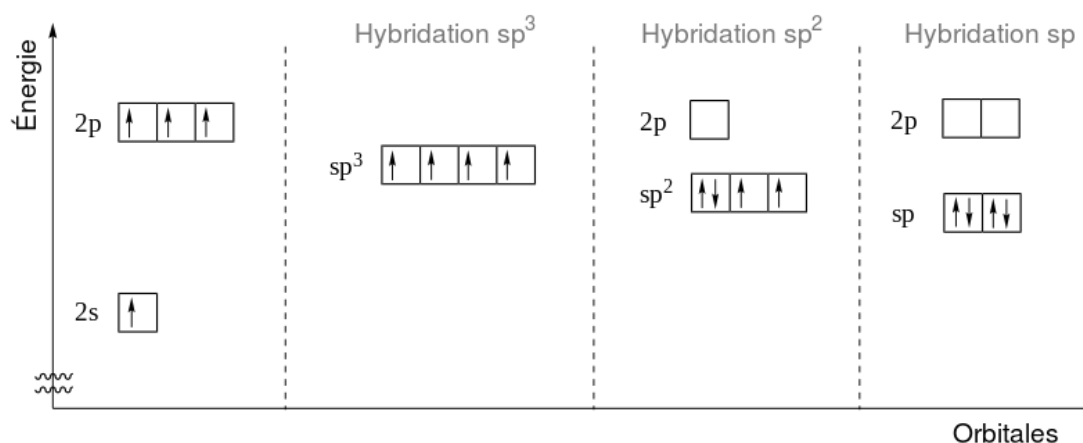


Figure 14 : les différents types d'hybridation.

Le tableau 5 regroupe les différents types hybridations qui peuvent être existées même celles qu'ils ne sont pas traitées dans ce chapitre.

Type moléculaire selon la théorie de VSEPR	Hybridation
AX_2 ; AXE	sp
AX_3 ; AX_2E ; AXE_2	sp^2
AX_4 ; AX_3E ; AX_2E_2 ; AXE_3	sp^3
AX_5 ; AX_4E ; AX_3E_2 ; AX_2E_3 ; AXE_4	sp^3d
AX_6 ; AX_5E_1 ; AX_4E_2 ; AX_3E_3 ; AX_2E_4 ; AXE_5	sp^3d^2 ou d^2sp^3

Tableau 5 : les différentes formes d'hybridation.

Exemple d'application :

Soit les atomes suivants : ${}^1_1\text{H}$, ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O}$ et ${}^{24}_{12}\text{Mg}$

- 1- Classer ces éléments dans le tableau périodique (période, bloc, colonne et groupe).
- 2- Quel est l'ion le plus stable pour l'atome de l'oxygène et Magnésium ? Justifier.
- 3- Justifier la variation du rayon atomique et de l'électronégativité pour : ${}^{12}_6\text{C}$ et ${}^{16}_8\text{O}$.
- 4- Donner la géométrie des molécules : CO_2 et H_2O , en utilisant la méthode V.S.E.P.R et l'hybridation.
- 5- Tracer le diagramme énergétique de la molécule C_2 ?
- 6- Indiquer la propriété magnétique de cette molécule
- 7- Calculer indice de liaisons des espèces chimiques suivantes C_2 et C_2^+ ?
- 8- Quelle est l'espèce chimique la plus stable ? Justifier.

1. classification des éléments :

Les éléments	La structure électronique	Période	Bloc	Colonne	Groupe
H	$1s^1$	1	s	1	I _A
C	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	2	P	14	IV _A
O	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$	2	p	16	VI _A
Mg	$[\text{Ne}] 3s^2$	3	s	2	II _A

2. Les ions les plus stables pour l'atome d'oxygène et magnésium sont : O^{2-} et Mg^{+2} , respectivement car ces ions possèdent une structure d'un gaz rare (ns^2np^6).

3. D'après la relation du rayon atomique décrit précédemment, r dépend deux variables : la période n et la charge effective Z^* . Pour ce cas, les deux atomes d'oxygène et de carbone se trouvent dans même ligne, donc la valeur de n est constante et par conséquent r dépend que le paramètre Z^* et d'après l'évolution de Z^* pour des éléments situant dans même période augmente par 0,65 de gauche à droite du tableau périodique donc r diminue de gauche à droite du tableau périodique c'est-à-dire que : $r_C > r_O$. Pour l'électronégativité qui mesure la tendance d'attirer les électrons elle varie comme la variation de la première énergie d'ionisation et puis que diminue pour ces éléments donc l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite de tableau car il devient difficile d'arracher un électron chaque la couche se sera condensée avec les électrons et donc : $\chi_C < \chi_O$.

4. La géométrie :

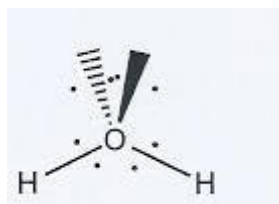
Selon la méthode VSEPR : donc il faut écrire les molécules sous la forme AX_nE_p

H_2O :

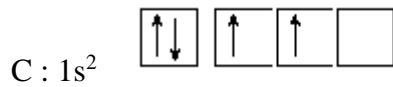


Donc l'atome d'oxygène possède deux doublets libres donc la molécule H_2O est s'écrit de la manière suivante :

OH_2E_2 donc elle est sous la forme ; AX_2E_2 donc la géométrie de la molécule H_2O est tétraédrique à base coudée avec un angle $\alpha = 119^\circ, 17'$.



La molécule CO₂ :



Le carbone à l'état fondamental il ne peut pas former la molécule CO₂, don il faut utiliser l'état excité de l'atome de carbone. Et comme ça le nombre des doublets libre pour le carbone à l'état excité vaut 0. Donc la molécule s'écrit sous la forme suivante : CO₂E₀ c'est-à-dire AX₂ donc la géométrie de la molécule CO₂ est linéaire avec α=180°.

L'hybridation :

L'atome d'oxygène est hybridé sp³ donc la molécule H₂O forme un tétraédrique coudé.

Le carbone dans la molécule CO₂ est hybridé Sp. Donc la molécule CO₂ est linéaire.

5. Diagramme d'énergie :

La molécule C₂ :

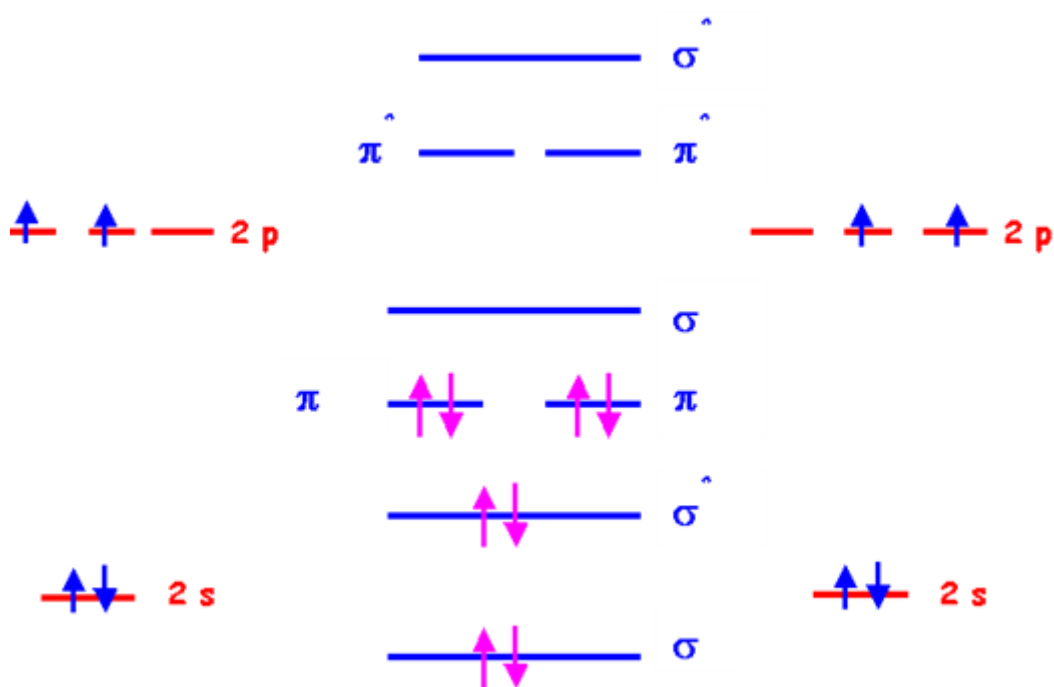


Diagramme d'énergie de la molécule C₂

6. la molécule C₂ est diamagnétique

7. l'indice de la liaison :

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

$$OL(C_2): OL = \frac{1}{2}(8-4) = 2 ;$$

$$OL(C_2^+): OL = \frac{1}{2}(8-4) = 1,5$$

8. l'espèce chimique la plus stable est C_2 , car il a un indice de liaison le plus élevé donc la distance entre les deux atomes est courte et par conséquent l'énergie d'attraction entre les deux atomes est forte donc c'est la raison pour laquelle C_2 est considérée la molécule la plus stable.

Référence :

- 1- R. Ouahès et B. Dévallez, chimie générale, Editions OPU, Alger, 1993.
- 2- P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
- 3- M. Quarrie, Chimie générale, de boeck, 1993.
- 4- J. R. Kotz- Treichel, chimie générale, de boeck, 2006.
- 5- R. Ouahès et C. Ouahès, chimie physique, Ellipses, 1995.
- 6- P.W. Atkins, Elément de chimie physique, de boeck, 1993.
- 7- E. Flamand et J.J. Allard, chimie générale, Modulo, 2004.
- 8- M. Guymont, Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie, Bulin sup,2013
- 9- N. Glinka, Chimie générale, tome II, Editions MIR-Moscou, 1981.
- 10- G. Geiser, G. Delpin et P. Viaud, Chimie générale, Editions DELTA et SPES – Lausanne, 1983.
- 11- F. Houma, Chimie générale, Editions LAMINE - Alger, 1995.
- 12- M. Fayard, Structure électronique atomes et molécules simples, Chimie physique, Edition HERMANN-Paris, Collection Méthodes, 1969.
- 13- 7. M. Gruia, M. Polisset, Chimie générale PCEM, Ellipses, 1993.
- 14- 9. A. Durupthy, O. Durupthy, 1^{ère} année Chimie PCSI, Hachette Supérieur, 2009.
- 15- 10. P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
- 16- B. Baharmast, Comprendre et approfondir la chimie : Tome 2 Atomistique et structure de la matière, DUNOD, 1997.
- 17- E. Bardez, Chimie Générale, DUNOD, 2009.