



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة وهران 2 محمد بن احمد
Université Oran 2 Mohamed Ben Ahmed

معهد الصيانة والأمن الصناعي
Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle

Polycopié de cours

Cours de Chimie I Structure de la matière

Auteur : Dr. CHAHMANA Safia

1re année Licence Hygiène et Sécurité Industrielle

2023/2024

Plan Pédagogique du cours

Matière : Structure de la matière

Filière : Hygiène Sécurité Industrielle

Niveau : 1ère année Licence Sécurité Industrielle et Environnement

Volume Horaire : (Cours: 1h30, TD: 1h30 TP : 1h30)

Crédits : 7

Coefficient : 3

Evaluation : Contrôle continu : 40% ; Examen : 60%.

Avant-propos

Le présent polycopié de cours est destiné avant tout aux étudiants s'adresse aux étudiants de licence L1 (Hygiène et sécurité industrielle) et ainsi aux étudiants de L1 (1re année LMD ST) Il s'adresse aussi aux étudiants qui reçoivent un enseignement général de chimie de différentes spécialités confondues.

Le contenu de ce polycopié résume tout ce qu'un étudiant doit connaître sur la structure de la matière qui fait une partie essentielle de la chimie générale.

Il porte essentiellement sur les notions fondamentales de la structure de la matière. Ce polycopié comprend six chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux rappels de quelques notions fondamentales (les états de la matière les atomes, des molécules et les solutions)

Le deuxième chapitre traite les principaux constituants de la matière, donc de l'atome, de quelques propriétés physiques de la masse et de la charge.

Dans ce même chapitre, nous avons décrit les expériences qui ont mis en évidence :

L'électron, le proton, le neutron (Expérience de Crookes, J.J. Thomson, et de Millikan) et la fin de ce chapitre concerne la structure de l'atome et les isotopes ainsi que leurs séparations et leurs stabilités.

Dans le troisième chapitre j'ai décrit le processus de la radioactivité, les réactions nucléaires, la loi de décroissance radioactive, etc....

Le quatrième chapitre décrit de façon, simple, claire et facile la structure électronique de l'atome et traite de la quantification de l'énergie dans le modèle semi-atomique (dualité onde-corpuscule de la lumière, spectre optique de l'hydrogène, modèles classiques de l'atome et les spectres des ions hydrogénoïdes).

Ce chapitre prépare la transition vers le modèle quantique de l'atome où est introduite une théorie nécessaire à la description rigoureuse des propriétés de l'atome, la mécanique ondulatoire, (hypothèse de Louis de De Broglie, principe d'incertitude d'Heisenberg, l'équation de Schrödinger et configurations électroniques).

Le cinquième chapitre est consacré à la classification périodique des éléments dans lequel, j'ai décrit le principe de la classification et la répartition du tableau périodique moderne (lignes et

groupes), les familles chimiques, l'évolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments (le rayon atomique, ionique, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité).

Le sixième chapitre est réservé à la liaison chimique dans lequel, différentes liaisons ont été traitées : covalente dans la théorie de Lewis, la liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison, géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR, la liaison chimique dans le modèle quantique : théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO), formation et nature des liaisons et diagramme énergétique des molécules. L'étude des molécules polyatomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques est présentée de façon simple et claire. Les notions de chaque chapitre sont illustrées par des exemples.

Ce polycopié de cours représente une synthèse d'expérience en tant qu'enseignante de cours de structure de la matière que j'ai assuré au sein de l'Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle à Université Oran 2 Mohamed Ben Ahmed.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	
Introduction	
CHAPITRE I : Notions fondamentales	1
I. Caractéristiques macroscopiques de la matière	1
I.1. Changement d'état de la matière	1
I.2. Aspect qualitatif de la matière	2
I. 3. Notions d'atomes, molécules, moles et nombre d'Avogadro	3
II. Les solutions	3
II.1. Expression de la concentration d'une solution	3
II.1.1. Concentration molaire	3
II.1.2. Concentration massique	4
II.1.3. Fraction molaire	5
II.1.4. La molalité	5
II.1.5. La normalité	5
II.2. Dilution d'une solution	5
III. Notion d'atome	6
III. 1. Structure de l'atome	6
III-2. Caractéristiques de ces particules	7
III. 3. Isotope	8
III. 4. Molécule	8
III. 4 .1. Mole	9
III. 4 .2. Nombre d'Avogadro N_A	10
III. 4 .3. Masse molaire, masse atomique	10
III. 4 .4. La masse atomique	10
III. 4 .5. Unité de masse atomique (uma)	10
III. 4 .6. Le volume molaire	10
Exercices	11

CHAPITRE II : Principaux Constituants de la Matière	12
II.2. Mise en évidence des constituants de la matière	
II.2.1. L'électron	12
II.2.1 .1. Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité	12
II.2.1.2. Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques	12
II.2.1 .3 Expérience de J.J. Thomson : Détermination du rapport e/m	14
II.2.1 .4 Expérience de Millikan : Détermination de la charge $ e $ de l'électron et déduction de sa masse	16
II.2.2. Le proton : expérience de GOLDSTEIN (Mise en évidence de la charge positive du noyau)	18
II.2.3. Le neutron : Expérience de CHADWICK (mise en évidence du neutron)	19
III. Modèle de RUTHERFORD	20
IV. Présentation et caractéristiques de l'atome	21
V. Isotopes et abondance relative des différents isotopes	22
VI. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique	23
VI. 1. Spectromètre de masse : Spectrographe de BAINBRIDGE	23
VII. Energie de liaison et de cohésion des noyaux	25
VII.1. Energie de liaison (E_L)	25
VII.2. Energie de cohésion (E')	25
VII.3. L'Energie équivalente d'une unité de masse atomique (1uma)	26
VII.4. Energie libérée au cours d'une réaction nucléaire	27
VII.5. Stabilité des noyaux : Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon	27
Exercices	29
Chapitre III : Radioactivité et Réactions nucléaires	30
I. Défaut de masse d'un noyau et énergie de liaison d'un noyau	30
II. Stabilité des noyaux	32
III. Différents types de radioactivité (ou de désintégration) naturelle	33
III.1. Radioactivité alpha (α)	33
III.2. Radioactivité bêta (β)	34
III.3. Rayonnement (ou désexcitation) γ	35

IV. Radioactivité artificielle	35
V. Les transmutations	36
V.1. La Fission nucléaire	36
V.2. La fusion nucléaire	37
VI. Loi de désintégration (ou décroissance) radioactive	37
VI.1. Période radioactive ou temps de demi-vie ($T_{1/2}$)	38
VI.2. Vitesse de désintégration ou Activité A	39
VII. Applications de la radioactivité	39
VIII. Les dangers de la radioactivité	40
Exercices	40
Chapitre IV : Structure électronique de l'atome	42
I. Dualité onde-corpuscule	42
I. a. Aspect ondulatoire de la lumière : onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique	43
I. b. Aspect corpusculaire de la lumière	44
I.c. Effet photoélectrique	45
II. Interaction entre la lumière et la matière	45
II. a. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	45
II.b. Relation empirique de Balmer-Rydberg	47
II.c. Notion de séries de raies	47
III. Modèle classique de l'atome	49
III.1. Modèle de Rutherford	49
III.2. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène	49
III.2.1. Aspect quantitatif de l'atome de Bohr	50
IV .5. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire	57
IV.5.1. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie	57
IV.5.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg	57
IV.6. Les atomes multiélectroniques (Effet Ecran)	58
IV.7. Notion d'orbitale de l'atome et probabilité de présence de l'électron	60
IV.8. Nombres quantiques et orbitales atomiques	60
IV.9. Formes des orbitales atomiques	62
IV.10. Les principales lois de remplissages des cases quantiques	63
IV.11. Ecriture de la configuration électronique	66

Exercices	69
Chapitre V : Classification périodique et propriétés des éléments	71
I. Description du tableau périodique	71
II. Périodicité des propriétés des éléments	73
III. Variation de l'électronégativité	75
Exercices	76
CHAPITRES VI : Les liaisons chimiques	78
I. Introduction	78
II. Formation des liaisons chimiques	78
III. Modèle des répulsion ou modèle VSEPR ou de Gillespie	83
IV. La liaison covalente dans le modèle quantique	85
V. Hybridation des orbitales atomiques	86
Exercices	94
Références bibliographiques	96

Introduction

L'objet de la chimie générale et précisément la structure de la matière consiste en l'étude des notions de chimie qui permettent de décrire sommairement la composition de la matière et de comprendre la nature des réactions chimiques. Ces notions qui permettent de prédire la plupart des propriétés des atomes et la manière dont ils s'associent pour former des molécules, et parmi ces notions c'est surtout la distribution des électrons autour du noyau atomique qui détermine les propriétés des atomes.

Le domaine de la chimie générale est très vaste et composé de divers sujets. Ces concepts sont souvent abstraits et il est important de faire exposer graduellement le contenu de ce polycopié afin de faire ressortir les liens qui les unissent. Ce polycopié de cours réunit l'essentiel des notions fondamentales de la chimie pour donner un bon aperçu sur le premier modèle atomique et les travaux qui lui ont donné naissance. La présentation du modèle atomique moderne et les propriétés des éléments qui en découlent ont été décrit avec des explications et précisions de certaines notions. Dans ce polycopié on traite le développement de la théorie électromagnétique de la lumière, puis de l'hypothèse de son caractère discontinu.

Les connaissances sur l'arrangement électronique des atomes découlent de la théorie électromagnétique de la lumière puis de l'hypothèse de son caractère discontinu.

La relation entre le rayonnement électromagnétique émis par des atomes et l'énergie des électrons qui les composent a conduit ensuite N. Bohr à émettre l'hypothèse de la discontinuité des niveaux d'énergie : les électrons suivent des orbites fixes. Il est possible d'associer un rayonnement électromagnétique à l'énergie des électrons, puisque leur distance précise du noyau atomique pouvait être calculée à partir de leur énergie. Le modèle de Rutherford, selon lequel les électrons ont des orbites aléatoires, est alors abandonné.

Avec l'hypothèse de Broglie selon laquelle des particules matérielles présentent un caractère ondulatoire, le modèle de Bohr déboucha sur la théorie quantique de l'atome.

La dualité onde-corpuscule de l'électron conduit à l'équation de Schrodinger, équation de la théorie quantique.

Le concept d'orbitale, qui représente les régions de probabilité de trouver l'électron, a émergé de cette théorie.

Désormais, on ne décrit plus l'électron seulement comme une particule : on lui attribue aussi des caractéristiques ondulatoires ; on peut l'associer à un nuage électronique de densité variable.

La résolution de l'équation de Schrodinger a aussi débouché sur les nombres quantiques qui donnent des informations précises sur l'état d'un électron, désigné par l'état quantique. La distribution des électrons dans des cases quantiques ordonnées selon leur niveau d'énergie, eux-mêmes dépendant des valeurs des nombres quantiques ont été décrit par un système simple.

Il en découle des expressions des configurations électroniques propres à chaque élément, à partir desquelles on peut prédire un grand nombre de propriétés.

La structure électronique d'une espèce chimique, élaborée à partir du modèle atomique a été donné clairement dans ce polycopié. La description des différents modèles de liaisons chimiques a été élaborée à partir du modèle atomique moderne.

La théorie de l'hybridation des orbitales atomiques est expliquée de façon simple, claire et facile

CHAPITRE I : Notions fondamentales

Introduction

La chimie est une science qui a pour but d'étudier et de comprendre les propriétés chimiques, physiques et dynamiques des substances qui forment la matière qui nous entoure. Toutefois, une question subsiste, par où commencer ? Pour cela, il faut tout d'abord acquérir un certain vocabulaire et notions fondamentales qui permettent de comprendre le monde de la chimie.

I. Caractéristiques macroscopiques de la matière

La matière apparaît à l'oeil nu sous forme de solide, liquide ou d'un gaz, elle est susceptible de passer d'un état à un autre dans les conditions de température et de pression bien spécifiques.

a. Etat solide (s)

Il est rigide, la forme et le volume de la matière solide sont presque constants et la disposition de ses particules suit un ordre bien défini, nous citons comme exemple : les sels.

b. Etat liquide (l)

Les particules dans les solutions liquides sont plus agitées que dans l'état solide, il a un volume fixe mais une forme variable, il prend la forme de son contenant.

c. Etat gazeux (g)

Dans cet état les atomes et les molécules sont excessivement agités donc très désordonnés. Ils occupent un très grand volume, le gaz prend la forme de son contenant.

I.1. Changement d'état de la matière

La matière existe sous trois formes : solide, liquide et gaz. Le froid et la chaleur jouent un rôle très important dans le changement d'état. Le passage de la matière de l'état solide à l'état liquide se fait par fusion, de l'état liquide à l'état gazeux par vaporisation et de l'état solide à l'état gazeux par sublimation. Ces transformations sont illustrées par la figure 1 ci-dessous :

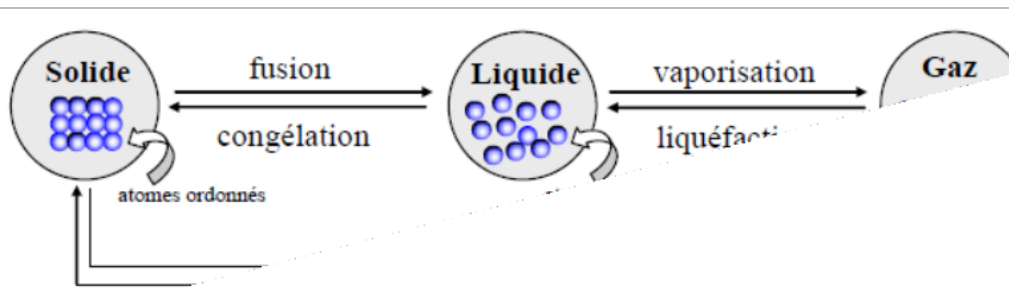
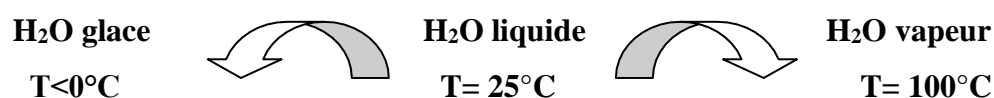


Figure 1. Les états de la matière et ses transformations.

Exemple :



I.2. Aspect qualitatif de la matière

Dans la nature, les composés se trouvent le plus souvent sous forme de mélange, qui est une association de plusieurs sortes de molécules. On distingue deux types de mélanges :

Mélange homogène : les différentes substances qui le constituent ne sont pas discernables, tant à l'oeil nu qu'au microscope. Ce type de mélange ne présente qu'une phase (ex : le sirop, l'air,)

les différents composants sont discernables à l'oeil nu. Ce type de mélange présente plusieurs phases (ex : eau et huile, eau et sable,)

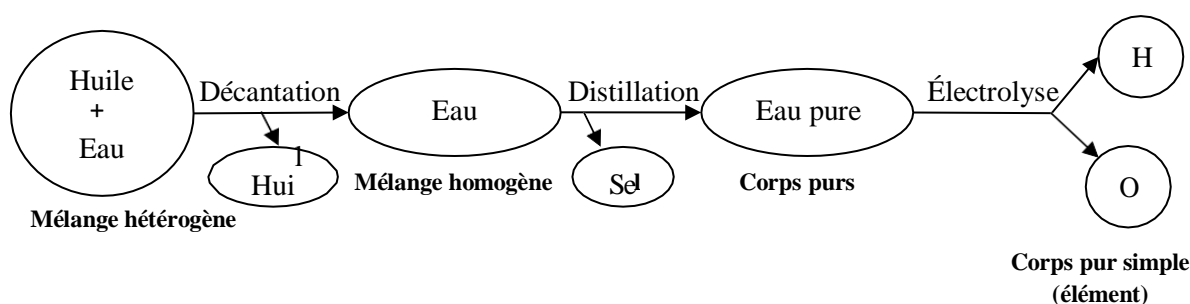
Pour faciliter l'étude des mélanges et leur usage, il convient de les isoler (séparer) afin de les obtenir sous forme de **corps purs** (composés purs). De cette séparation on fait la distinction entre :

Un corps pur simple, qui n'est constitué que d'un seul type d'atome (ex : H₂, Cl₂,)

Un corps pur composé, qui est constitué de plusieurs éléments différents, mais dont toutes les molécules sont identiques (ex : H₂O, CO₂,)

La séparation des mélanges en corps purs fait appel à différentes méthodes de séparations. Tout d'abord, physiques, c'est-à-dire des méthodes qui ne modifient pas la nature des substances comme la distillation, l'évaporation, la cristallisation pour les mélanges homogènes et la décantation, la filtration, la flottation, la centrifugation, la sédimentation pour les mélanges hétérogènes. La seconde, a recours aux méthodes chimiques comme l'électrolyse, qui permettent la transformation de substances pures composées en corps purs simples.

Exemple :



I. 3. Notions d'atomes, molécules, moles et nombre d'Avogadro

La matière est formée de grains élémentaires nommés atomes.

L'atome : est une quantité de matière infiniment petite ; l'ordre de grandeur de sa masse est de 10^{-26} kg.

- La dimension de l'atome est de quelques Angstrom (Å°)
- Les atomes s'associent pour donner des molécules.
- Une molécule est par conséquent une union d'atomes.
- Le nombre d'Avogadro d'atomes ou de molécules correspond à 1 mole d'atomes ou de molécules. $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$

Dans une mole d'atomes, il y a autant d'atomes que dans 12 grammes de carbone 12.

Expérimentalement, on calcule que dans 12 grammes de carbone 12 (^{12}C) on trouve $6.023 \cdot 10^{23}$ atomes de carbone 12.

II. Les solutions

Une solution est obtenue par dissolution d'une espèce chimique dans un solvant.

L'espèce chimique dissoute s'appelle le soluté ; il peut être sous forme solide, liquide ou gaz tandis que le solvant est sous forme liquide.

Après dissolution, le soluté peut être sous forme d'ions ou sous forme de molécules.

Une solution est dite aqueuse si le solvant est l'eau.

$$\text{Solution} = \text{solvant} + \text{soluté}$$

Exemple : l'obtention d'un verre d'eau sucré exige la dissolution d'un morceau de sucre dans l'eau. Le sucre constitue le soluté, tandis que l'eau joue le rôle de solvant.

Une solution est dite saturée quand le solvant ne peut plus dissoudre le soluté.

II.1. Expression de la concentration d'une solution

II.1.1. Concentration molaire

La concentration molaire d'une espèce chimique en solution est la quantité de matière de soluté par litre de solution.

La concentration molaire d'une espèce chimique A se note C_A ou $[A]$. Elle s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$C_A = \frac{n_A}{n_{\text{sol}}} \text{ ou } [A] = \frac{n_A}{V_{\text{sol}}}$$

Avec : n_A nombre de mole (mol), V_{sol} volume en litres (L), C_A ou concentration en mole par litre ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Exemple : Afin de sucrer une tasse contenant 150 ml de thé, on ajoute un morceau de sucre de 6,0 g. Le sucre est constitué majoritairement de saccharose de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ de masse molaire $M=342,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La concentration molaire en saccharose est : $[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$

La quantité de matière en sucre est :

$$n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})} = \frac{6,0}{342,0} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] = \frac{m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})}{V_{\text{solution}}} \text{ or } V_{\text{SOL}} = 150,0 \text{ mL} = 1,500 \cdot 10^{-1} \text{ L}$$

$$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}] = \frac{1,8 \cdot 10^{-2}}{1,500 \cdot 10^{-1}} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II.1.2. Concentration massique

La concentration massique d'une espèce chimique en solution est la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique se note C_m , elle s'exprime en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$C_m = \frac{m_{\text{espece}}}{V_{\text{solution}}} \text{ avec } C_m \text{ en } \text{g} \cdot \text{L}^{-1}, m_{\text{espece}} \text{ en g et } V_{\text{solution}} \text{ en L}$$

Lorsque la concentration molaire est connue, on peut également calculer la concentration massique par la relation :

$$C_A = \frac{n_A}{V_{\text{sol}}} \text{ et } C_m = \frac{m_A}{V_{\text{sol}}} \text{ or } n_A = \frac{m_A}{M} \Rightarrow \frac{C_m}{C_A} \Rightarrow \frac{m_A}{n_A} = M \Rightarrow C_m = C_A \times M$$

Avec C_m en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; C_A en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exemple : Afin de préparer une solution de diode, on dissout une masse $m = 50,0$ mg de cristaux de diiode dans $75,0$ mL de cyclohexane. La concentration massique du diiode dans le cyclohexane est :

$$C_m = \frac{m_A}{V_{\text{sol}}} \text{orm(I}_2) = 50,0 \text{ mg} = 50,0 \cdot 10^{-2} \text{g et } V_{\text{sol}} = 75,0 \text{ mL} = 7,50 \cdot 10^{-2} \text{L}$$

$$C_m = \frac{5,00 \cdot 10^{-2}}{7,50 \cdot 10^{-2}} = 6,67 \cdot 10^{-1} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

II.1.3. Fraction molaire

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

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ et } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Exemple : On a une solution aqueuse d'éthanol, on peut calculer la fraction molaire de chaque constituant de cette solution.

$$X_{\text{ethanol}} = n_{\text{ethanol}} / (n_{\text{ethanol}} + n_{\text{H}_2\text{O}})$$

II.1.4. La molalité : elle correspond à la quantité de matière de X pour 1Kg de solvant. Cette unité de concentration n'est que très rarement utilisée. Elle est notée par C_{molale} .

$$C \text{ (moles /kg)} = n \text{ (soluté)} / m \text{ solvant (kg)}$$

II.1.5. La normalité

On définit la normalité d'une solution acide ou basique dans l'eau comme respectivement le nombre de mol d'ions (**Z**) H^+ ou d' OH^- susceptibles d'être libérés par un litre de solution. De même, la normalité oxydo-réductrice d'une solution correspond au nombre de moles d'électrons (**Z**) susceptibles d'être libérés par un litre de solution. Elle est notée par **CN** ou **N** elle est calculée selon la formule suivante :

$$\text{CN} = \text{nombre d'équivalents grammes} / V \text{ solution (L)}$$

Ou $\text{CN} = \text{CM} \times \text{Z}$

Z : dépend de la nature de la solution.

CM : Concentration molaire de la solution

II.2. Dilution d'une solution

Diluer une solution, c'est obtenir une nouvelle solution moins concentrée que la solution initiale, en ajoutant du solvant. La solution initiale se nomme solution mère et

la solution diluée se nomme la solution fille. Au cours d'une dilution, la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas :

$$n_{\text{mere}} = n_{\text{fille}} \text{ or } n_{\text{mere}} = C_0 V_0 \text{ et } n_{\text{fille}} = C_1 V_1$$

D'où :

$$C_0 V_0 = C_1 V_1$$

Exemple : Pour préparer un volume $V_1=100$ mL d'une solution fille d'hydroxyde de potassium de concentration $C_1=2,5 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} , à partir d'une solution d'hydroxyde de potassium mère de concentration $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol. L^{-1} , il faut prélever un volume V_0 de la solution mère égale à :

$$n_0 = n_1 \text{ donc : } C_0 V_0 = C_1 V_1 \Rightarrow V_0 = \frac{C_1 \times V_1}{C_0} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \times 100 \cdot 10^{-3}}{5,0 \cdot 10^{-2}}$$

$$\text{avec } 1L = 10^3 \text{ mL}$$

Soit $V_0=5,0 \cdot 10^{-3}$ L 5,0 mL

Il faut donc prélever 5,0 mL de la solution mère et diluer à 100 mL.

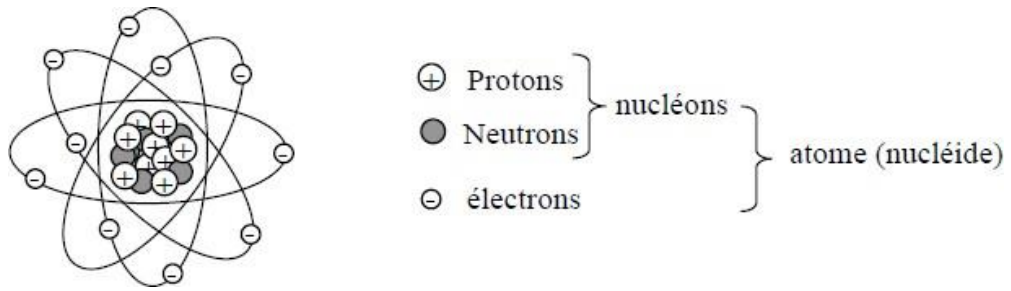
III. Notion d'atome

L'atome : composant de la matière, la plus petite particule possible d'un élément est l'atome John Dalton 1807 du latin : atomus et du grec : atomos qui signifie la partie indivisible.

III. 1. Structure de l' atome

L' atome est constitué de deux parties :

- le noyau contenant des neutrons (électriquement neutres) et des protons (chargés positivement) : le noyau est donc globalement chargé positivement.
- Le cortège électronique formé d' électrons (chargé négativement) en mouvement autour du noyau.



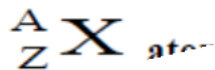
III-2. Caractéristiques de ces particules

Le tableau suivant permet de comparer ces différentes caractéristiques :

Tableau I-1 : Caractéristique de l'atome

Particule subatomique	Symbole	Charge électrique (C)	...
Proton	${}^1_1\text{P}$ (${}^1_1\text{H}$)	+1,602...	
Neutron	${}^1_0\text{n}$	0	
Electron		-1,602...	

Conventionnellement, on représente un atome par un symbole (lettre ou groupe de deux lettres (ex : O, Al,) affecté du nombre de masse **A** (en haut à gauche) et du nombre de charge **Z** (en bas à gauche).



Le nombre total de nucléons = nombre de masse **A** = **Z** + **N**. Ce nombre est pratiquement égal à la masse de l'atome car un électron est 2000 fois plus léger qu'un nucléon.

Z = nombre de protons

N = nombre de neutrons

Le nombre ou le numéro de charge **Z** (numéro atomique) correspond aux nombres de protons. Dans un atome électriquement neutre, il y a autant de protons que d'électrons.

Exemple :

Eléments	Carbone : ${}^{12}_6\text{C}$	Oxygène : ${}^{16}_8\text{O}$	Chlore : ${}^{35}_{17}\text{Cl}$
A	12	16	35
Z	6	8	17
N	6	8	18

III. 3. Isotope

Les isotopes sont des atomes d'un même élément X qui contiennent le même numéro atomique Z mais des nombres de masse A différents (A', A''...). Ainsi, Les nucléides possèdent un nombre identique de protons mais des nombres de neutrons différents.

Dans la nature, la plupart des éléments existent sous forme de mélanges d'isotopes dont voici quelques exemples regroupés dans le tableau ci-dessus.

Il est important de noter que les isotopes d'un même élément ont des configurations électroniques pratiquement identiques, ce qui explique la ressemblance de leurs propriétés physiques et chimiques. De plus, leur utilisation est très fréquente dans le domaine médical et qu'il est possible de les séparer par spectroscopie de masse.

Généralement, la masse d'un atome X qui présente n isotope est égale à une moyenne pondérée des masses atomiques isotopiques, celle-ci s'exprime par la relation suivante :

$$M_X = \frac{\sum \%X_{is} \times M_{is}}{100}$$

Où : M_X : masse atomique de l'atome X

- M_{is} : masse atomique des isotopes

- $\% X_{is}$: abondance des isotopes (% des isotopes, tels qu'ils apparaissent dans la nature)

Exemple :

Le chlore naturel ($Z = 17$) contient 75% de l'isotope ^{35}Cl et 25% de l'isotope ^{37}Cl . La masse atomique moyenne est :

$$M_{\text{cl}} = \frac{(35 \times 75) + (37 \times 25)}{100} = 35,5 \text{ u}$$

III. 4. Molécule

Les molécules sont des entités chimiques constituées de deux (ou plus) atomes unis l'un à l'autre par l'intermédiaire de liaison(s) chimique(s).

Exemple : H₂ ; Cl₂ ; CO ; H₂O

Selon le nombre de leurs constituants, les molécules se divisent en deux catégories :

- Molécules **diatomiques** : constituées de deux atomes identiques ou différents (Ex : O₂, CO₂,...). Signalons qu'une molécule diatomique constituée :
 - de deux atomes identiques est dite **homonucléaire** (ex : H₂, N₂),
 - de deux atomes différents est dite **hétéronucléaire** (ex : NH₃, CO₂),
- Molécules **polyatomiques** : constituées de plusieurs atomes différents (Ex : ICHOHCO₂H),

III. 4 .1Mole

La mole est la quantité de matière d'un système contenant N entités identiques. Elle est aussi définie comme le nombre d'atomes de carbone 12 contenu dans 12 g de carbone

12. Une mole d'atome correspond à $6.023 \cdot 10^{23}$ atomes

$$1 \text{ mole} = \frac{12 \text{gr}}{1.9926 \cdot 10^{-23}} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

Exemple : Déterminer le nombre d'atomes contenu dans 12g de carbone 12, sachant que la masse d'un atome de carbone 12 est de $1.9926 \cdot 10^{-26}$ Kg (cette masse est déterminée à l'aide d'un spectromètre de masse).

Solution :

1 mole contient 12g contient N atomes de ¹²C

$1.9926 \cdot 10^{-23}$ g → 1 atome

$$12 \text{g de } ^{12}\text{C} \rightarrow N \text{ atomes} \Rightarrow N \text{ atomes de C} = \frac{12 \text{gr}}{1.9926 \cdot 10^{-23}} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

1 mol d'objets signifie toujours $6,023 \cdot 10^{23}$ d'objets, le nombre d'objets contenus dans une mole est appelée le nombre d'Avogadro $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

L'objet peut être : atomes, molécules, ions, radicaux, particules.....etc

Conversion du nombre d'atomes en moles :

Soit un échantillon contenant $1,29 \cdot 10^{24}$ atomes d'hydrogène

Nombre de moles d'H = nombre d'atome H / $N_A = (1,29 \cdot 10^{24}) / (6,022 \cdot 10^{23} \text{ g}) = 2,14$ moles

Nombre de mole = m/M

III. 4 .2. Nombre d'Avogadro N_A

Le nombre d' atomes dans une mole est appelé Nombre d' Avogadro : $N_A=6,023 \cdot 10^{23}$ atomes

III. 4 .3. Masse molaire, masse atomique

La masse molaire d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément. Car les masses des atomes sont toutes très petites (entre 10^{-24} et 10^{-26} kg)

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

Calcul de masse molaire

$$\text{Masse molaire d'H : } M(\text{H}) = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ g} \times N_A = 1,0079 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Masse molaire d'O : } M(\text{O}) = 2,657 \cdot 10^{-23} \text{ g} \times N_A = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Masse molaire de H}_2\text{O : } M(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{O}) + 2 \cdot M(\text{H}) = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exemple :

Calcule de la masse atomique du sodium Na

Sachant que la masse de l' atome de sodium est de $3,8 \times 10^{-23}$ g

$$\Rightarrow M(\text{Na}) = m(\text{atome de sodium}) \times N_A = m \times N_A = 3,8 \times 10^{-23} \times 6,023 \cdot 10^{23} = 22,8874 \approx 23 \text{ g}$$

III. 4 .4. La masse atomique

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

III. 4 .5. Unité de masse atomique (uma)

L' unité de masse atomique est le 1/12 de la masse d' un atome de carbone 12.

$$\begin{aligned} 1 \text{ uma} &= \frac{1}{12} m({}^{12}_6\text{C}) = \frac{1}{12} \times \frac{M({}^{12}_6\text{C})}{N_A} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = \frac{1}{N_A} = \frac{1}{6,023 \times 10^{23}} \\ &= 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ Kg} \end{aligned}$$

III. 4 .6. Le volume molaire

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

Les conditions de Température et de Pression définies sont les conditions Normales de Température et de Pression (CNTP)

$$T = 0 \text{ }^\circ\text{C}, P = 1 \text{ atm} ; V_m = 22,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les conditions Standards de Température et de Pression (CSTP)

$T = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$; $V_m = 24,79 \text{ l.mol}^{-1}$

Exemples :

Une mole de O_2 ou de CO_2 occupera toujours un volume de 22,4 L dans les conditions NTP et un volume de 24,79 L dans les conditions STP.

Exercices

Exercice 1

1-1. Parmi les corps suivants : l'oxygène(O_2), l'argent(Ag), le sel de cuisine(NaCl), l'eau minérale, l'eau de mer, l'huile et l'eau sucrée.

a- Indiquer ceux qui sont à l'état pur et à l'état de mélange.

b- Donner les corps qui sont simples et ceux qui sont composés

c- Classer les en mélanges homogène et hétérogène en présentant le nombre de phases.

Exercice 2

Calculer le nombre de moles de molécules d'eau ainsi que le nombre de molécules d'eau qu'il y a dans 1 litre d'eau.

Exercice 3

Quel est le volume d'une solution 2N de HNO_3 qu'il faut pour préparer 3 litres de solution 0,1 N.

Exercice 4

On dissout complètement 1g de NaCl dans 90 ml d'eau dont la masse volumique est de 0.998

g/ml .On obtient une solution aqueuse de Chlorure de Sodium de 90ml.

1-Quel est le pourcentage massique en NaCl de cette solution.

2- Quelle est la fraction molaire de NaCl de cette solution.

3-Quelle est la molalité de NaCl .

4-Quelle est la concentration molaire de NaCl .

$M(\text{Na}) : 23\text{g/mole}$; $M(\text{Cl}) : 35.5\text{g/mole}$

Exercice 5

Sachant que l'azote naturel est un mélange isotopique composé de 99,692% de ^{14}N (masse isotopique relative = 14,00307 u) et de 0,371% de ^{15}N (masse isotopique relative = 15,00609 u), calculer la masse de l'azote naturel.

CHAPITRE II : Principaux Constituants de la Matière

II-1 Introduction

L'étude expérimentale des réactions chimiques fut la première méthode d'investigation des propriétés des éléments. Des expériences simples telles que la mesure des poids des éléments qui se combinent les uns aux autres, mais dont la précision était soigneusement discutée, ont conduit à cette notion physique fondamentale qu'est l'atome. Bien que le mot ait été inventé par les Grecs, ce n'est que vers le milieu du XIXe siècle que le concept d'atome a réellement porté ses fruits. Depuis le début de ce siècle, le développement de la technologie a permis l'étude des particules élémentaires constitutives des atomes et des molécules. Ces entités ont pu être isolées et l'action de forces extérieures a permis de mettre en évidence leurs propriétés et leur structure. C'est la découverte des rayons X par Röntgen en 1895 puis la radioactivité par Henri Becquerel en 1896 et Pierre Marie Curie à partir de 1896 qui a permis de comprendre la structure des atomes

II.2. Mise en évidence des constituants de la matière

II.2.1. L'électron

II.2.1 .1. Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité

Faraday, établit en 1833 les lois de l'électrolyse, qui voulaient que dans une solution d'eau avec une solution de sel, chaque atome ou chaque fragment moléculaire ait une charge électrique fixe.

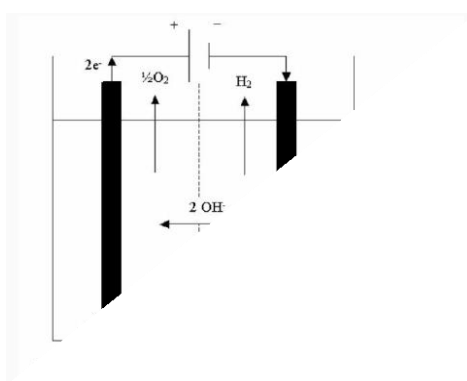


Figure II.1: Expérience de Faraday - Electrolyse de l'eau

La découverte de l'électron. En étudiant la décomposition de solutions par le courant électrique, Faraday avait établi que, pour une même quantité d'électricité, le poids de matière déposée par les ions varie dans des rapports semblables à ceux qui interviennent dans les réactions chimiques

Exemple : l'électrolyse d'eau : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$

à l'anode + : $\text{O}^{2-} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$

à la cathode - : $2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Quand $2N$ électrons traversent le circuit, N molécules d'hydrogène se dégagent. $N \text{e}^-$ constituent 1 mole d'électrons et la quantité équivalente d'électricité est de 96500 Coulomb.

II.2.1 .2. Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques

Tube de Crookes (ou tube à décharge, tube à gaz ou tube à cathode froide), contient un gaz résiduel (air, hélium ou néon) à très faible pression. Ce tube est simplement une ampoule de verre comportant deux électrodes à ses extrémités : une cathode métallique, en aluminium, et une anode, qui sert de cible aux électrons. Une bobine d'induction est utilisée pour fournir une haute tension de 15000 volt. L'écran de verre est fluorescent.

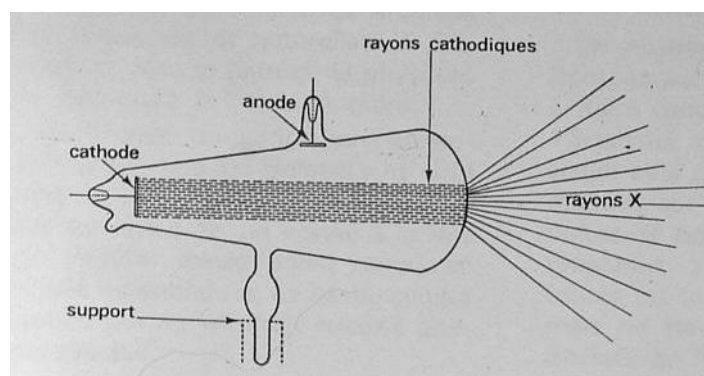


Figure II.2 : Tube de l'expérience de Crookes

On met en évidence le fait que la fluorescence est due à un rayonnement cathodique constitué de particules chargées négativement ; il s'agit d'électrons.

-Un objet placé sur le trajet, forme d'une ombre sur l'écran ; le rayonnement, issu de la cathode se propage en ligne droite, ces rayonnements cathodiques ont une trajectoire rectiligne.

- Un moulin très fin, placé sur la trajectoire du rayonnement, se met en mouvement :

Le rayonnement est constitué de particules ayant une énergie cinétique et par conséquent une masse.

- Rayonnement est dévié par un champ magnétique ; les particules sont chargées électriquement ; le signe de leur charge est négatif. Ce sont les électrons arrachés à la cathode.

II.2.1 .3 Expérience de J.J.Thomson : Détermination du rapport e/m

Grâce aux lois de l'électromagnétisme, J.J. Thomson a pu déterminer le rapport entre la charge et la masse de l'électron. La mesure du rapport e/m est basée sur la déviation d'une particule électrisée par un champ électrique et magnétique.

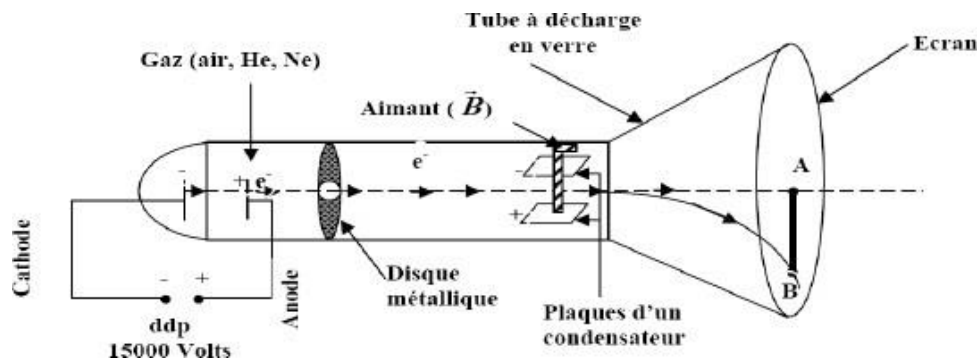


Figure II.3 : Expérience de J.J.Thomson

Détermination du rapport e/m

1) Action du champ électrique

Le faisceau d'électrons est dévié vers la plaque positive, sous l'action de la force : $F_e = e \cdot E = m_e \cdot \gamma$ (q): charge de l'électron, m: sa masse, γ : accélération qui lui est communiquée par la force F_1

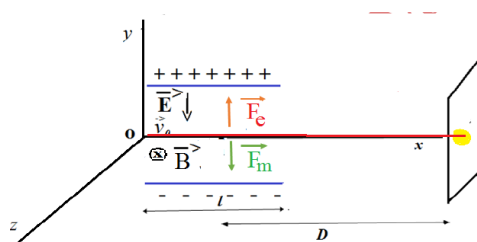
2) Action du champ magnétique

Le faisceau d'électrons est dévié vers la plaque négative, sous l' action de la force :

$$F_m = B \cdot e \cdot v \quad v : \text{vitesse des électrons}$$

3) Action simultanée des champs électrique et magnétique

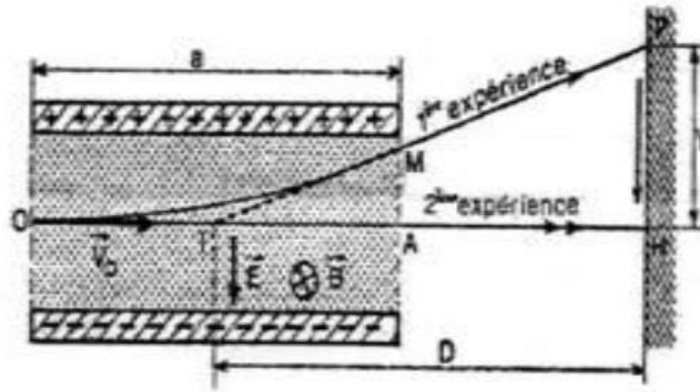
En combinant leurs intensités, le faisceau d'électrons peut ne pas être dévié de sa trajectoire initiale. Ceci aura lieu lorsque :



$$e.E = B. e. v \Rightarrow v = E/B$$

Calcul de la valeur de e/m

Dans l'expérience de J.J. Thomson, on réalise la déviation d'un faisceau d'électrons à l'aide d'un champ électrique E et on mesure la déviation Y sur l'écran. La déviation



du faisceau électronique est annulée par l'action d'un champ magnétique B qui agit dans le même espace que E

Le déplacement de l'électron est la supposition de deux mouvements :

- Suivant ox : mouvement rectiligne uniforme $\gamma_x=0$, $v_x=0$

$$\gamma_x = \frac{d^2x}{dt^2} = 0 \Rightarrow \frac{dx}{dt} = v_0 \Rightarrow x = v_0 t \Rightarrow t = \frac{x}{v_0}$$

- Suivant oy : mouvement uniforme accélérée $\Rightarrow \gamma_x \neq 0$, l' électron est soumis à une force électrostatique :

$$F_1 = e.E = m_e \gamma_y \Rightarrow \gamma_y = \frac{e}{m_e} E ; \gamma_y = \frac{d^2y}{dt^2} \Rightarrow \frac{dy}{dt} = \frac{e}{m_e} E. t$$

$$y = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} E. t^2 \Rightarrow y = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} E. \frac{x^2}{v^2}$$

à la sortie du condensateur : $x = a$; $y = Y$

$$Y = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} E. \frac{a^2}{v^2} \Rightarrow Y = \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} \frac{a^2}{E} B^2 \Rightarrow \frac{e}{m_e} = \frac{2Y. E}{a^2 B^2}$$

Connaissant la vitesse des électrons et les données géométriques de l'appareil,

J.J. Thomson a pu déterminer la valeur de e/m_e la valeur actuellement admise est :

$e/m = 1,7589.10^{11}$ coulomb/ Kg quel que soit les intensités des champs E et B.

II.2.1 .4 Expérience de Millikan : Détermination de la charge $|e|$ de l' électron et déduction de sa masse

L'expérience consiste à vaporiser des gouttelettes d'huiles dans l'air entre les plateaux d'un condensateur. Sous l'effet des rayons γ (R-X), le gaz s'ionise et les gouttelettes d'huiles se chargent alors en électricité. Le mouvement de ces gouttelettes, entre les plaques du condensateur est suivi à l'aide d'un microscope (figure II.4). Le rayon des gouttelettes est supposé constant

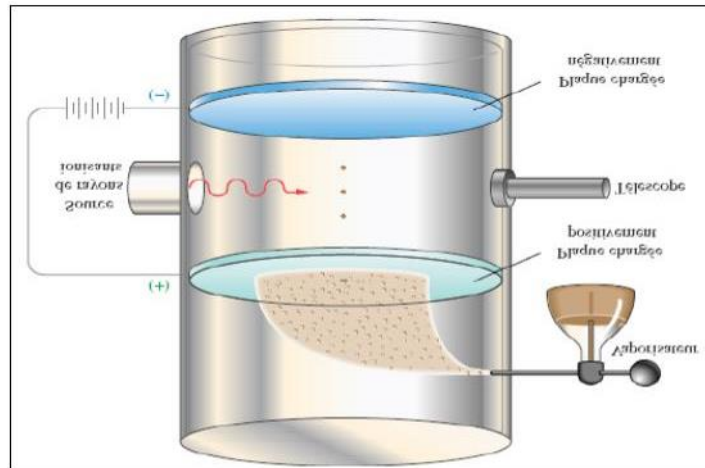
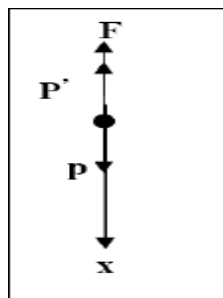


Figure II.4 : Expérience de Millikan

L'expérience est effectuée en deux étapes :

En l'absence du champ électrique : on observe une chute libre de la gouttelette soumise aux trois forces :



Pesanteur :

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

Où : ρ : la masse volumique de l'huile.

g : l'accélération de la pesanteur.

Poussée d'Archimède due à l'air de masse volumique ρ_a :

$$P' = \pi_A = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_a \cdot g$$

$$\pi_A = m_{\text{air}} \times g$$

Force de frottements visqueux donnée par la loi de Stockes

$$F = +6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot V_0$$

Où : V_0 : Vitesse de la gouttelette ; r : Rayon de la gouttelette ; η : la viscosité de l'air

On remarque que les gouttelettes atteignent rapidement une vitesse limite,

l'accélération est alors nulle :

$$\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{m} \cdot \vec{\gamma} = 0 \Rightarrow P - P' - F = 0$$

Soit :

$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_a \cdot g - 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot V_0 = 0$$

$$\frac{4}{3} \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_a) \cdot g - 6 \cdot \eta \cdot V_0 = 0 \Rightarrow r^2 = \frac{9}{2} \frac{\eta \cdot V_0}{(\rho - \rho_a) \cdot g}$$

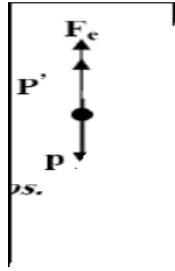
En mesurant la vitesse V_0 de chute libre des gouttelettes, on détermine le rayon moyen des gouttelettes (La vitesse est calculée en mesurant le temps (t) mis par une gouttelette pour parcourir une distance d repérée par le microscope ($V_0 = d/t$)).

En présence du champ électrique

En actionnant le champ électrique, on peut observer des mouvements descendants et ou ascendant des gouttelettes.

Prenons une gouttelette chargée négativement ($q < 0$). Les gouttelettes chargées sont soumises, dans le champ E, à une force électrique (F_e) :

$$F_e = q \cdot E$$



On peut appliquer un champ électrique E de manière à ce qu'une gouttelette soit immobile (force de frottements sont nulles) alors $F=0$

$$\sum \vec{F}_{ext} = 0 \Rightarrow P - P' - F_e = 0$$

$$P - P' - q \cdot E = 0$$

$$P - P' = q \cdot E = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_a) \cdot g$$

La charge q peut alors être déterminée.

MILLIKAN a montré que les charges captées par les gouttelettes étaient toutes des multiples de la charge élémentaire (e) :

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$$

II.2.2. Le proton : expérience de GOLDSTEIN (Mise en évidence de la charge positive du noyau)

Il a été découvert par GOLDSTEIN dans les rayons canaux. GOLDSTEIN a repris l'expérience de CROOKES en provoquant une décharge électrique dans un gaz qui est l'hydrogène. Celui-ci est décomposé en H^+ par les rayons cathodiques (la ddp ionise les molécules de H_2 en formant H^+). Le faisceau de protons est observé à l'arrière de la cathode.

L'analyse (mesure q/m) de ces protons a permis de dégager les caractéristiques suivantes :

$$q = +e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ c}$$

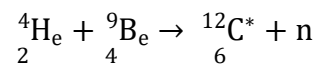
$$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1836 \cdot m_e$$

Figure II.5: Expérience de Goldstein

II.2.3. Le neutron : Expérience de CHADWICK (mise en évidence du neutron)

Le bombardement d'une cible de béryllium par des particules α émet un rayonnement qui par action sur une paraffine provoque une expulsion de protons. Le rayonnement issu de béryllium n'est pas dévié par un champ électrique ou un champ magnétique. Il ne peut s'agir que d'un rayonnement électromagnétique ou d'un faisceau de **particules neutres**.

CHADWICK démontre qu'il s'agissait d'un faisceau de neutrons formés au cours de la collision suivant la réaction ci-dessous :



Dont les caractéristiques sont comme suit :

$$q=0$$

$$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

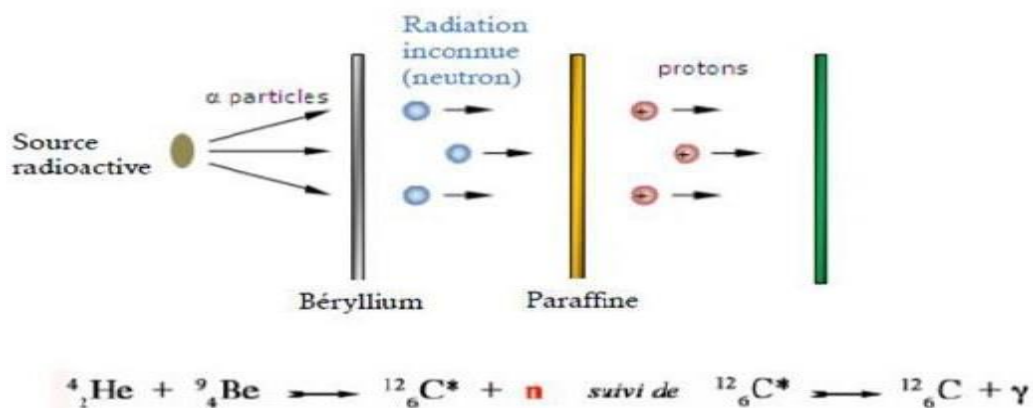


Figure II.5: L'expérience de Chadwick de la découverte du neutron

III. Modèle de RUTHERFORD

L'expérience de RUTHERFORD consiste à bombarder une feuille d'or très mince par des noyaux d'hélium (H^{2+}). En étudiant les trajectoires des particules, il constata que la plupart des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées, et qu'un petit nombre d'entre elles étaient soit fortement déviées en la traversant, soit renvoyées en arrière : Il s'agit de celles qui sont passées à proximité des charges positives. Ceci montre que la matière de la feuille d'or est concentrée dans des particules (volume très petit) très éloignés les uns des autres par rapport à leurs dimensions et chargés positivement qui furent appelés les **noyaux de l'atome**.

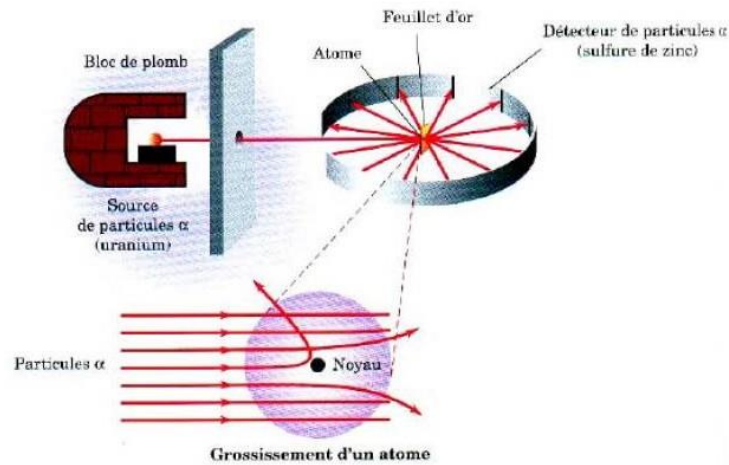


Figure II.6: L'expérience de RUTHERFORD

Rutherford déduit que la charge positive de chaque atome se trouve rassemblée dans un volume très petit par rapport à celui de l'atome

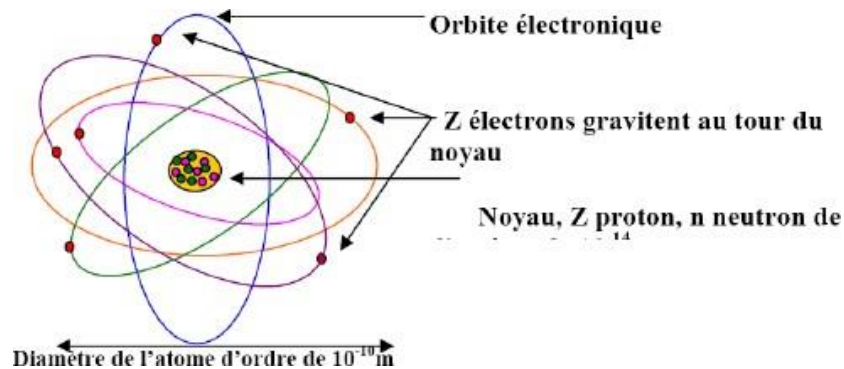


Figure II.7 : Modèle de RUTHERFORD

Modèle :

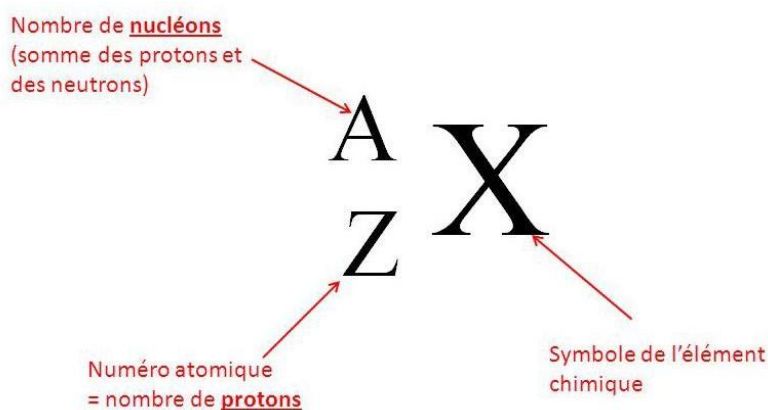
Un atome peut être modélisé par une structure présentant un corps compact central appelé noyau de l'atome et chargé positivement.

L'atome est électriquement neutre, est décrit tel un noyau dense et chargé positivement autour duquel gravitent des électrons comme les planètes autour du soleil.

Le noyau est constitué de nucléons : Protons et neutrons.

IV. Présentation et caractéristiques de l'atome

L'atome est caractérisé par les valeurs : **Z**: Nombre de protons ou d'électrons, **N**: Nombre de neutrons. Par convention, on représente un élément par le symbole : **X**



A : nombre de masse, il désigne le nombre de proton 'P' et de neutron 'n' ; $A = Z + N$.

Z : numéro atomique ou nombre de charge, il désigne le nombre de proton.

n : nombre de neutron.

Donc, nous aurons : Dans un atome neutre le numéro atomique 'Z' désigne le nombre d'électron 'e⁻'.

Remarque :

-Si l'élément est ionisé (chargé), le nombre d'électron est différent du nombre de proton.

-Si l'élément est un anion (charge négative) : nous devons additionner le nombre de charge au nombre de proton.

-Si l'élément est un cation (charge positive) : nous devons soustraire le nombre de charge au nombre de proton.

Exemple

Eléments	A	Z = P	e ⁻	n
${}^{35}_{17}\text{Cl}$	35	17	17	18
${}^{35}_{17}\text{Cl}^-$	35	17	18	18
${}^{27}_{13}\text{Al}$	27	13	13	14
${}^{27}_{13}\text{Al}^{3+}$	27	13	10	14

Unité de masse atomique (uma)

Dans le système international, l'unité de la masse est le Kg. Elle est totalement inadaptée à l'échelle élémentaire pour l'atome. D'où la nécessité d'une autre unité et qui est l'unité de masse atomique (u.m.a) avec :

$$1\text{uma} = 1,6606 \cdot 10^{-27}\text{Kg}$$

$$1\text{uma} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12}{N_A} = \frac{10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23}} \text{Kg}$$

$$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}\text{Kg} = \frac{9,109 \cdot 10^{-31}}{1,6606 \cdot 10^{-27}} = 5,5 \cdot 10^{-4}\text{uma}$$

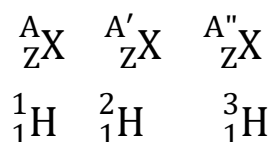
$$m_p = 1,673 \cdot 10^{-27}\text{Kg} = \frac{1,673 \cdot 10^{-27}}{1,6606 \cdot 10^{-27}} = 1,0074 \text{uma}$$

$$m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}\text{Kg} = \frac{1,675 \cdot 10^{-27}}{1,6606 \cdot 10^{-27}} = 1,0087 \text{uma}$$

$$m_p \approx m_n \approx 1 \text{uma}$$

V. Isotopes et abondance relative des différents isotopes

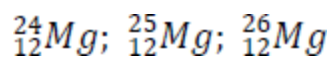
Les isotopes sont des atomes ou nucléides d'un même élément chimique (ils ont le même nombre de protons) *mais* un nombre de neutrons différents (donc des nombres de masse et masse atomique différents).



Remarque :

Les propriétés chimiques de deux isotopes d'un même élément sont strictement les mêmes car elles sont déterminées par le cortège électronique qui est le même pour les deux isotopes.

Exemple : le magnésium naturel comprend 03 isotopes :

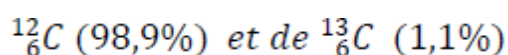


$Z = 12$ mais A est différent. Dans la nature, tous les éléments sont des mélanges d'isotopes. Donc le calcul de la masse atomique d'un élément chimique dépend de l'abondance de chacun des isotopes. L'abondance est le pourcentage de présence de l'isotope dans l'élément chimique. La masse molaire moyenne est calculée par la relation suivante :

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

Exemple :

Le carbone est un mélange de :



Masse atomique moyenne :

$$M = \frac{98,9 \times 12 + 13 \times 1,1}{100} = 12,01 \text{ g/mol}$$

VI. SEPARATION DES ISOTOPES ET DETERMINATION DE LA MASSE ATOMIQUE**VI. 1. Spectromètre de masse : Spectrographe de BAINBRIDGE**

Le spectromètre de masse permet de séparer et de mesurer la masse des isotopes du même élément.

Ce spectrographe comprend quatre parties :

La source d'ions : Un jet d'électrons émis par un filament chauffé ionisé positivement les atomes d'un gaz.

Le filtre de vitesse : reçoit des ions animés de vitesse différentes les ions sont soumis à l'action simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique orthogonaux entre eux. Les forces appliquées sur cet ion sont :

La force électrique :

$$F_e = q \cdot E$$

La force magnétique :

$F_m = q v B$

F_e et F_m ont des directions parallèles et des sens opposés, l'ion franchira l'analyseur si

: $F_e = F_m$ danc $v = E/B$

Les ions qui sortent du filtre de vitesse ont la même vitesse

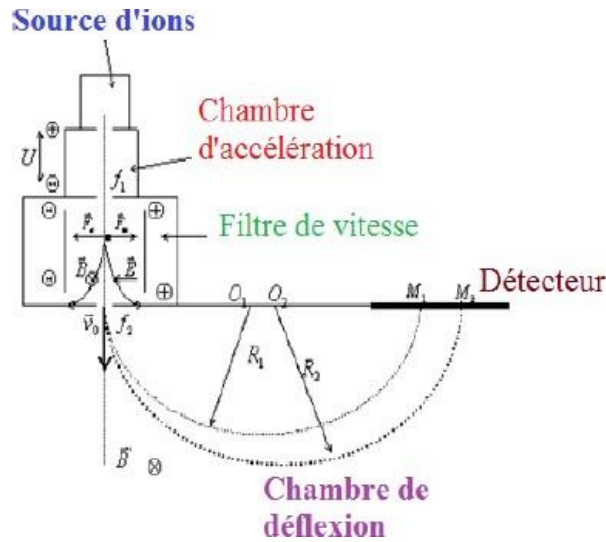


Figure II.8: Schéma de principe de spectrographe de Bainbridge

- Dans l'analyseur les ions pénètrent de la même vitesse v_0 et décrivent des trajectoires circulaires créés par le champ magnétique B

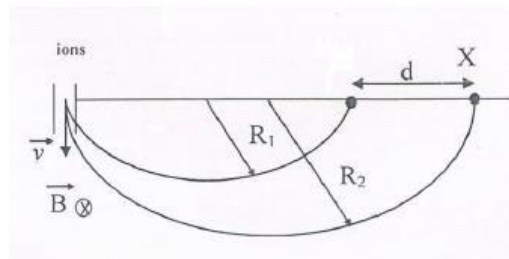


Figure II.9: Schéma des trajectoires circulaires des ions dans l'analyseur

$$F_m = m\gamma = m \frac{v_0^2}{R} = qB_0 v_0 \Rightarrow R = \frac{mv_0}{qB} \Rightarrow m = \frac{RqB}{v_0}$$

Isotope 1 : $R_1 = \frac{m_1 v_0}{qB}$ **ET Isotope 2 :** $R_2 = \frac{m_2 v_0}{qB}$

$$R_i = \frac{D_i}{2}, m_1 > m_2 \Rightarrow d = 2(R_2 - R_1) = \frac{2v_0}{qB} (m_1 - m_2)$$

On a : $m_1 = \frac{R_1 q B}{v_0}, m_2 = \frac{R_2 q B}{v_0}$ et $v_0 = \frac{E}{E_0} \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{E}{R B B_0}$

$$M_i = m_i N_A,$$

M_i : masse moléculaire, m_i masse de l'isotope; N_A : nombre d'Avogadro

$$\Rightarrow M_1 = \frac{N_A q B R_1}{v_0}, \quad M_2 = \frac{N_A q B R_2}{v_0}$$

Le détecteur d'ions : L'ion ainsi dévié impressionne la plaque photographique où est détecté par une électrode qui joue le rôle de collecteurs d'ions.

VII. Energie de liaison et de cohésion des noyaux

VII.1. Energie de liaison (E_L)

C'est l'énergie nécessaire à la formation d'un noyau quelconque à partir de ses nucléons ($P+N$), une partie de la masse est transformée en énergie ce qui provoque une perte de masse nommée Δm . $E_L < 0$. La formation d'un noyau nécessite une énergie négative.

Einstein proposa la relation qui donne l'équivalence masse-énergie. L'énergie qui en correspond est $E = \Delta m c^2$

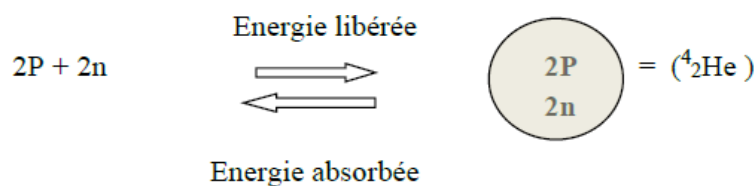
VII.2. Energie de cohésion (E')

C'est l'énergie nécessaire à la destruction d'un noyau en ses constituants ($N+P$)

Cette énergie est positive et on peut écrire : $E' = -E_L$

Exemple : ${}^4_2\text{He}$

La formation du noyau d'hélium à partir de ses nucléons d'après le schéma présente une différence de masse entre la masse calculée théoriquement à partir des masses des protons et des neutrons et la masse réelle du noyau.



$$E \text{ absorbée} = - E \text{ libérée} = \Delta m c^2$$

$$\Delta m = m \text{ théorique} - m \text{ réelle}$$

$$m \text{ théorique} = Z m_p + N m_n = 2 m_p + 2 m_n = 2 \times 1,0076 + 2 \times 1,0086 = 4,0322 \text{ uma}$$

$$m \text{ réelle de } {}^4_2\text{He} = m(\text{He}) = 4,00150 \text{ uma}; m \text{ réelle} < m \text{ théorique} (4,00150 < 4,0322)$$

$$\Delta m = m \text{ théorique} - m \text{ réelle} = 4,0322 - 4,00150 = 0,0307 \text{ uma}; \Delta m = \mathbf{0,0307 \text{ uma}}$$

Cette différence de masse, dite défaut de masse, est équivalente à l'énergie nucléaire exprimée par la relation d'Einstein. Souvent, elle est considérée comme l'énergie de liaison des nucléons ou l'énergie de cohésion du noyau, égales en valeur absolue.

$$E = \Delta m c^2$$

$$E = |\Delta m| c^2$$

$$E = 0,0307 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2$$

$$E = 4,58 \cdot 10^{-12} \text{ joule}$$

En (calorie) ; Cette énergie s'évalue à :

$$1 \text{ cal} \longrightarrow 4,18 \text{ J}$$

$$E(\text{cal}) \longleftarrow 4,58 \cdot 10^{-12}$$

$$E(\text{cal}) = 1,097 \cdot 10^{-12} \text{ cal}$$

En (eV) ; Cette énergie s'évalue à :

1eV est l'énergie d'un électron accéléré par une différence de potentiel de 1V.

$$1 \text{ eV} \longrightarrow 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Joule}$$

$$E(\text{eV}) \longleftarrow 4,58 \cdot 10^{-12} \text{ joule}$$

$$E(\text{eV}) = 2,862 \cdot 10^7 \text{ eV}$$

En (MeV) ; Cette énergie s'évalue à :

$$1 \text{ MeV} \longrightarrow 10^6 \text{ eV}$$

$$E(\text{MeV}) \longleftarrow 2,862 \cdot 10^7 \text{ eV}$$

$$E(\text{MeV}) = 28,62 \text{ MeV}$$

Donc on peut dire que la formation du noyau d'Hélium est accompagnée d'une perte d'énergie égale à 28,62 MeV en valeur absolue nommée énergie de liaison.

On peut dire que si la formation d'une mole d' ^4_2He s'effectue avec **production** d'énergie équivalente à 28,62 MeV, **sa dissociation** se fait donc avec consommation de cette même d'énergie.

VII.3. L'Energie équivalente d'une unité de masse atomique (1uma)

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

L'énergie équivalente calculée selon la relation d'Einstein est :

$$E = 1 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \times (3 \cdot 10^8)^2 = 14,94 \cdot 10^{-11} \text{ joule}$$

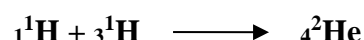
$$E(1\text{uma}) = 14,94 \cdot 10^{-11} \text{ joule}$$

$$1 \text{ MeV} \longrightarrow 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ joule}$$

$$E(1\text{uma}) \longleftarrow 14,94 \cdot 10^{-11} \text{ joule}$$

VII.4. Energie libérée au cours d'une réaction nucléaire

Soit la réaction nucléaire suivante :



L'énergie libérée au cours de cette réaction est égale à 9400 calories, elle est due à la perte de masse entre les réactifs et les produits.

$$\Delta E = \Delta m C^2$$

$$\Delta m = \sum u_i m_i (\text{réactifs}) + \sum u_j m_j (\text{produits})$$

VII.5. Stabilité des noyaux : Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon

La stabilité de noyaux est mesuré par l'énergie de cohésion par nucléon (en MeV) qui est définit par la relation : $\Delta E'(\text{MeV/nucléon}) = -\Delta E/A = E_L / A$. Plus $\Delta E'$ est grande, plus le noyau est stable. L'énergie de cohésion par nucléon ($-\Delta E/A$) est inférieure à 8,9 MeV quel que soit l'élément considéré.

Pour comparer la stabilité de différents noyaux, il en effet confronter les énergies de liaison par nucléon, soit E_L / A .

L'énergie de liaison par nucléon E_L / A d'un noyau est le rapport de l'énergie du noyau par son nombre de masse A. On l'exprime en MeV/ nucléon.

Un noyau est autant plus stable que son énergie de liaison par nucléon est élevée.

Exemple :

${}^{56}\text{Fe}$: 8,79 MeV/ nucléon.

${}^{238}\text{U}$: 7,57 MeV/ nucléon.

Le fer (${}^{56}\text{Fe}$) est plus stable que l'uranium (${}^{238}\text{U}$)

La courbe d'Aston, représentée par la figure II.10, donne la variation de : $-E_L / A = \Delta E / A$ en fonction de A. Cette courbe permet de visualiser facilement les noyaux les plus stables. Ceux-ci correspondent aux plus basses valeurs de $-E_L / A$.

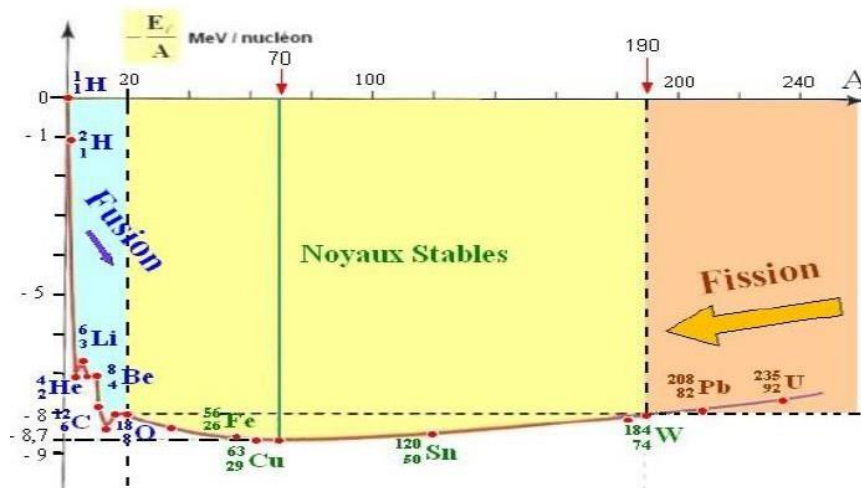
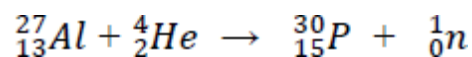


Figure II.10. Courbe d'Aston

Les principales règles qui permettent d'identifier les noyaux stables sont :

- Pour les noyaux légers ($Z < 20$), les noyaux stables ont un nombre de protons égal au nombre de neutrons. Pour les noyaux lourds, il faut plus de neutrons que de protons afin de neutraliser les forces de répulsion croissantes entre les protons (la masse volumique du noyau est d'environ 10^{14} g/cm³)
- 80% des noyaux stables possèdent un nombre pair de protons et 78% un nombre pair de neutrons.
- Tous les éléments qui contiennent plus de 83 protons sont radioactifs et il est possible de synthétiser au laboratoire des radio-isotopes (artificiels) qui n'existent pas à l'état naturel, exemple de la première synthèse réalisée en 1934 par Irène Curie et Frédéric Joliot:



EXERCICES

Exercice.1

Quels sont respectivement le nombre de protons, de neutrons et d'électrons entrant dans la structure du ${}_6^{12}\text{C}$, ${}_6^{14}\text{C}$, ${}_8^{16}\text{O}$, ${}_{16}^{80}\text{O}^-$, ${}_{25}^{55}\text{Mn}$, ${}_{25}^{55}\text{Mn}^{2+}$.

Exercice 2

Le bombardement d'un noyau de ${}_{92}^{235}\text{U}$ par un neutron libère trois neutrons, un noyau de lanthane ${}_{57}^{146}\text{La}$ et un noyau X. Trouver le numéro atomique et le nombre de masse X.

Exercice 3

Les masses du proton, du neutron et de l'électron sont respectivement de

$1,6723842 \times 10^{-24}\text{g}$, $1,6746887 \times 10^{-24}\text{g}$ et $9,109534 \times 10^{-28}\text{g}$.

1. Définir l'unité de masse atomique (u.m.a). Donner sa valeur en g avec les mêmes chiffres significatifs que les masses des particules du même ordre de grandeur.
2. Calculer en u.m.a. et à 10^{-4} près, les masses du proton, du neutron et de l'électron.
3. Calculer d'après la relation d'Einstein (équivalence masse-énergie), le contenu énergétique d'une u.m.a exprimé en MeV.

Exercice 4

Le noyau de l'atome d'azote N ($Z=7$) est formé de 7 n et 7 p. Calculer en u.m.a. la masse théorique de ce noyau. la comparer à sa valeur réelle de 14,007515 uma. Calculer l'énergie de cohésion de ce noyau en J et en MeV. On donne :

$m_p=1,007277$ uma ; $m_n=1,008665$ uma

$N=6,023 \cdot 10^{23}$; $c=3 \cdot 10^8\text{m/s}$.

Chapitre III : Radioactivité et Réactions nucléaires

Introduction

La radioactivité d'un élément est un phénomène de retour à l'équilibre. Elle se traduit par le passage d'un noyau de l'état instable à un état plus stable par désintégration spontanée en libérant une quantité d'énergie sous forme de particules ou de rayonnement électromagnétiques. On distingue deux types de radioactivité :

Spontanée, non provoquée, on parlera alors d'une **radioactivité naturelle**

Non spontanée, provoquée, on parlera alors d'une **radioactivité artificielle**

I. Défaut de masse d'un noyau et énergie de liaison d'un noyau

Défaut de masse d'un noyau

La formation d'un noyau à partir des nucléons (protons + neutrons), s'accompagne d'une perte de masse nommée Δm , donc d'un transfert d'énergie dans le noyau.

Einstein proposa la relation qui donne l'équivalence masse-énergie. L'énergie qui en correspond est $E = \Delta m c^2$ (c : célérité de la lumière = $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

$$\Delta m = Z \times m_p + (A - Z) \times m_n - m_{\text{noyau}}$$

Energie de liaison

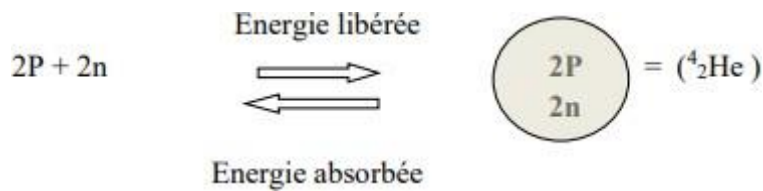
Elle est définie comme étant l'énergie qu'il faut fournir au noyau pour le dissocier en nucléons isolés et immobiles.

$$E_L = \Delta m \cdot c^2 \quad \text{avec} \quad \Delta m = m_{\text{théorique}} - m_{\text{réelle}}$$

Remarque : Un système qui évolue en dégageant de l'énergie voit sa masse diminuer, inversement, s'il absorbe de l'énergie, sa masse augmente.

Exemple : ${}^4_2\text{He}$

La formation du noyau d'hélium à partir de ses nucléons d'après le schéma présente une différence de masse entre la masse calculée théoriquement à partir des masses des protons et des neutrons et la masse réelle du noyau.



$$E_{\text{absorbée}} = - E_{\text{libérée}} = \Delta mc^2$$

$$\Delta m = m_{\text{théorique}} - m_{\text{réelle}}$$

$$\Delta m = m_{\text{théorique}} - m_{\text{réelle}}$$

$$m_{\text{théorique}} = Z m_p + N m_n = 2 m_p + 2 m_n = 2 \times 1,0076 + 2 \times 1,0086 = 4,0322 \text{ uma}$$

$$m_{\text{réelle}} \text{ de } {}^4_2\text{He} = m(\text{He}) = 4,00150 \text{ uma} ; m_{\text{réelle}} < m_{\text{théorique}} (4,00150 < 4,0322)$$

$$\Delta m = m_{\text{théorique}} - m_{\text{réelle}} = 4,0322 - 4,00150 = 0,0307 \text{ uma} ; \Delta m = \mathbf{0,0307 \text{ uma}}$$

Cette différence de masse, dite défaut de masse, est équivalente à l'énergie nucléaire exprimée par la relation d'Einstein. Souvent, elle est considérée comme l'énergie de liaison des nucléons ou l'énergie de cohésion du noyau, égales en valeur absolue.

$$E = -mc^2$$

$$E = |\Delta m| c^2$$

$$E = 0,0307 \times 1,66 \cdot 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2$$

$$E = \mathbf{4,58 \cdot 10^{-12} \text{ joule}}$$

Unité de masse et d'énergie

Unités d'énergie

L'unité l'égale de l'énergie est le Joule (J). Toutefois, en nucléaire l'unité la mieux adaptée est l'électron-volt (eV). Celle-ci correspond à l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel de 1 volt :

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} (\text{coulomb}) \times 1 (\text{Volt}) = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

Unité de masse

La masse des particules étant faible on a utilisé une nouvelle unité, c'est l'unité de masse atomique. Elle est définie comme étant : 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12.

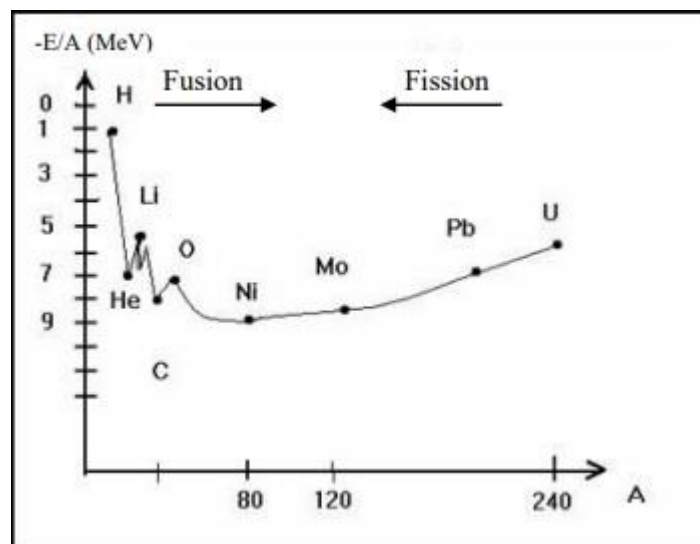
$$1 \text{ uma} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

II. Stabilité des noyaux

La stabilité des noyaux résulte de la compétition entre l'interaction forte, responsable de l'attraction des nucléons et de l'interaction électromagnétique responsable de la répulsion entre les protons. De plus, la stabilité des noyaux obéit aux lois de la mécanique quantique, à savoir:

Un noyau qui possède trop de particules de mêmes types (protons et/ou neutrons) est instable donc radioactif.

Pour visualiser la stabilité nucléaire des différents éléments de la classification périodique par nombre de masse A croissant, on représente la courbe $-E_L/A$ (MeV/nucléon) en fonction de A . Cette courbe porte le nom de **la courbe d'Aston**, elle permet de comparer la stabilité des différents noyaux afin de prévoir la nature d'éventuelles réactions nucléaires (soit fission ou fusion). On peut constater via cette courbe, que l'énergie de liaison par nucléons est maximum pour $60 < A < 90$. Cela correspond aux noyaux les plus stables dont l'ordre de stabilité est d'environ 8,8 MeV/nucléons ($E_L/A = 9$ (MeV/nucléons)).

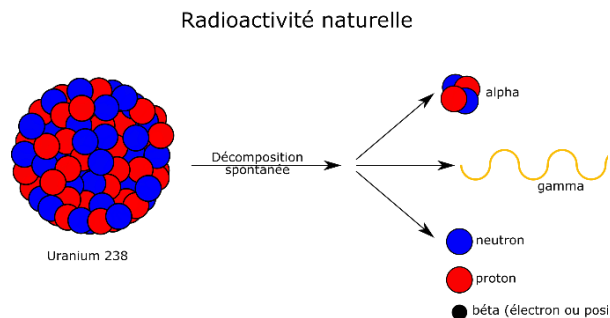


Courbe d'Aston

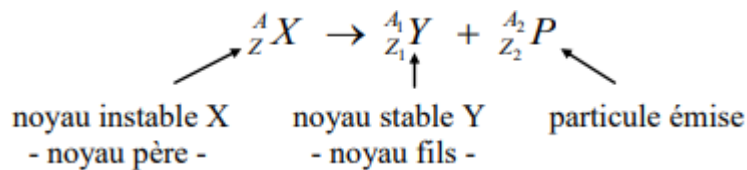
III. Différents types de radioactivité (ou de désintégration) naturelle

La radioactivité est une émission de radiations suite à l'instabilité de certains noyaux.

Ces éléments sont dits radioactifs. La radiation émise est de nature différente, on y trouve deux sortes (α et β) influencées par les champs magnétique et électrique et une troisième (γ) insensible aux champs précédents.



Le noyau qui se désintègre est appelé noyau père et le noyau qui apparaît est appelé noyau fils



Il est à noter, qu'une réaction nucléaire se doit de respecter les **lois de conservation de**

Soddy qui s'écrivent :

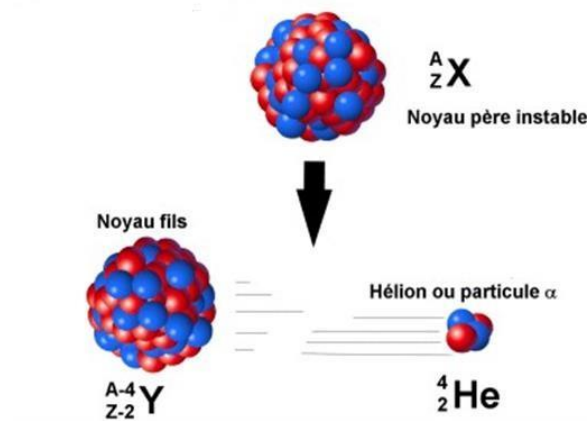
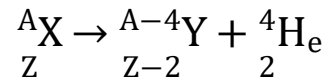
- loi de conservation du nombre de nucléons A : $A = A_1 + A_2$
- loi de conservation du nombre de charges Z : $Z = Z_1 + Z_2$

En fonction de la nature du rayonnement émis, on peut distinguer :

III.1. Radioactivité alpha (α)

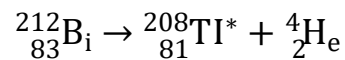
Des atomes dont les noyaux radioactifs sont trop chargés en protons et en neutrons émettent souvent un rayonnement alpha. Ils se transforment en un autre élément chimique dont le noyau est plus léger avec une énergie de liaison plus forte. Les particules alpha sont des noyaux d'hélium comportant deux protons et deux neutrons ${}^4_2\text{He}$. Ce type de radioactivité concerne généralement les nucléides lourds ($A > 200$).

D'après les lois de conservation de Soddy, l'équation s'écrit :



Radioactivité alpha (α)

Exemple :



Ces particules α sont arrêtées par quelques centimètres d'air ou par une feuille de papier, mais elles sont très ionisantes et donc dangereuses.

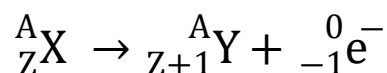
III.2 Radioactivité bêta (β)

La radioactivité β résulte d'un déséquilibre trop important entre les neutrons et protons dans le noyau. Ce sont des transformations sans changement du nombre de masse A. On distingue :

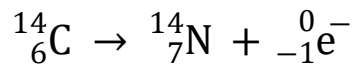
a) Radioactivité β^-

L'émission β^- est caractérisée par l'expulsion d'un électron ${}^0_{-1}e$. Le noyau fils a donc le même nombre de masse que le noyau père, mais une charge positive en plus.

D'après les lois de conservation de Soddy, l'équation s'écrit :



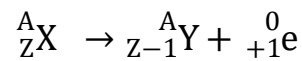
Exemple :



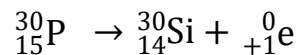
Les particules β^- sont assez peu pénétrantes. Elles sont arrêtées par quelques millimètres d'aluminium

b) Radioactivité β^+

C'est aussi une radioactivité qui se produit lorsque les noyaux ont un excès de protons par rapport aux neutrons. Il s'agit d'une réaction isobarique puisque le nombre de masse A ne change pas, en effet la réaction s'écrit de façon générale :



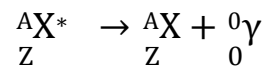
Exemple :



III.3. Rayonnement (ou désexcitation) γ

Le noyau fils Y est en général obtenu dans un état excité (niveau d'énergie élevé), il est noté Y^* (noyau fils excité). Cet état est instable, le noyau se désexcite en évacuant cette énergie excédentaire en émettant un rayonnement électromagnétique γ (particules très énergétiques appelées photos, ne possédant ni masse ni charge mais une énergie $E=h\nu$).

Ainsi, la transformation du noyau père au noyau fils stable s'accompagne généralement avec émission d'un rayonnement électromagnétique γ :

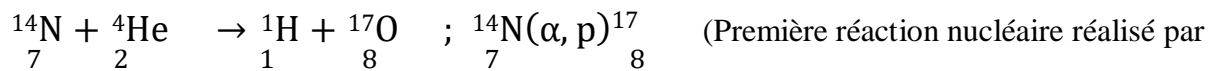
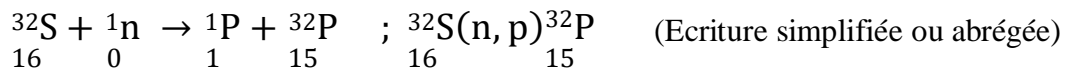


IV. Radioactivité artificielle

Les réactions de transmutations provoquées sont appelées réactions nucléaires. Elles sont obtenues en bombardant les noyaux de certains atomes à l'aide de particules convenables tel que : les protons, les neutrons, les hélions, les électrons ...etc. l'ensemble de ces réactions dites artificielle peuvent être divisées en trois groupes : les transmutations, les réactions de fission et les réactions de fusion.

V. Les transmutations

Les réactions de transmutations provoquées, produisent des nucléides de nombre de masse égal ou très voisin de celui du nucléide qui a servi de noyau (cible).



RUTHERFORD. Elle a permis de découvrir le proton en 1919)

V.1. La Fission nucléaire

Elle concerne les éléments lourds qui se désintègrent pour donner des atomes plus légers et des neutrons qui à leur tour peuvent bombarder d'autres noyaux voisins et provoquent leur fission

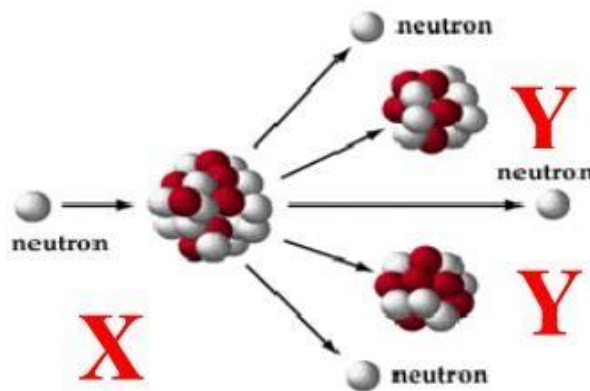
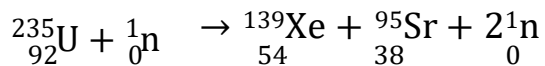
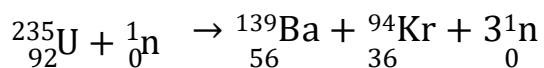


Figure III.1. Fission nucléaire

Exemples :



V.2. La fusion nucléaire

Elle consiste à former un noyau plus lourd à partir de l'union de noyaux plus légers.

Au cours de ce processus, il y a perte de masse accompagnée d'un dégagement d'énergie ($E < 0$)

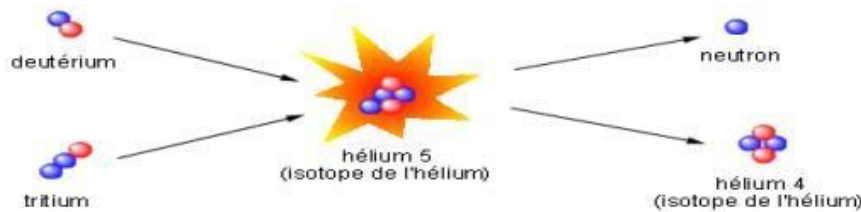
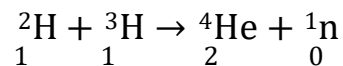
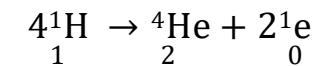


Figure III.2. Fusion nucléaire

Exemple :



VI. Loi de désintégration (ou décroissance) radioactive

Soit un nombre N_t d'atomes radioactifs (nucléide : A) d'une espèce présente à l'instant t . Entre $t+dt$ un certain nombre de noyaux se désintègrent et changent de nature (nucléide : B). On appelle dN la variation du nombre d'atome entre ces deux temps.

Cette variation est proportionnelle au nombre N_t d'atomes à l'instant t , dépend du nucléide considéré et de l'instant t .

	A	\longrightarrow	B
$t = 0$	N_0		0
t	N_t		$N_t' = N_0 - N_t$

$dN = -\lambda N dt$ le signe (-) vient du fait que N diminue au cours du temps

λ : appelée constante radioactive ou constante de désintégration est caractéristique de la nature du noyau radioactif : λ est exprimée en s^{-1} , h^{-1} , j^{-1} ou an^{-1} selon l'unité du temps.

N_0 : nombre de radionucléide initiaux à $t = 0$

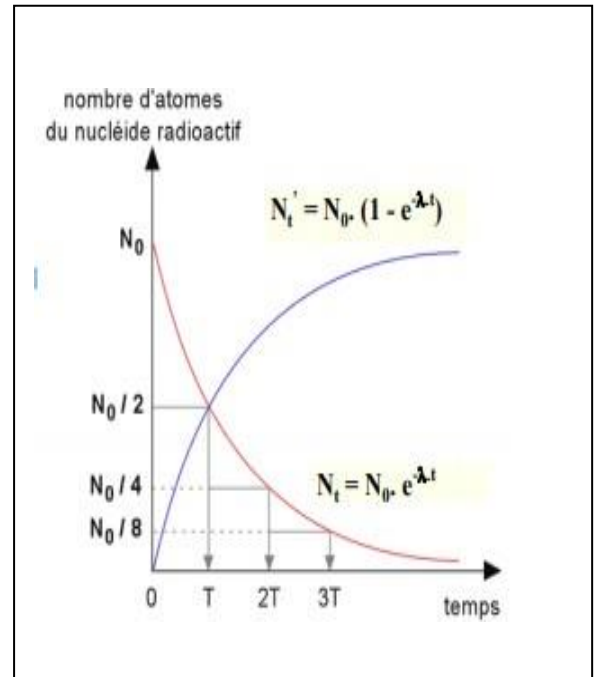
N_t : nombre de radionucléide restant à t

$N't$: nombre de radionucléide formé à t

En intégrant l'équation différentielle on obtient :

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = -\lambda \int_{t=0}^t dt \quad \rightarrow \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -\lambda \cdot t$$

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



Comme on peut exprimer cette loi de désintégration des radionucléides en fonction de la

masse :

Sachant que :

$$m(t) = \frac{N(t) \times M}{N_A}$$

On obtient :

$$m_t = m_0 e^{-\lambda \cdot t}$$

M : masse molaire du radionucléide
 $m(t)$: masse du radionucléide à t
 $N(t)$: nombre de radionucléide restant à
 N_A : nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$

VI.1. Période radioactive ou temps de demi-vie (Tout1/2)

La période notée $t_{1/2}$ ou T , est le temps nécessaire pour lequel la moitié des noyaux initiaux (N_0) se désintègrent.

à $t = T$ $N = N_0/2$

$$\ln \frac{N_0/2}{N_0} = -\lambda T \Rightarrow \ln 2 = \lambda \cdot T$$

Il faut retenir que plus le temps de demi-vie est court, plus est élevé, donc plus la désintégration est rapide

$$\begin{array}{l}
t = T \Rightarrow N = N_0/2 \\
t = 2T \Rightarrow N = N_0/2^2 \\
t = 3T \Rightarrow N = N_0/2^3 \\
\vdots \\
t = nT \Rightarrow N = N_0/2^n
\end{array}$$

Exemple :

^{99}Tc : $\lambda = 3,209 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$; Calculer T en h.

AN : T= 6h

VI.2. Vitesse de désintégration ou Activité A

L'activité moyenne A d'un échantillon radioactif est le nombre moyen de désintégrations qu'il produit par seconde :

$$A = - \frac{dN}{dt} = \lambda N \quad \Leftrightarrow \quad A = A_0 e^{-\lambda t}$$

Elle s'exprime en becquerels (Bq), désintégration par seconde, désintégration par minute dpm (1Bq = 1 désintégration par seconde (dps)).

Le curie (Ci) est une autre unité de mesure d'activité utilisée. Il correspond à l'activité de 1,0g de radium et vaut $3,7 \cdot 10^{10} \text{Bq}$.

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

On a : $A(t) = - dN/dt$ et $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$, on remplace N par $N_0 e^{-\lambda t}$ on trouve :

$$A(t) = d(N_0 e^{-\lambda t}) / dt$$

$$A(t) = - \lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad A(t) = - \lambda N(t) \quad \text{d'où } A = - \lambda N$$

Si on met $-\lambda N_0 = A_0$ on obtient aussi : $A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$

VII. Applications de la radioactivité

-Traceurs radioactifs pour le contrôle de nombreux procédés de fabrication industriels

-Médecine (le $^{57}_{26}\text{Co}^*$ est utilisé dans le traitement du cancer. Le rayonnement accompagnant la désintégration détruit les cellules, particulièrement les cellules jeunes. Il exerce ainsi une action relativement sélective sur les cellules cancéreuses).

-Domaine de l'armement : missiles nucléaires, bombe atomique, etc...

- Source d'énergie (production de l'électricité)

-Carbone 14 pour la datation d'objets anciens (jusqu'à environ 40 000 ans).

VIII. Les dangers de la radioactivité

-Les rayonnements radioactifs, par leurs pouvoirs plus ou moins ionisants, peuvent provoquer des effets immédiats (rougeur, brûlures) ou des effets plus ou moins imprévisibles tels que des cancers ou des anomalies génétiques.

-La gravité des effets dépend des individus irradiés, de l'activité des sources radioactives, du type de radioactivité (les particules α sont plus dangereuses que les particules β), de la distance à laquelle on se trouve de la source, de la durée d'exposition, de la quantité de matière nucléaire radioactive, ...

Exercices

Exercice 01

La masse atomique de $^{56}_{26}\text{Fe}$ est de 55,9388 uma, de $^{235}_{92}\text{U}$ est de 235,0706 uma et celle de ^1_1H est de 2,0142 uma.

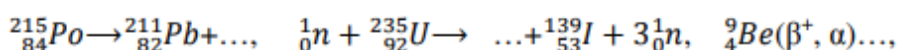
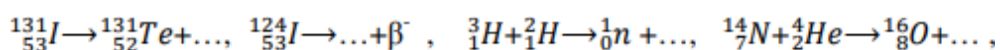
1) Pour chaque noyau, calculer l'énergie de liaison par nucléon en MeV.

2) Classer ces noyaux du plus stable au moins stable.

Données : $m_p = 1,0076$ uma ; $m_n = 1,0089$ uma ; $m(^2_1\text{H}) = 2,0142$ uma ; $m(^3_1\text{H}) = 3,0247$ uma ; $m(^4_2\text{He}) = 4,0015$ uma

Exercice 02

Compléter les réactions nucléaires suivantes. Pour chaque équation, indiquer le type de réaction dont il s'agit :



Exercice 03

1. Par radioactivité naturelle, le radium se transforme en gaz inerte et en radon. Une désintégration de 35,38% de radium a lieu tous les 1000 ans.

- a) Déterminer la constante radioactive de cette transformation et la période T.
- b) Quelle est la masse du radium dont l'activité est de 1Ci ?

2. Quelle est l'activité, exprimée en curie d'une source radioactive constituée par 500 mg de Strontium (^{90}Sr) si sa période est de 28 ans.

- a) Que devient cette activité un an plus tard.
- b) Au bout de combien de temps cette activité est réduite de 10%.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Introduction

Avant l'apparition de la mécanique ondulatoire ou, plus communément, la mécanique quantique, plusieurs modèles de l'atome ont été proposés. Rutherford (vers 1905) a été le premier à présenter un modèle de l'atome. Celui-ci est constitué d'un noyau autour duquel gravitent les électrons à l'image d'un système planétaire miniaturisé. Neils Bohr (en 1913) repris le modèle instable de Rutherford et rajouta les résultats de la théorie de Planck et la quantification de l'énergie suivant la relation $E = h\nu$. Malheureusement ces modèles reflètent mal la réalité et ne permettent pas d'expliquer un certain nombre de phénomènes physiques tels que l'effet photoélectrique.

L'introduction de la mécanique quantique, une approche développée par de nombreux physiciens (Werner Heisenberg, Louis De Broglie et Erwin Schrödinger), nous apprend que l'électron gravite autour du noyau sous forme de nuage électronique. De Broglie (en 1924) proposa l'idée que l'électron était doté non seulement de propriétés corpusculaires (masse), mais également de propriétés ondulatoires (onde λ). Heisenberg, quant à lui indique qu'il n'est pas possible de donner la position exacte de l'électron. D'autre part, ce que l'équation de Schrödinger (en 1926) nous a permis de calculer, c'est la probabilité de trouver l'électron à un endroit donné de l'espace.

I. Dualité onde-corpuscule

On distingue en physique classique deux concepts en apparence disjoints : onde et corpuscule. Les corpuscules sont des petits « grains » de matière, localisés dans l'espace et possédant des trajectoires définies. Tout au long de sa trajectoire, position et vitesse du corpuscule peuvent être connues. Les ondes, pour leur part, ne sont pas localisées. Elles ont une étendue spatiale et n'ont pas une trajectoire à proprement parler ; elles ne transportent pas de matière mais information, quantité de mouvement et énergie.

Concernant la lumière, de nombreuses expériences témoignent d'un caractère ondulatoire : diffraction, interférences. D'autres prouvent un comportement corpusculaire et envisagent la lumière comme un jet de particules (les photons) : effet photoélectrique (A. EINSTEIN 1921). Il faut alors envisager l'aspect ondulatoire et corpusculaire comme complémentaires : la lumière

manifeste tantôt un caractère d'onde, tantôt un caractère de corpuscule. On parle alors de dualité onde-corpuscule.

I. a. Aspect ondulatoire de la lumière : onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique

Afin d'interpréter correctement les observations relatives au spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, des connaissances concernant la structure ondulatoire de la lumière sont nécessaires. La lumière est une onde plane électromagnétique progressive (champ électrique \vec{E} et champ magnétique \vec{B} dépendant de l'espace et du temps). Ces vecteurs, eux-mêmes orthogonaux, sont perpendiculaires à la direction de propagation (Figure IV-1). Le rayonnement lumineux est caractérisé par :

-Son énergie E (en J)

-Sa longueur d'onde λ (en m), ou période spatiale (il s'agit de la longueur, à un temps fixé, au bout de laquelle l'onde se répète identique à elle-même.

-On utilise parallèlement le nombre d'onde ν -défini par : $\nu = 1/\lambda$ et exprimé en m^{-1}

-Sa période T (en s), ou période temporelle il s'agit du temps, à position fixée, au bout duquel l'onde se répète identique à elle-même. On utilise parallèlement la fréquence de l'onde, définie par $\nu = c/\lambda$ et exprimée en hertz (Hz) ou s^{-1} lorsque T est exprimée en seconde.

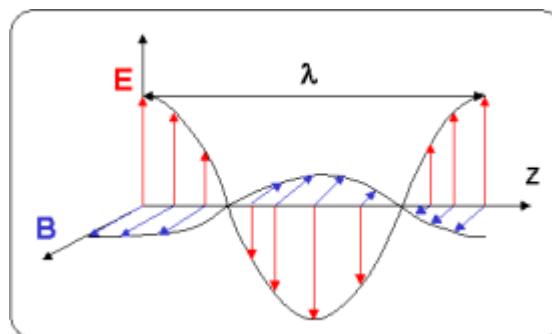


Figure IV.1 : Caractère ondulatoire de la lumière

Nous avons les relations suivantes, liant énergie d'un rayonnement lumineux, fréquence, période et longueur d'onde :

$E = h \nu$ E est l'énergie exprimée en joules (en J), ν est la fréquence en hertz (Hz) et h est la constante de PLANCK, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} J.s$.

La distance (en mètres m) parcourue par la lumière durant une période T, à la vitesse c (célérité de la lumière dans le vide, $c = 310^8 \text{ m.s}^{-1}$) est égale à la longueur d'onde.

On retiendra donc : $\lambda=cT=c/\lambda$ et par conséquent $E=hc/\lambda$

La nature même du rayonnement électromagnétique dépend de la longueur d'onde et donc de l'énergie véhiculée. Le rayonnement visible possède une longueur d'onde comprise entre 400 nm (lumière bleue) et 750 nm (lumière rouge). La figure IV.2 représente le spectre électromagnétique qui illustre la nature du rayonnement en fonction de la longueur d'onde.

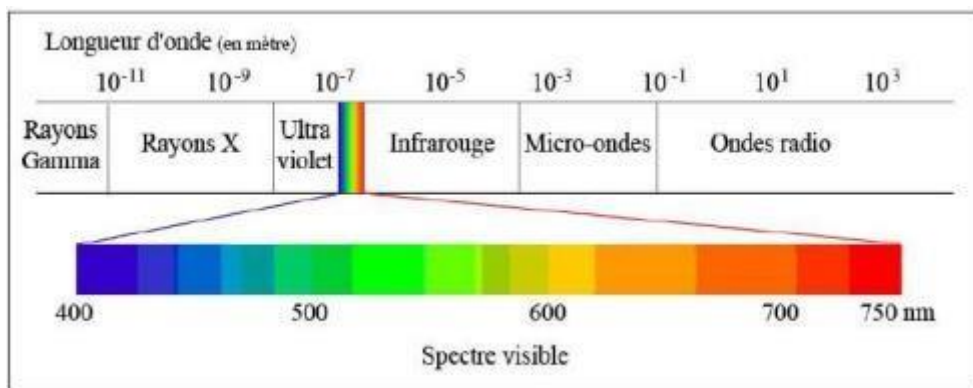


Figure IV.2: Caractère ondulatoire de la lumière

Le modèle ondulatoire est indispensable pour étudier la propagation de la lumière mais reste insuffisant pour décrire les échanges entre la lumière et la matière. Les énergies échangées entre matière et lumière ne peuvent pas prendre des valeurs quelconques : les transferts énergétiques sont discontinus ou quantifiés : ils ne peuvent se faire que par paquets ou quanta d'énergie bien déterminée qui constitue l'aspect corpusculaire.

I. b. Aspect corpusculaire de la lumière

Chaque composante de la lumière blanche est une radiation lumineuse caractérisée par une couleur bien précise (constituée d'une infinité de couleurs ; rouge, bleu, violette, ...) et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde. Sous son aspect corpusculaire une radiation lumineuse peut être considérée comme constituée de très petites particules appelées photons transportant une énergie lumineuse E suivant la relation : $E=h\nu$. Avec : $h= 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$ (constante de Planck), E : énergie lumineuse transportée par la radiation en Joule et ν : fréquence de la radiation en Hz.

I.c. Effet photoélectrique

Les métaux soumis à l'action de la lumière (photons à très grande fréquence), cèdent des électrons, ces derniers interagissent avec les photons qui leur apportent de l'énergie, cette énergie permet aux électrons de se déplacer avec une vitesse v ce qui provoque le passage d'un courant électrique. C'est l'effet photo (lumière) électrique (déplacement des électrons).

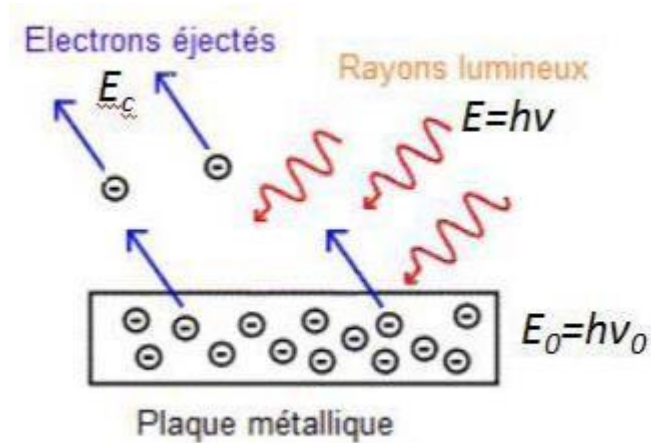


Figure IV.3 : Effet photoélectrique

II. Interaction entre la lumière et la matière

Lorsqu'une source d'énergie lumineuse vient frapper un objet, celui-ci va renvoyer un rayonnement à une certaine longueur d'onde et apparaîtra par conséquent d'une couleur précise en fonction des mécanismes d'émission, de réflexion, d'absorption et de transmission.

II. a. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Le spectre de l'hydrogène est l'ensemble des longueurs d'onde présentes dans la lumière que l'atome d'hydrogène est capable d'émettre. Ce spectre lumineux est composé de longueurs d'onde discrètes. Celui-ci est obtenu expérimentalement (Figure IV.4) dans un tube à décharge contenant du dihydrogène et muni de deux électrodes métalliques. Le tube contient du dihydrogène sous faible pression (de l'ordre du mm de mercure), une décharge est opérée et ionise partiellement le dihydrogène H_2 . Les ions générés sont accélérés par la différence de potentiel régnant entre les deux électrodes et percutent à grande vitesse les molécules de dihydrogène en provoquant la dissociation en atomes d'hydrogène, ainsi que l'excitation des atomes formés. Les atomes ne gardent que très peu de temps cet excédent d'énergie : ils le

libèrent sous forme de lumière on dit qu'ils se désexcitent. Le rayonnement émis est constitué d'une série de raies de longueurs d'ondes différentes. C'est le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

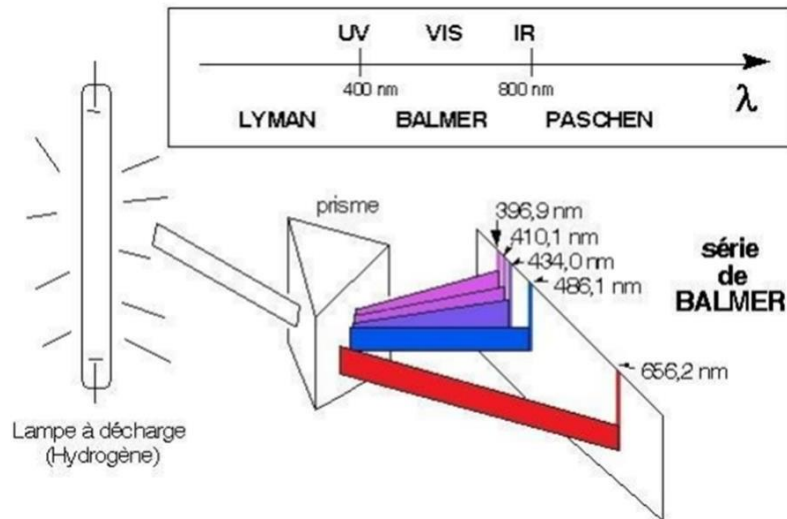


Figure IV.4 : Schéma de l'expérience de H₂ soumis à une décharge électrique

Le spectre de l'atome d'hydrogène est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde λ bien définies (Figure 5). L'expérience a montré que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. La première série est observée par BALMER (série située dans le domaine visible). LYMAN découvre une série dans l'ultra-violet, puis PASCHEN localise une nouvelle série dans le domaine infra-rouge. De façon postérieure BRACKET et PFUND identifient deux nouvelles raies

-Au sein d'une même série les raies ne sont pas séparées d'une même longueur d'onde : les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et semblent tendre vers une raie limite.

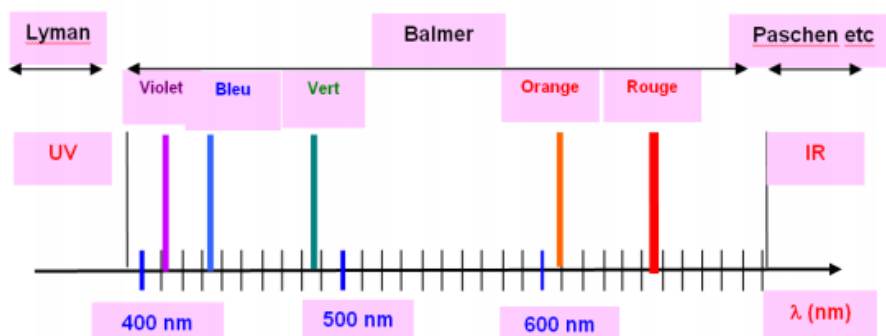


Figure IV.5: Allure du spectre de l'atome d'hydrogène.

II.b. Relation empirique de Balmer-Rydberg

Balmer a suggéré une relation expérimentale pour trouver les fréquences du visible et calculer la longueur d'onde de chaque raie.

$$\bar{\nu} = c/\lambda \quad \Leftrightarrow \quad 1/\lambda = \bar{\nu}/c = \bar{\nu}$$

Par la suite, Rydberg a proposé l'équation empirique suivante qui relie les longueurs d'onde (ou les fréquences) observées à des nombres entiers.

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

$\bar{\nu}$: nombre d'onde : cm^{-1} .

λ : longueur d'onde cm, m, Å°

R_H : constante de Rydberg déterminé expérimentalement = $1,097.105\text{cm}^{-1}$

n : nombre entier $n > 2$.

Pour $n = 3, 4, 5, 6, \dots$ les fréquences des quatre raies peuvent être trouvées.

II.c. Notion de séries de raies

Ritz a généralisé la formule de Balmer à toutes les raies du spectre d'émission atomique de l'hydrogène où :

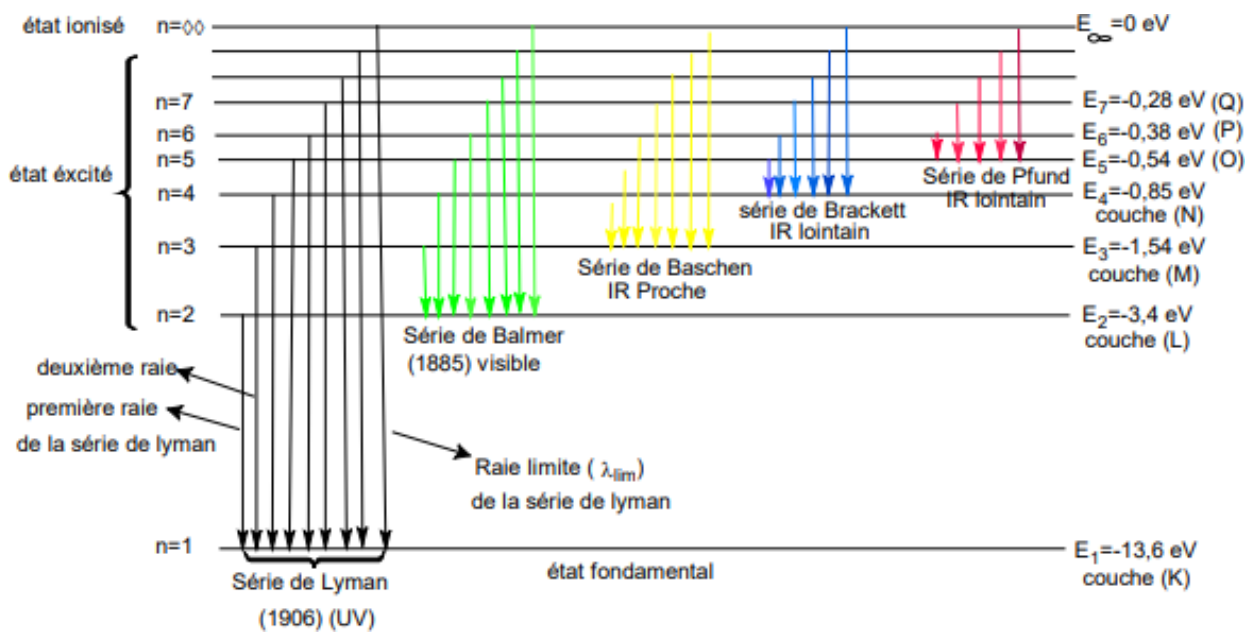
$$\bar{\nu} = 1/\lambda = R_H(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

n_1 et n_2 sont des entiers avec $n_1 < n_2$

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.

Tableau : série du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

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



Figures IV.6: Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = n+1$ cela représente la première raie

Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = \infty$ cela représente la raie limite

Lorsque l'électron est amené de son état fondamental vers ∞ , on parle de l'ionisation

de l'atome et l'énergie mise en jeu est dite énergie d'ionisation : $E_{ioni} = \Delta E = E_\infty - E_1$

$= 13,6$ eV

III. Modèle classique de l'atome

Le modèle atomique, la découverte de ce à quoi ressemble un atome, est le fruit d'une réflexion et d'expériences qui se sont déroulées sur plusieurs siècles. Le modèle atomique a évolué, été modifié, été remis en question tout au long de l'histoire.

III.1. Modèle de Rutherford

Rutherford a supposé que l'atome est constitué d'un noyau dense chargé positivement et contenant la majorité de masse de l'atome, autour duquel les électrons tournent dense chargé positivement et contenant la majorité de masse de l'atome, autour duquel les électrons tournent comme les planètes autour du soleil sous l'effet des forces d'attraction gravitationnelle. Ce modèle est appelé aussi Modèle planétaire.

Il a utilisé la mécanique classique comme loi physique pour étudier le mouvement de l'électron en considérant que :

L'électron est soumis à deux forces égales et opposées : Force d'attraction coulombienne du noyau et Force centrifuge (de répulsion)

L'énergie totale du système = l'énergie cinétique + l'énergie potentielle

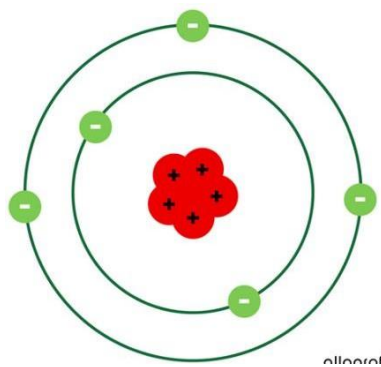


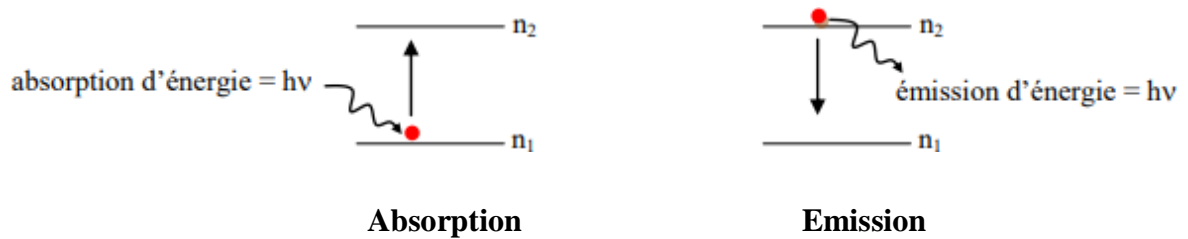
Figure IV.7: Modèle planétaire de l'atome selon Rutherford

III.2. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène

Le modèle de Bohr (cas de l'atome d'hydrogène) repose sur quatre postulats :

- a. Dans l'atome, le noyau est immobile alors que l'électron de masse m gravite autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon r .
- b. L'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie. Ces orbites sont dites « orbites stationnaires ».

c. Lorsqu'un électron passe d'un niveau n_1 à un autre niveau n_2 ($n_2 > n_1$) il émet ou absorbe de l'énergie : $\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu$ (ν : fréquence ; h : constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$)



d. Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières précises (quantification du moment cinétique) : $mvr = n \cdot h / 2\pi$ (n : nombre entier)

III.2.1. Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

L'atome d'hydrogène est constitué d'un électron et d'un planétaire noyau contenant un proton. L'électron tourne autour du noyau avec une vitesse v (figure 8)

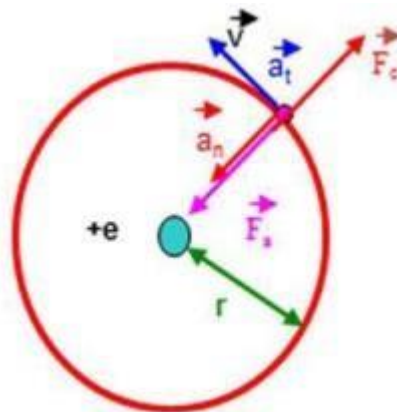


Figure IV.8 : Différentes forces exercées sur l'électron d'un atome

L'électron de l'hydrogène est soumis à deux forces :

Une force d'attraction coulombienne du noyau : $F_a = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$

Et une force de centrifuge (pour que le noyau ne tombe sur le noyau) : $F_c = \frac{mV^2}{r}$

Condition de stabilité $|\vec{F}_a| = |\vec{F}_c| \Rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mV^2}{r} \Rightarrow mV^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$

Avec ϵ_0 est la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \times \text{N}^{-1} \text{ m}^{-2}$

A. Energie totale du système

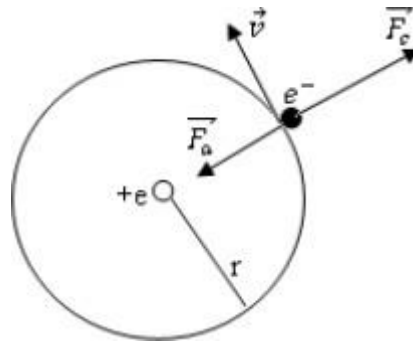
L'énergie totale du système E_T est égale à la somme de l'énergie potentielle E_p et l'énergie cinétique E_c

$$E_p \int_{\infty}^r F_a dr \Rightarrow E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \text{ et } E_c = \frac{mV^2}{2} \text{ ou } mV^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \Rightarrow E_c = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

$$= -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Donc on aura : $E_T = -E_c$

B. Rayon des orbites stationnaires



D'après le premier postulat de Bohr, le système est en équilibre

$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = \vec{0} \quad \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\|$$

Avec :

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

$$\text{Ou } \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \Rightarrow \frac{mV^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow mV^2 = k \frac{e^2}{r} \quad (1)$$

D'après le deuxième postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique orbital, on a :

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

La combinaison de l'équation (1) avec (2) conduit à l'expression du rayon de l'orbite:

$$r = \frac{h^2}{4k\pi^2 m e^2} n^2$$

Comme h, π, k, m et e sont constantes alors r ne dépend que de la valeur du nombre positif n appelé nombre quantique principal soit :

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

Pour $n = 1$, $r_1 = 0,5290 \text{ \AA}$: premier rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène qu'on note a_0

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.10^9 \left(\frac{\text{N} \cdot \text{m}^2}{\text{C}^2} \right) ; m = 9,110 \times 10^{-31} \text{kg} \text{ et } e = 1,602 \times 10^{-19} \text{C}$$

Avec :

Pour $n = 2$, 2ème orbite de Bohr $r_2 =$

$4 \times a_0$ Pour $n = 3$, 3ème orbite de Bohr

$r_3 = 9 \times a_0$

Pour $n = 4$, 4ème orbite de Bohr $r_4 = 16 \times a_0$, etc...

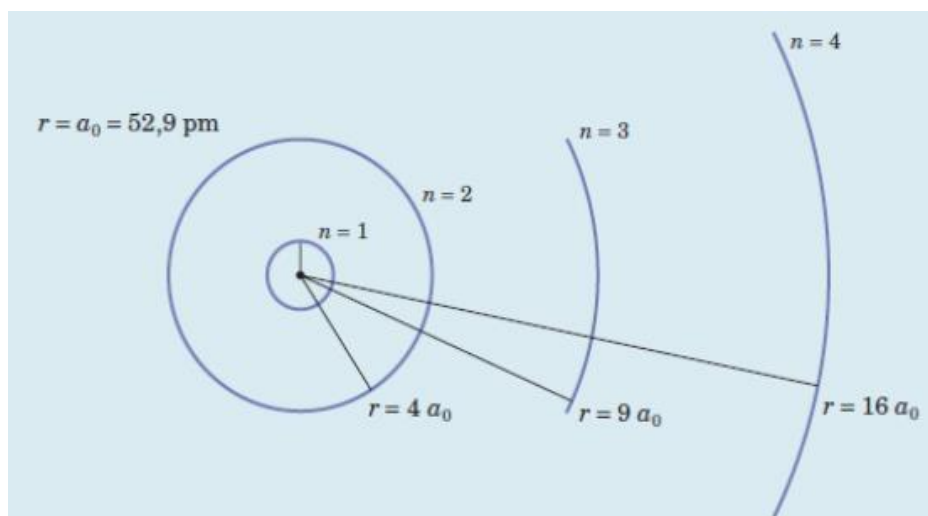


Figure IV.9 : Représentation des orbites circulaires partielles de l'atome d'hydrogène

C. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire

L'énergie totale du système considéré est la somme de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique E_T ; $E_T = E_P + E_C$

Avec :

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{et} \quad E_P = E_{\text{electrostatique}} = \frac{-ke^2}{r}$$

D'après l'équation (1) on a :

$$\frac{mV^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow mV^2 = k \frac{e^2}{r} \Rightarrow E_C = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{r}$$

Donc on a :

$$E_T = \frac{-ke^2}{r} + \frac{1}{2} \frac{ke^2}{r} = \frac{-1}{2} \frac{ke^2}{r}$$

on remplaçant l'expression de r dans cette équation l'énergie totale du système en fonction de n sera donc :

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

L'énergie E_T de l'électron sur l'orbite dépend uniquement de n . Elle est donc quantifiée et ne peut prendre que quelques valeurs particulières selon l'expression :

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

Pour $n = 1$,

$$E_N = E_1 = \frac{-2k^2 e^4 \pi^2 m}{h^2} = -21,76 \times 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

Cette valeur représente l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

L'état fondamental est l'état électronique d'énergie minimale correspondant à $n = 1$

L'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, est -13,6eV. Les états correspondant à un n supérieur sont qualifiés d'états excités et correspondent à l'état d'un électron excité, ayant reçu un excédent d'énergie.

D'où :

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

Le modèle de BOHR justifie bien que l'énergie de l'électron est quantifiée, elle ne dépend que d'un nombre n, entier supérieur à zéro et appelé nombre quantique.

Le système le plus stable correspond à la plus petite valeur algébrique de l'énergie :

$$E_1 = -13,6eV$$

- État stationnaire : état décrivant une position fixe de l'électron par rapport au noyau.
- État fondamental : état d'énergie le plus bas des électrons d'un atome.
- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n1 à une orbite n2 (n1 < n2).
- L'énergie d'ionisation EI de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n = 1 à n = ∞. Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome c'est-à-dire envoyé cet électron sur le niveau d'énergie E=0.

Exemple : L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

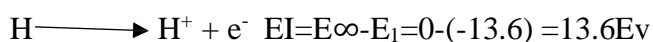
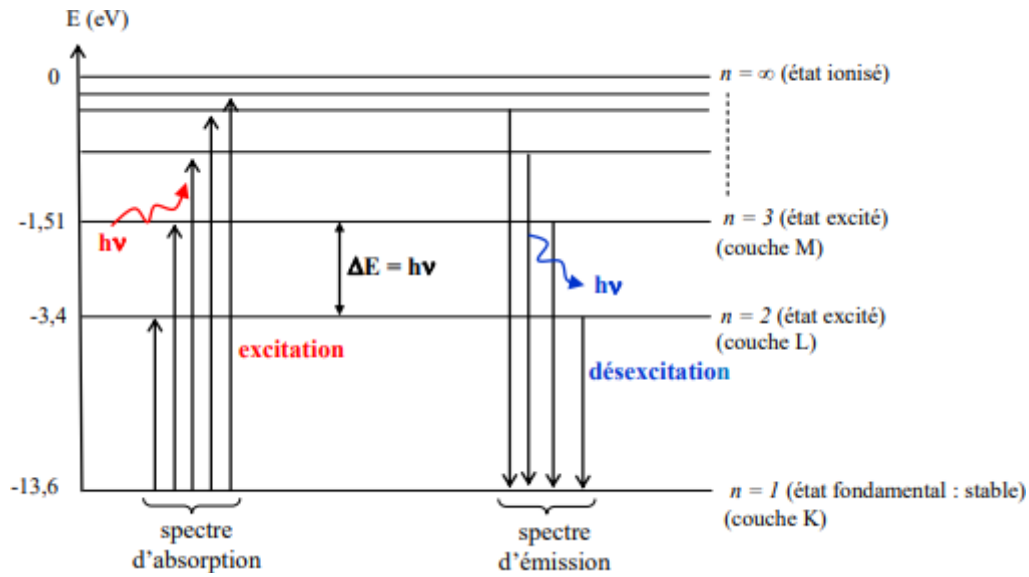


Diagramme d'énergie d'un atome

Un électron ne peut absorber ou émettre de l'énergie c'est-à-dire rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) initial ni à un autre niveau final nf. Ce changement d'orbites induit des lumières (photons) caractérisées par des fréquences reliées à l'énergie E via la relation de Planck :

$$\Delta E = E_f - E_i = hv = h.c/\lambda$$



On note que :

$$E_n = \frac{k^2 e^4 2\pi^2 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$v = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{v}{c}$$

Avec :

c : vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

v - ou σ nombre d'ondes

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2k^2 e^4 \pi^2 m_e}{ch^2} \cdot \left(\frac{1}{n_i} - \frac{1}{n_f} \right) = 10973740 \left(\frac{1}{n_i} - \frac{1}{n_f} \right)$$

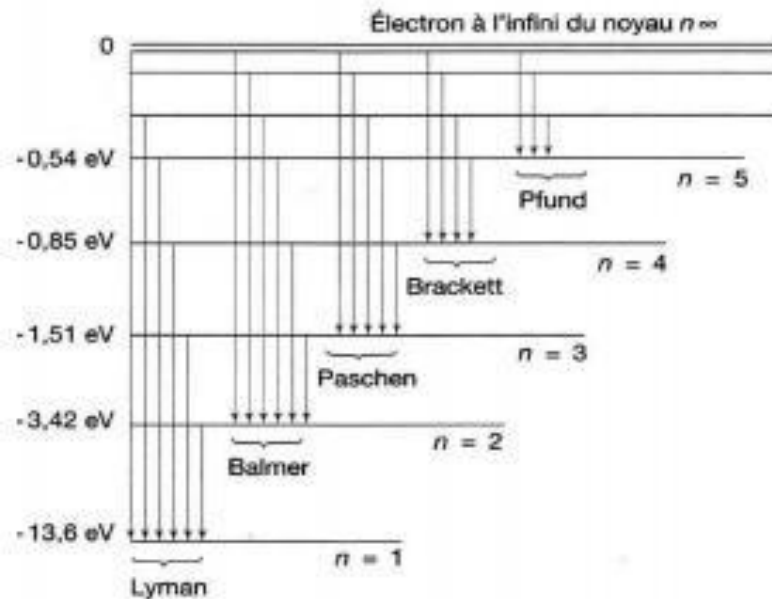
$$R_H = \frac{2k^2 e^4 \pi^2 m_e}{ch^2} = 10973740 \text{ m}^{-1}$$

On en déduit :

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

Cette relation permet de calculer les différentes longueurs d'ondes correspondantes aux transitions électroniques de l'hydrogène entre deux niveaux d'énergie. En général, on trouve plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron. Chaque groupe de raies

est nommé série et porte le nom du savant qui l'a découvert. On distingue plusieurs séries de raies :



Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = n+1$ cela représente la première raie

Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = \infty$ cela représente la raie limite

Applications aux hydrogénoïdes

Par définition un ion hydrogénoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un seul, ce qui le rend semblable à un hydrogène du point de vu nombre d'électron donc on peut appliquer la théorie de Bohr sur cet hydrogénoïde.

Exemple : ${}_2\text{He}^+$; ${}_3\text{Li}^{+2}$; ${}_4\text{Be}^{+3}$...

Pour calculer r_n , E_n , ν , on applique les formules similaires à celles de l'Hydrogène.

$$r_n = \frac{h^2}{4k^2e^2\pi^2mZ} n^2 = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,529 \frac{n^2}{Z} (\text{Å})$$

$$E_T = \frac{-2k^2e^2\pi^2mZ^2}{h^2} \frac{1}{n^2} = E_1 \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

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

Insuffisance du modèle de Bohr

Il faut signaler que le modèle de Bohr assimilant un électron tournant autour du noyau s'avère une théorie approchée. Celle-ci n'arrivait pas à expliquer certains phénomènes physiques tel que les spectres d'émissions d'atomes poly-électroniques, et faisait apparaître quelques incohérences. De sorte que si le modèle de Bohr est juste, l'électron possède une trajectoire bien définie et subit une accélération. Les équations de l'électromagnétisme montrent que dans un tel cas de figure l'électron accéléré doit rayonner et perdre progressivement de l'énergie. Il doit donc se rapprocher du proton avec pour aboutissement ultime une rencontre proton/électron, autrement dit une catastrophe. Par ailleurs, dès que le nombre d'électrons n'est pas égal à 1, le modèle de Bohr même affiné ne donne pas de résultats satisfaisants. Ainsi, la physique classique est dans l'incapacité d'expliquer les phénomènes observés, il s'en suit que l'introduction de la mécanique quantique est indispensable.

IV .5. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

IV.5.1. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie

La physique quantique associe une onde et une particule. Cette association se traduit par la dualité onde-corpuscule, un paradoxe qui concilie du continu (onde) avec du discontinu (corpuscule). L'exemple le plus représentatif est celui de la lumière qui se présente tantôt sous un aspect ondulatoire (théorie de Maxwell) et tantôt sous un aspect corpusculaire (théorie d'Einstein). Principe selon lequel la lumière est perçue comme un rayonnement électromagnétique de fréquence, constitué d'un jet de particules (les photos) sans masse se propageant à la vitesse de la lumière ($c = 3.10^8 \text{ m. s}^{-1}$). Chaque photo transporte un quantum d'énergie donnée par la relation de Bohr : $E = h. \nu$ (h : constante de Planck = $6,62.10^{-34} \text{ J.s}$) et comme $\nu = c/\lambda$, alors la relation peut s'écrire : $E = h. c/\lambda$

Par analogie avec les photons, Louis De Broglie (1924), à son tour, associa à chaque particule de la matière l'aspect ondulatoire. Il s'en suit qu'à toute particule matérielle (comme l'électron) douée d'une quantité de mouvement $p = m.v$ est associée une longueur d'onde dite de De Broglie : $\lambda = h/p = h / m. v$

IV.5.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Pour étudier le mouvement d'une particule telle que l'électron ou autre et suivre sa trajectoire, il faut connaître sa position et sa vitesse à tout moment avec précision seulement

ceci est difficile car l'électron se déplace en faisant des sauts très rapides et différentes trajectoires, ce qui rend la détermination précise de sa position et de sa vitesse impossible.

Heisenberg (1927) a proposé une approche mathématique en introduisant l'incertitude dans le calcul de la position (x) et la vitesse (v).

On a $mvr = nh / 2\pi$

v : vitesse

r : position = x

En introduisant l'incertitude dans x et v on obtient : $\Delta v \times \Delta x \geq nh/2\pi m$

IV.6. Les atomes multiélectroniques (Effet Ecran)

On considère un électron qui passe d'une orbite supérieure à une orbite inférieure, il rencontre un obstacle entre cet électron et le noyau, cet obstacle est constitué d'électrons internes, ces derniers ont un effet écran. L'approximation de Slater, consiste à remplacer pour chaque électron le numéro atomique (z) par z effectif (z_{eff})

Pour calculer l'énergie E_n de cet électron et le nombre d'onde, on doit prendre en considération cet effet écran nommé constante de l'effet écran σ.

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

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

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

Dans l'approximation de Slater, on considère que l'attraction, entre le Z^{ème} électron de l'atome et le noyau, est soumise à l'action d'un noyau dont le nombre de charge n'est plus celle de Z protons. La charge du noyau de l'atome devient alors une charge effective Z*. Cette charge qui est plus faible que la charge réelle du noyau, est obtenue par soustraction des effets d'écran des autres électrons du Z réel :

$$Z_j^* = Z - \sigma_j \text{ avec } \sigma_j = \sum_i \sigma_{ij}$$

Cette formule s'appelle l'attraction monoélectronique de Slater

Où : σ_j , constante d'écran. Elle dépend de la position des (Z-1) èmes électrons de l'atome par rapport au Zème électron j.

σ_{ij} : constante d'écran pour chaque électron i qui exerce un effet d'écran sur un électron j.

Le tableau suivant donne les valeurs des coefficients exercés sur l'électron j par un électron i, pour les trois premières couches.

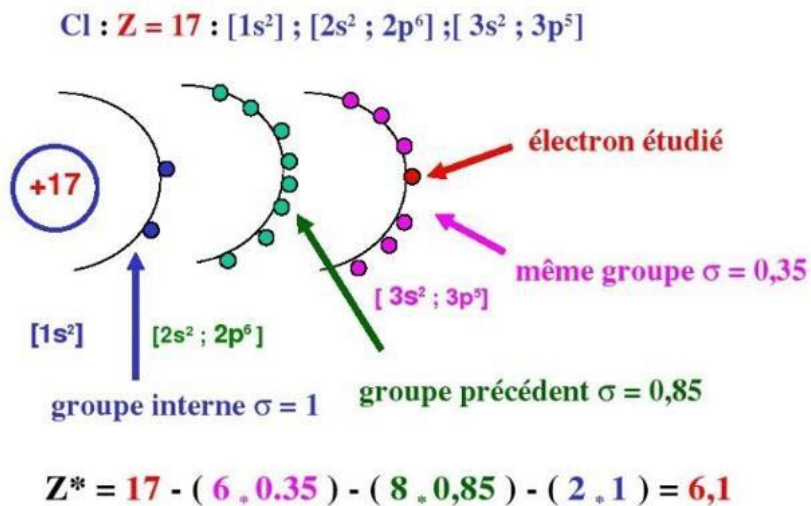
électron qui fait écran
ces électrons sont classés par groupe

σ_{ij}	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d	4f	5s, 5p
1s	0,30							
2s, 2p	0,85	0,35						
3s, 3p	1	0,85	0,35					
3d	1	1	1	0,35				
4s, 4p	1	1	0,85	0,85	0,35			
4d	1	1	1	1	1	0,35		
4f	1	1	1	1	1	1	0,35	
5s, 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

Constantes d'écran de Slater

électron étudié

Exemple



IV.7. Notion d'orbitale de l'atome et probabilité de présence de l'électron

Equation de Schrödinger : Schrödinger a utilisé les résultats de de broglie ($\lambda = h/2\lambda v$) qui décrit l'onde associée à l'électron et a proposé une équation d'onde qui décrit les différentes orbitales (volume dans l'espace x, y,z) ou la possibilité de présence de l'électron est maximale $\approx 95 \%$. Cette équation d'onde est :

$$\left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E_T - E_P] \Psi = 0$$

La résolution de cette équation différentielle donne trois solutions qui sont les trois nombres quantiques (n, l, m) qui décrivent l'allure du volume dans lequel l'électron peut se trouver à 95 %

L'équation de Schrödinger ne peut pas nous informer sur la variable « temps », c'est Dirac qui a pu introduire cette quatrième variable, ce qui a ajouté à l'équation d'onde de Schrödinger le quatrième nombre quantique « s ».

$$\Psi(n, l, m) \Rightarrow \Psi(n, l, m, s)$$

La fonction est solution de l'équation de Schrödinger, elle sera alors une orbitale de l'atome, le temps n'intervenant pas dans la détermination des états stationnaires de l'atome. Cette équation d'onde $\Psi(n, l, m, s)$ n'est que l'adresse exacte de l'électron dans le nuage électronique.

IV.8. Nombres quantiques et orbitales atomiques

Les nombres quantiques ne peuvent prendre que certaines valeurs permises. Ces valeurs sont déduites soit de l'expérience (à partir de l'étude des spectres d'émission) ou de la théorie (à partir de la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger).

a/ Nombre quantique principal « n »

C'est un nombre entier positif, il définit la couche électronique. Les couches sont désignées par un symbole tel que représentées sur le tableau ci-dessous :

les valeurs de n et couche correspondante.

Valeurs de n	1	2	3	4	5	6	7
Couche ou orbite	K	L	M	N	O	P	Q

b/ Nombre quantique secondaire ou azimutal « l »

Le nombre quantique secondaire est un nombre entier qui correspond aux sous-niveaux d'énergie du modèle : s, p, d, f. Il détermine la forme de l'orbitale.

les valeurs de l et sous couche correspondante

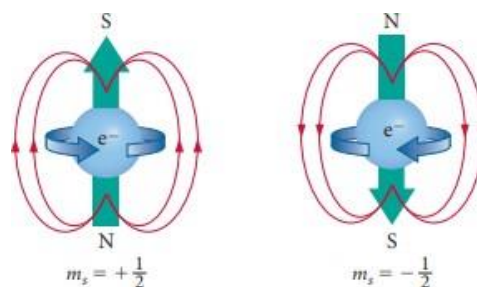
Valeurs de l	0	1	2	3	4	...
Sous couche ou orbitale	s	p	d	f	g	...

c/ Nombre quantique magnétique ml ou m

Le nombre quantique magnétique est un nombre entier qui définit l'orientation de l'orbitale. Les valeurs possibles de ml sont des valeurs entières (incluant 0) qui varient de -l à +l. Par exemple, si l = 0, alors la seule valeur possible de ml est 0 ; si l = 1, les valeurs possibles de ml sont -1, 0 et +1.

d/ Le nombre de spin « s »

Le nombre quantique de spin définit l'orientation du spin de l'électron. Le spin de l'électron est une propriété fondamentale d'un électron. Diverses expériences montrent que l'électron possède un moment magnétique intrinsèque et donc un moment cinétique propre spins de valeur 1/2. L'orientation du spin de l'électron est quantifiée et comporte seulement deux possibilités représentées par une flèche vers le haut ($m_s = +1/2$) et une flèche vers le bas ($m_s = -1/2$).



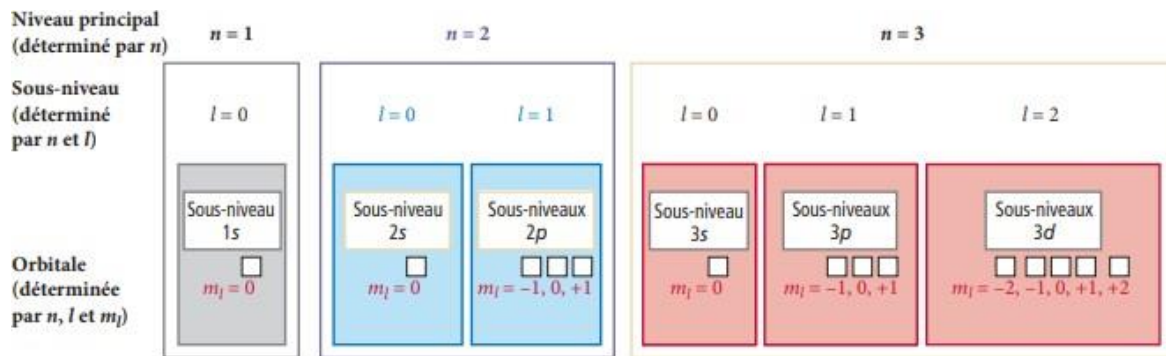
En général, notez les remarques suivantes :

-Dans un niveau, le nombre de sous-niveaux est égal à n, le nombre quantique principal. Donc, le niveau n = 1 a un sous-niveau, le niveau n = 2 en a deux, etc.

-Dans un sous-niveau, le nombre d'orbitales est égal à 2l + 1. Donc, le sous-niveau s

(l = 0) a une orbitale, le sous-niveau 2p (l = 1) a trois orbitales, le sous-niveau d (l = 2) en a cinq, etc.

-Le nombre d'orbitales dans un niveau est égal à n^2 . Donc, le niveau $n = 1$ a une orbitale, le niveau $n = 2$ a quatre orbitales, le niveau $n = 3$ a neuf orbitales, etc.



IV.9. Formes des orbitales atomiques

a/ L'orbitale S : est sous forme d'une sphère son centre représente le noyau. On représente cette orbitale par une case rectangulaire



Figure IV.10: Représentation graphique de l'O.A ns.

b/ L'orbitale P : elle a deux lobes sur l'axe des x ($m = -1, P_x$), deux lobes sur l'axe des y ($m = 0, P_y$), deux lobes sur l'axe des z ($m = 1, P_z$).

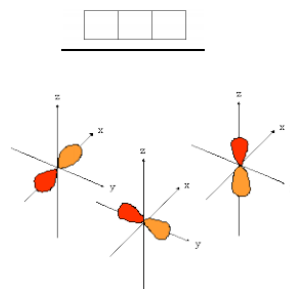


Figure IV.11: Représentation graphique de l'O.A np.

c/ L'orbitale d : elle a 4 lobes sous forme de fleur, il y'a cinq formes.

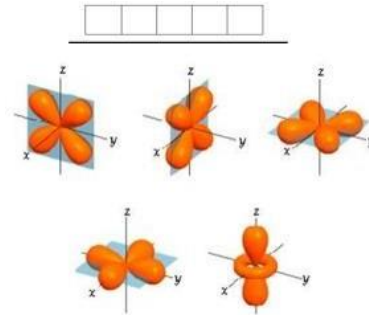


Figure IV.12: Représentation graphique de l'O.A nd

Les lobes représentent le volume où l'électron peut se trouver, le noyau se trouve à l'intersection des lobes.

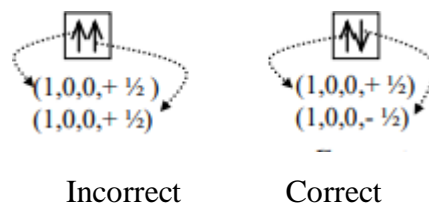
IV.10. Les principales lois de remplissages des cases quantiques

La structure ou la configuration électronique des éléments correspond à la liste des orbitales atomiques occupées par ses Z électrons. Pour déterminer la structure électronique de l'atome dans son état fondamental, il faut procéder selon les règles de remplissage suivantes :

a/ Principe d'exclusion de Pauli

Cette règle énonce qu'il n'est pas possible que deux électrons aient un même état quantique, c'est-à-dire avoir leurs quatre nombres quantiques (n, l, m, s) identiques. Ceci induit, qu'il est possible de placer deux électrons (maximum) par orbitale atomique à condition qu'ils soient de spins opposés.

Exemple :



b/ Principe de stabilité

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

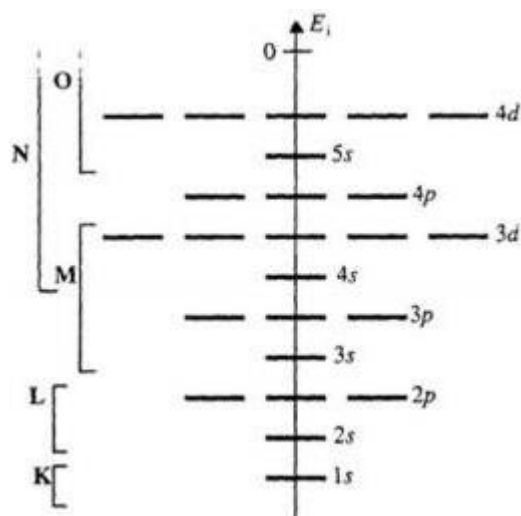
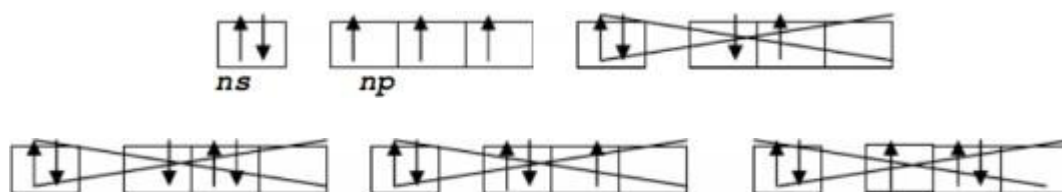


Figure IV.13: Diagramme d'énergie des orbitales des atomes polyélectroniques

c / Règle de Hund : les orbitales (cases) d'une même sous couche correspondent au même niveau énergétique, les électrons se répartissent dans ces cases d'abord à raison d'un électron par orbitale puis en doublet à défaut de cases.



Important et à retenir

$2n^2$ est le nombre maximal d'électron pouvant se répartir sur toutes les sous couches de la couche n .

d/ Règle de Klechkowski

Les électrons d'un atome dans son état fondamental, occupent les niveaux d'énergies les plus bas possibles. Ceci correspond au principe de l'énergie minimale qui permet d'établir une configuration électronique de l'atome la plus stable (état fondamental).

Cet ordre énergétique des orbitales atomiques suit la progression qui peut être représentée par le diagramme d'énergie ou la méthode de Klechkowski (un moyen mnémotechnique) donné ci-dessous.

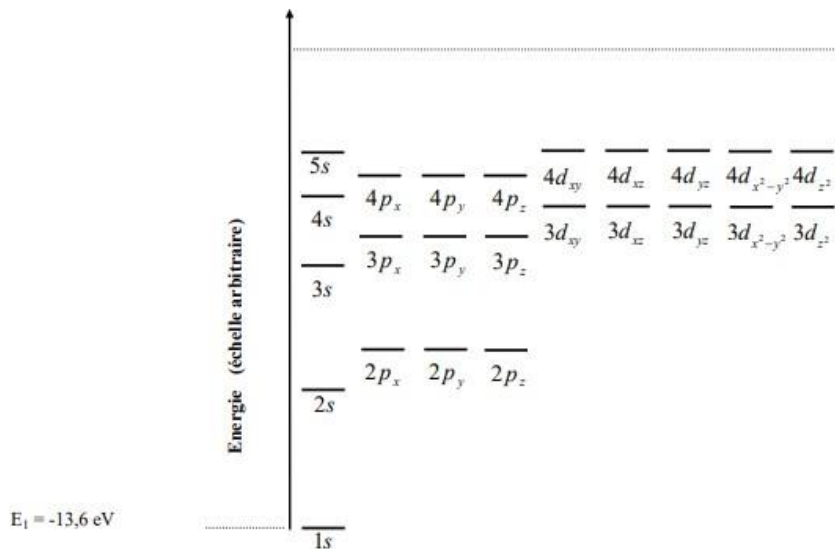


Diagramme d'énergie des orbitales atomiques des atomes polyélectroniques

Sur ce diagramme d'énergie, on constate que l'ordre énergétique de remplissage est le suivant:

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

Il ressort de ce classement une inversion de niveau entre 4s et 3d. Il en existe d'autres et pour les identifier, on procède selon les deux règles suivantes :

a/ selon $n+l$ croissant

b/ si $n+l$ est identique, l'OA dont le n est le + petit sera remplie la première.

Exemple : 4p et 3p, $(n+l) = 4$ pour les deux OA, n le plus petit est celui de l'orbitale 3p donc le remplissage de 3p vient avant 4s.

-On écrit les diverses couches et sous-couches dans un tableau, chaque ligne correspondant à une valeur de n .

-Le remplissage se fait selon les diagonales.

-Le nombre placé en exposant est le nombre maximal d'électrons que peut contenir la sous-couche correspondante.

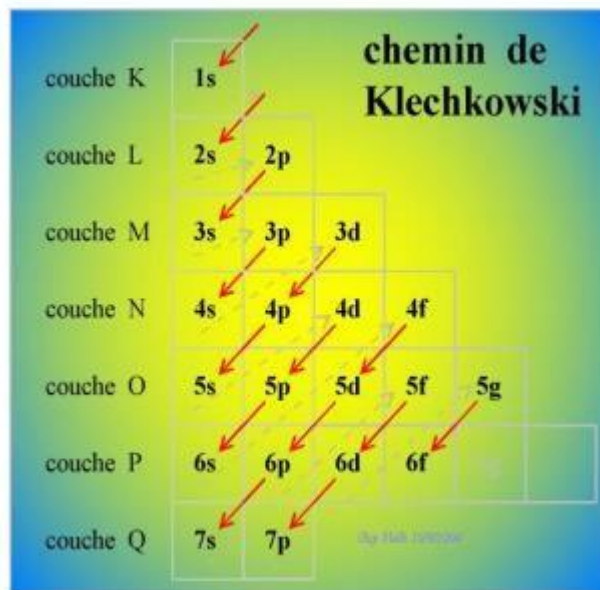


Figure VI .14: Ordre de remplissage des orbitales atomiques – Règle de Klechkowski –

L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est alors :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p

Exemple1 : Soit à établir la configuration électronique de l'élément de **Z = 53**.

Ordre de remplissage selon Klechkowski :

1 s², 2 s², 2 p⁶, 3s², 3 p⁶, 4 s², 3 d¹⁰, 4p⁶, 5 s², 4 d¹⁰, 5 p⁵

Il est nécessaire de remettre les diverses couches et sous-couches dans leur ordre naturel par valeur croissantes de n :

1 s², 2 s², 2 p⁶, 3s², 3p⁶, 3 d¹⁰, 4 s², 4p⁶, 4 d¹⁰, 5 s², 5 p⁵

écriture simplifiée : K2, L8, M18, N18, O7.

IV.11. Écriture de la configuration électronique

Dans l'état fondamental de l'atome, les électrons occupent les couches en commençant par la couche K, L, M, ... Une couche est complètement remplie (saturée) avec $2n^2$ électrons.

Exemple de configuration électronique de quelques atomes :

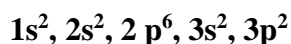
Elément	Z	Configuration	\square (1s)	\square (2s)	$\square \square \square$ (2p)
H	1	$1s^1$	↑		
He	2	$1s^2$	↑↓		
Li	3	$1s^2 2s^1$	↑↓	↑	
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	↑↓	↑↓	↑ ↑
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓

Electrons de cœur et électrons de valence

La configuration électronique d'un élément constitue une description complète du cortège électronique de celui-ci.

En fait, il n'est pas nécessaire de l'écrire entièrement.

Si on prend un atome simple $Z = 14$ par exemple, on trouve



D'un point de vue purement chimique, la dernière couche occupée est primordiale car c'est elle qui va fixer en priorité les propriétés chimiques de l'atome.

- les électrons de cette couche sont les plus éloignés du noyau de l'atome et donc plus facile à arracher pour obtenir un cation par exemple.
- Les réactions chimiques se font par interactions entre les nuages électroniques de deux

atomes différents, ces interactions se produiront entre les couches les plus externes de ceux-ci et les couches internes y participeront beaucoup moins.

Configurations électroniques simplifiées

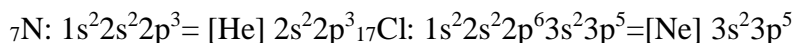
Nous allons adopter une écriture simplifiée des configurations électroniques mettant en évidence la couche de valence.

Pour cela nous allons utiliser des atomes particuliers appelés gaz rares (ou nobles ou inertes), ces gaz rares ont la particularité d'être chimiquement très stables. A noter que l'appellation gaz rare désigne tout élément(atome) dont la couche externe renferme 8 électrons c'est-à-dire une structure de type : $ns^2 np^6$ (exception pour l'hélium : gaz noble qui ne présente que 2

électrons de valence). On va écrire cette configuration sous la forme condensée :

[Configuration du gaz rare] + Couches externes

Exemple:

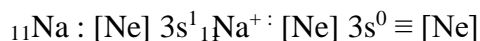


Structure électronique des ions

Pour cela établir la configuration électronique de l'élément, s'il s'agit d'un cation enlever un ou plusieurs électrons, s'il s'agit d'un anion ajouter un ou plusieurs électrons.

Dans ce cas chaque élément va essayer d'obtenir la configuration électronique du gaz rare (très stable) qui lui est le plus proche.

Exemple :



Exceptions à la règle de Klechkowski

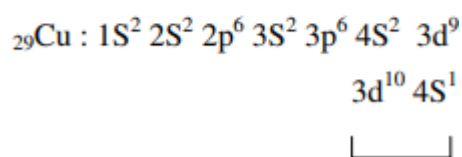
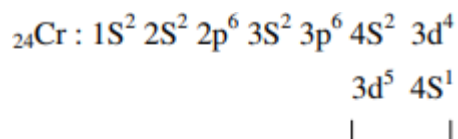
Une sous couche vide, totalement ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes. Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type :

$ns^2(n-1)d^9$ (Cu, Ag et Au) qui se transforment en **$ns^1(n-1)d^{10}$**

$ns^2(n-1)d^4$ (Cr, Mo) qui se transforment en **$ns^1(n-1)d^5$**

Un électron de la sous couche **s** transite vers la sous couche **d** pour la compléter à 5 ou à 10 électrons: la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale.

Exemple :



Exercices

Exercice 01

1) Etablissez la configuration électronique des éléments suivants :

${}_{28}\text{Ni}$, ${}_{18}\text{Ar}$, ${}_{14}\text{Si}$, ${}_{16}\text{S}$, ${}_{46}\text{Pb}$

2) Calculer le Z effectif de chaque élément.

3) Calculer pour chaque élément le rayon d'orbite de l'électron qui se trouve sur la dernière couche

4) Calculer en (ev) puis en joule, pour chaque élément l'énergie de l'électron qui se trouve sur la dernière couche.

Exercice 02

1) Les séries suivantes de valeurs pour les nombres quantiques caractérisant un électron sont il possibles ou non ? Justifier votre réponse

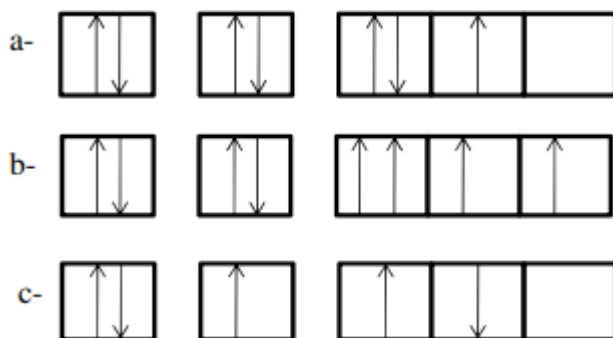
a- $n = 2, l = 0, m = 0$

b- $n = 2, l = 1, m = -1$

c- $n = 2, l = 2, m = 0$

d- $n = 4, l = 1, m = -2$

2) Voici des structures électroniques écrites à l'aide des cases quantiques. Corriger celles qui ne sont pas correcte



3) On donne les structures électroniques de la dernière couche de deux éléments X et Y.

Quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de Klechkowski.

Expliquer. a- X : $n S^2 (n-1) d^2$

b- Y : $n S^2$

$(n-1) d$

Chapitre V : Classification périodique et propriétés des éléments

Introduction

De nombreux chimistes du 19^{ème} siècle ont essayé de classer les éléments chimiques, souvent sans grand succès. C'est Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907) qui proposa la classification la plus convaincante, aujourd'hui appelée classification périodique des éléments. Il ordonna les éléments suivant le nombre de masse croissant. Ce n'est qu'en 1913 que la classification évolua : on s'aperçut que si on tient compte des propriétés chimiques des éléments naturels, les éléments ne doivent pas être classés selon leurs masses atomiques mais selon leurs numéros atomiques Z croissant.

I. Description du tableau périodique

Dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, chaque élément occupe une case à l'intersection d'une ligne et d'une colonne.

a/ Lignes et périodes du tableau périodique

Les éléments chimiques sont classés selon Z croissant dans un tableau à 7 lignes (périodes) et 18 colonnes (groupes et sous-groupes).

Le tableau périodique est constitué de 4 blocs : S, P, d et f.

Les éléments d'une même ligne horizontale constituent une période.

Les éléments d'une même colonne ont la même couche externe, ils ont constitué un groupe ou une famille.

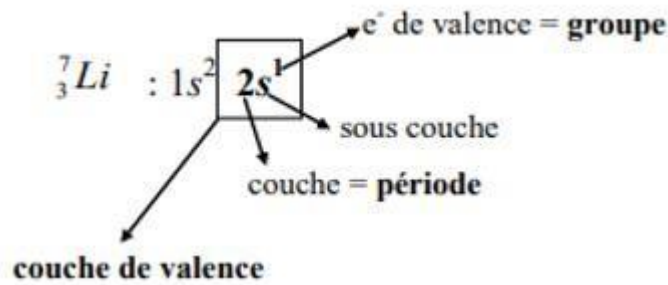
Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes. Les 7 premiers comportent chacun deux sous-groupes A et B selon l'état des électrons externes.

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

Sous-groupe B : contient les atomes qui possèdent un état **d**.

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

Exemple



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

Bloc s : ns^1 ou ns^2 ; colonnes 1 et 2.

Bloc p : $ns^2 np^x$ (avec : $1 \leq x \leq 6$) ; colonnes 13 à 18.

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

Bloc d : $(n-1) dx, ns^y$ (avec : $1 \leq x \leq 10$ et $0 \leq y \leq 2$) ; colonnes 3 à 12 : "**métaux de transition**".

Bloc f : $(n-2) f^x, (n-1) d^y, ns^2$ (avec $n = 6$ ou 7 , $0 \leq x \leq 14$; $y = 0$ ou 1 ou exceptionnellement 2 pour ${}^{90}\text{Th}$).

Les éléments pour lesquels $n = 6$ sont appelés "Lanthanides" » ; ceux pour lesquels $n = 7$ sont appelés "Actinides" (ces derniers sont tous radioactifs).

Bloc s		Bloc d										Bloc p						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1 H																	2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh													
		Bloc f																
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tm	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw			

b/ Les principales familles (groupes) du tableau périodique

Famille des alcalins : Groupe IA

Les éléments dont la couche externe est de type ns^1 .

Famille des alcalinoterreux : Groupe IIA

Les éléments dont la couche externe est de type ns^2

Famille des halogènes : Groupe VIIA

Les éléments dont la couche externe est de type ns^2np^5 .

Famille des gaz rares : Groupe VIIIA ou (0)

Les éléments dont la couche externe est de type ns^2np^6

Famille des éléments de transition

Les éléments dont la couche externe contient l'orbitale « d » incomplètement remplie.

Les triades : Groupe VIIIB

On distingue trois types de triades :

- Triade du Fer (Fe, Co, Ni).
- Triade du Palladium (Ru, Rh, Pd).
- Triade du platine (Os, Ir, Pt).

Famille des terres rares

Comporte les Lanthanides et les Actinides.

II. Périodicité des propriétés des éléments

Les propriétés chimiques d'un élément dépendent essentiellement de la configuration électronique de la couche externe.

a/ Rayon atomique : C'est la distance entre le centre du noyau et l'électron de la couche externe ou c'est la moitié de la distance entre deux atomes liés par une liaison simple.

Variation de r_a

Sur une même période : n est constant, de gauche à droite Z (nombre de proton dans le noyau) augmente, la force d'attraction augmente donc les électrons seront plus attirés vers le noyau ce qui fait diminuer le rayon atomique.

Sur une même colonne : de haut en bas de la même colonne, n augmente donc le nombre de couches (orbitales) augmente, Z augmente, donc l'électron s'éloigne de plus en plus du noyau, la force d'attraction du noyau va diminuer en plus de l'effet écran qui augmente avec le nombre d'électrons internes ce qui fait que le rayon atomique va augmenter.

b/ Rayon ionique (r_i) d'une manière générale :

* Les cations sont plus petits que leurs atomes parents : $r(\text{cation}) < r_a$

* Les anions sont plus gros que leurs atomes parents : $r(\text{anion}) > r_a$

* Pour les ions ayant la même configuration électronique (S^{2-} , Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , Ti^{4+} ,...) si Z augmente ; r_i diminue

* A charges égales, le rayon ionique varie dans le même sens que le rayon atomique : si Z augmente alors r_i diminue

c/ Energie d'ionisation (EI)

C'est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron à un atome (ou à un ion) dans l'état fondamental et à l'état gazeux.

• Sur une même période si Z augmente alors E.I augmente.

• **Sur une même colonne** si Z augmente alors E.I diminue.

En comparant les énergies d'ionisations ; on trouve que :

$$E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < E_{i4} < \dots$$

Ceci peut être expliqué que le premier électron à enlever est celui de la couche la plus externe, donc le plus loin du noyau, plus on s'approche de ce dernier plus l'ionisation est difficile donc E_i augmente.

d/ Affinité électronique (A.E) : c'est le phénomène inverse de l'ionisation; L'affinité électronique d'un atome X est l'énergie dégagée lorsque cet atome capte un électron.

e/ Electronégativité (E.N) ou χ C'est le pouvoir d'attirer un électron par un élément.

Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif.

L'électronégativité (E.N) d'un élément X peut être défini selon plusieurs échelles :

a/ Echelle de Mulliken

$$E.N(X) = E.N(X) = [E.I(X) + A.E(X)] / 2$$

b- Echelle de Pauling

$$E.N(X) - E.N(Y) = 0.208 \Delta_{XY}$$

Avec $\Delta_{xy} = E_{XY} - (E_{X2} + E_{Y2})/2$

E_{XY} : énergie de liaison de la molécule XY

E_{X2} et E_{Y2} : énergies de liaison des molécules X₂ et Y₂.

Pauling a fixé arbitrairement l'électronégativité du Fluor (élément le plus électronégatif)

$$E.N(F) = 4$$

III. Variation de l'électronégativité

- **Sur une même période** si Z augmente alors E.N augmente (même variation que EI).
- **Sur un même groupe** si Z augmente alors E.N diminue (même variation que EI).

e/ **Valence** C'est la capacité de chaque atome à former une liaison. Sa valeur est égale au nombre d'électrons non appariés (célibataires).

Exemple

- Hydrogène : $1s^1$; $v = 1$
- 2) Oxygène : $2s^2 2p^4$; $v = 2$
- 3) Potassium : $4s^1$, $v = 1$

f/ Propriétés magnétiques

- **Diamagnétisme** Les atomes (ou molécules) ne possédant pas d'électrons célibataires sont dit diamagnétiques.

- **Paramagnétisme** Les atomes (ou molécules) possédant des électrons célibataires sont dit paramagnétiques.

g / Electropositivité (EP)

C'est l'inverse de l'électronégativité, c'est la tendance de l'élément à perdre des électrons et devenir cation.

h/ Caractère métallique (Cm)

Un élément à un caractère métallique est celui qui a une affinité à perdre des électrons et devenir cation.

Les éléments les plus électropositifs ont un caractère métallique très élevé.

Le tableau périodique se divise alors en trois grandes régions : les métaux, les métalloïdes, et les non métaux.

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

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

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

Exercices

Exercice 1

1) Donner la position des éléments suivants dans le tableau périodique :

${}^7\text{N}$, ${}^{17}\text{Cl}$, ${}^{21}\text{Sc}$, ${}^{24}\text{Cr}$, ${}^{26}\text{Fe}$, ${}^{29}\text{Cu}$, ${}^{30}\text{Zn}$, ${}^{47}\text{Ag}$

2) Le césium (Sb) appartient à la même famille que l'azote (${}^7\text{N}$) et à la même période que l'argent (${}^{47}\text{Ag}$). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique Z.

3) Déterminer l'énergie de la première ionisation de l'azote (${}^7\text{N}$).

Exercice 2

Soit les atomes suivants : C(6), P(15), V(23), Cr(24), Co(27) et Zn(30).

1) Donner la localisation de ces éléments dans le tableau périodique (indiquer le groupe et la période), précisez les électrons de cœur et les électrons de valence, ainsi que le nombre d'électrons célibataires.

2) Classer ces éléments par ordre croissant pour les éléments appartenant à la même période, puis au même groupe par rapport à leurs:

a) L'Energie d'ionisation

b) Le rayon

c) L'électronégativité

CHAPITRES VI : LES LIAISONS CHIMIQUES

I. Introduction

Les liaisons chimiques sont dues aux propriétés des atomes. Les atomes n'existent que très rarement à l'état isolé (Gaz rares, H). Ils s'associent pour former des molécules plus stables que les atomes isolés. Les liaisons entre les atomes sont des liaisons fortes (covalente, ionique), alors que les liaisons entre les molécules sont généralement faibles (liaison hydrogène).

II. Formation des liaisons chimiques

Les liaisons chimiques entre atomes s'accompagnent d'une perte d'énergie égale à celle qu'il faudrait pour rompre cette liaison. Cette énergie est dite énergie de dissociation.

La molécule formée présente une énergie plus basse que celle des atomes libres qui la constitue, ce qui la rend plus stable.

1-Liaison covalente :

Ce sont qui se forme entre atomes d'électronégativités χ voisines. Cette liaison est réalisée par une paire d'électrons (on a alors affaire à une liaison simple, notée σ) ou plusieurs paires (liaisons multiples : une liaison σ et une ou deux liaisons π).

Il existe deux manières de former une liaison covalente :

* Chaque atome fournit un électron célibataire, la liaison est dite de covalence normale :

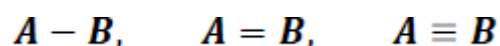


*Un atome fournit un doublet et l'autre le reçoit dans une case vide, la liaison est dite de covalence dative ou de coordination :



En réalité ces deux types de liaison sont totalement identiques et indiscernables.

Deux atomes peuvent s'unir entre eux par plusieurs liaisons simultanément, on parle alors de liaisons multiples. Il existe trois types de liaisons simple, double et triple qu'on symbolise par des traits.



Exemple : O_2, N_2

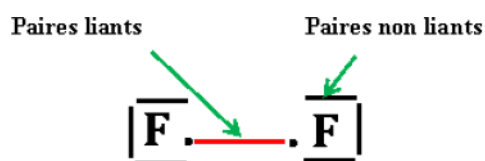


Partant de la notation de Lewis des atomes on écrit les structures de Lewis des molécules en représentant par un trait chaque paire d'électrons de liaison et par un point un électron célibataire.

- Electron célibataire | Paire électronique libre

Exemple

Pour la molécule F_2 la représentation de LEWIS est :



- Règle de l'octet

Un atome cherche toujours à acquérir la configuration électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

Pour acquérir une structure électronique en octet, les atomes peuvent soit :

- Gagner ou perdre des électrons pour former des ions.
- Former des liaisons covalentes par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons.

Remarque : les paires d'électrons sont appelées doublets de liaisons, on les représente par un tiret entre les deux atomes.

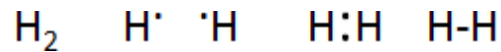
Structure de Lewis des molécules diatomiques

- Chercher le nombre d'électron de valence de chacun des atomes

- Placer les électrons de manière à assurer son octet à chacun des atomes sauf pour l'atome H qui sera entouré d'un doublet.

Exemples

- Dans la molécule de dihydrogène, il y a une liaison covalente entre les deux atomes H qui résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons.

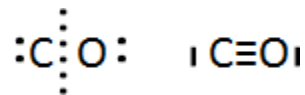


- La molécule de fluor possède des doublets d'électrons qui ne sont pas engagés dans la liaison, ce sont des doublets libres, des paires libres ou doublets non liants.

- Ils se forment des doubles liaisons entre les atomes d'oxygène



- Formation d'une triple liaison entre le carbone et l'oxygène



La liaison ionique

-se forme entre ions de signes contraires (exemple : **Na⁺** et **Cl⁻**)

- interaction électrostatique

- se forme entre atomes qui donnent facilement des ions positifs (énergie d'ionisation faible) et des ions négatifs (grande affinité électronique).

Lorsque la différence d'électronégativité entre les deux atomes est suffisamment grande, le premier atome est en mesure de capter des électrons de valence de l'autre atome. Ainsi, on obtient un ion positif et un ion négatif.

L'atome qui cède des électrons de valence ne possède qu'un petit nombre d'électrons sur sa couche la plus externe et souvent huit électrons sur l'avant dernière couche. Lorsqu'il cède ses électrons de valence, il atteint donc la configuration de gaz rare.

Exemple :



Écriture de la réaction à l'aide des symboles de Lewis de **NaCl** :

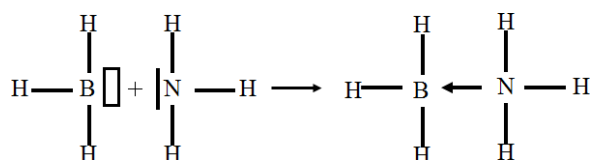


Les liaisons datives

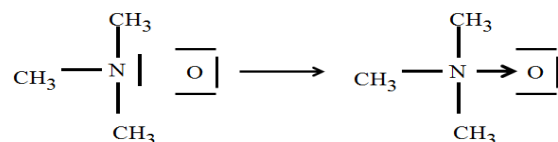
Lorsqu'un atome d'une molécule ne satisfait pas à l'octet, il peut se lier à une autre molécule et former une nouvelle liaison qui l'amènera à respecter cette règle de l'octet. Dans ce cas, on peut former une liaison dative à condition que l'un des atomes joue le rôle de donneur et l'autre atome le rôle d'accepteur de doublet de la liaison.

Exemples

Dans ces deux exemples, une molécule « donne » une paire électronique. C'est une liaison dative.



On peut aussi avoir des composés qui présentent une liaison dative impliquant un oxygène, en passant par la formation d'un état de valence comme illustré dans l'exemple ci-dessous :



Liaison polarisée

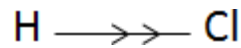
a /Distribution des charges dans les molécules

Dans le cas le plus fréquent, les électronégativités sont différentes et on obtient une liaison qui

est plus ou moins ionique et plus ou moins covalente, c'est une situation intermédiaire.

Dans les molécules telles que H₂ et Cl₂, le doublet de liaison est partagé entre les deux atomes de la liaison.

Dans le cas de HCl, le doublet est mal partagé car Cl est plus électronégatif que H donc le doublet de HCl est plus près de Cl. La liaison entre H et Cl est dite polaire.



b/ Charges

- δe près d'un noyau (Cl)

+ δe près d'un noyau (H)

$0 < \delta < 1$ (de 0 à 100%) : caractère ionique partiel.

Une molécule est polaire quand elle possède un moment dipolaire :



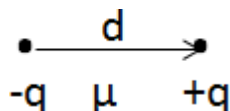
Dans le cas des molécules poly-atomiques, on procède à l'addition des différents moments dipolaires de toutes les liaisons (somme peut être nulle dans certains cas).

c/ Moment dipolaire

Soient deux charges $-q$ et $+q$ séparées d'une distance d engendrent un moment dipolaire tel que :

$$\mu = q \times d$$

Le moment dipolaire est orienté de l'atome portant la charge (-) vers celui portant la charge (+).



Le moment exprimé en Coulomb x mètre est mal adapté, pour cela on utilise plus le Debye :

$$1\text{D} = 3,34.10^{-30} \text{ C.m}$$

III. Modèle des répulsion ou modèle VSEPR ou de Gillespie

Le modèle de Lewis ne rend pas compte de la forme géométrique des molécules. Or, l'expérience montre que les molécules ont une forme bien déterminée. Plusieurs auteurs (Sidgwick, Powell, Nyholm, puis Gillespie) ont proposé le modèle de répulsion électrostatique des paires électroniques de valence (sigle anglais: VSEPR, **V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion).

Dans le modèle VSEPR, on admet que la disposition, à l'intérieur d'une molécule, des atomes liés à un atome A donné, considéré comme central, s'effectue en répartissant les paires d'électrons de valence de cet atome de façon à ce que les répulsions électrostatiques entre ces paires s'équilibrent mutuellement. Les règles obtenues par ces modèles ont souvent appelées règles de Gillespie.



On note :

A : L'atome central considéré.

X_n: Les liaisons (dues aux paires de valence), **n** étant leur nombre (**X** une liaison Multiple compte pour une seule liaison).



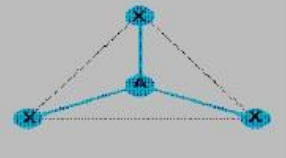
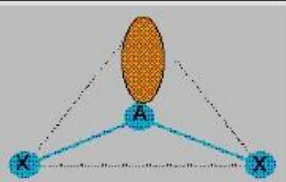
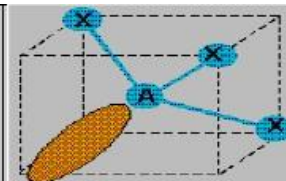
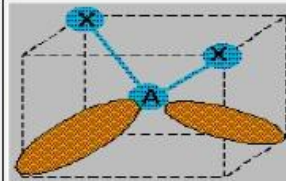
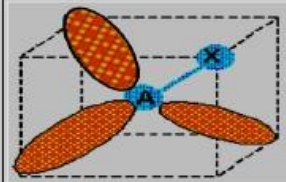
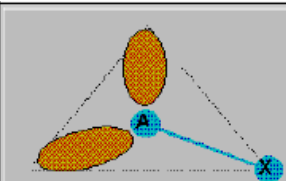

E_m: Les paires électroniques non liantes, en nombre **m**.

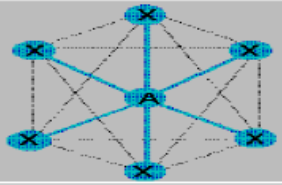
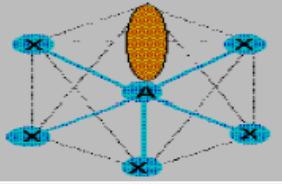
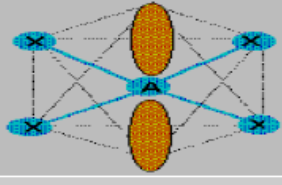
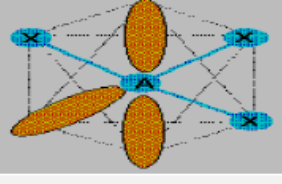
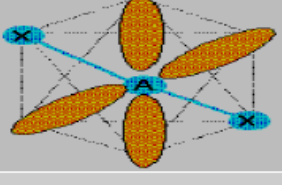
Selon la valeur de **n + m**, on aura pour la molécule une forme **linéaire** (**n + m = 2**), de **triangle** équilatéral (**n + m = 3**), de **tétraèdre** (**n + m = 4**),

Géométrie des molécules

On peut résumer les types d'hybridation dans le tableau suivant

Tableau : Molécules types, géométries et exemples de molécules de type A X_n E_m

n+m	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	figure	Angles	Exemples
2	2	0	AX ₂	Droite	Linéaire		180	<u>BeCl</u> ₂ , <u>CO</u> ₂ , <u>HCN</u>
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire		180	
3	3	0	AX ₃	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral		120	BF ₃ , <u>AlCl</u> ₃
3	2	1	AX ₂ E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V		120	SO ₂ , <u>SnCl</u> ₂ , O ₃
4	3	1	AX ₃ E	Tétraèdre	Pyramide déformée		109,5	NH ₃ , H ₃ O ⁺
4	2	2	AX ₂ E ₂	Tétraèdre	Coudée Forme de V		109,5	H ₂ O, H ₂ S
4	1	3	AXE ₃	Tétraèdre	Linéaire		180	
3	1	2	AXE ₂	Triangle équilatéral	Linéaire		180	
4	4	0	AX ₄	Tétraèdre	Tétraèdre		109,5	CH ₄ , <u>NH</u> ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻

6	6	0	AX_6	Octaèdre	Octaèdre		90	SF_6
6	5	1	AX_5E	Octaèdre	Pyramide carrée		90	BrF_5, IF_5
6	4	2	AX_4E_2	Octaèdre	Carrée (plane)		90	XeF_4, BrF_4^-
6	3	3	AX_3E_3	Octaèdre	Forme de T		90	
6	2	4	AX_2E_4	Octaèdre	Linéaire		180	

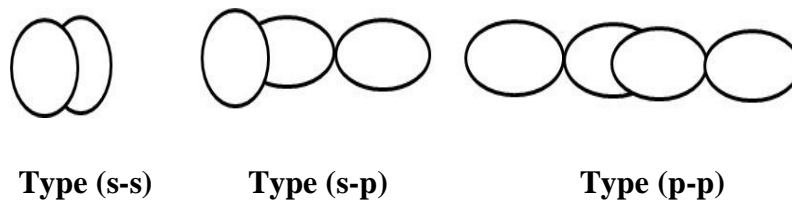
IV. La liaison covalente dans le modèle quantique

- **Aspect physique de la liaison covalente**

Comme pour l'atome, il existe une équation de Schrödinger moléculaire dont la résolution fournit les fonctions d'ondes décrivant le comportement des électrons dans la molécule.

La résolution exacte de cette équation n'est possible que dans le cas le plus simple, celui de la molécule de dihydrogène H_2 . Des méthodes de résolution approchées existent pour les autres molécules. La liaison chimique se fait par recouvrement d'orbitales atomiques conduisant à la formation d'orbitales moléculaires. Il existe deux types de recouvrements différents qui correspondent à deux types différents de liaisons.

a/ Recouvrement axial conduisant à des liaisons de type σ



b/ Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type π



Recouvrement latéral type p-p

Les liaisons σ et π sont deux types de liaisons différentes. En général les liaisons de type σ sont plus fortes que les liaisons de type π , car elles correspondent à un meilleur recouvrement.

V. Hybridation des orbitales atomiques

Le cas des molécules à plus de deux atomes est plus complexe que celui des molécules diatomiques. La principale difficulté supplémentaire consiste à faire intervenir la géométrie moléculaire.

L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques.

Pour cela, on fait appel à la notion **d'hybridation des orbitales atomiques**.

On peut montrer mathématiquement (et nous l'admettrons) que toute combinaison linéaire de deux ou plusieurs fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger est elle-même solution de cette équation de Schrödinger. C'est cette propriété mathématique qui est à la base de la technique d'hybridation des orbitales atomiques.

On commence par identifier les orbitales atomiques qui interviennent dans les liaisons

envisagées. A chaque orbitale atomique est associée une fonction mathématique et une forme géométrique propre. On détermine la forme géométrique réelle de la molécule par application de la méthode V.S.E.P.R.

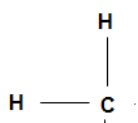
On détermine ensuite mathématiquement la combinaison linéaire des orbitales atomiques initiales qui conduiront à de nouvelles orbitales appelées orbitales hybrides dont la forme géométrique correspondra à la forme réelle de la molécule étudiée.

La combinaison linéaire des orbitales atomiques pour former des orbitales hybrides permet ensuite d'expliquer la formation des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques hybrides.

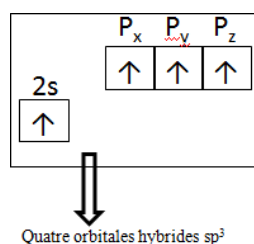
a/ Combinaison linéaire de 4 orbitales atomiques

Exemple : le méthane

Cette molécule est tétraédrique de type AX₄. Son schéma de Lewis est le suivant :

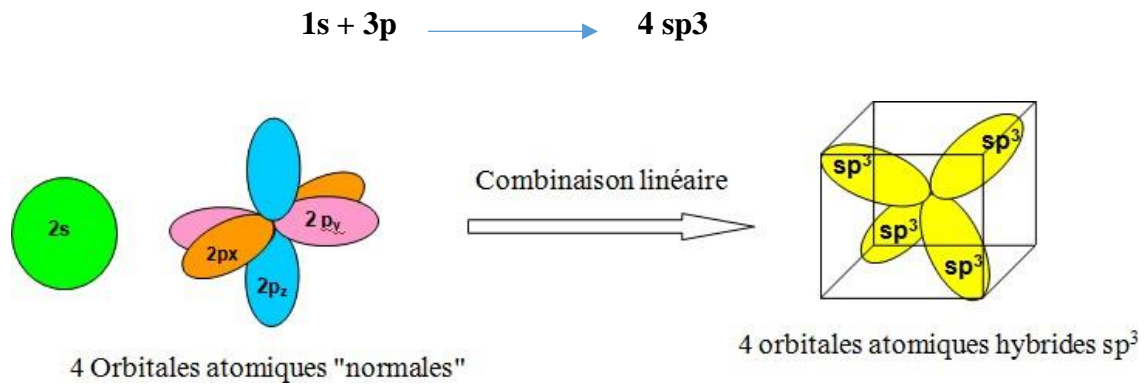


La molécule de méthane est connue pour sa forme tétraédrique régulière (vérifiée par VSEPR), la règle de l'octet se trouvant bien respectée. Cependant, l'angle 109,5° et l'égalité des distances C-H ne sont pas compatibles avec les orbitales atomiques du carbone normalement disponible. Il y a formation de 4 orbitales hybrides équivalentes dont les fonctions d'onde résultent de la combinaison linéaire des orbitales atomiques. On parlera alors d'hybridation sp³ du carbone. Les 4 orbitales hybrides sp³ correspondent alors à des états d'énergie plus stables pour les électrons de valence. Elles donnent 4 liaisons identiques à 109,5°.

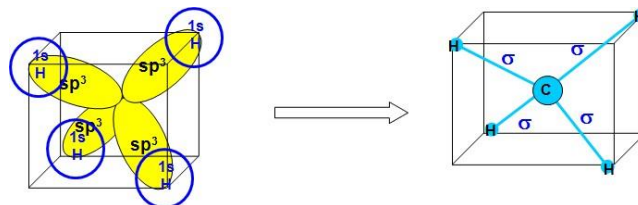


Les orbitales s étant sphériques et les orbitales p pointant selon les trois axes cartésiens, on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une molécule tétraédrique.

Les orbitales atomiques intervenants dans sa formation sont les orbitales 2s et 2p de l'atome de carbone qui vont se recouvrir avec les orbitales 1s de l'hydrogène.



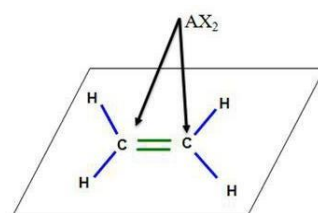
Une fois les orbitales atomiques hybrides obtenues on construit les orbitales moléculaires par recouvrement avec les 4 orbitales atomiques 1s des 4 atomes d'hydrogène. Le recouvrement ne peut être ici qu'axial et on obtiendra donc 4 liaisons de type σ . Ces quatre liaisons pointeront évidemment dans les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de carbone.



b/ Combinaison linéaire de 3 orbitales atomiques

Exemple : l'éthane C_2H_4

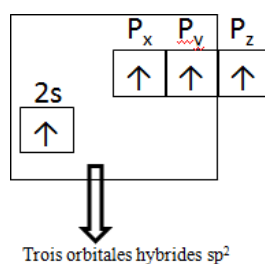
Cette molécule est plane avec des angles HCH et HCC de 120° comme cela est illustré sur le schéma suivant :



La méthode V.S.E.P.R permet de prévoir la valeur des angles de 120° par la géométrie de type AX3 autour des deux atomes de carbone, mais elle n'explique pas pourquoi la molécule est plane. En effet rien n'oblige à priori les deux triangles à être coplanaires.

Pour décrire cette molécule, l'hybridation de type sp^3 ne convient pas, nous allons faire appel à une hybridation de type sp^2 .

L'exposant 2 indique ici que seules deux orbitales p seront combinées avec l'orbitale s pour obtenir ce type d'orbitales hybrides. Il restera donc une orbitale p sur chaque atome de carbone :

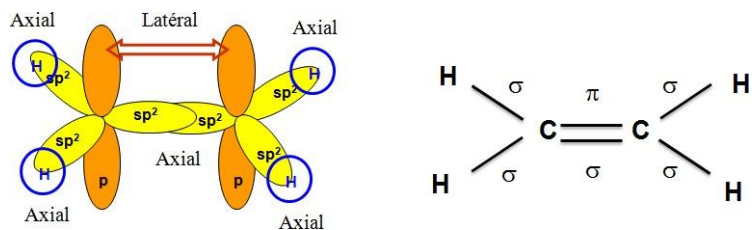


Ces orbitales hybrides sp^2 pointeront dans les directions d'un triangle équilatéral centré sur l'atome de carbone.



Une fois les orbitales hybrides sp^2 obtenues, on aboutit à la molécule par recouvrement des orbitales atomiques (O.A) qui vont donner des orbitales moléculaires (O.M).

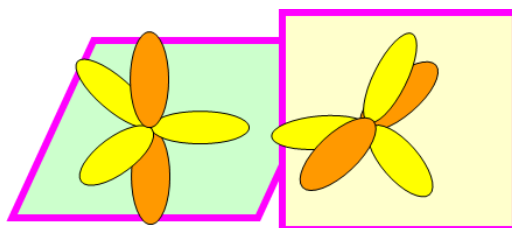
A cause de l'orbitale p inutilisée il va y avoir création d'une liaison π en plus des liaisons de type σ .



C'est la présence de cette liaison qui explique la planéité de la molécule. En effet, pour que le recouvrement latéral puisse avoir lieu, il faut impérativement que les deux orbitales p soient parallèles entre elles.

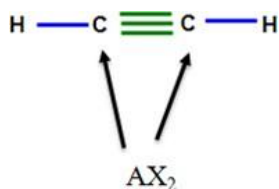
Comme indiqué sur le schéma ci-dessus, les orbitales hybrides **sp²** sont dans un même plan et les orbitales **p** pures parallèles donc la liaison **π** est possible.

Dans le cas du schéma ci-dessous, les orbitales **sp²** sont dans deux plans différents et les orbitales **p** sont non-parallèles donc la liaison **π** est impossible.



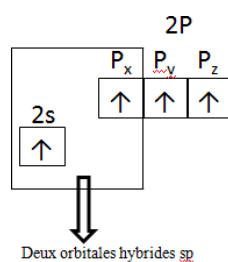
c/ Combinaison linéaire de 2 orbitales atomiques

Exemple L'acétylène: C_2H_2 : molécule linéaire



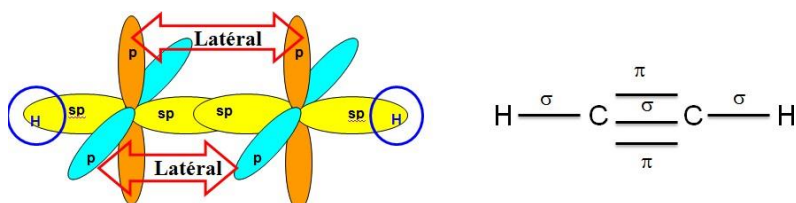
Pour décrire cette molécule, nous allons utiliser des orbitales atomiques hybrides obtenues par combinaison linéaire de l'orbitale atomique **2s** et d'une seule des orbitales

atomiques **2p**. On obtient, ainsi 2 orbitales atomiques hybrides **sp** et 2 orbitales atomiques qui restent pures **2p**.



Ces orbitales hybrides sont notées **sp** et pointent à 180° l'une de l'autre.

Comme précédemment, la molécule sera obtenue par recouvrement des orbitales atomiques hybrides entre elles et avec les orbitales **1s** de l'hydrogène. Ici deux recouvrements latéraux conduiront à la formation de deux liaisons π .



d/ Autres types d'hybridations

Pour obtenir les autres types de géométrie moléculaire **AX5** et **AX6**, nous ferons appel à des orbitales hybrides faisant intervenir des orbitales atomiques de type **d** : **sp³d** pour **AX5** et **sp³d²** ou **d²sp³** pour **AX6**.

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

VI. La méthode C.L.O.A

- Aspect mathématique de la liaison covalente

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

Exemple :

Molécule de dihydrogène H₂

L'électron de l'atome d'hydrogène HA occupe l'orbitale atomique 1sA. Il est donc décrit par la fonction d'onde Ψ_A

L'électron de l'atome d'hydrogène HB occupe l'orbitale atomique 1sB. Il est donc décrit par la fonction d'onde Ψ_B

Dans la molécule HA - HB, les deux électrons de la liaison occupent une orbitale moléculaire.

Ils sont donc décrits par la fonction Ψ_{AB} qui est une combinaison linéaire des fonctions Ψ_A et Ψ_B calculée par cette formule

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

Aspect énergétique de la liaison covalente

En définitive, en se recouvrant, les deux orbitales atomiques de même énergie donnent naissance à deux orbitales moléculaires d'énergies différentes, l'une liante stabilisée et l'autre anti-liante déstabilisée.

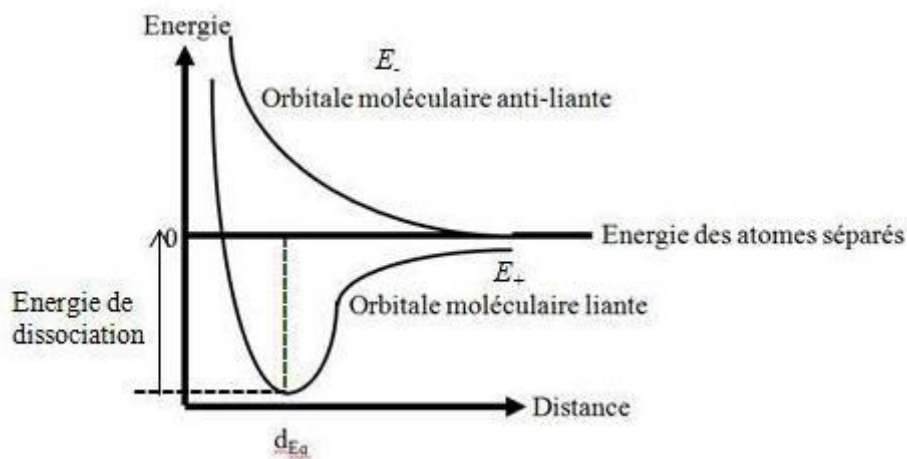


Figure VI.1 : Variation avec la distance internucléaire des énergies E₊ et E₋.

Diagramme des niveaux d'énergie

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

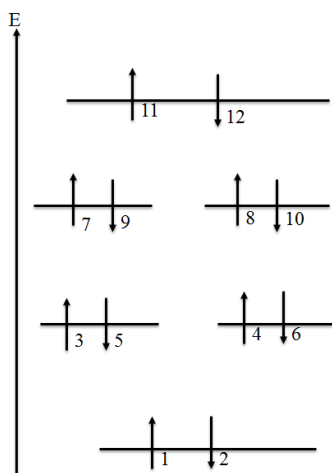
Figure VI.2 : Niveaux énergétiques des orbitales liante et anti-liante de la molécule AB.

Les différences d'énergie entre niveaux moléculaires correspondent à l'émission (ou l'absorption) de photons des domaines U.V et Visible.

Les diverses règles de remplissage utilisées pour les atomes seront aussi valables pour les molécules. Elles peuvent résumées comme suit :

- Une orbitale moléculaire donnée contient au maximum 2 électrons.
- On place un électron dans chaque orbitale moléculaire de même énergie avant d'apparier deux électrons sur un même niveau.

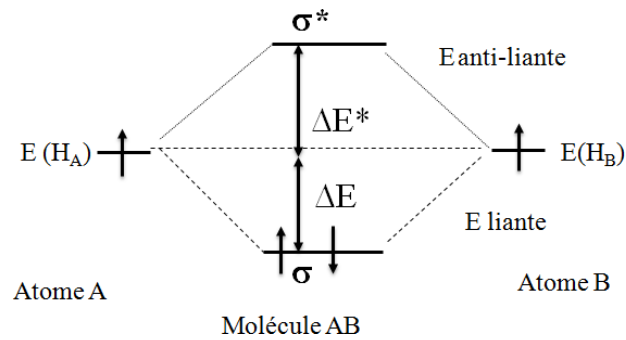
L'ordre de remplissage des niveaux moléculaires par les électrons est donné sur le schéma ci-après :



Figures VI.3: Ordre de remplissage des niveaux moléculaires par les électrons.

Exemple :

Molécule H₂ : $\Delta E^* > \Delta E$



Figures VI.4 : Etat fondamental de la molécule d'hydrogène

L'énergie de la molécule H₂ est plus faible que celle des deux atomes HA et HB isolés et la molécule existera car elle est plus stable comparée aux atomes d'hydrogène libres.

Exercices

Exercice V.1

1. Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants :

H₂ ; Cl₂ ; H₂O ; H₃O⁺ ; NH₃ ; NH₄

+ ; CH₄ ; C₂H₆ ; SF₄ ; SF₆ ; PCI₃ ;

PCI₅ ; NCI₃

2. Quels sont parmi ces composés ceux qui ne respectent pas la règle de

l'Octet ?

3. En se basant sur les structures électroniques des atomes de soufre et de phosphore, expliquer la formation des molécules SF₆ et PCI₅.

4. Prévoyez les différentes valences possibles du phosphore. Les deux chlorures PCI₃ et PCI₅ existent. Expliquer pourquoi on ne connaît que le composé NCI₃ alors que le composé NCI₅ n'existe pas.

Exercice V. 2.

1. Rappeler les principaux résultats obtenus lors de l'étude de la formation de la liaison H-H.

2. Quelles sont les orbitales moléculaires qui peuvent se former lors du

recouvrement des orbitales s-s ; s-p et p-p.

3. Représenter l'aspect spatial de ces orbitales moléculaires.

Exercice V. 3

Dans la molécule d'eau, l'angle $\widehat{H\text{O}H}$ a pour valeur expérimentale 105° .

1. Calculer le moment dipolaire de cette molécule, en considérant qu'il

est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des deux

liaisons O-H.

2. Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans H_2O .

On donne $\mu_{\text{O-H}} = 1,51\text{D}$ et $l_{\text{O-H}} = 0,96 \text{ \AA}$.

Références bibliographiques

1- R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale, Editions OPU - Alger, 04-1993.

2- P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.

3- M. Quarrie. RoCk, Chimie générale, de boeck, 1993.

4- J.R. Kotz-Treichel, Chimie générale, de boeck, 2006.

5- R. et C. Ouahes, Chimie physique, Ellipses, 1995.

6- P.W. Atkins, Elément de chimie physique, de boeck, 1993.

7- E. Flamand et J.L Allard, chimie générale, Modulo, 2004.