

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

\*\*\*\*\*

**ECOLE SUPERIEURE EN GENIE ELECTRIQUE ET  
ENERGITIQUE**

**D'ORAN**

\*\*\*\*\*

# **Structure de la matière**

Cours et exercices corrigés

---

A l'usage des élèves des classes préparatoires en  
sciences et techniques

**Proposé par :**

**Dr. AMEUR Nawal**

**Année Universitaire 2016/2017**

## *Sommaire*

---

## Chapitre I. Généralités

1. Aspects de la matière.....	5
2. Mélange homogène et hétérogène.....	6
3. Corps pur simple et composé.....	6
4. Molécule et atome.....	7
Exercices d'applications.....	9

## Chapitre II. Les principaux constituants de la matière

1. Constituants de l'atome.....	12
a. L'électron .....	12
b. Le noyau .....	17
c. Le proton .....	18
d. Le neutron.....	19
2. Les caractéristiques de l'atome.....	20
a. Le numéro atomique.....	20
b. Les isotopes : définition, masse atomique moyenne, abondance isotopique,.....	21
c. Séparation des isotopes : Spectrométrie de Bainbridge et Dempster.....	21
Exercices d'applications.....	23

## Chapitre III. Structure électronique de l'atome

1. Rayonnement électromagnétique et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....	33
a. Domaines du rayonnement électromagnétique .....	33
b. Théorie des quantas et dualité onde-corpuscule .....	33
c. Effet photoélectrique .....	32
d. Spectre continu et discontinu .....	35
2. Modèle atomique de Bohr .....	36
a. Description.....	36
b. Postulats .....	37
c. Calculs dans le cas de l'atome d'hydrogène.....	38

d.	<i>Conséquences du modèle de Bohr</i> .....	40
e.	<i>Absorption et émission</i> .....	40
f.	<i>Série spectrales</i> .....	42
g.	<i>Calcul dans le cas des hydrogénoïdes et insuffisances du modèle de Bohr</i> .....	43
h.	<i>Insuffisances du modèle de Bohr</i> .....	43
<b>3.</b>	<b>Modèle atomique en mécanique ondulatoire</b> .....	<b>44</b>
a.	<i>Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie</i> .....	44
b.	<i>Principe d'incertitude d'Heisenberg</i> .....	44
c.	<i>Equation de Schrödinger</i> .....	44
<b>4.</b>	<b>L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes en mécanique ondulatoire</b> .....	<b>46</b>
a.	<i>Equation de Schrödinger en fonction des coordonnées sphériques</i> .....	46
b.	<i>Notion d'orbitales atomiques (O.A)</i> .....	46
c.	<i>Les nombres quantiques</i> .....	47
<b>5.</b>	<b>Configuration électronique des atomes</b> .....	<b>51</b>
a.	<i>Energie des orbitales</i> .....	51
<b>6.</b>	<b>Généralisation aux atomes polyélectroniques</b> .....	<b>52</b>
a.	<i>Configuration électronique</i> .....	52
b.	<i>Règles de remplissage des orbitales atomiques</i> .....	53
c.	<i>Exceptions à la règle de Klechkovsky</i> .....	54
d.	<i>Electrons de cœur et électron de valence</i> .....	54
<b>7.</b>	<b>Structures électroniques des gaz rares</b> .....	<b>55</b>
<b>8.</b>	<b>Propriétés magnétiques</b> .....	<b>56</b>
<b>9.</b>	<b>Structure électronique des ions polyélectroniques</b> .....	<b>56</b>
<b>10.</b>	<b>Généralisation aux atomes polyélectroniques : Approximation hydrogénoïde de J.C. Slater</b> .....	<b>56</b>
<b>11.</b>	<b>Classification périodique des éléments</b> .....	<b>57</b>
a.	<i>Forme</i> .....	57
b.	<i>Les périodes</i> .....	59
c.	<i>Les groupes chimiques</i> .....	61
d.	<i>Propriétés périodiques</i> .....	61

<b>12. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques.....</b>	<b>62</b>
a. <i>La variation de Z.....</i>	62
b. <i>Rayons atomiques .....</i>	62
c. <i>Energie d'ionisation .....</i>	63
d. <i>Affinité électronique .....</i>	63
e. <i>Electronégativité .....</i>	64
Exercices d'applications.....	66
<b>Chapitre IV. Structure électronique de la molécule-liaison chimique</b>	
<b>1. La théorie classique.....</b>	<b>72</b>
a. <i>Définition.....</i>	72
b. <i>Règle de l'octet .....</i>	72
c. <i>Représentation de Lewis .....</i>	72
d. <i>Ecriture de la structure de Lewis .....</i>	73
e. <i>Liaison covalente .....</i>	74
f. <i>Liaison de coordination ou dative .....</i>	75
g. <i>Liaison double ou triple.....</i>	76
h. <i>Liaison ionique.....</i>	76
i. <i>Liaison métallique .....</i>	76
j. <i>La charge formelle .....</i>	77
<b>2. La théorie V.S.E.P.R (répulsion des paires électroniques de la couche de valence) .....</b>	<b>77</b>
a. <i>Méthode V.S.E.P.R .....</i>	78
b. <i>Facteurs qui influencent la géométrie moléculaire .....</i>	80
<b>3. La théorie quantique.....</b>	<b>82</b>
a. <i>Méthode L.C.A.O (combinaison linéaire des orbitales atomiques) .....</i>	82
b. <i>Une orbitale liante .....</i>	83
c. <i>Une orbitale antiliante .....</i>	83
d. <i>Recouvrement axial .....</i>	84
e. <i>Recouvrement latéral .....</i>	85

## Sommaire

---

f. <i>Diagramme énergétique</i> .....	85
g. <i>Hybridation</i> .....	88
Exercices d'applications.....	91
<b>Références Bibliographiques</b> .....	<b>102</b>

## ***Chapitre I. Généralités***

---

## 1. Aspect de la matière :

La matière est la substance qui compose tout corps ayant une réalité tangible. Elle existe selon trois états principaux (solide, liquide et gazeux) et possède de nombreux niveaux d'organisation.

- i. Etat solide : un solide se distingue par sa forme et son volume ; il est incompressible.
- ii. Etat liquide : un liquide est déformable mais possède un volume propre, il est incompressible. les atomes restent proches les uns aux autres ; la structure générale est désordonnée.
- iii. Etat gazeux : un gaz ne possède ni forme propre, ni volume propre ; les molécules sont éloignées les uns des autres ; les interactions sont faibles.
- iv. Les changements d'états : Une même substance présentera un état différent selon les conditions de température et de pression.

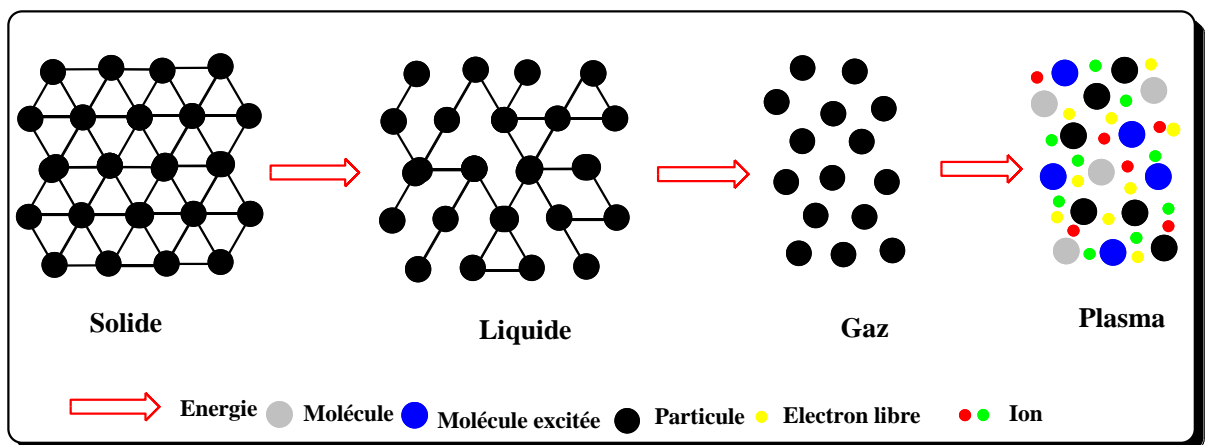


Figure 1. Etats de la matière

On peut séparer les constituants d'un mélange en utilisant des méthodes qui font appel qu'à des modifications physiques (distillation, filtration et divers types de chromatographie). D'autre part, on peut décomposer un produit en ses éléments par des méthodes chimiques.



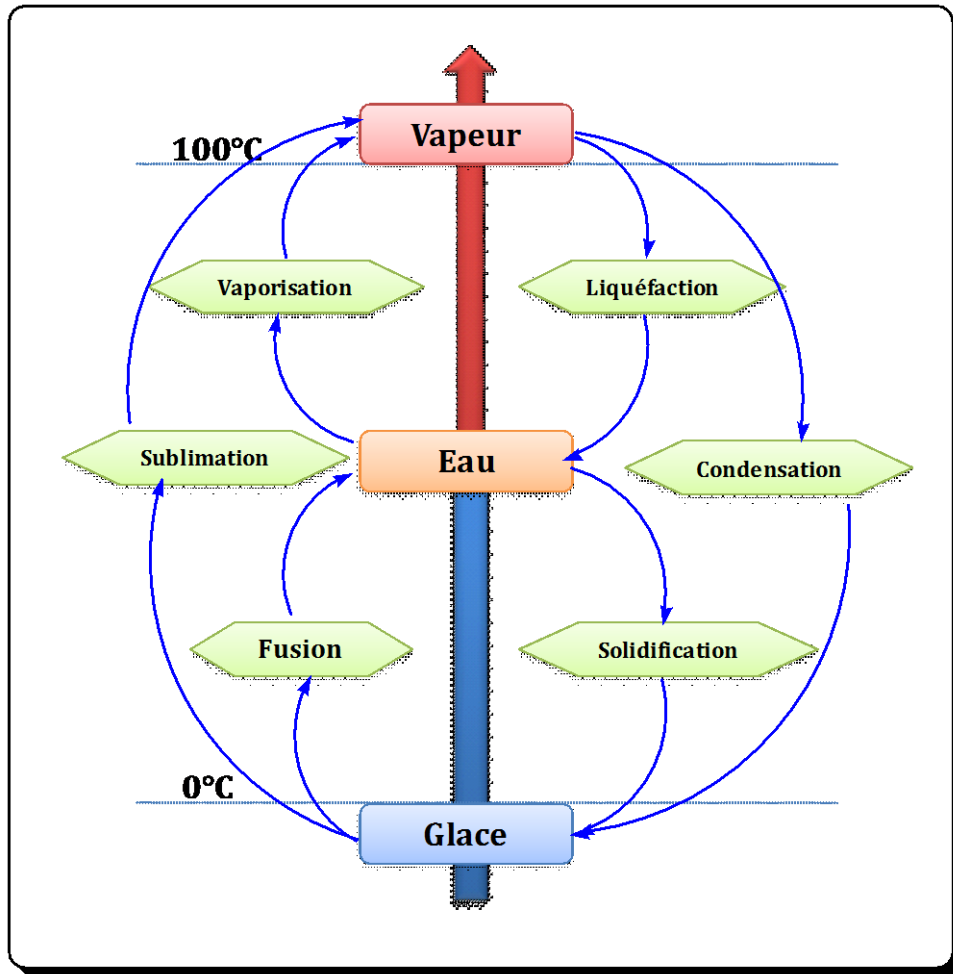


Figure 2. États de l'eau

## 2. Mélange homogène et hétérogène :

On appelle phase une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique.

- a. *Mélange hétérogène* : Un mélange est dit hétérogène s'il est constitué de différentes parties que l'on peut facilement distinguer.

**Exemple** : mélange d'eau et d'huile ; simplement séparé par différence de densités.





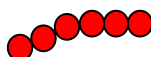
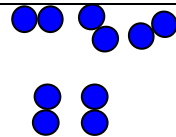
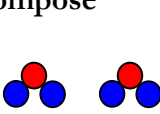
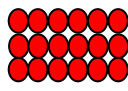
- b. *Mélange homogène* : Un mélange est dit homogène lorsque les propriétés physico-chimiques sont les mêmes en tout point de la substance

**Exemple** : Eau salée on peut séparer par distillation pour obtenir sel et l'eau.

### 3. Corps pur simple et composé :

En chimie, un corps pur est composé d'un seul type de constituant ; contrairement au mélange.

- a. *Corps pur simple* : constitué d'un seul type d'atomes, associés ou non en molécules (exemple : Cu, H<sub>2</sub>(g)).
- b. *Corps pur composé* : corps formé à partir d'atomes de nature différentes (exemple : H<sub>2</sub>O, NaCl).

Atomes	Premier type 	Deuxième type 	
Molécules	<b>Diatomique</b> 	<b>triatomique</b> 	<b>Infinité d'atomes</b> 
Corps purs	<b>simple</b> 	<b>composé</b> 	<b>simple</b> 

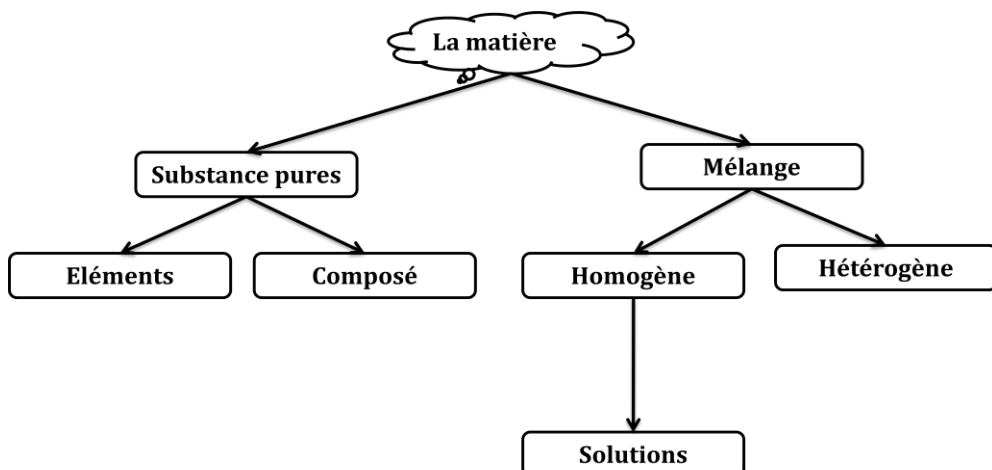
### 4. Molécules et atomes :

- ✓ La matière est formée à partir de grains élémentaires : les atomes.
- ✓ L'atome est une quantité de matière infiniment petite ( $m \approx 10^{-26}$  Kg ;  $r \approx$  quelques angströms).
- ✓ On connaît actuellement 118 atomes ; chaque élément chimique est symbolisé par :



A : nombre de masse ; Z : nombre de charge.

**Résumé :**



**Excercises d'applications:**

**Définitions :**

**1. La mole :**

On appelle mole de particules, un ensemble de  $N_A$  (nombre d'Avogadro égal à  $6,023 \cdot 10^{23}$  par mole) particules identiques.

**2. La masse molaire :**

La masse molaire est la masse d'une mole de molécules ; elle est égale à la somme des masses atomiques des éléments qui composent la molécule.

**3. La concentration molaire :**

La concentration molaire d'un soluté, notée  $C$ , C'est le nombre de mole présentes par volume de solution. L'unité de la concentration molaire est le « mol.L<sup>-1</sup> ».

$$C = \frac{n}{V} \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$$

**4. La concentration massique :**

La concentration massique d'un soluté, notée  $C_m$ , représente la masse  $m$  de soluté dissous par litre de solution. L'unité de la concentration massique généralement utilisée est le « g.L<sup>-1</sup> ».

$$C_m = \frac{m}{V} \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$$

**5. La normalité :**

On définit la normalité d'une solution acide dans l'eau comme le nombre de mol d'ion « H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> » susceptible d'être libérés par un litre de solution. De même, la normalité oxydo-réductrice d'une solution correspond au nombre de mol d'électrons susceptibles d'être libérés par un litre de solution.  $N=C \cdot Z_{eq}$

avec  $Z_{eq}$  : c'est le nombre d'équivalent grammes de H<sup>+</sup> libérés par un acide, OH<sup>-</sup> libérés par une base, ou le nombre d'électrons mises en jeu dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction.

**6. La fraction molaire :**

C'est le rapport de la quantité de matière de contenue dans un certain volume de solution divisée par la somme des quantités de matière de tous les constituants présents dans ce volume de solution. Une fraction molaire est un nombre sans dimension. Si on note «  $n_i$  » la quantité de matière du composé  $i$  et «  $x_i$  » sa fraction molaire, cette dernière se calculera à partir de la relation ci-dessous.

$$x_i = \frac{n_i(\text{en mol})}{\sum_i n_i(\text{en mol})}$$

La fraction molaire est peu utilisée pour exprimer les concentrations des solutés dans des solutions diluées ; en revanche, elle sert pour exprimer la composition des mélanges.

**Exercice 1.**

Précisez pour les produits suivants si c'est un corps pur simple, un corps pur composé, un mélange hétérogène ou un mélange homogène :

- |                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| 1- l'air,            | 6- un parfum          |
| 2- le sol,           | 7- le lait frais      |
| 3- l'azote,          | 8- l'eau distillée    |
| 4- un lingot d'or,   | 9- l'acier inoxydable |
| 5- l'eau du robinet, | 10- le sucre          |

**Solution :**

Mélange homogène	Mélange hétérogène	Corps pur simple	Corps pur composé
L'air	Sol	Azote	Eau distillée
Eau de robinet		Un lingot d'or	Sucre
Parfum			
Lait frais			
Acier inoxydable			

**Exercice 2.**

Calculer le nombre de moles d'atomes présents dans un échantillon de fer (Fe) qui contient  $5,30 \cdot 10^{21}$  atomes, ainsi que la masse de cet échantillon.

**Données :**  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $M_{Fe} = 54,94 \text{ g/mol}$

**Solution :**

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mole de Fe} \longrightarrow 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomes de Fe} \\
 n = ? \longrightarrow 5,30 \cdot 10^{21} \text{ atomes de Fe}
 \end{array}$$

**$n = 0,00888 \text{ mole}$**

$$n = m/M \Rightarrow m = n \cdot M = 0,0088 \cdot 54,94$$

**$m = 0,4834 \text{ g}$**

**Exercice 3.**

Combien y a-t-il d'atomes de chlore dans 3 g de trichlorure de phosphore, composé de formule brute  $\text{PCl}_3$ ?

Quelle est la masse des atomes de chlore

Masses molaires (g/mol): P = 31 Cl = 35,5

Une molécule de  $\text{PCl}_3 \longrightarrow 3$  atomes de Cl

Une mole de  $\text{PCl}_3 \longrightarrow N_A$  molécules de  $\text{PCl}_3$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3}{31 + 3 \cdot 35,5} = \frac{3}{137,5} = \mathbf{0,022 \text{ mol}}$$

Une molécule de  $\text{PCl}_3 \longrightarrow 3 \text{ Na}$  atomes de Cl

0,022 moles de  $\text{PCl}_3 \longrightarrow ???$

$$x = 0,3975 \cdot 10^{23} \text{ atomes de Cl}$$

Une mole de Cl  $\longrightarrow 35,5 \text{ g}$

6,023  $\cdot 10^{23}$  atomes de Cl  $\longrightarrow 35,5 \text{ g}$

0,3975  $\cdot 10^{23}$  atomes de Cl  $\longrightarrow m$

$$m_{\text{Cl}} = 2,343 \text{ g}$$

**Exercice 4.**

On dissout une masse  $m=3,15 \text{ g}$  de chlorure de sodium dans 200 mL d'eau.

- 1) Quelle est la concentration massique de NaCl ?
- 2) Quelle est la molalité de NaCl ?
- 3) Calculer les fractions massiques des constituants dans la solution de NaCl.

Données : Na (23 g/mol), Cl (35,5g/mol).

**Solution :**

$$1. C_m = \frac{m}{V} = \frac{3,15 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0,0157 \text{ g/L}}$$

$$2. C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{3,15}{0,2 \cdot (23+35,5)} = \mathbf{0,269 \text{ mol/L}}$$

$$3. X_i = \frac{n_i}{n_T}; n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M} = \frac{200}{18} = 11,111 \text{ mol}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_T} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaCl}}} = \frac{11,111}{11,111 + 0,269} = \mathbf{0,976362}$$

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_T} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaCl}}} = \frac{0,269}{11,111 + 0,269} = \mathbf{0,023637}$$

**Exercice 5.**

- 1) Quelle est la normalité d'acide de 1 litre d'une solution aqueuse 0,1 mol de HCl et 0,2 mol de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ?
- 2) Préparer 500 mL d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,1N à partir d'une solution concentrée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 98% en masse,  $d=1,84$ .

**Solution :**

$$1. C_{\text{HCl}} = 0,2\text{M}, N_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \cdot Z_{\text{eq}} \text{ avec}$$

**$Z_{\text{eq}}$**  : c'est le nombre d'équivalent grammes de  $\text{H}^+$  libérés par un acide,  $\text{OH}^-$  libérés par une base, ou le nombre d'électrons mises en jeu dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction.



$$N_{\text{HCl}}=0,2*1=\mathbf{0,2 \text{ eqg/L}}$$

$$2. N_{\text{H}_2\text{SO}_4}=\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{Zeq} \Rightarrow \text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}=\frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{Zeq}}=\frac{0,1}{2}=\mathbf{0,05 \text{ mol/L}}$$



$$n=\frac{m}{M} \Rightarrow m = n * M = C * V * M = 0,05 * 0,5 * 98 = 2,45g$$

98 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur  $\longrightarrow$  100 g de solution

2,45 g de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur  $\longrightarrow$  m de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans la solution

$$m=\frac{2,45*100}{98} = 2,5 g$$

$$\rho=\frac{m}{V} \Rightarrow V = \rho * m = 1,84 * 2,5 = \mathbf{4,625 \text{ mL}}$$

## ***Chapitre II. Les principaux constituants de la matière***

---

### 1. Constituant de l'atome :

#### a. L'électron :

##### i. Expérience de Franklin (XIX<sup>e</sup> siècle) :

En frottant avec un chiffon de soie des barreaux de cire ou de verre Franklin observait des phénomènes de répulsion ou d'attraction entre les barreaux qu'il interpréta par l'existence d'un « fluide électrique » de signe positif ou négatif.

##### ii. Lois de Faraday (1833) :

Faraday, en travaillant sur l'électrolyse, a établi un lien quantitatif entre matière et électricité. Faraday mesurait les quantités de matière dégagée aux électrodes et, grâce à un ampèremètre, les quantités d'électricité traversant le circuit électrique. Le savant mit en évidence les deux lois suivantes :

- ✓ La masse d'un élément formé a chaque électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit ;
- ✓ Les masses des substances produites sont proportionnelles aux masses atomiques des éléments.
- ✓ Quand  $2N$  électrons traversent le circuit,  $N$  moles de  $H_2$  se dégagent et  $N/2$  moles d'oxygène se dégagent.  $N$  électrons constituent une mole d'électrons et la quantité d'électricité équivalente est 96 500 coulombs.

##### iii. Tube de William Crooks :

W. Crooks a montré en utilisant le montage présenté dans la figure 1 qu'à faible pression ( $10^{-6}$  atm) et une tension qui atteint 15 000 volts, un rayonnement issu de la cathode provoque une luminescence sur les parois du tube (c'est le principe du tube cathodique utilisé pour la télévision).

On met en évidence le fait que la fluorescence est due à un rayonnement cathodique; qui est constitué de particules chargées électriquement : les électrons.



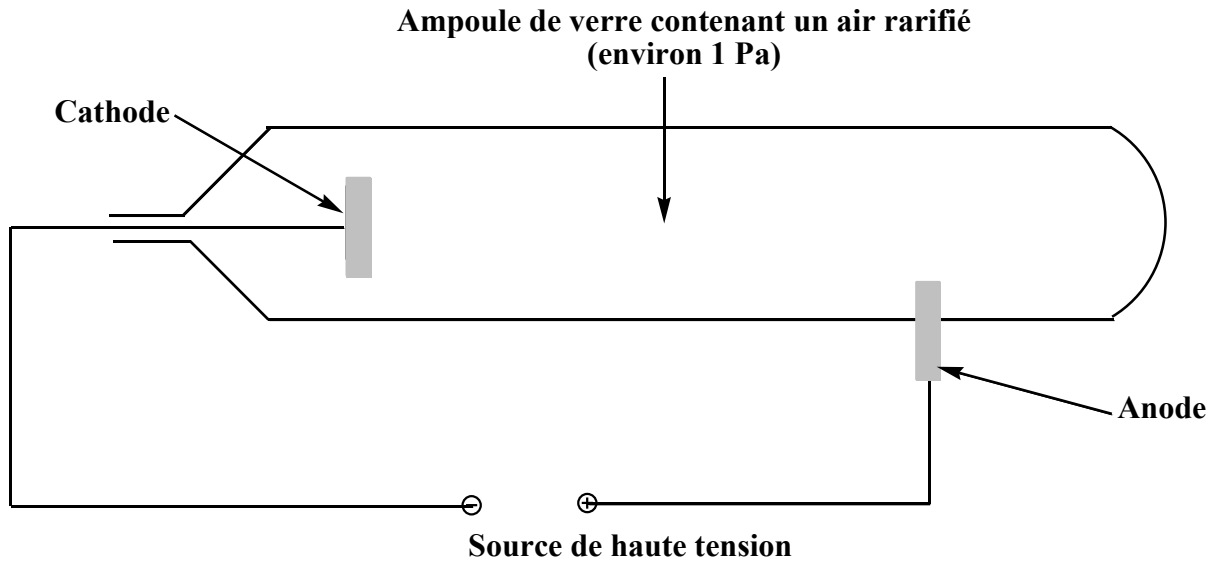


Figure 1. Montage servant pour l'expérience de William Crooks.

- a) Un objet placé sur le trajet projette un ombre sur l'écran : le rayonnement, issu de la cathode, se propage en ligne droite :

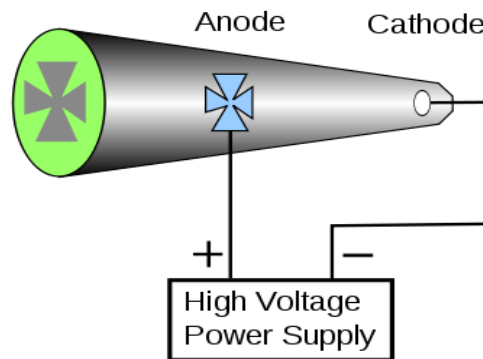
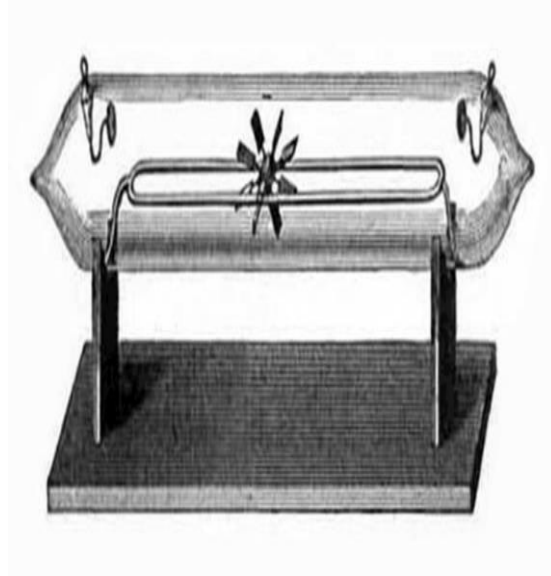


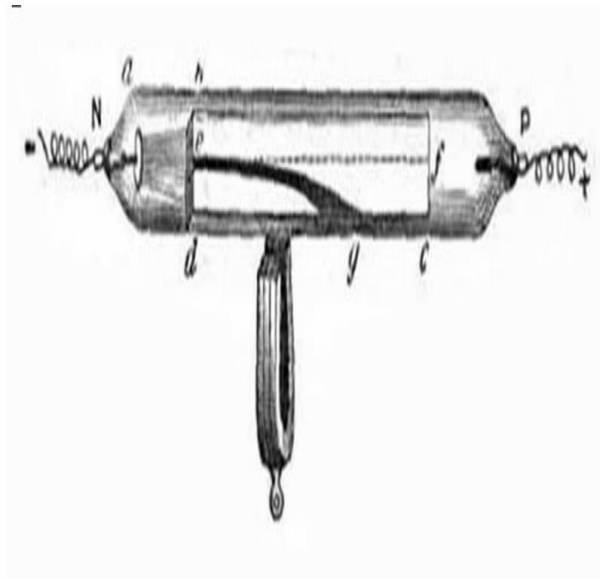
Figure 2. Montage de William Crooks : trajectoire droite des électrons.

- b) Un moulin léger, placé sur la trajectoire, se met en mouvement : le rayonnement est constitué de particules ayant une énergie cinétique, donc une masse.



**Figure 3.** Montage de William Crooks : les électrons ont une énergie cinétique.

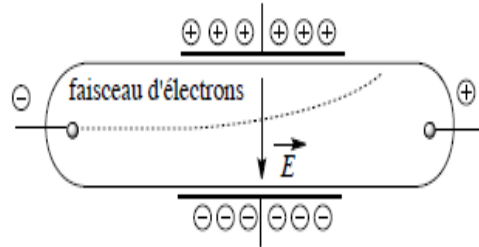
- c) Le rayonnement est dévié par un champ magnétique : les particules sont chargées électriquement (le signe de leur charge est négatif ; ce sont des électrons arrachés à la cathode).



**Figure 4.** Montage de William Crooks : les électrons sont chargés.

### iv. Expérience de J.J. Thomson : Mesure de « e/m »

Les premières expériences importantes menant à la compréhension de la composition de l'atome furent réalisées par le physicien anglais J.J. Thomson entre 1898 et 1903. Il étudiait le comportement des décharges électriques dans des tubes partiellement sous vide, appelées tubes à rayons cathodiques (**Fig. 5**). Thomson découvrit que lorsqu'on appliquait un potentiel élevé à un tel tube, un « rayon », qu'il a appelé



rayon cathodique (parce qu'il était émis par l'électrode négative ou cathode), était produit.

**Figure 5.** Déviation des rayons cathodiques sous l'influence d'un champ électrique

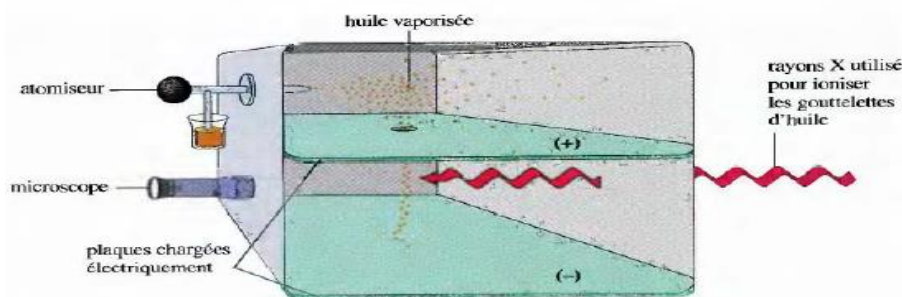
Vu que ce rayon provenait de l'électrode négative et était repoussé par le pôle négatif d'un champ électrique extérieur (**Fig. 5**). Thomson a émis l'hypothèse que ce rayon était composé de particules négatives, appelées aujourd'hui **électrons**.

Il a déterminé le rapport charge/masse d'un électron :  $e/m = -1,76 \cdot 10^8 \text{ C/g}$  ou  $e$  représente la charge d'un électron (en coulombs) et  $m$ , la masse de l'électron (en grammes).

### v. Millikan : mesure de « e »

En 1909, Robert Millikan (1868-1953) a déterminé avec précision la charge de l'électron.

*Principe :* on injecte de petites gouttelettes d'huile dans une chambre remplie d'air. Ces gouttelettes sont chargées électriquement quand on ionise le gaz par l'action d'un rayonnement X. L'étude du mouvement des gouttelettes dans un champ électrique permet de déterminer la charge portée par chaque gouttelette.



**Figure 6.** Représentation schématique de l'appareil utilisé par Millikan pour déterminer la charge électrique de l'électron.

**Les forces appliquées sur la gouttelette avant ionisation (pas de rayonnement X):**

$$P=mg=\frac{4}{3}\pi r^3\rho g,$$

$$F_a=\frac{4}{3}\pi r^3\rho_0 g,$$

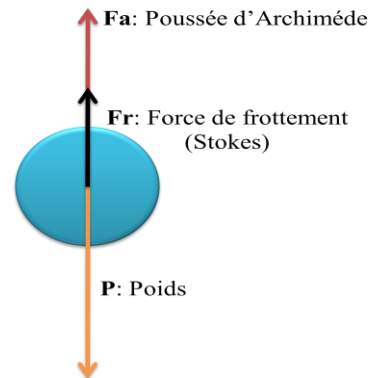
$$F_r=6\pi\eta r v,$$

Avec:

$\rho$ : Masse volumique de la gouttelette,  $\rho_0$ : masse volumique de l'air,

$\eta$ : Coefficient de viscosité de l'air,

$r$ : rayon de la gouttelette,  $v$ : vitesse de la gouttelette.



Les gouttelettes atteignent rapidement une vitesse limite, l'accélération est alors nulle :  $P - F_r - F_a = 0$

$$\text{Soit : } \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho - \rho_0) - 6\pi\eta r v = 0 \quad \Rightarrow \quad r^2 = 9\eta \frac{v}{2g(\rho - \rho_0)}$$

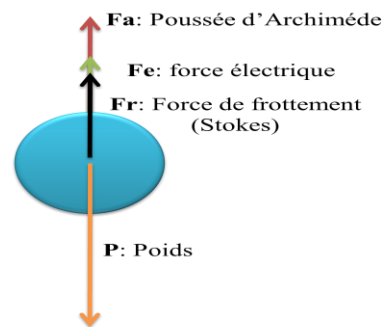
**Les forces appliquées sur la gouttelette après ionisation (pas de rayonnement X):**

$$P=mg=\frac{4}{3}\pi r^3\rho g,$$

$$F_a=\frac{4}{3}\pi r^3\rho_0 g,$$

$$F_r=6\pi\eta r v,$$

$$F_e=qE$$



Le rayonnement X ionise les molécules de gaz, les gouttelettes se chargent alors électriquement en captant des électrons. Elles sont soumises dans le champ électrique  $E$  à une force  $\vec{F}_e = q\vec{E}$

On peut, par exemple, régler le champ électrique  $E$  de manière à ce qu'une gouttelette soit immobile, alors  $F_r=0$ , et

$$qE = P - F_a = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho - \rho_0) \quad \Rightarrow \quad q = \frac{1}{E} \left[ \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho - \rho_0) \right]$$

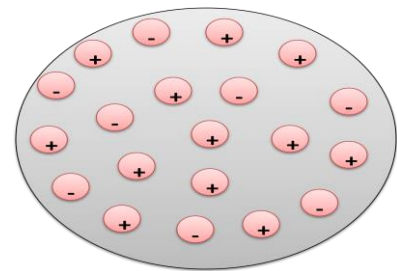
Les expériences de Millikan ont montré que la charge d'une gouttelette d'huile était toujours un multiple entier de la charge électrique d'un électron :  $q = n \cdot e$

Avec  $n=1,2,3,\dots$  et  $e$  : la charge de l'électron.

A partir de cette valeur de la charge de l'électron ( $1,60 \cdot 10^{-19}$  C) et du rapport charge/masse déterminé par Thomson, Millikan put calculer la masse de l'électron, qu'il évalua à  $9,11 \cdot 10^{-28}$  g.

### b. Le noyau :

L'expérience de Rutherford a pour but de vérifier le modèle de pain de raisin proposé par Thomson, qui proposa que l'atome est sous forme de sphère de charge positive à l'intérieur de laquelle se trouvent les électrons négatifs

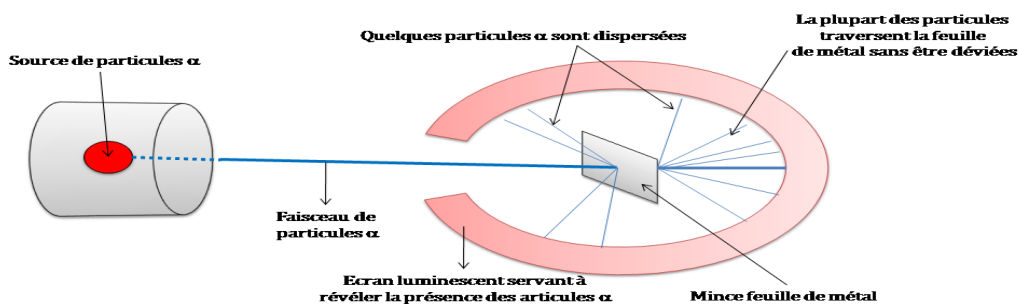


dispersés au hasard ; ce qui donne conduit à obtenir un atome neutre électriquement.

**Figure 7.** Modèle atomique de Thomson (modèle de pain de raisin).

#### ➤ Expérience d'Ernest Rutherford :

- Il bombarde une feuille mince de métal par des particules  $\alpha$  (chargées positivement) ; l'expérience est réalisée sous vide.
- Il remarque que la plupart des particules  $\alpha$  traversent la feuille,
- Une faible partie d'entre elles sont déviées ; et certains sont même réfléchies et n'atteignent jamais le détecteur (0,1%).



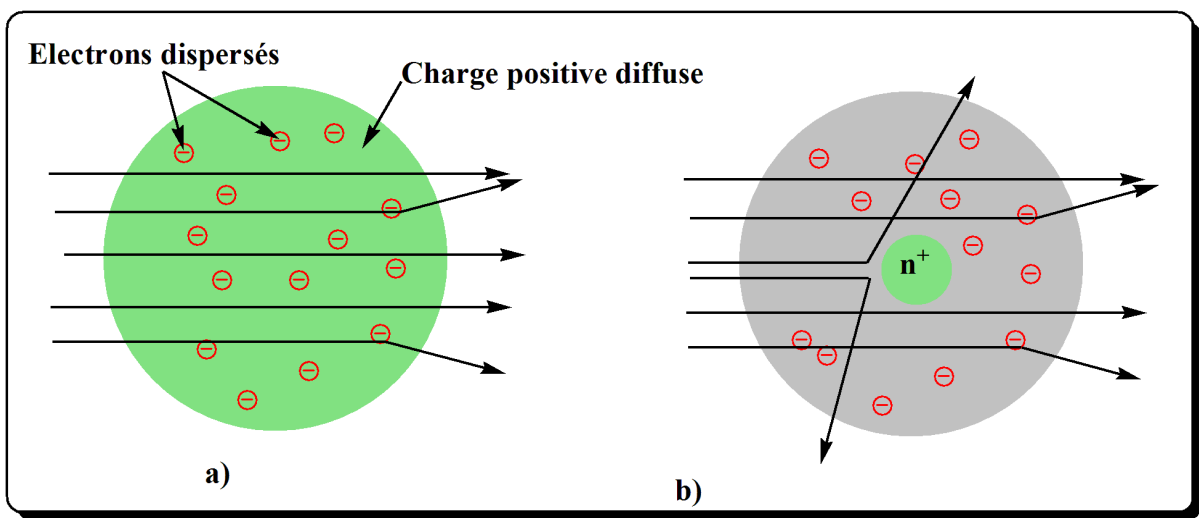
**Figure 8.** Expérience de Rutherford sur le bombardement d'une feuille de métal par des particules  $\alpha$ .

➤ *Conclusions d'Ernest Rutherford :*

- La matière est une structure lacunaire constituée essentiellement du vide.
- Il existe des ilots de charge positive qui repoussent les particules  $\alpha$  ; ces ilots sont infiniment petits par rapport à l'atome.

➤ *Modèle atomique de Rutherford :*

- L'atome est constitué d'un petit noyau chargé positivement autour duquel gravitent des électrons,
- Entre le noyau et les électrons il y a beaucoup de vide.



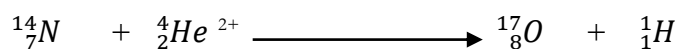
**Figure 9.** Modèle atomique de Rutherford

*c. Le proton :*

L'étude des particules positives ainsi mises en évidence montre qu'il existe une particule positive plus légère que toutes les autres et dont la masse est égale 1836 fois la masse de l'électron, sa charge étant égale en valeur absolue à celle de l'électron : cette particule est le proton.

En bombardant de l'azote par des particules  $\alpha$  (émises par le radium) ; Rutherford a montré l'émission de protons :

Azote +  $\alpha$   $\longrightarrow$  Oxygène + proton



Cette expérience montre que le proton est un constituant du noyau de l'atome d'azote. Ceci est vrai pour tous les noyaux de tous les éléments qui possèdent autant de protons que de charges positives.

Pour l'hydrogène, l'élément le plus léger, a pour noyau un simple proton que l'on notera  $H^+$ .

Symbole :  ${}_1^1P$

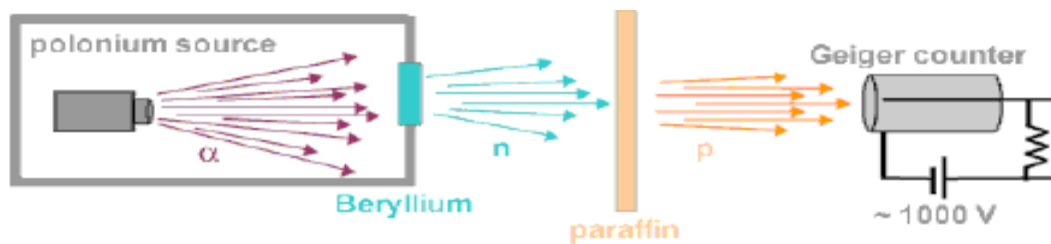
Charge :  $+e=1.60219 \cdot 10^{-19}C$

Masse :  $m_p=1.673 \cdot 10^{-27}Kg$

### d. Le neutron :

Il existe d'autres particules neutres électriquement qui entre dans la composition du noyau appelées : **neutrons**.

L'expérience de Chadwick en 1932, a mis en évidence le neutron et a montré que cette particule entre dans la composition des noyaux des atomes.



**Figure 10.** Schéma du montage de J. Chadwick.

La masse du neutron est égale à 1839 fois la masse de l'électron. Nous utilisons une unité de masse atomique appelée « unité de masse atomique » ou « u.m.a ».

$1 \text{ u.m.a} = \text{masse d'atome de } {}^{12}\text{C}/12$ , et  $1 \text{ u.m.a} = 1,66037 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$

Tableau récapitulatif

<i>Particules</i>	<i>Auteurs des premières mesures</i>	<i>Masse (Kg)</i>	<i>Masse (u.m.a)</i>	<i>Charge (C)</i>
Electron ( ${}^0_1e$ )	J.J.Thomson (1897) R.A.Millikan (1911)	$9,1094.10^{-31}$	$5,4858.10^{-4}$	$-1,602.10^{-19}$
Proton ( ${}^1_1p$ )	E.Rutherford (1910)	$1,6726.10^{-27}$	1,0073	$+1,602.10^{-19}$
Neutron ( ${}^1_0n$ )	J. Chadwick (1932)	$1,6749.10^{-27}$	1,0087	0

## 2. Les caractéristiques de l'atome :

### a. Le numéro atomique (Z):

Le **numéro atomique** Z correspond au nombre de protons situs dans le noyau et c'est lui qui confère son identité a tel ou tel type d'atome.

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

### b. Le nombre de masse (A) :

Le nombre global de protons et de neutrons situs dans le noyau d'un atome particulier est son **nombre de masse** A.



$$\underline{A=Z+N}$$

Exemple :

<i>Eléments</i>	<i>A</i>	<i>Z</i>	<i>N</i>
He	4	2	2
Co	59	27	32
Pu	238	94	144

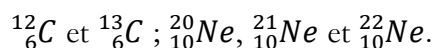


c. *Les isotopes :*

i. Définition

On appelle isotopes des atomes qui possèdent le même numéro atomique **Z** mais un nombre de masse **A** différent. Dans la nature, les éléments existent sous forme de mélanges d'isotopes.

*Exemples :*



On nomme un isotope en indiquant son nombre de masse après le nom de l'élément.

ii. Masse atomique moyenne :

La masse molaire moyenne est définie comme suit :

$$M = \sum X_i \cdot M_i$$

$X_i$  : désignant l'abondance naturelle de l'isotope  $i$  de la masse molaire  $M_i$ .

$$M_c = 0,9889 \cdot M({}^{12}\text{C}) + 0,011 \cdot M({}^{13}\text{C})$$

*Remarque :*

Si on n'a pas besoin d'extrême précision on pourra assimiler les masses molaires de chacun des isotopes à leurs nombre de masse ;  $M_c = 0,9889 \cdot 12 + 0,011 \cdot 13 = 12,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

iii. Abondance isotopique :

On désigne par abondance naturelle (isotopique) le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes présents dans le mélange naturel ; elle est toujours la même quelque soit la provenance de l'échantillon.

Elle est peut être mesurée et est classée dans des tables.

j. *Séparation des isotopes : Spectrométrie de Bainbridge et de Dempster.*

Les spectromètres de masse permettent de mesurer les masses des atomes ; ils mesurent le rapport  $q/M$  ( $q$  étant la charge de l'ion).

L'un des premiers spectromètres connu est celui de Bainbridge (**Fig. 11**) ; qui a permis de trouver qu'il existe des atomes d'un même élément mais qui ont des masses différents appelés **isotopes**.

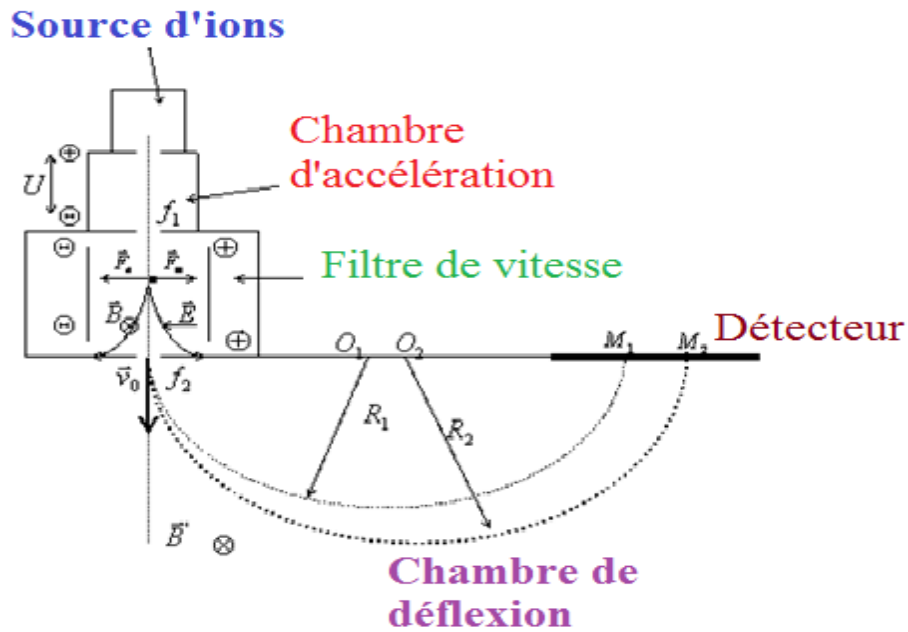


Figure 11. Spectromètre de Bainbridge

- Source d'ions : dans cette chambre ; les ions d'un gaz sont injectés et sont ionisés grâce aux rayons X,
- Filtre de vitesse : le filtre de vitesse reçoit les ions animés de vitesses différentes. les ions sont alors soumis à l'action simultanée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B avec des valeurs équivalentes :

$$\left. \begin{array}{l} F_e = q.E \\ F_m = q.B.v \end{array} \right\} \Rightarrow F_e = F_m \Rightarrow q.E = q.B.v \Rightarrow v = E/B$$

- Analyseur :

L'ion de masse « m » est soumis à un champ magnétique « B » d'où un mouvement de rotation :

$$q.B = mv/r \Rightarrow q.B = m/v = \text{Cst.}$$

\* Spectromètre de Dempster :

Le spectromètre de Bainbridge diffère à celui de Dempster par la deuxième chambre de l'appareil. Dans le spectre de Bainbridge la deuxième chambre contient un champ électrique et magnétique d'où une vitesse équivalente pour tous les ions.

Par contre, le spectromètre de Dempster il n'existe pas de filtre de vitesse en utilise dans ce dernier un champ électrique seul, d'où une vitesse différente pour tous les ions.

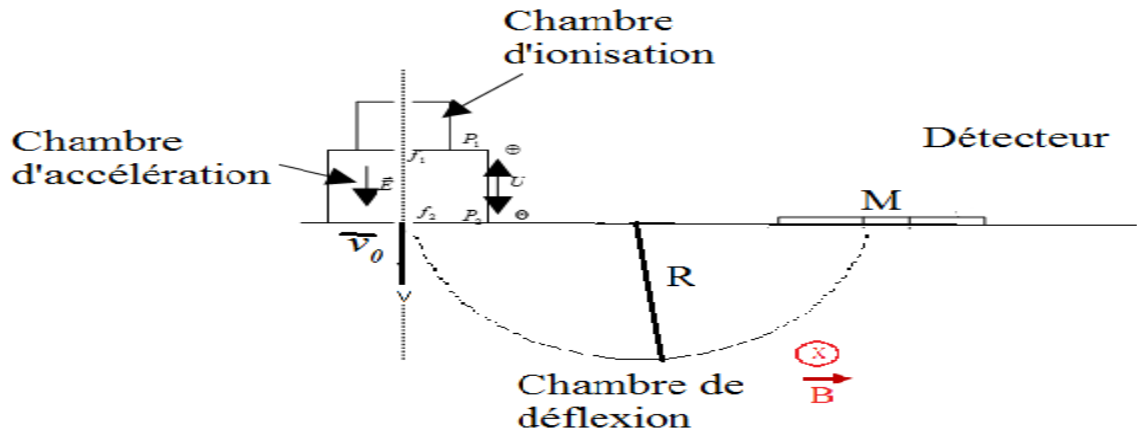


Figure 12. Spectromètre de Dempster.

**Exercices d'applications :**

**Exercice 1.** Expérience de J.J Thomson

Un faisceau de rayons cathodiques se déplace avec une vitesse  $v$ .

- Dans un champ électrique  $E$  perpendiculaire,
  - Dans un champ d'induction  $B$  perpendiculaire à la fois à  $E$  et à  $B$ .
1. Quel est le sens de déviation du faisceau ?
    - a. Si le champ  $E$  agit seul,
    - b. Si le champ  $B$  agit seul.
  2. Le champ électrique  $E$  agit seul sur la longueur  $l$ , calculer l'expression de la déviation subit par le faisceau à la sortie du champ parallèlement à celui-ci.
  3. Le champ magnétique agit seul, calculer l'expression du rayon de l'arc de cercle décrit par ces électrons.
  4. Les deux champs  $E$  et  $B$  agissent simultanément et on règle leur intensité de façon à ce que le faisceau ne soit pas dévié. donner l'expression de la vitesse  $v$  des électrons,
  5. Dédurre de cette expression la charge massique  $e/m$  des électrons.

On donne :  $E=5.10^{+4}$  V;  $B=10^{-3}$ T ;  $l=10$  cm ;  $d=1,76$ cm.

**Solution :**

a.  $|\vec{B}| = 0$

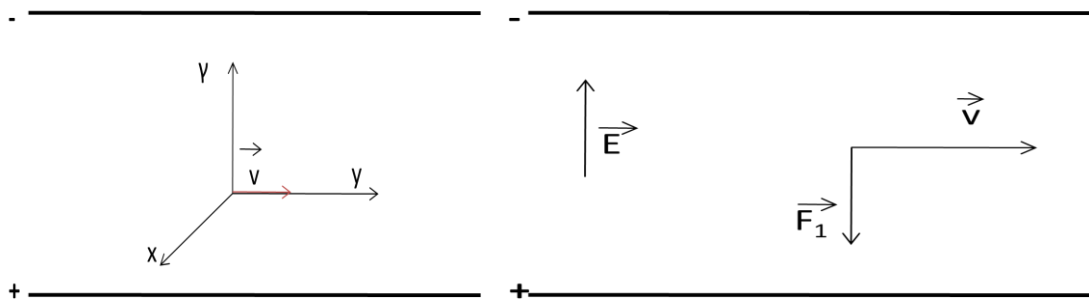
Un électron de masse  $m$  et de charge  $e$ , animé d'une vitesse  $v$  subit une force  $\vec{F}_1 = e\vec{E}$

-Perpendiculaire à la direction du faisceau

-Colineaire au champ  $\vec{E}$

-De sens contraire de  $\vec{E}$  donc vers la plaque positive

Remarque :  $\vec{F}_1$  est de même sens que  $\vec{E}$  si  $e>0$  et de sens contraire pour  $e<0$ .

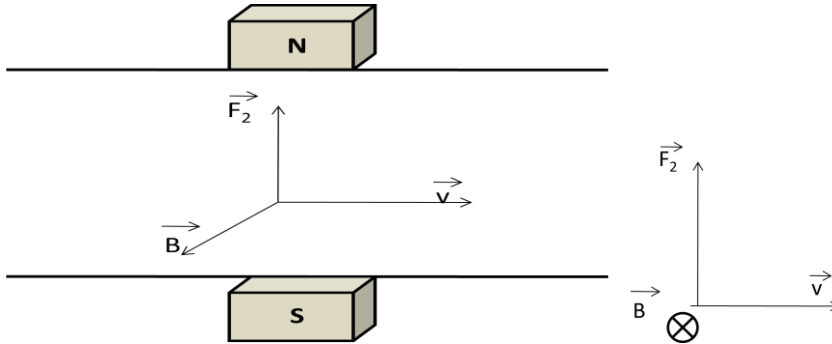


b. Si  $\vec{E} = 0$

## Chapitre II. Les principaux constituants de la matière

---

Dans un champ uniforme, un électron de masse  $m$  est animé d'une vitesse  $v$  subit une force magnétique  $\vec{E} = e(\vec{v}\wedge\vec{B})$  (Loi de Laplace)

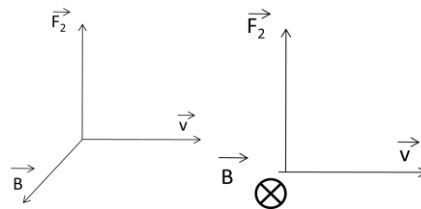


- a.  $\vec{F}_2$  est perpendiculaire au plan formé par  $\vec{v}$  et  $\vec{B} \Rightarrow$  Son module  $|\vec{F}_2| = e \cdot \vec{v} \cdot \vec{B} \cdot \sin \alpha = e \cdot v \cdot B$

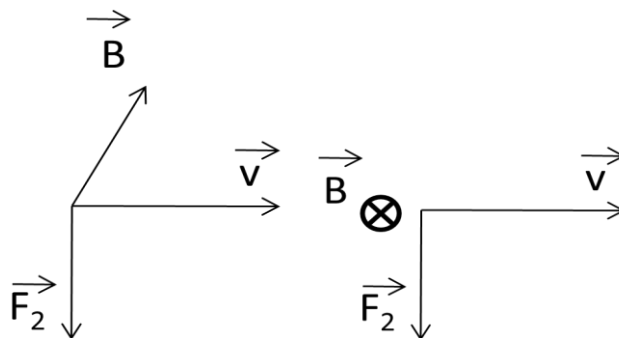
*Remarque :*

Dans ce cas, ne pas utiliser la règle des trois doigts, mais expliquer la direction de la force  $\vec{F}_2$  comme suite :

- Lorsque le champ magnétique est dirigé vers l'avant par rapport au plan du tableau, la force est dirigée vers le haut.

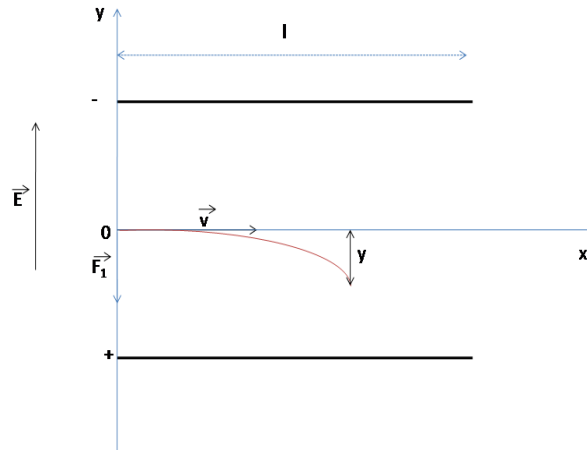


- Lorsque le champ magnétique est dirigé vers l'arrière du tableau, la force est dirigée vers le bas.



2. Si  $|\vec{B}| = 0$  ;  $\vec{E}$  agit seul

A partir de 0 ; l'électron est soumis à une force dirigée vers la plaque suivant l'axe oy et d'intensité  $|\vec{F}_1| = e|\vec{E}| = m|\dot{\gamma}|$



On exprime  $\vec{\gamma}$  selon les axes ox et oy ce qui revient à exprimer  $\vec{F}_x$  et  $\vec{F}_y$ :

$$\begin{cases} \vec{F}_x = m\vec{\gamma}_x \\ \vec{F}_y = m\vec{\gamma}_y \end{cases} \quad \vec{\gamma} \quad \begin{cases} \gamma_x = 0 \\ \gamma_y = \frac{eE}{m} \text{ car } \vec{F}_y = e\vec{E} \end{cases} \quad \vec{v} \quad \begin{cases} v_x = v \\ v_y = 0 \end{cases}$$

On a :

$$\begin{cases} v_x = \frac{dx}{dt} \\ v_y = \frac{dy}{dt} \end{cases} \quad \begin{cases} F_x = m \frac{d^2x}{dt^2} = 0 \text{ car la force est dirigée vers oy} \\ F_y = m \frac{d^2y}{dt^2} = eE \end{cases}$$

$$\frac{dy}{dt} = \gamma t + cste \quad \text{Quand on intègre on obtient } y = \frac{1}{2} \gamma t^2 + cste \quad \dots 3$$

$$\text{Le temps pendant lequel est élevé l'électron est } t = \frac{l}{v} \quad \Rightarrow \quad y = \frac{1}{2} \left( \frac{eE}{m} \right) \left( \frac{l^2}{v^2} \right)$$

3.  $\vec{F}_2 = 0$  ;  $\vec{B}$  agit seul

On a :  $\vec{F}_2 \perp (\vec{v}; \vec{B}) \Rightarrow \vec{F}_2 \perp \vec{v}$ , comme  $\vec{F}_2 = m\vec{\gamma}$

$$\begin{cases} \gamma_x = \gamma_T = 0 \\ \gamma_y = \gamma_N = \frac{v^2}{R} \end{cases}$$

où

$\gamma_T$ : l'accélération tangente à la trajectoire

$\gamma_N$ : l'accélération normale à la trajectoire

$$\gamma_T = 0 \Rightarrow v_T = \text{cste} = v_1$$

L'accélération est constante dans le temps, le mouvement décrit donc une trajectoire et un arc de cercle dans le plan est perpendiculaire à  $\vec{B}$  et de rayon R ;

$$|\vec{F}_2| = evB = m\gamma_N \Rightarrow evB = \frac{mv^2}{R} \Rightarrow R = \frac{vm}{eB}$$

4.  $|\vec{E}|$  et  $|\vec{B}|$  agissent en même temps :

$$|\vec{F}_1| = |\vec{F}_2| \Rightarrow eE = evB \Rightarrow v = \frac{E}{B}$$

Application numérique :

$$v = \frac{5 \cdot 10^4}{10^{-3}} = 5 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

$$5. \quad \gamma = \frac{1}{2} \left( \frac{eE}{m} \right) \left( \frac{l^2}{v^2} \right) \text{ et } v = \frac{E}{B} \Rightarrow \frac{e}{m} = \frac{2\gamma E}{l^2 B^2}$$

Application numérique :

$$\frac{e}{m} = \frac{2,17610^{-2} \cdot 510^4}{10^2 \cdot 10^{-6}} = 1,76 \cdot 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$$

### Exercice 2. Expérience de Millikan

Dans un dispositif de type Millikan, la chute libre dans l'air d'une gouttelette d'huile est de 2,61 mm en 12 secondes.

1. Calculer le rayon et la masse de la gouttelette en négligeant la poussée d'Archimède,
2. Sans l'effet d'une ionisation de l'air par un faisceau de rayon X cette gouttelette prend la charge  $q$ . On applique au plateau supérieur du condensateur un potentiel supérieur de 6490 volts à celui du plateau inférieur. ces deux plateaux sont distants de 2 cm. La gouttelette chargée reste en équilibre indifférent lorsqu'elle se trouve entre les deux plateaux,

Calculer la charge  $q$  prise par la gouttelette.

3. Après être restée un certain temps en équilibre indifférent la gouttelette remonte avec une vitesse de  $2,174 \cdot 10^{-6}$  cm/s. Calculer la charge  $q'$ . Déduire la valeur de la charge élémentaire.

Données :

Accélération de la pesanteur  $g=9.81$  m/s<sup>2</sup>

Coefficient de viscosité de l'air  $\mu=18 \cdot 10^{-6}$  MKSA

Masse volumique de l'huile  $\rho=900$  Kg/m<sup>3</sup>.

### **Solution :**

Expérience de robert A.Millikan (1911) ;

**Description :** dans une enceinte thermorégularisée Millikan irradia avec des rayons X un jet fines de gouttelettes d'huile émis entre deux plaques chargées électriquement.

Les ions formés à partir des molécules d'air adhèrent aux gouttelettes d'huile en leur donnant une charge électrique. Le microscope permet de suivre le mouvement de la gouttelette.

1. La poussée d'Archimède étant négligeable, la gouttelette est soumise en l'absence de champ électrique à deux forces :

# Force de pesanteur :  $\vec{P} = m\vec{g}$

# Force de viscosité (ou STOKES) :  $\vec{R}$  de sens contraire au mouvement de la gouttelette.

$$\vec{R} = 6\pi\mu r\vec{v}$$

Avec  $m$  : masse de la gouttelette,

$r$  : rayon de la gouttelette,

$\mu$  : coefficient de viscosité de l'air,

$v$  : vitesse de la gouttelette.



La vitesse limite de la gouttelette est atteinte quand la force de viscosité équilibre la pesanteur :

$$\vec{P} = \vec{R}$$

$$\left. \begin{aligned} mg &= 6\pi\mu r v \\ \rho &= \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V \\ V &= \frac{4}{3}\pi r^3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \rho V g = 6\pi\mu r v$$

$$\Rightarrow \rho \frac{4}{3} r^3 g = 6\pi\mu r v \quad \Rightarrow \quad r = 3 \sqrt{\frac{\mu v}{2\rho g}}$$

*Application numérique :*

La vitesse limite :

$$v = \frac{2,61}{12} 10^{-3} = 2,175 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$r = 3 \sqrt{\frac{18 \cdot 10^{-6} \cdot 2,175 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 900 \cdot 9,81}} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho = \frac{4}{3} \pi (1,41 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 900 = 1,06 \cdot 10^{-14} \text{ kg.}$$

2. En présence du champ électrique, la gouttelette est immobile  $\Rightarrow$  la force coulombienne équilibre la pesanteur,

$$\vec{F}_e = \vec{P}$$

$$mg = qE \Rightarrow q = \frac{mg}{E}$$

E étant l'intensité du champ électrique :

*Application numérique :*

$$E = \frac{\Delta U}{d} = \frac{-6490}{2 \cdot 10^{-2}} = -3245 \cdot 10^2 \text{ V/m}$$

$$q = - \frac{1,06 \cdot 10^{-14} \cdot 9,81}{3245 \cdot 10^2} = - 3,204 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$|q| = 3,204 \cdot 10^{-19} \text{ C} = -2e$$

3. La gouttelette remonte avec une vitesse  $v_2$ . La résistance de l'air agit cette fois dans le même sens que la pesanteur. La vitesse limite  $v_2$  est atteinte à l'équilibre :

$$\vec{F}_e = \vec{P} + \vec{R}$$

$$F_e = P + R \Rightarrow q' \cdot E = mg + 6\pi\mu r v_2 \quad \text{Or} \quad mg = 6\pi\mu r v_1$$

$$\Rightarrow q' E = mg + \frac{mg}{v_1} v_2$$

$$\Rightarrow q' = \frac{mg}{E} \left( mg + \frac{v_2}{v_1} \right)$$

*Application numérique :*

$$q' = -6,408 \cdot 10^{-19} \text{ C} \Rightarrow q' = -4e$$

### Exercice 3.

On considère une source du spectrographe de masse de Bainbridge qui émet des ions  ${}^6\text{Li}^{++}$  et  ${}^7\text{Li}^{++}$ . Les ions pénètrent ensuite dans le filtre de vitesse où règnent une induction magnétique  $\vec{B}_1$  et un champ électrique  $\vec{E}$  orthogonaux.

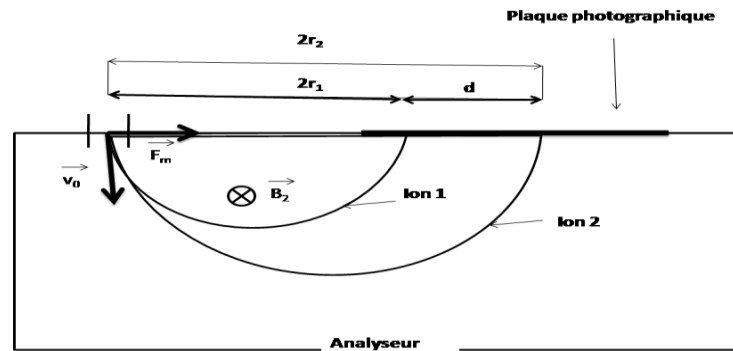
Les ions sont soumis ensuite dans l'analyseur à une induction magnétique  $\vec{B}_2$  égale en intensité à  $\vec{B}_1$ .

- a) Représenter la trajectoire de ces ions dans l'analyseur,  
b) Quelle est la particularité des ions qui entrent dans l'analyseur.
- Calculer les rayons des trajectoires des ions dans l'analyseur.
- Calculer la distance d points d'impact de ces ions sur la plaque photographique.

Données :  $B_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Tesla}$  ;  $E = 2480 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  ;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

### Solution :

- a) Représentation des trajectoires des ions dans l'analyseur



b) Dans le filtre de vitesse, la force électrostatique et la force magnétique sont opposées et égales.

$$|\vec{F}_e| = |(\vec{F}_m)|$$

$$qE = qv_0B_1 \text{ soit } v_0 = \frac{E}{B_1}$$

Les ions qui pénètrent donc dans l'analyseur ont tous la même vitesse  $v_0$ .

2. Rayon des ions dans l'analyseur : la trajectoire des ions dans l'analyseur étant circulaire, on peut écrire :

$$|(\vec{F}_m)| = qv_0B_2 = m \frac{v_0^2}{r}$$

$$\text{soit } r = \frac{mv_0}{qB_2}$$

$$\text{Ou encore } r = \frac{ME}{2eB^2N_A}$$

$$\text{Avec } M = mN_A, v_0 = \frac{E}{B_1}; B = B_1 = B_2 \text{ et } q = 2e$$

Les rayons des trajectoires semi-circulaires sont :

-Pour l'ion 1 :  ${}^6\text{Li}^{++}$

$$r_1 = \frac{M_1E}{2eB^2N_A}$$

Application numérique :

$$r_1 = \frac{2408.6 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1,610^{-19} \cdot (0,05)^2 6,023 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

-Pour l'ion 2 :  ${}^7\text{Li}^{++}$

$$r_2 = \frac{M_2 E}{2eB^2 N_A}$$

Application numérique :

$$r_2 = \frac{2408.7 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1,610^{-19} \cdot (0,05)^2 6,023 \cdot 10^{23}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

3. Distance d des deux points d'impact :

-Elle est donnée par :  $d = 2r_2 - 2r_1$

Application numérique :

$$d = 2(3,5 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2}) = 10^{-2} \text{ m.}$$

#### Exercice 4.

L'élément silicium naturel Si ( $Z=14$ ) est un mélange de trois isotopes stables :  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{30}\text{Si}$ . L'abondance naturelle de l'isotope le plus abondant est de 92,23%.

La masse molaire atomique du silicium naturel est de 28,085 g.mol<sup>-1</sup>.

1. Quel est l'isotope du silicium le plus abondant ?
2. Calculer l'abondance naturelle des deux autres isotopes.

#### Solution :

1. La masse d'un atome de silicium Si :  $m = \frac{M_{\text{Si}}}{N} = \frac{28,085}{N}$

La masse molaire du silicium est :  $M_{\text{Si}} = 28,085 \text{ g.mol}^{-1} = \left( \frac{28,085}{N} \cdot N \right) = 28,085 \text{ u.m.a}$

$M \approx 28 \Rightarrow$  L'isotope 28 est le plus abondant.

2. Appelons  $x$  l'abondance de l'isotope 29 et  $y$  celle de l'isotope 30.

Assimilons, fautes de données, masse atomique et nombre de masse pour les trois isotopes.

$$28,085 = 28,09223 + 29x + 30y$$

$$\text{Soit : } 29x + 30y = 2,2606$$

$$0,9223 + x + y = 1$$

$$\text{Soit : } x + y = 0,0777$$

$$29(0,0777 - y) + 30y = 2,2606$$

$$x = 0,0704 = 7,04\% \text{ et } y = 0,0073 = 0,73\%$$

### ***Chapitre III. Structure électronique de l'atome***

---

1. Rayonnement électromagnétique et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

a. Domaines du rayonnement électromagnétique :

Le domaine du visible, le seul auquel notre œil est sensible, est extrêmement étroit: de  $4 \cdot 10^{-7}$  à  $8 \cdot 10^{-7}$  m. A l'intérieur de cet intervalle, la longueur d'onde détermine la couleur perçue.

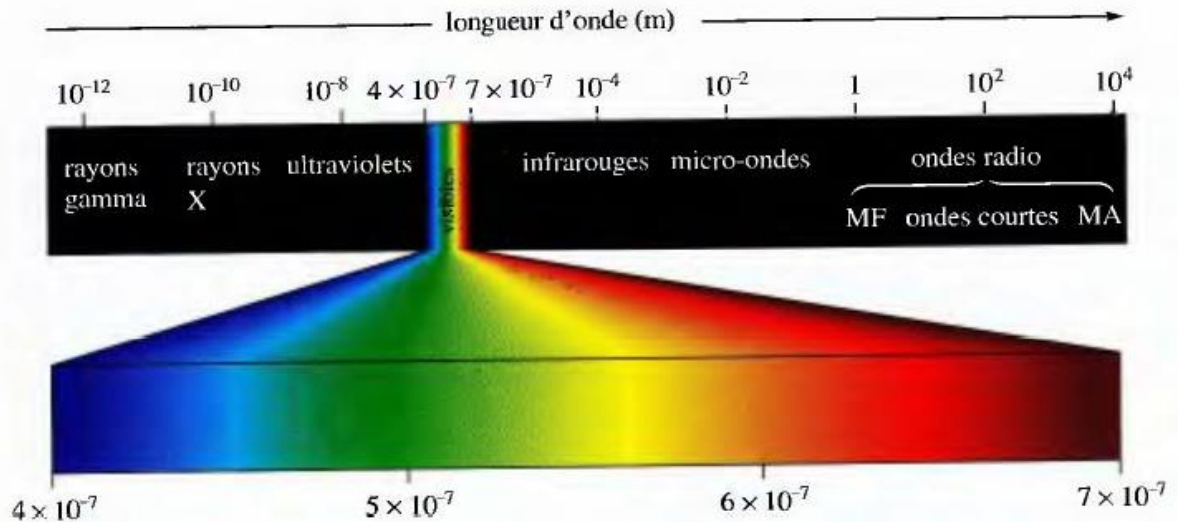


Figure 1. Spectre électromagnétique.

b. Théorie des quantas et dualité onde-corpuscule :

Un corps noir est un corps qui absorbe et émet tout rayonnement, quelle que soit sa longueur d'onde. L'étude de ce rayonnement a permis Max Planck (1900) de formuler l'hypothèse de la quantification de l'énergie : l'énergie rayonnante n'est pas émise d'une manière continue, mais seulement par quantités discontinues appelées **paquets d'énergie** ou **quanta d'énergie** (singulier, quantum).

Ces quanta d'énergie sont exprimés sous la forme de multiples entiers d'une quantité «  $h \cdot \nu$  ».

On peut donc représenter la variation d'énergie d'un système comme suit :  $\Delta E = n \cdot h \cdot \nu$

Où ;

$n$  : est un entier ( $n=1, 2, 3, \dots$ );

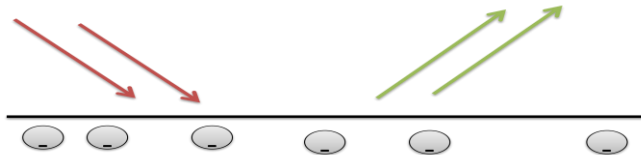
$h$  : constante de Planck ( $h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ ). En physique, la constante de Planck, notée  $h$ , est une constante utilisée pour décrire la taille des quanta.

$\nu$  : la fréquence de la radiation électromagnétique absorbée ou émise.

L'énergie est donc quantifiée ; c.à.d. constituée de **paquets d'énergie** appelés **quanta**. Elle a ainsi des propriétés **corpusculaires**.

c. *Effet photoélectrique :*

Une plaque de métal propre qui reçoit un faisceau de lumière émet des électrons c'est l'effet photoélectrique (**Fig. 2**).



**Figure 2.** Effet photoélectrique.

**Observations :**

- # Aucun électron n'est éjecté tant que la fréquence du rayonnement n'est pas supérieure à une valeur seuil caractéristique du métal,
- # Pour un même métal, l'énergie cinétique des électrons dépend de la fréquence de la lumière incidente,
- # Le nombre d'électrons éjectés dépend seulement de l'intensité de la lumière incidente ; et non de sa fréquence.

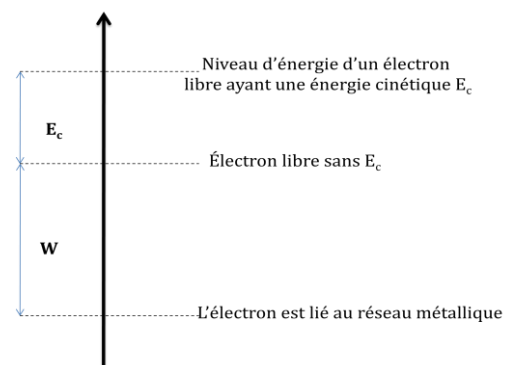
**Explications données par Einstein :**

- # Toute lumière de fréquence  $\nu$  qui atteint le métal est composée de particules appelées photons ; chacun renfermant une énergie  $E=h.\nu$ ,
- # Quant les quanta de la lumière pénètrent la couche supérieure du métal, leur énergie est transformée en énergie cinétique des électrons et certains sont éjectés.

$W_0=h.\nu_0$  : énergie de l'électron dans le réseau métallique ; ne dépend que de la nature du métal,

$E=h.\nu$ ,

Si  $E < W_0 \Rightarrow \nu < \nu_0 \Rightarrow \lambda > \lambda_0 \Rightarrow$  l'électron n'est



pas injecté du métal,

Si  $E > W_0 \Rightarrow v > v_0 \Rightarrow \lambda < \lambda_0 \Rightarrow$  l'électron sort du métal avec une vitesse,

$$E_c = E - W_0 = h(\vartheta - \vartheta_0) = hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h(\vartheta - \vartheta_0) = hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)$$

Ainsi, la lumière possède une double nature : **ondulatoire et corpusculaire**.

d. *Spectre continu et discontinu :*

i. Spectre continu :

Il résulte du passage de la lumière blanche à travers un prisme ; il est formé de toutes les longueurs d'onde de la lumière visible (arc en ciel).

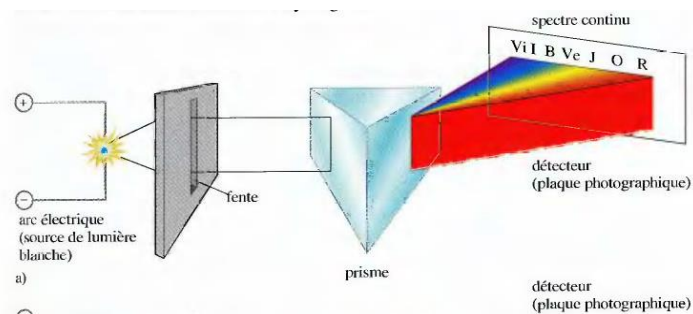


Figure 3. Spectre continu.

ii. Spectre discontinu :

Lorsqu'on soumet du dihydrogène  $H_2$  sous très faible pression ( $10^{-3}$  bar) à une décharge électrique créée par un générateur à haute tension (GHT), on observe, à travers un prisme quelques raies. Ces raies sont dues à une excitation des atomes. La lumière émise constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

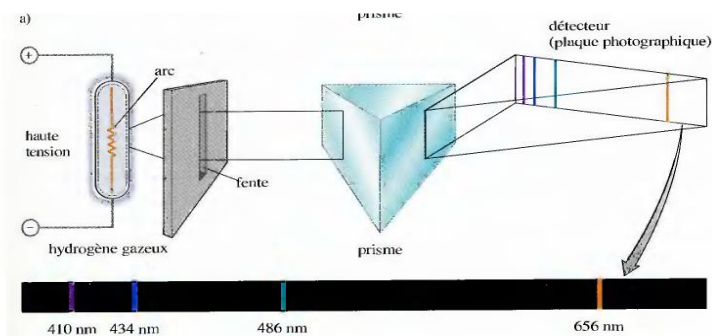


Figure 4. Spectre discontinu.



Ce spectre est composé de longueurs d'onde discrètes dont les valeurs sont données par la

formule de **Balmer Rybberg** :  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$  Avec  $n_1 < n_2$

$R_H$  : constante de Rybberg pour l'hydrogène ; trouvée expérimentalement égale à  $1,09677 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ .

L'énergie correspondante est la différence d'énergie  $\Delta E$  entre le niveau de départ et le niveau

d'arrivé de l'électron :  $|\Delta E_{n,p}| = |E_n - E_p| = h \cdot \nu$

$$\Delta E_{n,p} = \frac{-E_0}{n^2} - \frac{-E_0}{p^2} = E_0 \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{h \cdot \nu} \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Soit :  $R_H = \frac{E_0}{h \cdot \nu} \Leftrightarrow E_0 = h \nu R_H$

$E_0$  : l'énergie à fournir à l'électron pour l'amener du niveau fondamental au niveau excité qui correspond à une valeur infinie de  $n$ . Cette énergie est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ; c'est une valeur accessible expérimentalement et son valeur est  $E_0 = -13,6 \text{ eV}$ . Par convention d'énergie est posée nulle dans l'état ionisé ( $n = \infty$ ) les énergies de chaque niveau sont alors négatives.

**Décomposition de la lumière par un prisme**

<i>Spectre continu</i>	<i>Spectre discontinu</i>
Issu de la lumière blanche (rayonnement solaire ou solide incandescent)	Séparé par des raies spécifiques aux éléments (tube à décharges contenant un gaz)

**2. Modèle atomique de Bohr (1913):**

*a. Description :*

Bohr apporta des éléments supplémentaires concernant le mouvement des électrons qui se déplacent en orbites circulaires stables, et leur énergie déterminée par un nombre entier  $n$ . Ce modèle reposait principalement sur la mécanique classique.

b. Postulats :

i. Postulat mécanique :

Les électrons ne peuvent se déplacer que dans des orbites circulaires, bien définies autour du noyau, chacune des orbites correspond à des niveaux d'énergies déterminés de l'atome (orbitales stationnaires). Sur une orbite l'électron ne rayonne pas d'énergie et l'énergie totale de l'électron est constante ; sinon l'électron tomberait en spirale sur le noyau.

La plus importante équation découlant du modèle de Bohr est celle exprimant les niveaux d'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène.

$$E_n = -2,178 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{Z^2}{n^2} (J)$$

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

ii. Postulat optique :

Un atome n'émet ou n'absorbe de rayonnement lumineux que lorsque l'électron saute d'une orbite stationnaire à une autre, l'énergie de l'atome subit une variation brusque :

$$\Delta E = E_{n2} - E_{n1} = h \cdot \nu$$

iii. Postulat du moment cinétique :

Le moment cinétique de l'électron est quantifié ; le moment cinétique  $mvr$  ne peut prendre que des valeurs multiples entières de :  $\frac{h}{2\pi}$

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} ; n=1, 2, 3, \dots$$

r : la distance entre le noyau et l'électron (rayon),

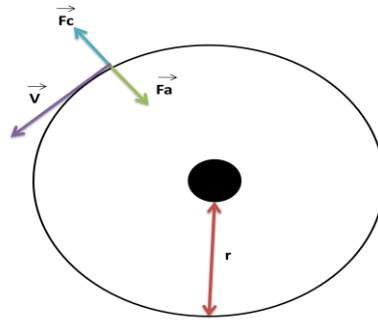
v : la vitesse de l'électron,

m : masse de l'électron,

h : constante de Planck ( $h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

c. *Calculs dans le cas de l'atome d'hydrogène :*

Considérons un électron qui gravite autour du noyau ayant  $Z=1$  à une distance  $r$ . Les forces appliquées sur cet électron sont représentées sur le schéma suivant :



**Figure 5.** Les forces appliquées sur un électron qui gravite autour du noyau

$$\text{Force centrifuge : } F_c = \frac{mv^2}{r}$$

$$\text{Force d'attraction : } F_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$\epsilon_0$ : permittivité du vide =  $8,854187 \cdot 10^{-12}$  SI

A l'équilibre :  $F_a = F_c$  et donc :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\Rightarrow mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \dots\dots(1)$$

L'énergie totale du système est exprimée ainsi :  $E_T = E_C + E_P \dots(2)$

$$E_C : \text{énergie cinétique} \Rightarrow E_C = \frac{mv^2}{2}$$

$$E_P : \text{énergie potentielle} \Rightarrow E_P = \int F_a = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ainsi l'équation (2) devient :

$$E_T = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \dots (3)$$

$$(1)+(3) \Rightarrow E_T = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ainsi l'énergie de l'électron s'exprime en fonction du rayon de l'orbite par :

$$E_T = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \dots (4)$$

En utilisant un des postulats de Bohr on peut calculer le rayon de l'orbite.

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \text{ (Postulat de Bohr) et } mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2}$$

Ainsi ;

$$r = n^2 \left( \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \right) \dots (5)$$

$$r = n^2 \cdot 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ (m)} \quad \text{Ou} \quad r = 0,529 \cdot n^2 \text{ (Å)}$$

Le rayon de l'orbite où circule l'électron dépend de la valeur de n (niveau de l'orbite); donc il est quantifié.

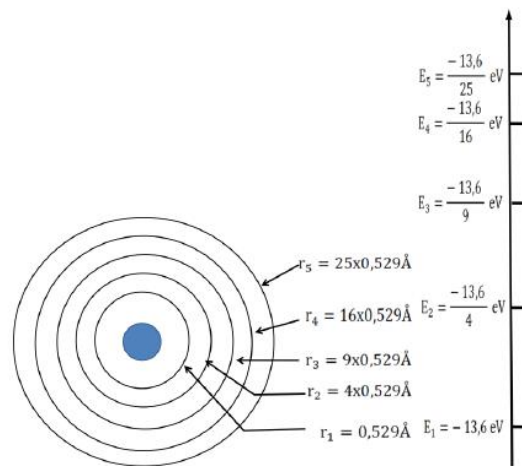
L'énergie de l'orbite peut être calculée en utilisant les équations (4) et (5) :

$$E_T = -\left( \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \right) \cdot \frac{1}{n^2} \dots (6)$$

$$E_T = -\left( \frac{21,78 \cdot 10^{-19}}{n^2} \right) \text{ J} = -\left( \frac{13,6}{n^2} \right) \text{ eV} \dots (7) \text{ avec } (1\text{eV}=1,6 \cdot 10^{-19}\text{J})$$

**Conclusion :**

- L'énergie de l'orbite où circule l'électron dépend de la valeur de n (niveau de l'orbitale) donc elle est quantifiée.
- Les valeurs des rayons et des énergies et de premières orbites atomiques dans le cas où Z=1 sont résumées dans la figure suivante :



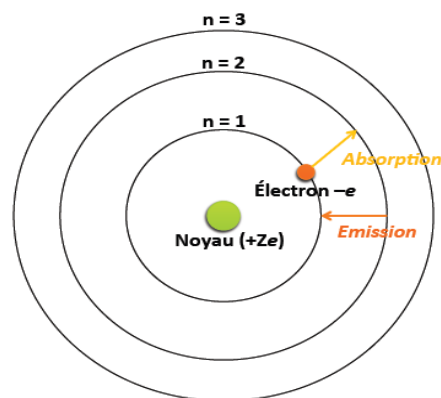
**Figure 6.** Valeurs des rayons et des énergies des premières orbites.

d. *Conséquences du modèle de Bohr :*

- Les électrons sont répartis sur des couches autour du noyau,
- Les électrons qui appartiennent à une même couche ont une énergie identique constante,
- Les électrons lorsqu'ils sont excités peuvent passer d'une couche stable à une couche d'énergie plus élevée mais ils reviennent toujours à leur état d'énergie le plus bas.
- Lorsqu'un électron passe d'orbitale à une autre (d'un niveau d'énergie à un autre) il absorbe ou il émet de l'énergie sous forme de radiation :  $\Delta E = |E_f - E_i| = h \cdot \nu$

e. *Absorption et émission :*

- i. Absorption : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n à un niveau p supérieur ( $p > n$ ) ; il absorbe une radiation de fréquence  $\nu_{n,p}$ .
- ii. Emission : Lorsqu'un électron passe d'un niveau p à un niveau n ( $p > n$ ) ; il émet une radiation de fréquence  $\nu_{p,n}$ .



### Caractéristique du modèle de Bohr

# Déplacement de l'électron autour du noyau en orbites **fixes** et **stationnaires**.

# **Quantification** des orbitales déterminée par des valeurs de  $n$  exprimant des niveaux d'énergie.

$n=1 \Rightarrow$  Etat fondamental     $n>1 \Rightarrow$  Etat excité

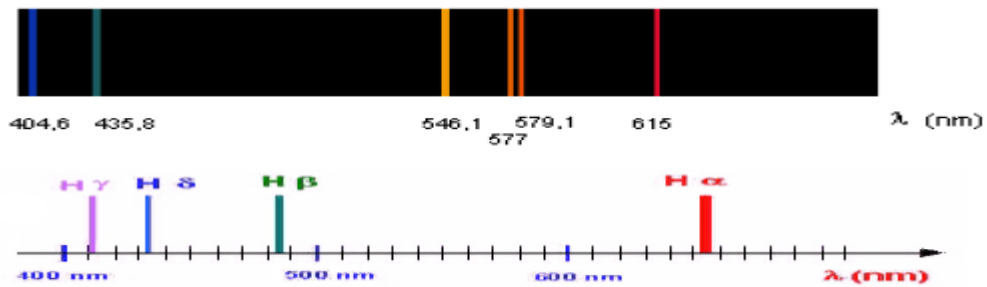
# Stabilité des orbites stationnaires.

<b>Energie émise <math>\Rightarrow</math> valeur négative</b>	<b>Energie absorbée <math>\Rightarrow</math> valeur positive</b>
---	--

*j. Les longueurs d'onde des raies principales satisfont à la formule de Balmer :*

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

$\bar{\vartheta}$  : Le nombre d'onde.



**Figure 7.** Allure du spectre de l'atome d'hydrogène

### Interprétation :

- L'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène est quantifiée : elle ne peut prendre que certaines valeurs bien définies,
- L'énergie d'un niveau est donnée par la formule :  $E_n = - \frac{E_0}{n^2}$
- Le premier niveau d'énergie la plus basse est appelé « niveau fondamental », les autres niveaux d'énergies plus élevées sont appelés « niveaux excités »,
- En « temps normal » l'électron occupe le niveau fondamental, mais il peut sauter sur un niveau excité si on lui fournit de l'énergie nécessaire. L'électron va ensuite chercher à revenir à son niveau fondamental car une énergie plus basse correspond à une grande stabilité du système,

- Le spectre des raies d'hydrogène indique que seuls certains niveaux d'énergies peuvent exister, c.à.d. que les niveaux d'énergie de l'électron sont quantifiés. En effet, si tous les niveaux d'énergies pouvaient exister, le spectre d'émission serait continu.

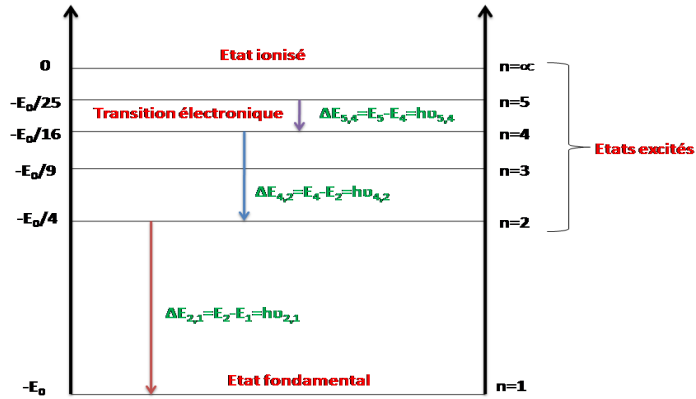


Figure 8. Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène-quantification de l'énergie.

k. Série spectrales :

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

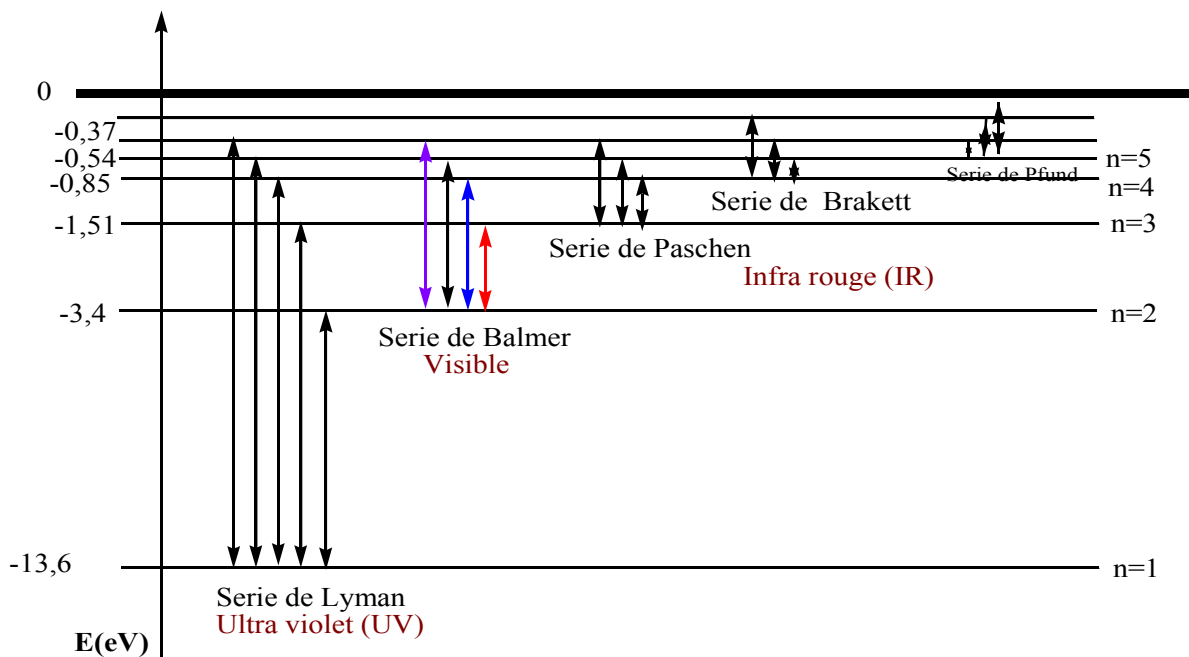


Figure 9. Séries de raies

Détermination de la longueur d'onde associée une raie d'émission du spectre d'hydrogène :

$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\Delta E = -\left(\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}\right) \cdot \frac{1}{p^2} + \left(\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}\right) \cdot \frac{1}{n^2} = \left(\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} \left(\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)$$

On pose ;  $R_H = \frac{1}{hc} \left(\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}\right)$  Constante de Rydberg

$$R_H = 1,09 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1},$$

Ainsi :

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

et  $\varepsilon_0$  : permittivité du vide  $8,85 \cdot 10^{-12}$  (S.I),

$h$  : constante de Plank,

$m$  : masse de l'électron,

*g. Calcul dans le cas des hydrogènoïdes et insuffisances du modèle de Bohr :*

Les hydrogènoïdes sont les atomes auquel on a arraché tous les électrons sauf un ; mais le nombre de protons et de neutrons ne change pas.

Exemples:

He ( $Z=2$ )  $\Rightarrow$  He<sup>2+</sup> (1électrons et 2 protons) ; Li ( $Z=3$ ) avec Li<sup>2+</sup> (1électrons et 3 protons).

L'énergie totale est donc :  $E_T = \left(-\frac{Z^2}{n^2}\right) \cdot E_0 = \left(-\frac{Z^2}{n^2}\right) \cdot \left(\frac{me^4}{8h^2\varepsilon_0^2}\right)$

Les valeurs des fréquences ou nombre d'onde sera donnée par :

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

$$r_n = \frac{n^2}{Z} r_0 = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m Z e^2}$$

*b. Insuffisances du modèle de Bohr :*

Les deux premiers postulats de Bohr sont exactes et font parties de la théorie moderne, mais elles se trouvent limitées au atome d'hydrogène et aux hydrogènoïdes ; on ne peut les appliqué aux atomes poly électroniques que l'électron est un point ayant une position exacte.



Cette orbite de l'électron est remplacée par une zone de probabilité de présence, la notion de l'orbite précise de l'électron est donc incorrecte d'où l'apparition du principe d'incertitude.

### 3. Modèle atomique en mécanique ondulatoire :

#### a. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie :

D'après Louis de Broglie, le mouvement de toute particule matérielle peut être assimilé à un processus ondulatoire. La longueur de l'onde associée à cette particule est appelée « onde de Broglie ». Elle est donnée par la relation :

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

m : masse de la particule,

v : la vitesse de la particule,

h : constante de Planck.

L'aspect onde-corpuscule ne se manifeste pas à l'échelle macroscopique car la longueur d'onde est très petite pour les objets macroscopiques.

#### b. Principe d'incertitude d'Heisenberg :

« Il est possible de connaître en même temps et avec précision la position et la vitesse d'une particule en mouvement »

$$\Delta x \cdot \Delta(m \cdot v) \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{ou même} \quad \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

$\Delta x$  : précision sur la position,

$\Delta(m \cdot v)$  : précision sur la quantité de mouvement,

$p = mv$  : la quantité de mouvement.

#### c. Equation de Schrödinger :

Nous avons vu qu'à chaque particule l'on peut associer une onde. L'amplitude de l'onde est associée à un électron et déterminée par une fonction mathématique appelée la fonction d'onde. Elle est notée «  $\Psi$  ».

Equation de Schrödinger  
Mécanique ondulatoire

$$H\Psi = E\Psi$$



Principe fondamental de la dynamique  
Mécanique classique

$$\vec{\Sigma} F = m\vec{\gamma}$$

$\Psi$  : la fonction d'onde associée à la particule,

E : énergie de la particule,

H : opérateur Hamiltonien (l'ensemble des interactions exercées sur la particule).

- Le but est de déterminer l'énergie E et l'expression de  $\Psi$  pour une particule par la résolution de l'équation de Schrödinger.

-La fonction  $\Psi$  et l'énergie E (solution de l'équation de Schrödinger) sont dites fonction propre et valeur propre pour l'Hamiltonien H.

-L'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m}\right) \cdot \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + V\Psi = E\Psi$$

V : énergie potentielle,

E : énergie totale,

x, y et z : coordonnées de l'électron.

$$H = \left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m}\right) \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}_{\Delta: \text{opérateur Laplacien}} + V$$

H: opérateur Hamiltonien, opérateur mathématique,

$\Psi$ : n'a pas de signification physique par contre  $\Psi^2$  représente la densité de probabilité de présence dP de l'électron dans un volume dV;

$$\Psi^2 = \frac{dP}{dV}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de trouver  $\Psi$  et donc calculer  $\Psi^2$ , ainsi nous pouvons connaître le volume dans lequel la probabilité de présence de l'électron est plus grande.

*Exemple :*

-Si  $\Psi^2=0,1 \text{ p.m}^{-3}$  en un point, la probabilité de présence de l'électron dans un volume de  $0,2 \text{ m}^3$  est :  $dP=0,1 \cdot 0,2 = 0,02$  soit 2% de chance.

-Alors que dans un volume de  $2 \text{ m}^3$  elle est de  $dP=0,1 \cdot 2 = 0,2$  soit 20% de chance.

-Si l'on calcule sur l'ensemble de l'espace :  $\int dP = \int \Psi^2 dV = 1$ .

#### 4. L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes en mécanique ondulatoire :

a. Equation de Schrödinger en fonction des coordonnées sphériques :

Le système est alors simple, on considère un proton fixe situé à l'origine des coordonnées de l'espace et un électron dont la position est définies par ses coordonnées cartésiennes (x, y, z) et polaires ou sphériques (r,  $\theta$ ,  $\phi$ ).

-Les coordonnées cartésiennes de M sont (x, y, z),

- Les coordonnées sphériques de M sont (r,  $\theta$ ,  $\phi$ ).

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq r \leq \infty \\ 0 \leq \theta \leq \pi \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{array} \right.$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\phi \\ y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\phi \\ z = r \cdot \cos\theta \end{array} \right.$$

**Electron  $\Rightarrow$  Nuage électronique**

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

$\Theta(\theta)$  et  $\Phi(\phi)$  : partie angulaire,

$R(r)$  : fonction radiale.

b. Notion d'orbitales atomiques (O.A) :

Une orbitale atomique définie à la fois un niveau d'énergie et la géométrie de la région de l'espace dans laquelle l'électron se trouve le plus souvent.

- Une orbital atomique est la région de l'espace où on a le plus de chance de trouver l'électron,

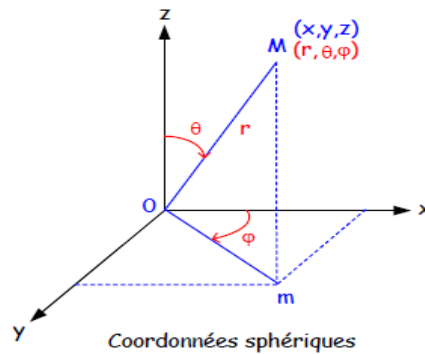
- Une orbitale n'est pas l'orbite de Bohr,
- **Comment se déplace l'électron dans l'orbitale ?** On ne sait pas : la fonction d'onde ne fournit aucune précision sur la trajectoire de l'électron :

Electron  $\Rightarrow$  Nuage électronique

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

$\Theta(\theta)$  et  $\Phi(\phi)$  : partie angulaire,

$R(r)$  : fonction radiale.



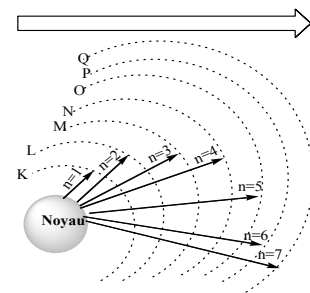
c. *Les nombres quantiques :*

L'électron est décrit à l'aide de quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$  ; introduit par la théorie de Bohr puis retrouvées empiriquement par la résolution de l'équation de Shrodinger. Ces nombres quantiques ont pour rôle de :

- # Identifier l'orbitale,
- # donner des informations sur les propriétés de l'électron qui occupe une orbitale donnée.

**i. Le nombre quantique principale « n » :**

Ce premier nombre quantique provient directement du modèle de Bohr, il s'agit d'un nombre entier  $n > 0$ . Il est caractéristique du niveau occupé par l'électron ou la couche qu'il l'occupe. Il définit la taille de l'orbitale et l'énergie qui lui est associée ; les orbitales forment une suite épaisse.



**ii. Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) :**

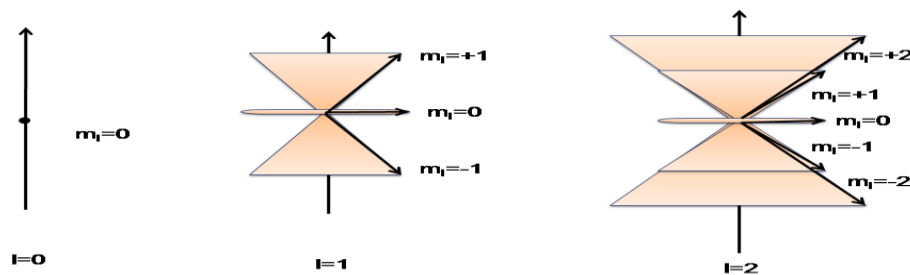
Il caractérise la sous-couche occupée par l'électron. Sa valeur dépend de  $n$  :  $0 \leq l \leq n-1$ . Il définit la forme de l'orbite et donc la nature de l'orbite :

Valeur de $l$	0	1	2	3	4	5
Symbole de la sous-couche	s	p	d	f	g	h

---

**Remarque :**

Pour le moment on ne connaît que les sous-couches :s, p, d et f.



**iii. Nombre quantique magnétique  $m_l$  :**

Il caractérise la case quantique occupée par l'électron et fixe son orientation dans un champ magnétique :  $-l \leq m \leq +l$  ; soit  $(2l+1)$  valeurs différentes. Ces  $(2l+1)$  représente le nombre d'orbitales définies par rapport à la valeur de  $l$ .

# On utilise un rectangle pour symboliser graphiquement ce nombre quantique

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

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

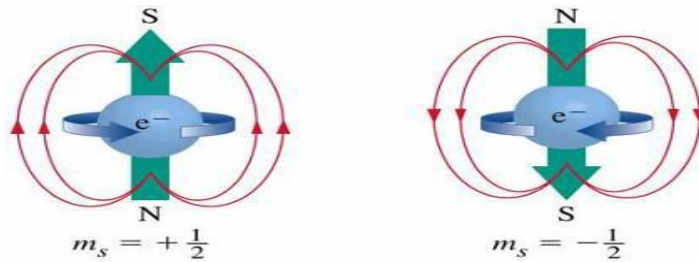
*Exemple :*

$n=3 \Rightarrow l= 0, 1, 2$  et donc pour  $l= 3 \Rightarrow m= 0, \pm 1, \pm 2$  et  $\pm 3$ .

iv. Nombre quantique de spin :

L'électron tourne sur lui-même, engendrant ainsi un champ magnétique dont le sens dépend du sens de rotation. L'interaction magnétique peut être prise en compte dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Il en résulte un nombre de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs,  $\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$

Représentation :  $\uparrow$  ou  $\downarrow$



$\Psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$  : la fonction d'onde associée à l'électron dans un état caractérisé par les nombres quantiques :  $n, l, m_l$ .

$\Psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r}, \theta, \phi)$  décrit le mouvement de l'électron de spin  $s$  dans l'orbitale  $m_l$  de la sous couche  $l$  (s, p, d ou f) de la couche  $n$  (K, L, M, N, O, P, Q, ...)

v. Représentation des orbitales atomiques de type s et p :

# Orbitale s :

Les orbitales s sont caractérisées par  $l = 0$  et  $m = 0$ . Toutes les orbitales s ( $ns$ ) ; sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varie de la même façon dans toutes les directions autour du noyau. Le rayon de la sphère dépend du nombre quantique  $n$  et augmente avec ce dernier.

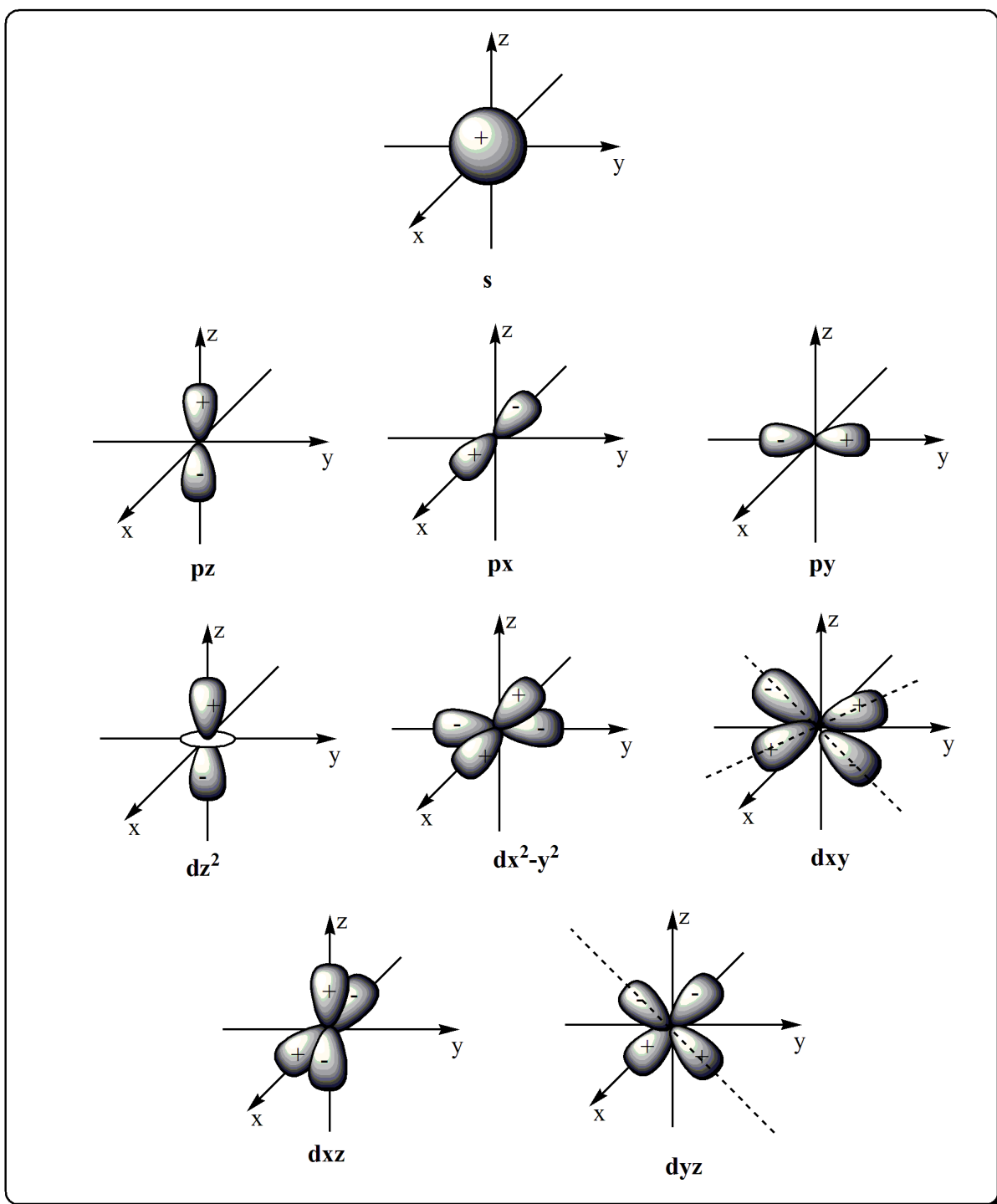
# Orbitale p :

Pour  $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0$  ou  $1 \Rightarrow 3$  orbitales p. On parle des orbitales  $p_x, p_y$  et  $p_z$  ayant la même forme, mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires. Une orbitale p possède un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau.

# Orbitale d :

Les orbitales d c'est plus compliqué, on gardera en mémoire que nous avons 2 types d'orbitales axiales ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) et non axiales ( $d_{xy}, d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ).

Si  $l = 2 \Rightarrow m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 \Rightarrow 5$  orbitales d



**Figure 10.** Représentation schématique de (a) l'orbitale s ( $l=0, m=0$ ), (b) des 3 orbitales p ( $l=1, m=-1 ; 0 ; +1$ ) ; (c) des 5 orbitales d ( $l=2, m=-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2$ ).

**Modèle de la mécanique ondulatoire et de la mécanique quantique**

<i>Eléments à retenir</i>	<i>Explications</i>
Dualité onde-corpuscule	Caractérisation ondulatoire associée à une particule de matière.  Mesure de la longueur d'onde donnée par l'équation de De Broglie.
Principe d'incertitude de Heisenberg	Impossibilité de mesurer précisément et simultanément la position et la vitesse d'une particule.  $(\Delta x) \cdot (\Delta mv) \geq h$ ou $(\Delta x) \cdot (\Delta p) \geq h$
Modèle atomique de la mécanique quantique	Eléments de la mécanique quantique découlant de la résolution et de l'interprétation de l'équation de Schrödinger :  # intégration de l'équation de De Broglie et des équations de la mécanique classique des ondes ;  # traitement de l'électron comme une onde stationnaire ;  # probabilité de trouver l'électron dans des régions autour du noyau appelées orbitales ;  # nombres quantiques.

**5. Configuration électronique des atomes :**

*a. Energie des orbitales :*

-Dans l'atome d'hydrogène, ou il n'y a pas de répulsions interélectronique ; toutes les orbitales d'une même couche ont la même énergie.

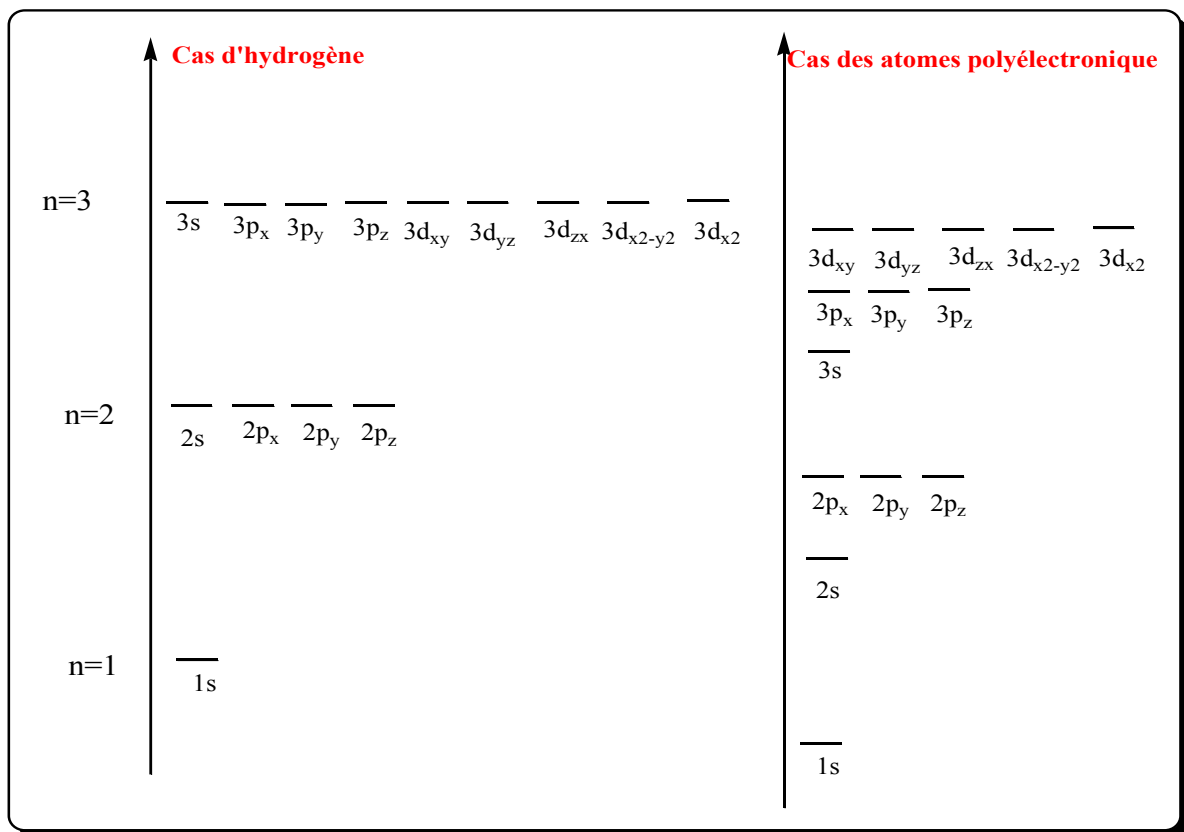
-L'énergie d'une orbitale donnée est fonction de sa valeur de n. Donc, toutes les orbitales qui ont la même valeur de n possèdent la même énergie : on parle de **dégénérescence**.

-Dans les atomes polyélectroniques, les électrons occupent les orbitales semblables à celle de l'hydrogène. Mais les énergies de ces orbitales ne sont pas les mêmes que celle de l'hydrogène : il existe ainsi deux effets opposés :



- # Le noyau des atomes polyélectronique à une charge nucléaire  $Z$  plus importante que  $Z_H$ , ce qui entraîne une diminution de l'énergie des orbitales des atomes polyélectroniques (les électrons sont plus attirés).
- # Les électrons se repoussent mutuellement ce qui a tendance à augmenter l'énergie des orbitales.

-Les orbitales ont une énergie qui varie selon l'ordre :  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$



## 6. Principe de stabilité ou règle de Klechkovsky :

### a. Configuration électronique :

- La configuration électronique d'un atome polyélectronique est la façon dont les  $Z$  électrons de l'atome sont distribués entre les orbitales atomiques.
- Attribuer chaque électron à sa place (couche/sous-couche/case/spin),
- Elle permet d'expliquer de prévoir le comportement chimique de l'atome,
- Quatre règles doivent être respectées afin d'établir la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental.

b. Règles de remplissage des orbitales atomiques :

# Principe de stabilité :

Les électrons occupent à l'état fondamental les niveaux d'énergie les plus bas.

# Règle de Klechkovsky :

Le remplissage des états d'énergies se fait dans l'ordre de  $(n + l)$  croissant avec la plus petite valeur de  $n$ . L'expérience a montré que cette règle présente certaines exceptions.

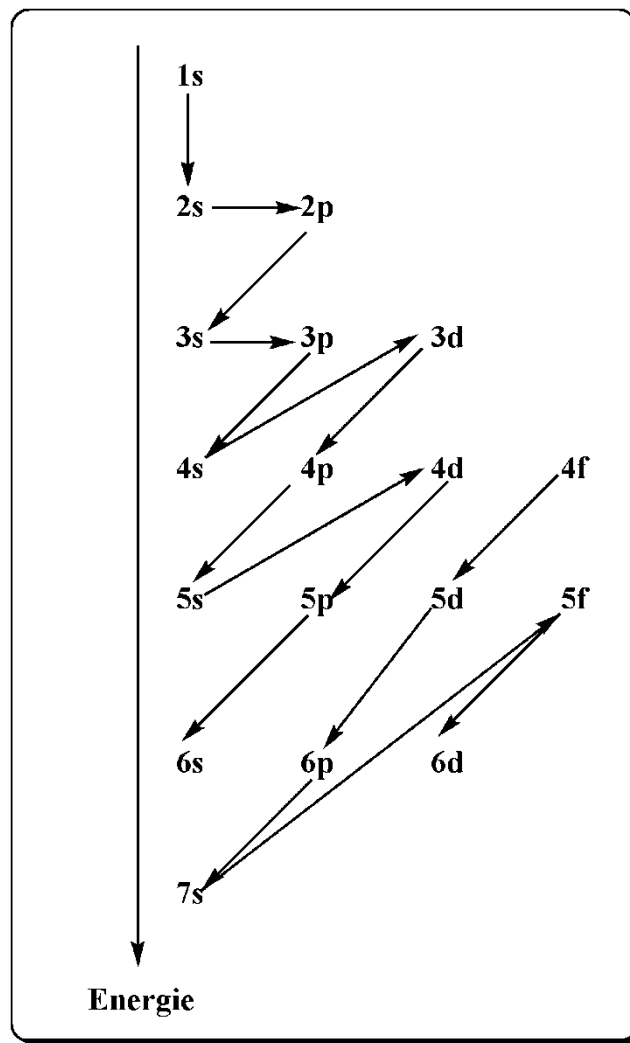
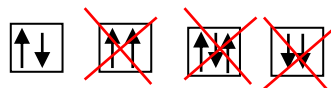


Figure 12. Ordre d'attribution des sous-couches aux électrons selon la règle de Klechkowski.

# Principe d'exclusion de Pauli :

Dans un atome, deux électrons ne peuvent exister dans le même état quantique ; si 3 nombres  $n, l$  et  $m$  les décrivent alors ils ont des spins opposés.

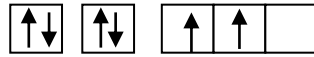
Exemple :  ${}^2\text{He} \Rightarrow 1s^2$



#### # Règle de Hund :

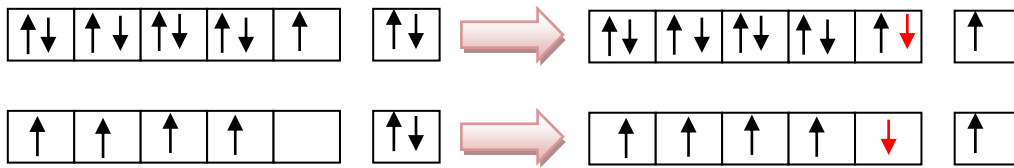
Dans une même sous-couche, les électrons occupent le maximum d'orbitales (cases) avant de s'apparier.

Exemple :  ${}^6\text{C} \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2$



#### c. Exceptions à la règle de Klechkovsky :

- Toutes les exceptions concernent les éléments possédant une sous-couche d ou f incomplète,
- Une sous-couche totalement remplie ou  $\frac{1}{2}$  remplie confère une plus grande stabilité aux atomes.
- Cette règle s'applique pratiquement aux configurations de type  $d^9 s^2$  (Cu, Ag et Au) et  $d^4 s^2$  (Cr, Mo) qui se transforment respectivement en :  $d^{10} s^1$  et  $d^5 s^1$ .
- La configuration obtenue est plus stable que la configuration initiale,
- La même règle s'applique au palladium dont la configuration réelle est en  $d^{10}$  au lieu de  $d^8 s^2$ .



#### d. Electrons de cœur et électron de valence :

- Les électrons de valence sont ceux de la couche occupée ayant le plus grand nombre quantique principal  $n$ . On dit aussi qu'ils correspondent à la couche occupée la plus externe.

Exemple :

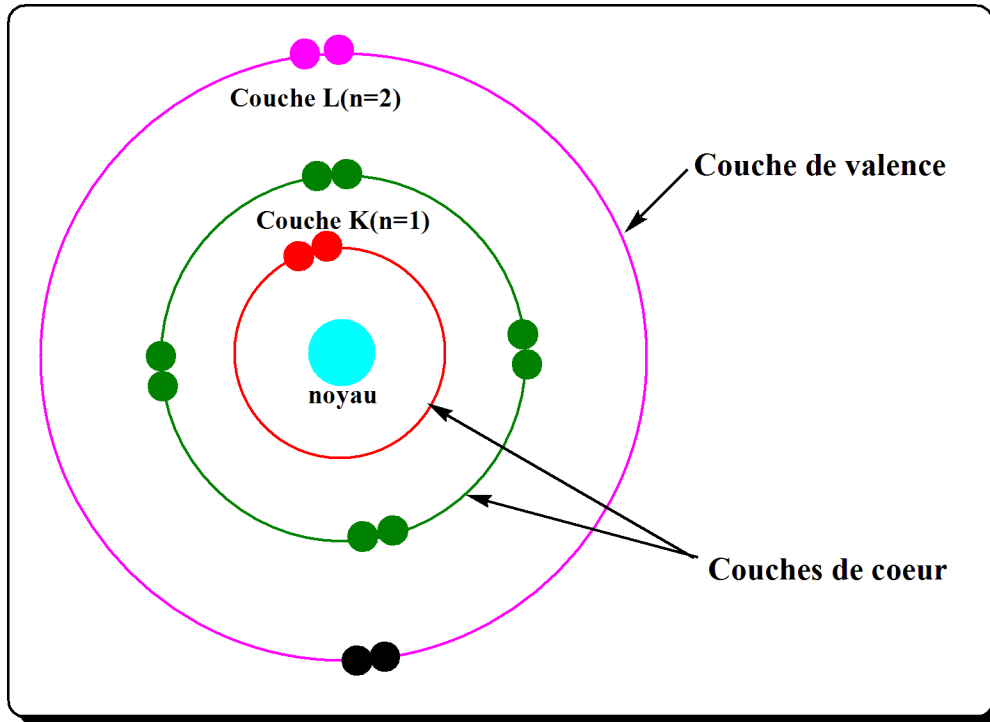
H possède 1 électron de valence ( $n=1$ ) tandis que C en possède 4 ( $n=2$ , couche formée de  $2s+2p$ ).

- Les électrons de cette couche sont les plus éloignés du noyau de l'atome et donc facile à arraché pour obtenir un cation,

- La valence de l'atome est égale au nombre d'électrons célibataires situs dans la couche de valence,

- Les réactions chimiques se font par interactions entre les nuages électroniques de deux atomes différents ; ces interactions se produisent entre les couches les plus externes et les couches internes interviennent moins.

- Les couches plus internes sont appelées : couches de cœur.



### 7. Structures électroniques des gaz rares :

Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un élément quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous-couches internes ; on va écrire cette configuration sous la forme condensée :

[Configuration du gaz rare]+couches externes.

Les gaz rare celui dont le numéro atomique est le plus près possible du numéro atomique de l'élément considère tout en lui restant inférieur :

He pour  $2 < Z < 10$

Ne pour  $10 < Z < 18$

Ar pour  $18 < Z < 36$

Kr pour  $36 < Z < 54$

Xe pour  $54 < Z < 86$

Rn pour  $Z > 86$

*Exemple* : Pour  $Z=53$  dont la configuration électronique :  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^3, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$  en écrivant simplement (Kr)  $4d^{10}, 5s^2, 5p^5$

### 8. Propriétés magnétiques :

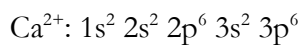
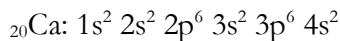
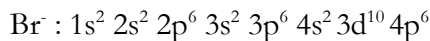
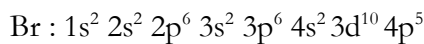
- **Diamagnétisme** : Les atomes (ou molécules) ne possédant pas d'électrons célibataires sont dit diamagnétiques (*Exemple*:  $_{10}\text{Ne} : 1s^2 2s^2 2p^6$ ).

- **Paramagnétisme** : Les atomes (ou molécules) possédant des électrons célibataires sont dit paramagnétiques (*Exemple*:  $_{8}\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ ).

### 9. Structure électronique des ions polyélectroniques :

Pour illustrer la configuration électronique d'un ion, il faudra tout simplement ajouter, s'il s'agit d'un anion, ou soustraire, s'il s'agit d'un cation le nombre d'électron correspondant à cette charge.

*Exemple* :



### 10. Généralisation aux atomes polyélectroniques : Approximation hydrogéoïde de J.C. Slater :

La théorie de Bohr a bien permis de prévoir le spectre d'hydrogène. Mais, elle demeure incapable d'expliquer l'origine des raies des atomes polyélectroniques.

-L'électron du périphérique est attiré par le noyau ( $+Ze$ ) et repoussé les électrons internes. -  
L'électron  $i$  est dans le champ d'un noyau avec une charge effective (réelle) ( $+Z_{ie}^*$ ) : C'est l'effet écran de Slater :

$$Z_i^* = Z - \sum_j^{+Z_e^*} \sigma_{ij}$$

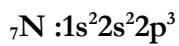
$\sigma_{ij}$  : La constante d'écran due à l'électron  $j$  sur l'électron  $i$  / électron  $j$  / électron  $i$ .

$$E_i = E_H \cdot \left(\frac{Z^*}{n}\right)^2, E_H = -13,6 \text{ eV}, E_T = \sum E_i$$

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

$$\sigma_{ij} : 1s/1s \Rightarrow 0,31$$

Exemples :

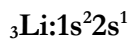


4 électrons de la couche n=2,  $\sigma_{ij} = 0,35$

2 électrons de la couche n=1,  $\sigma_{ij} = 0,85$

$$\sum \sigma_{ij} = (2 * 0,85) + (4 * 0,35) = 3,10$$

$$Z^* = z - \sum \sigma_{ij} = 7 - 3,1 = 3,9$$



1 électron de n=2

$$Z^* = z - \sum \sigma_{ij} = 3 - (2 * 0,85) = 1,3$$

$$E_1 = -13,6 \cdot \left(\frac{1,3}{2}\right)^2 = -5,75 \text{ eV}$$

2 électrons de n=1

$$Z^* = z - \sum \sigma_{ij} = 3 - 0,31 = 2,69$$

$$E_2 = -13,6 \cdot \left(\frac{2,69}{1}\right)^2 = -98,41 \text{ eV}$$

$$E_T = E_1 + E_2 = -202,57 \text{ eV}$$

## 11. Classification périodique des éléments :

a. Forme :

En 1869 Mendeleïev  $\Rightarrow$  classification périodique des éléments chimiques en fonction de leur masse atomique.

## Chapitre III. Structure électronique de l'atome

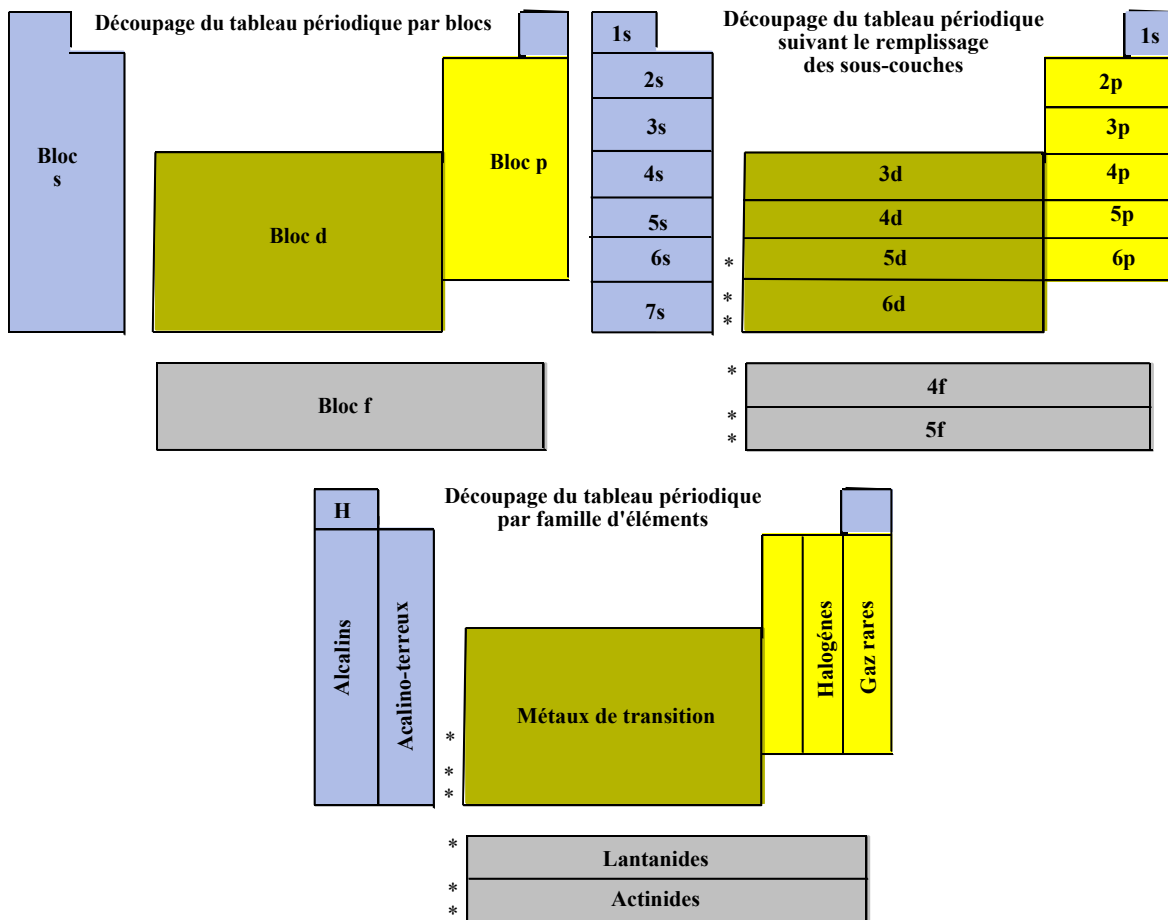
Actuellement, les atomes se répartissent en lignes et en colonnes de telle sorte que :

- # Sur une ligne, de gauche à droite, la masse atomique augmente,
- # D'une ligne à l'autre n augmente et la masse atomique augmente aussi,
- # Les éléments d'une même colonne ont des priorités chimiques analogues.

Actuellement, la classification périodique des éléments chimiques est en fonction de leur numéro atomique Z. Et suivant leur structure externe ces éléments sont classés suivants des colonnes.

1s.....		<b>Z=1,2</b>
2s    2p.....		<b>3≤Z≤10</b>
3s    3p .....		<b>11≤Z≤18</b>
4s    3d    4p .....		<b>19≤Z≤36</b>
5s    4d    5p .....		<b>37≤Z≤54</b>
6s    4f    5d        6p.....		<b>55≤Z≤86</b>
7s    5f    .....		<b>Z ≥87</b>

Le tableau se présentera alors sous la forme suivante :



**Tableau périodique des éléments**

Les éléments se trouvent alors classés dans des blocs : **bloc s**, **bloc p**, **bloc d**, et deux familles :

- 4f** : Groupe des Lanthanides
- 5f** : Groupe des actinides

Dans le tableau ainsi, deux éléments situés dans une même colonne ont la même structure électronique externe.

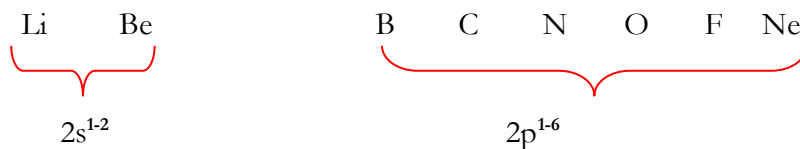
b. *Les périodes :*

Chaque ligne du tableau périodique constitue une période :

■ **1<sup>ère</sup> période :  $Z=1,2$**

L'hydrogène est l'élément le plus léger. Il se classe dans la 1<sup>ère</sup> colonne. L'hélium est très inerte chimiquement, sa couche 1s étant saturée, il se classe dans la dernière colonne.

■ **2<sup>ème</sup> période :  $3 \leq Z \leq 10$**



Les huit éléments correspondant au remplissage de sous-couches 2s et 2p. Li et Be appartiennent au bloc s du tableau, les six autres au bloc p.

Le néon (Ne) à la configuration  $2s^2 2p^6$  qui lui confère la stabilité chimique de l'Hélium.



■ **3<sup>ème</sup> période :  $11 \leq Z \leq 18$**

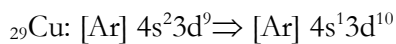
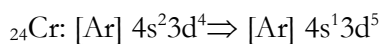


Le remplissage des sous-couches 3s et 3p se fait comme dans le cas de la 2<sup>ème</sup> période et nous obtenons huit éléments aux propriétés chimiques semblables aux huit éléments de la 2<sup>ème</sup> période.

■ **4<sup>ème</sup> période :  $19 \leq Z \leq 36$**

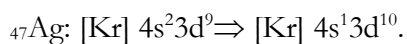
Cette période comprend 18 éléments correspondant au remplissage des sous-couches 4s, 3d et 4p. Les éléments dont les électrons de valence se situent sur la sous-couche 4s appartiennent au bloc s. Les éléments dont la sous-couche 3d est saturée et qui possèdent des électrons 4p appartiennent au bloc p. Les éléments dont la sous-couche d n'est pas saturée sont les éléments de transition.

Le Cr et Cu constituent deux irrégularités :



■ **5<sup>ème</sup> période :**

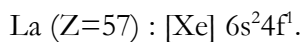
Elle est semblable à la 4<sup>ème</sup> période puisqu'elle correspond au remplissage des sous-couches 5s, 4d et 5p. L'argent présente la même anomalie que le cuivre :



En fait, les énergies des sous-couches 5s et 4d sont ici très voisines pour tous les éléments dont  $39 \leq Z \leq 48$ , un ou deux électrons 5s tendent à participer au remplissage de la sous-couche 4d.

■ **6<sup>ème</sup> période :**

Elle comporte 32 éléments :  $6s^{1-2} 4f^{1-14} 5d^{1-10} 6p^{1-6}$ . On peut distinguer dans cette période les lanthanides correspondant au remplissage de la sous-couche 4f :  $58 \leq Z \leq 71$  :



Les sous-couches ont toutes des énergies très voisines et la règle de Klechkowski décrit peu fiable.

■ **7<sup>ème</sup> période :**

Elle est incomplète et débute par le remplissage de la couche 7s (Fr, Ra). Suit la série des actinides ( $Z \geq 90$ ), correspondant au remplissage de la sous-couche 5f. La plupart sont radioactifs.

### Chapitre III. Structure électronique de l'atome

L'uranium ( $Z=92$ ) est l'élément naturel le plus lourd. Actuellement, on connaît 118 éléments (tous les éléments de la 7<sup>ème</sup> période ont été découverts). La prochaine classification fera intervenir la période 8.

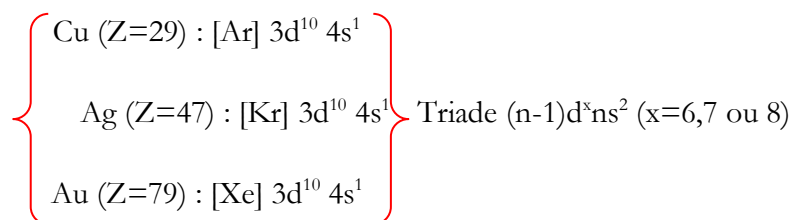
c. *Les groupes chimiques :*

Les colonnes du tableau forment des groupes chimiques aux propriétés analogues car ayant la même structure électronique externe. Pour les blocs s et p, les groupes suivants :

Groupe	I <sub>A</sub>	II <sub>A</sub>	III <sub>A</sub>	IV <sub>A</sub>	V <sub>A</sub>	VI <sub>A</sub>	VII <sub>A</sub>	0
Configuration	$ns^1$	$ns^1$	$ns^2np^1$	$ns^2np^2$	$ns^2np^3$	$ns^2np^4$	$ns^2np^5$	$ns^2np^6$
Nombre d'électron de valence	1	2	3	4	5	6	7	8
	Alcalins	alcalino-terreux					Halogènes	Gaz rares

-Les éléments du bloc d dont la sous-couche d est incomplète sont des éléments de transition (**n-1**)  $d^x ns^2$  ( $1 < x < 10$ ).

-Tous les éléments de la 11<sup>ème</sup> colonne présente la même configuration :



-Le groupe "0" est caractérisé par la configuration  $ns^2np^6$  qui assure à ces éléments une très grande inertie chimique: ce sont les gaz rares (nobles).

-Les lanthanides et les actinides ont des structures électroniques complexes et il est difficile de définir des règles dictant leurs propriétés chimiques.

d. *Propriétés périodiques :*

Chaque groupe est caractérisé par des propriétés périodiques dont nous examinons les plus importantes :

**-Caractère métallique :**

Le caractère métallique d'un élément est lié à la faculté de perdre un, deux ou trois électrons pour atteindre la structure du gaz rare le plus proche. Ceci est caractéristique des

éléments du groupe I<sub>A</sub> (métaux alcalins) qui n'ont qu'un seul état d'oxydation (+1) et des éléments du groupe II<sub>A</sub> (métaux alcalineux terreux) qui n'ont qu'un seul état d'oxydation (+2). Le groupe III<sub>A</sub> possède aussi les caractères des métaux :

- Bonne conductibilité thermique et électrique,
- Malléabilité et ductilité,
- Reflet métallique.

Les éléments de transition qui ont des états d'oxydation variables ont plus ou moins un caractère métallique et sont appelés : Métaux de transitions.

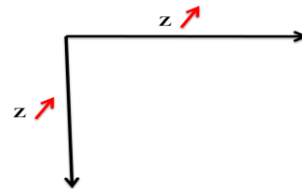
Les éléments des groupes IV<sub>A</sub>, V<sub>A</sub>, VI<sub>A</sub> et VII<sub>A</sub> ainsi que les gaz rares sont des non-métaux : ils tendent à capter des électrons (pour atteindre la configuration du gaz rare le plus proche) et leurs nombres d'oxydation sont habituellement négatifs.

- **Groupe VII<sub>A</sub>** : Les halogènes F, Cl, Br, I avec une configuration  $ns^2np^5$  (NO=-1),
- **Groupe VI<sub>A</sub>** : Les chalcogènes, configuration  $ns^2np^4$  (NO=-2).

#### 12. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques :

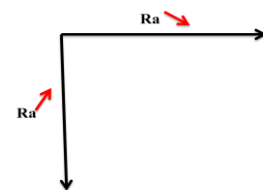
##### a. La variation de Z :

Sur une ligne de la classification, Z augmente régulièrement de la gauche vers la droite. Sur une même colonne Z augmente de haut en bas.

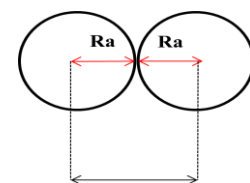


##### b. Rayons atomiques :

Le rayon atomique est la demi-distance entre les noyaux de deux atomes adjacents.



# Dans une période : Au fur et à mesure le numéro atomique Z augmente, le rayon atomique diminue. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la charge nucléaire ; les électrons de valence sont plus attirés par le noyau et provoque une diminution de la taille du noyau.



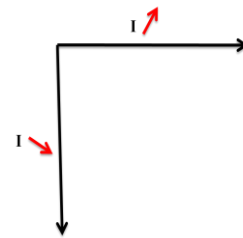
# Dans un groupe : Au fur et à mesure le numéro atomique  $Z$  augmente, le rayon atomique augmente. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du nombre quantique  $n$  ; la taille des orbitales augmente ce qui signifie que la taille de l'atome augmente.

c. Energie d'ionisation :

C'est l'énergie nécessaire fournie à un atome à l'état gazeux pour lui arracher un électron et l'envoyer à l'infini.

-Considérons la réaction suivante :  $A \longrightarrow A^+ + e^-$

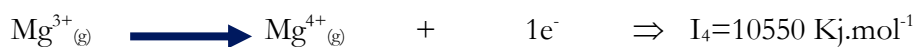
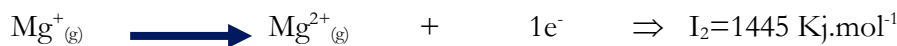
-Il faut fournir l'énergie  $I_1$  pour ioniser l'atome  $A$ .  $I_1$  est l'énergie de la première ionisation.



# Dans une période : les électrons périphériques sont d'autant plus difficiles à arracher quand  $Z$  augmente, car la force d'attraction du noyau augmente.

# Dans un groupe :  $I_1$  diminue quand  $Z$  augmente, on passant de la couche  $n$  à la couche  $(n+1)$  les électrons périphériques sont alors plus éloignés du noyau.

Exemple:

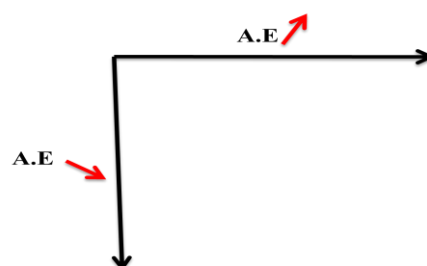


d. Affinité électronique :

C'est la quantité d'énergie associée à l'addition d'un électron à un atome à l'état gazeux :



# Dans une période : lorsque  $Z$  augmente l'affinité électronique augmente (en valeur absolue) ; ce qui peut être expliqué par une variation de la



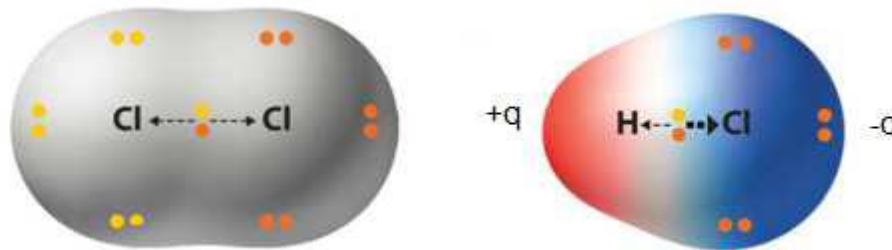
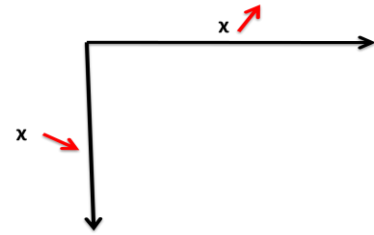
répulsion interélectronique selon la configuration électronique,

- # Dans un groupe : l'affinité électronique diminue en général (en valeur absolue) lorsque Z augmente ; l'électron ajouté doit occuper une orbitale de plus en plus éloignée du noyau.

e. Electronégativité ( $\chi$ ) :

C'est le pouvoir d'un atome à attirer vers lui la paire d'électrons mise en jeu au sein d'une liaison covalente.

- # Dans une période :  $\chi$  augmente lorsqu'on se déplace vers la droite,
- # Dans un groupe :  $\chi$  diminue descend de haut en bas.



-  $\chi$  est évaluée par les échelles de Pauling et de Mullikan :

# Echelle de Mullikan :

L'électronégativité d'un atome d'un élément chimique entrant dans une liaison chimique est donnée par la relation :

$$\chi = 0,5 (I_1 + AE) \text{ exprimée en eV. atome}^{-1}$$

Où :

$I_1$  : Energie de la première ionisation de l'atome,

AE : Affinité électronique.

Comme on ne connaît pas l'affinité électronique de tous les éléments chimiques cette échelle a connu moins de succès que celle de Pauling, beaucoup plus étendue.

# Echelle de Pauling :

### Chapitre III. Structure électronique de l'atome

Pauling a élargi l'échelle d'électronégativité à un atome plus élevé d'élément en se basant sur les énergies de dissociation des molécules diatomiques.

$$\chi_B - \chi_A = 0,102 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} * E_{BB}}} \quad \text{Kj.mole}^{-1}$$

$$\chi_B - \chi_A = 0,208 \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} * E_{BB}}} \quad \text{Kcal.mole}^{-1}$$

$E_{AB}$ : l'énergie de dissociation de la molécule AB (B est plus électronégative que A),

$E_{AA}$ : l'énergie de dissociation de la molécule AA,

$E_{BB}$ : l'énergie de dissociation de la molécule BB,

# Echelle de d'Allred et Rochow :

$$\chi = \frac{0,359 Z_{eH}^2}{r^2} + 0,744$$

*Selon Pauling*

$$\chi(\text{F}) = 3,98$$

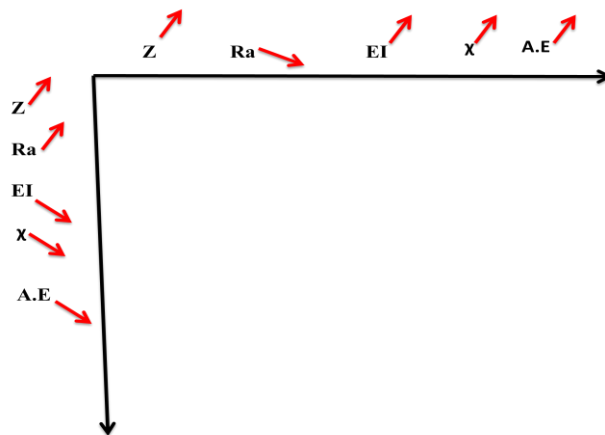
$$\chi(\text{I}) = 2,5$$

*Selon Rochow*

$$\chi(\text{F}) = 4,1$$

$$\chi(\text{I}) = 2,21$$

### Résumé



**Exercices d'applications:**

**Exercice 1.**

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons extraits d'un métal par une radiation lumineuse.

Einstein l'expliqua en 1905 en considérant que la lumière est constituée de photons.

La longueur d'onde du seuil photoélectrique du lithium est  $\lambda_0 = 5200 \text{ \AA}$ .

- 1) Le lithium émet-il des électrons lorsqu'il reçoit des radiations de longueurs d'onde supérieures, ou inférieures, à  $5200 \text{ \AA}$  ?
- 2) Calculer le travail d'extraction  $W_{\text{extr}}$  pour ce métal ; l'exprimer en eV.
- 3) Calculer l'énergie et la vitesse des électrons émis par une plaque de lithium placée dans le vide et illuminée par des radiations de longueur d'onde  $4500 \text{ \AA}$ .
- 4) À quel potentiel la plaque de lithium devrait-elle être portée pour empêcher cette photoémission ?

**Solution :**

- 1) Le seuil photoélectrique correspond à la fréquence  $\nu_0$  (ou à la longueur d'onde  $\lambda_0$ ) de la radiation fournissant l'énergie  $E_0$  égale au travail d'extraction  $W_{\text{extr}}$  d'un électron :

$$E_0 = W_{\text{extr}} = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$$

Où

$h$  : la constante de Planck,

$c$  : la célérité de la lumière dans le vide.

Il y a photoémission sous l'effet de toute radiation lumineuse d'énergie  $E > E_0$ . Si cette radiation a pour longueur d'onde  $\lambda$  :  $E_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$ . L'effet photoélectrique est observé si :

$$h \frac{c}{\lambda} > h \frac{c}{\lambda_0}$$

Soit :  $\lambda < \lambda_0$  pour le lithium :  $\lambda < 5200 \text{ \AA}$

- 2)  $W_{\text{extr}} = h \frac{c}{\lambda_0}$

Application numérique :  $\lambda_0 = 5200 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$W_{\text{extr}}(J) = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5200 \cdot 10^{-10}} \quad \text{Sachant que : } W_{\text{extr}}(eV) = \frac{W_{\text{extr}}(J)}{1,602 \cdot 10^{-19}}$$

$$W_{\text{extr}}(eV) = 2,39 \text{ eV}$$

- 3) L'énergie cinétique  $E_c$  de chaque électron sortant du métal est la différence entre l'énergie fournie par la radiation et le travail d'extraction.

$$E_c = E - W_{\text{extr}} = hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)$$

$$E_c = 1/2m_e v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\left(\frac{2E_c}{m_e}\right)}$$

$v$  ne dépend que de  $E_c$ , et donc de la fréquence  $\nu$  de la radiation incidente.

*Application numérique* :  $\lambda = 4500 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$E_c = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{10^{-10}} \cdot \left(\frac{1}{4500} - \frac{1}{5200}\right) = 5,95 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$E_c \approx 6 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,37 \text{ eV}$$

$$v = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 5,95 \cdot 10^{-20}}{9,11 \cdot 10^{-31}}\right)}$$

$$v = 3,6 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Vérification de l'hypothèse :  $v/c \approx 10^{-3}$  : l'hypothèse du calcul est validée.

- 4) Pour que les électrons ne sortent pas, il faut porter la plaque à un potentiel  $U_p$  positif. La barrière d'énergie électrique ainsi créée ( $e \times U_p$ ) s'ajoute à  $W_{\text{extr}}$  pour s'opposer au départ des électrons. Si cette somme est supérieure ou égale à l'énergie  $E$  fournie par la radiation lumineuse, la photoémission n'a pas lieu. Cela s'écrit :

$$e \times U_p + W_{\text{extr}} \geq E \text{ soit : } e \times U_p \geq E_c$$

$$U_p \geq 0,37 \text{ V}$$

#### Conclusion :

- Les échanges d'énergie entre lumière et matière se produisent par quanta d'énergie  $h\nu$  et obéissent à la loi de conservation de l'énergie.
- La vitesse des électrons émis par effet photoélectrique augmente avec la fréquence de la radiation incidente, mais ne dépend pas de l'intensité lumineuse de cette dernière.

#### Exercice 2.

Les lampes à vapeur de sodium utilisées pour l'éclairage public émettent une lumière jaune à 589 nm

1. Quelle est la quantité d'énergie émise par :

- a) Un atome de sodium excité lorsqu'il produit un photon
- b) Une mole d'atomes de sodium excités à cette longueur d'onde



2. Les rayons gamma émis par le noyau d'un atome de  $^{57}\text{Fe}$  ont une longueur d'onde de 86 pm. Calculer l'énergie d'un photon de ces rayons gamma.

**Solution :**

1. La quantité d'énergie émise par un atome de sodium :  $E_1$

$$E_1 = h\nu = hc / \lambda = (6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8) / 589 \cdot 10^{-9} = \mathbf{3.37 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

La quantité d'énergie émise par une mole d'atome de sodium :  $E_2$

$$E_2 = N_{\text{avo}} E_1 = 6.023 \cdot 10^{23} \cdot 3.37 \cdot 10^{-19} = \mathbf{202.98 \text{ KJ}}$$

2. L'énergie d'un photon des rayons gamma

$$E = h\nu = hc / \lambda = (6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8) / 86 \cdot 10^{-12} = \mathbf{2.31 \cdot 10^{-15} \text{ J}}$$

**Exercice 3.**

1. Si l'électron de l'atome d'hydrogène est excité au niveau  $n=5$ , combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors du retour à l'état fondamental. Calculer dans chaque cas la fréquence et la longueur d'onde du photon émis.
2. Si un atome d'hydrogène dans son état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde  $\lambda_1$  puis émet un photon de longueur d'onde  $\lambda_2$ , sur quel niveau l'électron se trouve t-il après cette émission ?  $\lambda_1 = 97, 28 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$ .

**Solution :**

1. Dix raies sont possibles lors du retour de l'électron d'hydrogène de l'état excité ( $n=5$ ) à l'état fondamental. Calcul des longueurs d'ondes et des fréquences :

$$E_n = E_1 / n^2 = -13.6 / n^2 \text{ (ev)}$$

$$\Delta E = h\nu$$

$$\lambda = c / \nu$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Transition	$\nu(\text{hz}) \cdot 10^{-15}$	$\lambda \text{ (nm)}$	transition	$\nu \text{ (hz)} \cdot 10^{-15}$	$\lambda(\text{nm})$
5-4	0.074	4049	4-2	0.62	486
5-3	0.23	1281	4-1	3.09	97.2
5-2	0.69	433.8	3-2	0.46	656
5-1	3.16	94.9	3-1	2.93	102.5
4-3	0.16	1874	2-1	2.5	121.5

2. L'absorption correspond a une transition de  $n=1$  vers  $n=?$

$$1 / \lambda_1 = R_h \left( (1/1) - (1/n^2) \right)$$

$$1 / 97.28 \cdot 10^{-9} = 1.09 \cdot 10^7 (1 - 1/n^2)$$

Donc  $n=4$

L'émission correspond au passage de  $n=4$  vers  $n=??$

$$1/\lambda_2 = R_h \left( (1/n^2) - (1/16) \right)$$

Donc  $n=3$

**Exercice 4.**

- 1) Énoncer l'hypothèse de Louis De Broglie,
- 2) Calculer la longueur d'onde associée à chacun des systèmes suivants :
  - Une voiture pesant 700 Kg et circulant avec une vitesse de 100 km/h,
  - Un projectile de 5g tiré à une vitesse de 300 km/h,
  - Un électron de masse  $9,1 \cdot 10^{-31}$  kg ayant une énergie cinétique de 54 eV.

**Solution :**

- 1) L'hypothèse de De Broglie : « **A toute particule de masse  $m$  et animé d'une vitesse  $v$ , est associée une onde de longueur  $\lambda = \frac{h}{mv}$**  ».

- 2) La longueur d'onde associée à une voiture dont  $m=700$  kg,  $v=100$ km/s

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{700 \cdot \frac{100 \cdot 10^3}{3600}} = 3,407 \cdot 10^{-38}; \lambda = 3,407 \cdot 10^{-32} m$$

-La longueur d'onde associée à un projectile dont  $m=5$  g,  $v=300$ km/s

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{5 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{300 \cdot 10^3}{3600}} = 1,59 \cdot 10^{-33}; \lambda = 1,59 \cdot 10^{-33} m$$

-La longueur d'onde associée à un électron dont  $m=9,109 \cdot 10^{-31}$  kg,  $E_c=54$  eV.

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 \Rightarrow mv^2 = 2E_c$$

$$\Rightarrow mv = \sqrt{2mE_c}$$

$$\text{ainsi: } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 54 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}} = 1,67 \cdot 10^{-10} m$$

**Conclusion :**

On remarque que dans les deux premiers cas (systèmes macroscopiques) la longueur d'onde est négligeable devant la taille de l'objet. À l'inverse, pour l'électron (système microscopique),  $\lambda$  est comparable aux distances parcourues par l'électron. Les propriétés ondulatoires des corps microscopiques sont donc considérables et ne peuvent être négligées.

**Exercice 5.**

-Calculer l'incertitude sur la vitesse ou sur la position dans les cas suivants :

1. Automobile roulant à  $100 \pm 0,001$  km/h près (masse 1 tonne) ;
2. Balle de fusil dont la position à l'instant t est connue à  $\pm 0,01$  mm près (masse 100g) ;
3. Atome d'hydrogène dont la vitesse est connue  $\pm 1$  cm/s près ;
4. Electron dont la position est connue à  $\pm 1 \text{Å}$  près.

**Solution :**

1. Automobile :  $\Delta x \cdot \Delta v = \frac{h}{2\pi m} \Rightarrow \Delta x = \frac{h}{2\pi m \Delta v} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{2,3,14 \cdot 10^3 \cdot 27,78 \cdot 10^{-5}} = \mathbf{3,79 \cdot 10^{-34} m}$

2. Balle de fusil :  $\Delta x = \pm 0,01$  mm;  $m = 100$ g,

$$\Delta x \cdot \Delta v = \frac{h}{2\pi m} \Rightarrow \Delta v = \frac{h}{2\pi m \Delta x}$$
$$\Rightarrow \Delta v = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{2,3,14 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-5}} = \mathbf{1,05 \cdot 10^{-28} m/s}$$

3. Atome d'hydrogène :  $\Delta v = \pm 1$  cm/s  $\Rightarrow \Delta x = \mathbf{6,304 \cdot 10^{-9} m}$

4. L'électron :  $\Delta x = \pm 1 \text{Å} \Rightarrow \Delta v = \mathbf{1,158 \cdot 10^6 m/s}$

**Exercice 6.**

- 1) Les trois nombres quantiques de l'électron de l'atome d'hydrogène d'un certain état sont :  $n=4, l=1$  et  $ml=+1$ . Dans quelle sorte d'orbitale atomique se trouve l'électron ?
- 2) Combien y a-t-il de sous couches lorsque  $n=2$  et  $n=3$  ?
- 3) Combien y a-t-il d'orbitales dans une sous couche  $l=0, 1, 2$  et  $3$  ?

**Solution :**

Un triplet de nombres quantiques  $n, l, m$  définit une orbitale atomique  $\psi_{n,l,m}$  qui décrit le comportement de l'électron :

**n** : nombre quantique principal, c'est un nombre entier qui définit l'énergie  $E_n$  de l'atome. Il caractérise la couche où se trouve l'électron, la couche K pour  $n=1$ , la couche L pour  $n=2$ .

**l** : nombre quantique secondaire (azimutal). Il détermine la forme générale de l'orbitale atomique et caractérise la sous-couche (s, p, d, f, g,...). Les valeurs de l sont limitées par les inégalités :  $0 \leq l \leq n-1$ .

**m** : nombre quantique magnétique. Il détermine l'orientation d'une orbite stationnaire dans l'espace. L'électron en mouvement autour de cette orbite équivalent à un circuit électrique ayant un vecteur moment magnétique. Sous l'action d'une induction magnétique extérieure l'orientation de ce vecteur fixe celle de l'orbite. Une quantification dans l'espace permet de définir m et de fixer les vecteurs que ce nombre peut prendre.

Ce troisième nombre définit une case quantique (orbitale atomique). Les valeurs premiers de m forment une suite qui dépend de la valeur du nombre quantique secondaire l définissant l'état considéré, il peut prendre  $(2l+1)$  valeurs :  $-l \leq m \leq +l$ .

1. Pour  $n=4$  (couche N),  $l=0, 1, 2, 3 \Rightarrow$  état : s, p, d, f

Pour  $l=1$ ,  $m=-1, 0, +1 \Rightarrow$  O.A  $4P_y, P_z$  et  $4P_x$

Donc l'électron défini par  $n, l, m=4, 1, 1$  se trouve dans l'orbitale atomique  $4P_x$ .

2. Pour  $n=2$ ,  $\{l=0$  (sous-couche s),  $l=1$  (sous couche p) $\}$  2 sous-couches,

Pour  $n=3$ ,  $\{l=0$  (sous-couche s),  $l=1$  (sous couche p),  $l=2$  (sous couche d) $\}$  3 sous-couches.

3. Pour  $l=0$ , l'O.A est de type s

$l=1$ , 3 O.A est de type p

$l=2$ , 5 O.A est de type d

$l=3$ , 7 O.A est de type f

Le nombre d'O.A =  $2l+1$  pour un état l donné.

**Chapitre IV.** Structure électronique de la molécule-liaison chimique

---

## Chapitre IV. Liaisons chimiques

---

### Structure électronique de la molécule

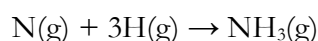
#### 1. La théorie classique :

##### a. Définition :

Une liaison chimique se forme si l'énergie de l'arrangement d'atomes qui en résulte est inférieure à celle des atomes séparés.

##### Exemple :

Formation du gaz ammoniac  $\text{NH}_3$



$$E(\text{NH}_3) < E(\text{N}) + 3 E(\text{H})$$

##### b. Règle de l'octet :

Les éléments représentatif (bloc s, p) cherchent à former des liaisons, presque tous, et à s'entourer de 8 électrons de valence pour avoir la configuration des gaz rares  $\Rightarrow$  c'est ce qu'on appelle **la règle de l'Octet** ( $Z > 4$ ).

*Exception :* H ( $Z=1$ )  $\Rightarrow$  la configuration électronique recherchée est celle de He ; est un duet (doublet d'électron)  $\Rightarrow$  c'est **la règle de duet**.

##### c. Représentation de Lewis :

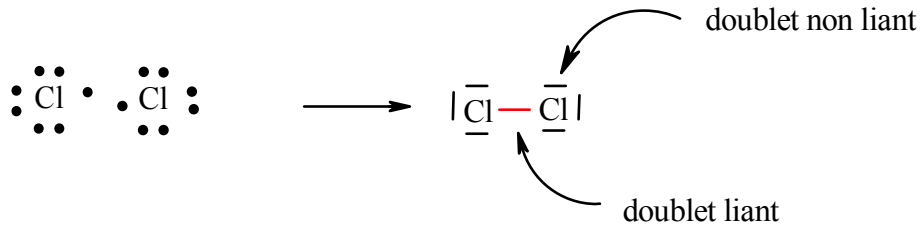
- # Lewis, en 1916, fut le premier à proposer qu'une liaison covalente résulte d'un partage d'électrons : deux, si la liaison est simple ; quatre ou six, respectivement, s'il s'agit d'une double ou d'une triple liaison.
- # Les schémas de Lewis servent à représenter la formation des liaisons, ou à visualiser la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres ou des chargées.
- # Le plus souvent, les doublets (ou paires) d'électrons sont représentés par des tirets et les électrons célibataires par des points.
- # On distingue les « **doublets (ou paires) liants** », et les « **doublets (ou paires) non liants** » aussi qualifiés de « libres ».

##### Exemples :

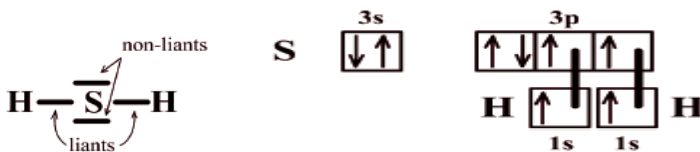
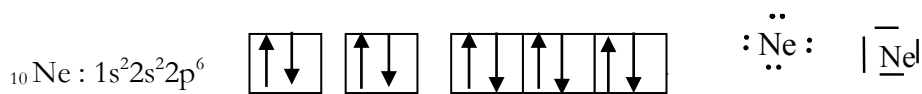
Structure électronique de l'atome de chlore:  ${}_{17}\text{Cl}$  ( $Z=17$ )  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

Formation de la liaison covalente dans Cl<sub>2</sub>



Cette représentation est largement utilisée pour les éléments représentatifs :



**En résumé :** Une paire liante est obtenue par union de deux électrons célibataires.

*d. Ecriture de la structure de Lewis :*

Pour certains édifices la représentation de Lewis est relativement simple ; mais des molécules plus complexes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HPO<sub>4</sub>,...) on doit suivre des règles pour la représentation de ces molécules :

- ✓ Calculer le nombre total d'électron de valence,
- ✓ Calculer le nombre de doublet électronique,

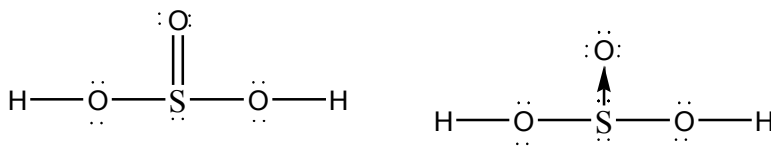
## Chapitre IV. Liaisons chimiques

### Structure électronique de la molécule

- ✓ Situer l'atome central, qui doit répondre à certains critères : faire plusieurs liaisons, un élément de la famille (C, N, O ou halogène sauf F) et le moins électronégatif,
- ✓ On commence à déplacer les liaisons en priorités,
- ✓ Calculer l'octet de chaque atome et compléter par des doublets libres,
- ✓ Envisager une ou plusieurs liaisons multiples,
- ✓ Attribuer à chaque atome sa charge formelle éventuelle.

#### Exemple :

$\text{H}_2\text{SO}_3$  : 26 électrons de valence, 13 doublets.

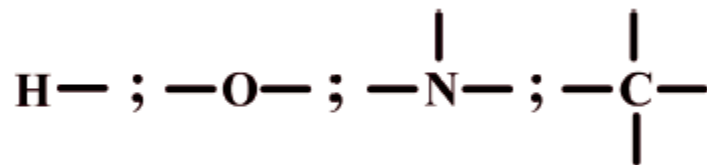


#### e. *Liaison covalente :*

Une **liaison covalente** entre deux atomes A et B se forme lorsque l'approche mutuelle des deux atomes permet le recouvrement des nuages électroniques respectifs des électrons de valence et l'appariement des spins. Ce type de liaison apparaît principalement lorsqu'une molécule est formée de  $\text{A}^\bullet + \bullet\text{B} \longrightarrow \text{A}:\text{B}$  ou  $\text{A}-\text{B}$  deux non-métaux, de deux atomes identiques ou lorsqu'un non-métal se lie avec l'atome d'hydrogène ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,...).

#### i. Valence d'un atome:

La valence d'un élément est le nombre de liaisons de covalence que peut former cet élément. Voici quelques valences d'atomes :



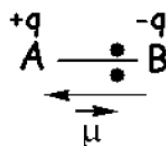
#### ii. Longueur de liaison:

C'est la distance internucléaire correspondant à la position moyenne des atomes à l'équilibre du système constitué de deux atomes A et B liés ( $\text{A}-\text{B}$ ). Entre deux atomes identiques, la liaison est d'autant plus courte qu'elle est multiple.

#### iii. Moment dipolaire électrique:



Le **moment dipolaire électrique permanent** de la molécule A–B est le vecteur, dirigé de l'extrémité négative du dipôle (B) vers l'extrémité positive (A), dont la norme vaut :



$$\chi(A) < \chi(B)$$

$$\mu = q \cdot d = \delta \cdot e \cdot d$$

Où ;

$$1 \text{ e.A}^\circ = 4,8\text{D} \text{ (D : Debye),}$$

d: distance qui sépare les deux charges.

$$\mu = \delta \cdot e \cdot d \cdot 4,8 \text{ en D (} 0 \leq \delta \leq 1 \text{)}$$

Lorsque le moment global est nul, la molécule est apolaire (ou non polaire) ; dans le cas contraire la molécule est polaire.

**Question** : Comment peut-on savoir si la liaison est covalente ou ionique ?

**Réponse** :  $\Delta x \geq 1,67$  ionique :  $\Delta x \leq 1,67$  covalent à caractère ionique,

Exemple :

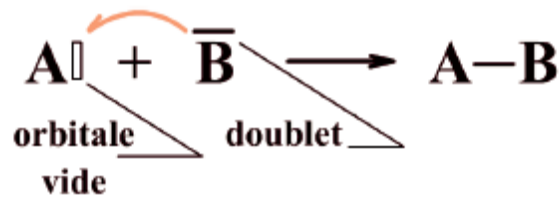
Na (0,93) et Cl(3,16)  $\Rightarrow \Delta x \geq 1,67 \Rightarrow$  Liaison ionique,

iv. Le pourcentage ionique :

$$\% \text{Ionique} = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{theo}} \cdot 100$$

f. *Liaison de coordination ou dative* :

Lorsqu'il s'agit de don d'un doublet entier par un donneur (porteur d'au moins un doublet libre) à un accepteur comportant une lacune électronique. On parle alors d'une **liaison de covalence dative** ou **liaison de coordination**.

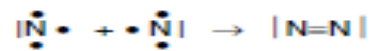


g. *Liaison double ou triple :*

Si les atomes possèdent plus qu'un électron célibataire. Ils peuvent former des liaisons doubles ou triples.

Exemple :

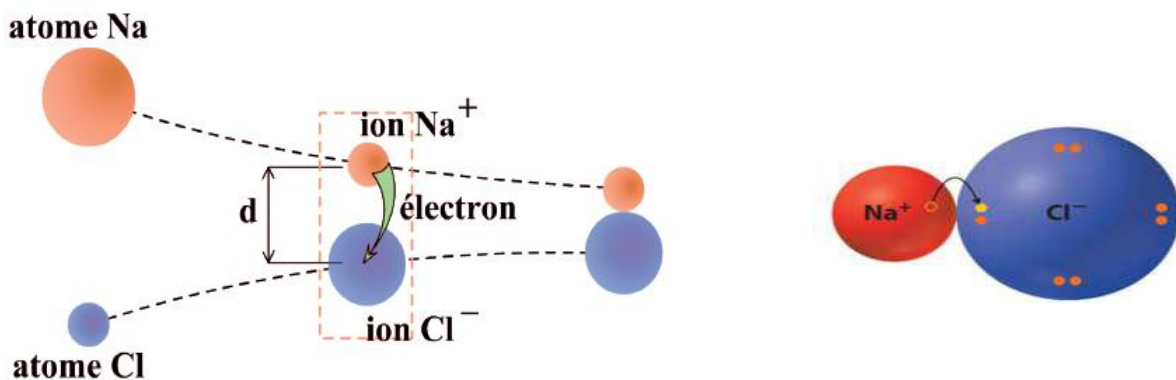
Formation de la triple liaison au sein du diazote  $\text{N}_2$  :



h. *Liaison ionique :*

Liaison ionique implique un transfert d'électron d'un atome à un autre ; ce type de liaison apparaît principalement lorsque la molécule est formée d'un métal (un bon donneur d'électron :  $\text{I}_A, \text{II}_A, \text{III}_A$ ).

Exemples :



i. *Liaison métallique :*

Une autre forme de liaison se manifeste dans les métaux (très bons conducteurs de l'électricité). Elle est appelée pour cela la **liaison métallique**.

## Chapitre IV. Liaisons chimiques

---

### Structure électronique de la molécule

*j. La charge formelle :*

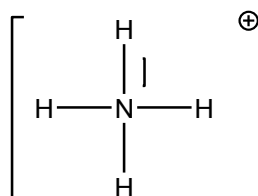
Il arrive souvent, quand on écrit des formules de Lewis, que la règle de l'octet soit satisfaite par différents arrangements d'atomes, de liaisons et de paires d'électrons non liées. On se demande alors lequel de ces arrangements décrit le mieux les liaisons dans l'espèce considérée. Pour aider à répondre à cette question, on peut assigner une charge à chaque atome de la molécule ou de l'ion. Ces charges sont dites 'formelles' car elles ne correspondent pas nécessairement à des charges réelles, puisqu'on utilise, pour les définir, des règles arbitraires.

Pour définir les charges formelles, on fait l'hypothèse que chaque paire d'électrons mise en commun est partagée également entre les deux atomes, et on assigne un de ces électrons à chaque atome. Les paires d'électrons non partagées sont assignées à l'atome sur lequel elles sont situées. La charge formelle d'un atome dans une formule de Lewis est alors calculée suivant l'équation suivante:

Charge formelle = (Nombre total d'électrons de valence de l'atome) – (Nombre total d'électrons non partagés) –  $\frac{1}{2}$  (Nombre total d'électrons partagés)

Exemple :

L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ , qui a pour formule :



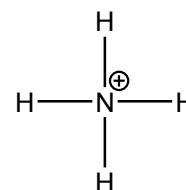
Dans cette molécule, chaque hydrogène a un électron de valence et partage deux électrons avec l'atome d'azote.

La charge formelle de H =  $1 - 0 - \frac{1}{2}(2) = 0$

L'atome d'azote a cinq électrons de valence, et, dans  $\text{NH}_4^+$  et partage huit électrons dans ses quatre liaisons covalentes avec les hydrogènes.

Charge formelle de N =  $5 - 0 - \frac{1}{2}(8) = +1$

On peut alors écrire  $\text{NH}_4^+$ , sous la forme :



## 2. La théorie V.S.E.P.R (répulsion des paires électroniques de la couche de valence) :

La géométrie d'une molécule polyatomique c'est la disposition de ces atomes dans l'espace. Cette théorie est basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence.

## Chapitre IV. Liaisons chimiques

---

### Structure électronique de la molécule

a. *Méthode V.S.E.P.R.* :

Gillespie a donné les règles de l'orientation des liaisons autour de l'atome central d'une molécule.

i. Postulat de Gillespie :

- # Toutes les paires d'électrons (liantes ou non liantes) se trouvent à la même distance du noyau.
- # On suppose que ces paires se plaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau occupe le centre,
- # Ces doublets se repoussent mutuellement, et sont les plus éloignés les uns des autres pour minimiser les répulsions électroniques,
- # La formulation V.S.E.P.R s'exprime ainsi par l'expression suivante :  $\mathbf{AX}_m\mathbf{E}_n$

Où :

m : le nombre d'atome X aux quels est liées l'atome central A et celui des entités non liantes E qu'il possède en propre.

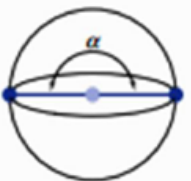
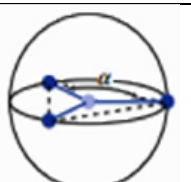
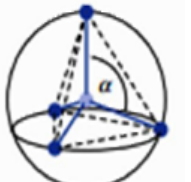
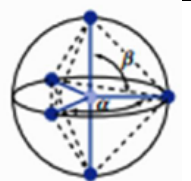
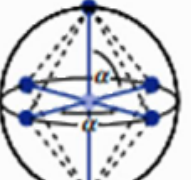
- # Gillespie considère que les liaisons multiples se comportent comme des liaisons simples,
- # Pour établir la formulation V.S.E.P.R, il est nécessaire d'établir la représentation de Lewis.

ii. Géométries des édifices suivant V.S.E.P.R :

Nous présentons dans ce qui suit la géométrie de certaines molécules suivant la somme  $m+n$  de la formule  $\mathbf{AX}_m\mathbf{E}_n$  :

Chapitre IV. Liaisons chimiques  
Structure électronique de la molécule

Tableau récapitulatif :

Répulsion	$AX_nE_m$	$n+m$	$n$	Géométrie	Exemples
 $\alpha=180^\circ$	$AX_2$	<b>2</b>	2	Linéaire	<b><math>BeCl_2, CO_2, HCN</math></b>
 $\alpha=120^\circ$	$AX_3$	<b>3</b>	3	Trigonal plan	<b><math>BF_3, AlCl_3, NO_3^-, CO_2^{2-}, COCl_2</math></b>
	$AX_2E_1$		2	En V	<b><math>SO_2, SnCl_2, NO_2^-</math></b>
 $\alpha=109,47^\circ$	$AX_4$	<b>4</b>	4	Tétraèdre	<b><math>CH_4, SiCl_4, NH_4^+</math></b>
	$AX_3E_1$		3	Pyramide	<b><math>NH_3, H_3O^+, PCl_3</math></b>
	$AX_2E_2$		2	En V	<b><math>H_2O, H_2S, TeF_2</math></b>
 $\alpha=120^\circ, \beta=90^\circ$	$AX_5$	<b>5</b>	5	Bipyramide	<b><math>PCl_5</math></b>
	$AX_4E_1$		4	Bipyramide	<b><math>TeCl_4, SF_4, TeF_4</math></b>
	$AX_3E_2$		3	En T	<b><math>ICl_3, ClF_3</math></b>
	$AX_2E_3$		2	Linéaire	<b><math>XeF_2</math></b>
 $\alpha=90^\circ$	$AX_6$	<b>6</b>	6	Octaèdre	<b><math>SF_6, SeF_6, TeF_6</math></b>
	$AX_5E_1$		5	Pyramide	<b><math>BrF_5, IF_5</math></b>
	$AX_4E_2$		4	Carré	<b><math>XeF_4, ICl_4^-</math></b>

## Chapitre IV. Liaisons chimiques

---

### Structure électronique de la molécule

b. *Facteurs qui influencent la géométrie moléculaire :*

i. Influence de la nature des doublets :

Les doublets libres (E) sont plus volumineux que les doublets liants (X). Les distances entre doublets non liants et doublets liants se classent ainsi :

**Distance non liant/non liant < non liant < distance non liant/liant < distance liant/liant.**

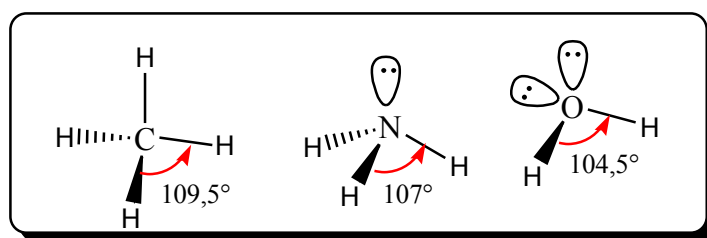
Les interactions répulsives entre doublets non liants et doublets liants varient en sens inverse de la distance :

**Répulsion non liant/non liant > répulsion non liant/liant > répulsion liant/liant.**

Ce qui se traduit par une modification des angles :



Un doublet non liant provoque l'ouverture des angles E-A-X et la fermeture des angles de liaison X-A-X.

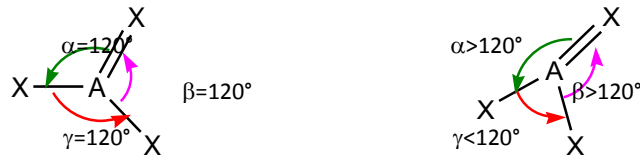


ii. Influence des liaisons doubles :

Les liaisons doubles correspondent à deux doublets soit quatre électrons. La charge étant plus importante, la répulsion sera plus élevée ; ce qui va modifier les angles de la figure de répulsions.

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

---

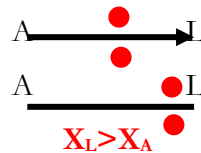


-Pour les triples liaisons qui impliquent une géométrie linéaire et n'influent pas donc les angles.

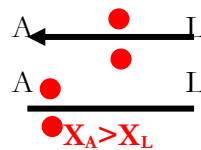
iii. Influence de la nature des atomes latéraux :

La nature des atomes latéraux va, elle aussi, influencer sur la géométrie moléculaire.

- ✓ Si ces atomes sont plus électronégatifs que l'atome central, les doublets de liaisons se rapprocheront d'eux.



- ✓ Inversement, ils se rapprocheront de l'atome central si celui-ci est le plus électronégatif.



- ✓ Les distances étant modifiées, la répulsion le sera également et par conséquent, la géométrie de la molécule sera modifiée.

iv. Influence de l'atome central :

Pour des molécules ne différant que par la nature de l'atome central, on observe également des variations d'angles.

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

**Tableau récapitulatif.**

p	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX <sub>2</sub>	Droite	Linéaire	180	BeCl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , HCN
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX <sub>3</sub>	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	BF <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub>
3	2	1	AX <sub>2</sub> E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	SO <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
3	1	2	AXE <sub>2</sub>	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX <sub>4</sub>	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	CH <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
4	3	1	AX <sub>3</sub> E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	NH <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
4	2	2	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S
4	1	3	AXE <sub>3</sub>	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX <sub>5</sub>	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	PCl <sub>5</sub>
5	4	1	AX <sub>4</sub> E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	SF <sub>4</sub> , TeCl <sub>4</sub>
5	3	2	AX <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	ICl <sub>3</sub> , ClF <sub>3</sub>
5	2	3	AX <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , XeF <sub>2</sub> , ICl <sub>2</sub> <sup>-</sup>
5	1	4	AXE <sub>4</sub>	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX <sub>6</sub>	Octaèdre	Octaèdre	90	SF <sub>6</sub>
6	5	1	AX <sub>5</sub> E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	BrF <sub>5</sub> , IF <sub>5</sub>
6	4	2	AX <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	Octaèdre	Carrée (plane)	90	XeF <sub>4</sub> , BrF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
6	3	3	AX <sub>3</sub> E <sub>3</sub>	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX <sub>2</sub> E <sub>4</sub>	Octaèdre	Linéaire	180	

### 3. La théorie quantique :

#### a. Méthode L.C.A.O (combinaison linéaire des orbitales atomiques) :

Cette méthode consiste à considérer que la formation d'onde moléculaire et donc de liaison est une combinaison linéaire des orbitales atomique (CLAO).

- # L'atome H<sub>A</sub> possède une orbitale atomique (OA) 1s<sub>A</sub> qui correspond à la formation d'onde  $\psi_A$ .
- # L'atome H<sub>B</sub> possède une orbitale atomique (OA) 1s<sub>B</sub> qui correspond à la formation d'onde  $\psi_B$ .
- # La molécule H<sub>A</sub>-H<sub>B</sub> possède une orbitale moléculaire (OM)  $\psi_{AB}$  avec :  $\psi_{AB} = a\psi_A + b\psi_B$



---

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

---

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

$$\psi_{AB}^2 = (a\psi_A + b\psi_B)^2 = a^2\psi_A^2 + 2ab\psi_A\psi_B + b^2\psi_B^2$$

La probabilité de trouver l'électron autour du noyau est égal à :

$a^2\psi_A^2$  : Si l'électron est proche de  $H_A$ ,

$b^2\psi_B^2$  : Si l'électron est proche de  $H_B$ ,

$2ab\psi_A\psi_B$  : Si l'électron est situé entre l'atome  $H_A$  et l'atome  $H_B$  assurant la liaison.

-Pour des raisons de symétrie, les atomes  $H_A$  et  $H_B$  jouent le même rôle et il n'y a pas de raison pour que l'électron soit plus près de  $H_A$  que de  $H_B$  ou inversement.

-La probabilité de trouver l'électron près de  $H_A$  est égale à la probabilité de le trouver près de  $H_B$ , nous avons donc :  $a^2\psi_A^2 = b^2\psi_B^2$

-De plus dans le cas des orbitales  $\psi_A$  et  $\psi_B$  qui sont identiques (type 1s), d'où :  $a^2=b^2$  et  $b=\pm a$

$\psi_{AB} = a\psi_A + a\psi_B = a(\psi_A + \psi_B)$  Orbitale moléculaire liante (OM liante)

$\psi_{AB} = a\psi_A - a\psi_B = a(\psi_A - \psi_B)$  Orbitale moléculaire antiliante (OM antiliante)

Ainsi le recouvrement des deux orbitales atomiques donne naissance à deux orbitales moléculaires.

*b. Une orbitale liante :*

- D'énergie plus basse que celle des orbitales atomiques,
- Résulte d'un recouvrement de deux lobes « semblables »,
- Les électrons, dans ce type d'orbitale moléculaire, ont une forte probabilité d'occupation de l'espace situé entre les noyaux, ce qui donne lieu à une liaison efficace.

*c. Une orbitale antiliante :*

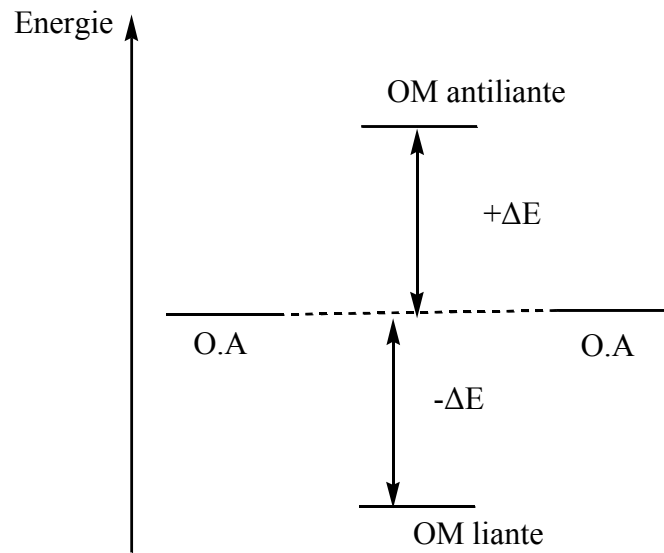
- D'énergie plus haute que celle des deux OA,
- Recouvrement de deux lobes de signes opposés,
- Cette OM possède un plan nodal où la probabilité de trouver l'électron est nulle,
- Dans ce type d'OM, les électrons ont plus de chance de se trouver en dehors de l'espace internucléaire.

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

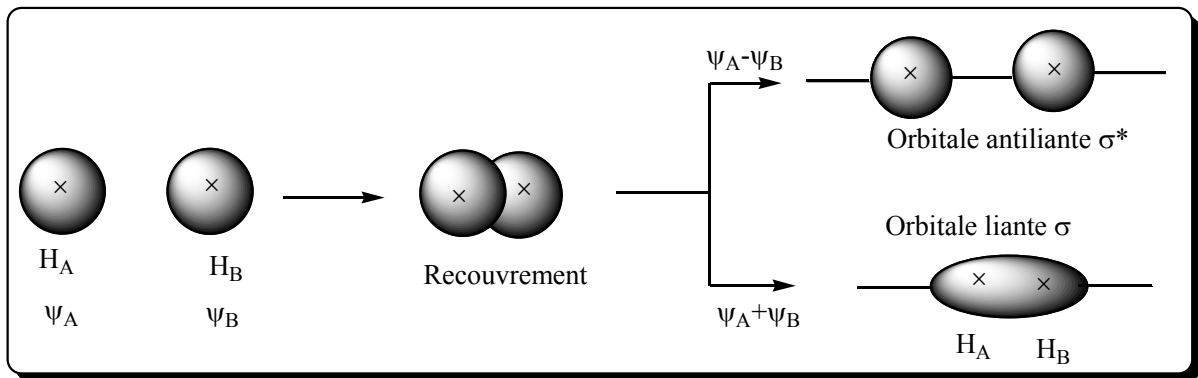
Les OM qui peuvent se former lors du recouvrement des orbitales s-s, s-p et p-p sont :

*d. Recouvrement axial :*

-Si le recouvrement s'effectue de telle sorte que les deux O.A mettent en commun leur axe de symétrie, qui devient celui de l'OM, s'il s'agit d'une liaison  $\sigma$ .



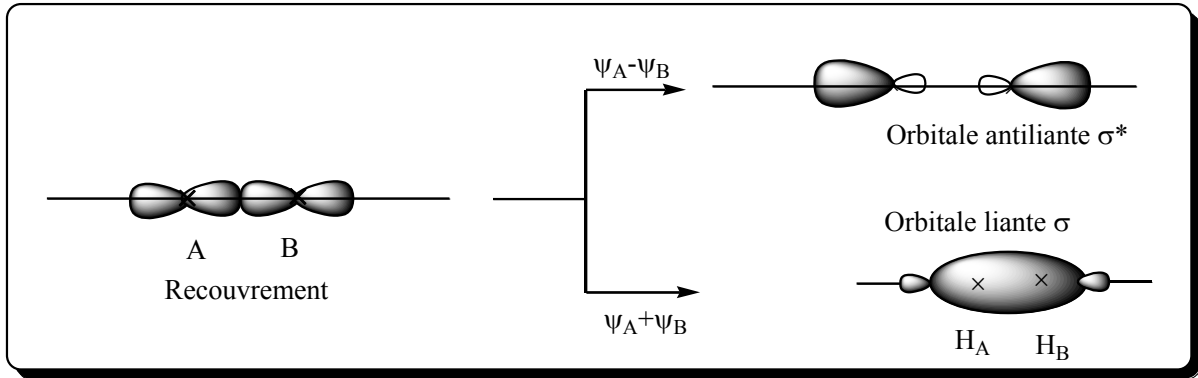
**Figure 1.** Représentation schématique de l'interaction de 2 O.A pour engendrer 2 O.M



-Les recouvrements des O.A : s-s et s-p permettent la formation des liaisons sigma,

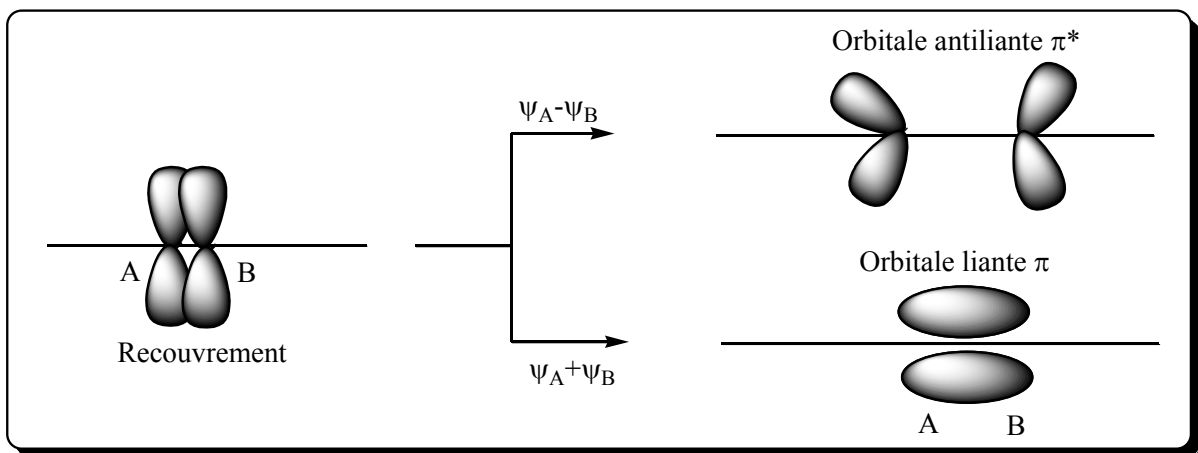
- Il y'a aussi le recouvrement axial entre 2O.A de type p.

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**



*e. Recouvrement latéral :*

- Ce il ne peut s'effectué que entre deux orbitales p où les O.A sont orientées perpendiculairement à l'axe internucléaire,
- Il s'agit d'une liaison  $\pi$ ,
- Toutes les liaisons simples sont de type  $\sigma$  alors que les liaisons doubles ont une de type  $\sigma$  et une de type  $\pi$ .

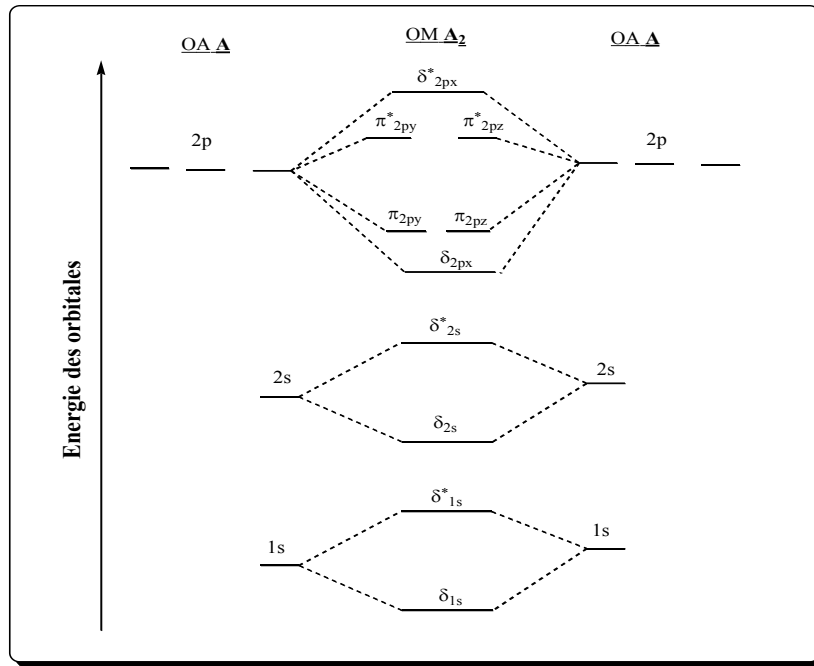


Liaison  $\pi$  entre des orbitales atomiques ( $2p_x+2p_x$ ) ou ( $2p_y+2p_y$ ).

*f. Diagramme  nerg tique :*

Le diagramme énergétique d'une molécule constitue une base pour la détermination de l'indice de liaison (ou nombre de liaison) et les propriétés magnétiques.

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**



**Figure 2.** Diagramme énergétique des orbitales moléculaires d'une molécule  $A_2$

L'ordre des niveaux d'énergie est en général le suivant :

$$(\delta_{1s}) < (\delta^*_{1s}) < (\delta_{2s}) < (\delta^*_{2s}) < (\delta_{2px}) < (\pi_{2py}) = (\pi_{2pz}) < (\pi^*_{2py}) = (\pi^*_{2pz})$$

Par contre, dans les molécules légères ( $N_2$ ,  $C_2, \dots$ ), il y a interaction  $\delta^*_{2s} - \delta_{2px}$  ; il s'ensuit une répulsion qui augmente l'énergie l'orbitale devenant ainsi supérieure à celle de l'orbitale  $\pi_{2p}$  ( $\pi_{2py}$  et  $\pi_{2pz}$ ). L'ordre des niveaux d'énergie est le suivant :

$$(\delta_{1s}) < (\delta^*_{1s}) < (\delta_{2s}) < (\delta^*_{2s}) < (\pi_{2py}) = (\pi_{2pz}) < (\delta_{2px}) < (\pi^*_{2py}) = (\pi^*_{2pz})$$

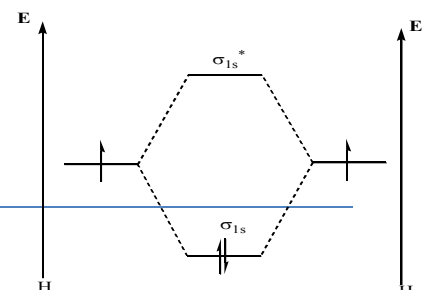
Le remplissage des orbitales moléculaires suit les mêmes règles que celui des orbitales atomiques.

i. Indice (ou nombre) de liaison ( $\omega$ ) :

Le nombre de liaison renseigne sur la force de la liaison. Plus  $\omega$  est grand plus la liaison est forte et sa longueur est courte. Si  $\omega$  est nul, aucune liaison ne peut être assurée et la molécule ne peut pas exister.

$$\omega = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électron non liants}}{2}$$

Exemple :



## Chapitre IV. Liaisons chimiques

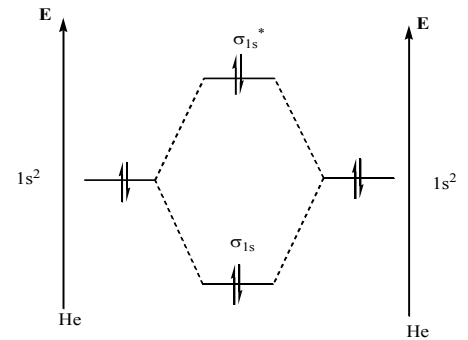
### Structure électronique de la molécule

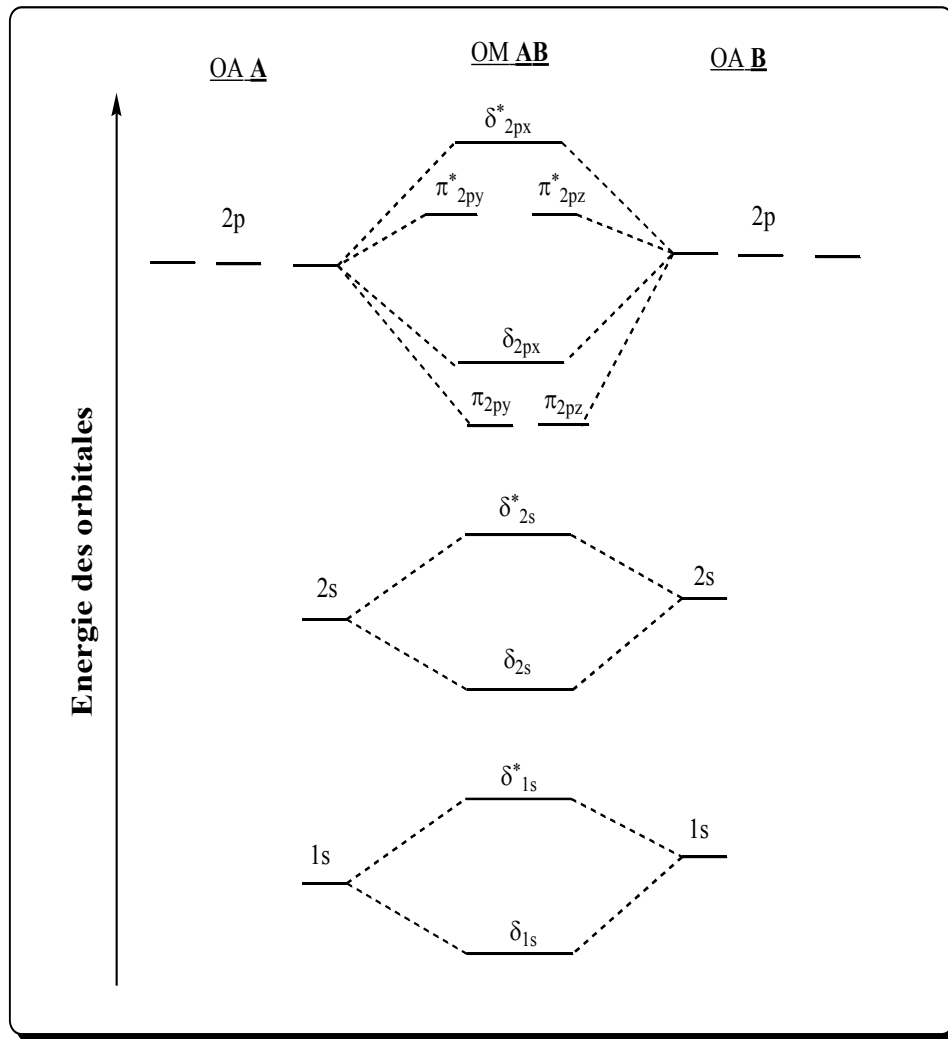
- Molécule homonucléaire  $H_2$ ;  $1H : 1s^1$ 
  - Configuration électronique de  $H_2 : \sigma_s^2$
  - $\omega=1$  : type de liaison  $\sigma$
  - La molécule est diamagnétique (tout les électrons sont appariés).

- Molécule homonucléaire  $He_2$ ;  $2He : 1s^2$ 
  - Configuration électronique de  $He_2 : \sigma_{1s}^2 \sigma_{2s}^2$
  - $\omega=0$  : aucune liaison ne se forme
  - La molécule n'existe pas.

ii. Les molécules hétéronucléaires:

Les O.A de l'atome le plus électronégatif de la molécule hétéronucléaire ont des énergies plus faibles. Par conséquence, les O.M  $\pi_x$  et  $\pi_y$  de la molécule sont plus stables que  $\sigma_z$  (il y'a toujours interaction s-p).





**Figure 3.** Diagramme énergétique des orbitales moléculaires d'une molécule AB

L'ordre des niveaux d'énergie, identique à celui des molécules diamagnétiques homonucléaires légères est le suivant :

$$(\delta_{1s}) < (\delta^*_{1s}) < (\delta_{2s}) < (\delta^*_{2s}) < (\delta_{2px}) < (\pi_{2py}) = (\pi_{2pz}) < (\delta_{2px}) < (\pi^*_{2py}) = (\pi^*_{2pz}) < (\delta^*_{2px})$$

*g. Hybridation :*

L'hybridation permet d'expliquer la configuration spéciale des molécules,

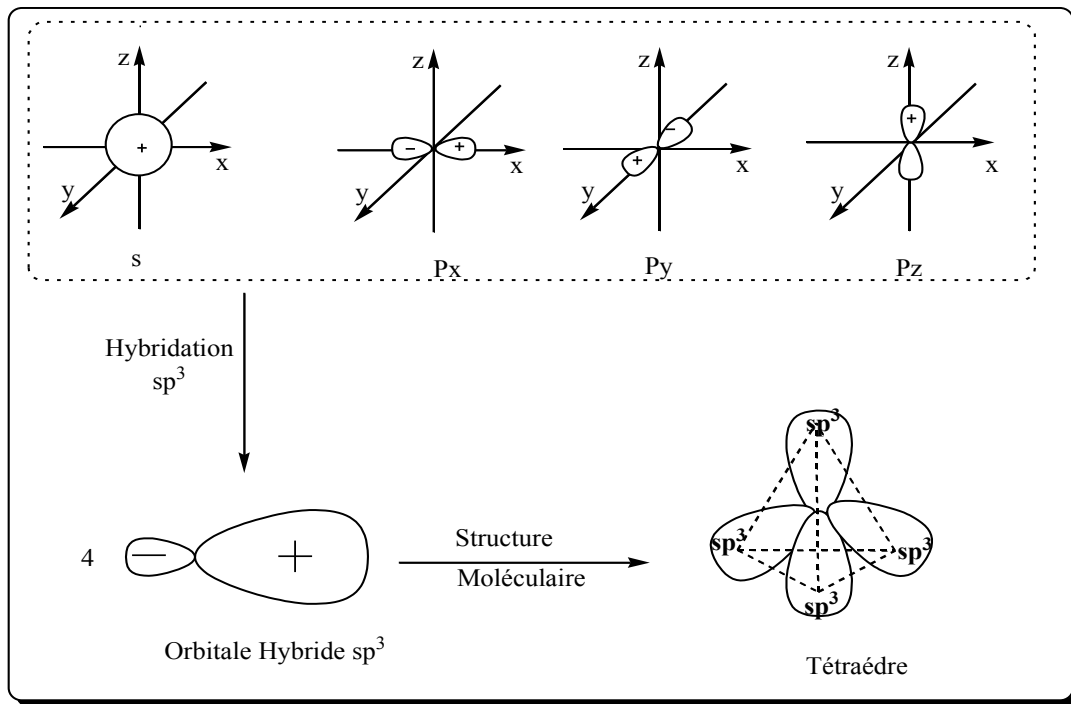
i. Hybridation  $sp^3$  :

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec trois orbitales p d'un même atome.

Exemple :

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

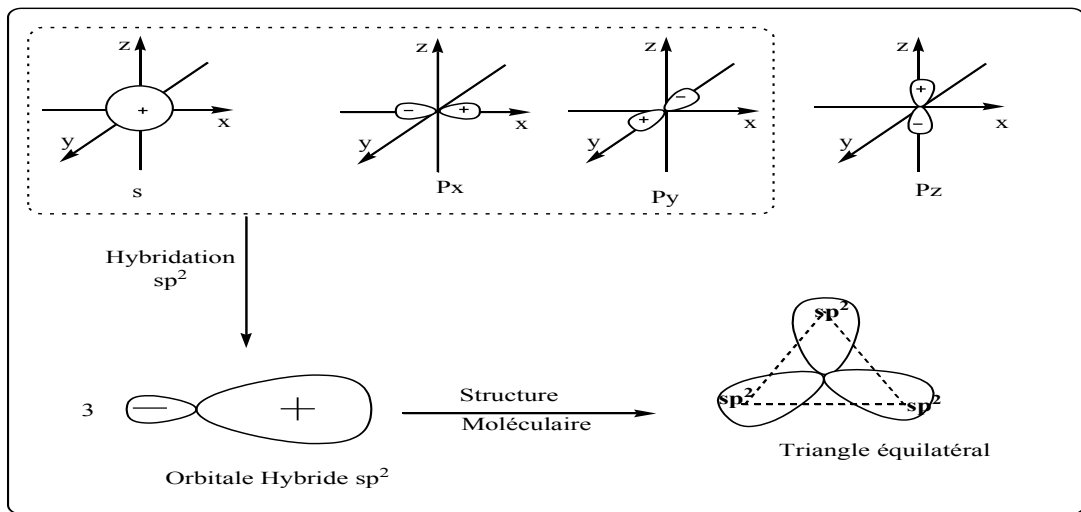
Dans la molécule  $\text{CH}_4$ , une structure tétraédrique régulière a été adoptée avec le carbone au centre de polyèdre et les atomes d'hydrogène aux sommets.



**Figure 4.** Hybridation  $sp^3$

ii. Hybridation  $sp^2$  :

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec deux orbitales p d'un même atome. Pour décrire une molécule triangulaire ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ); l'autre orbitale p est inchangée et sera à l'origine de la liaison  $\pi$  de l'éthylène.

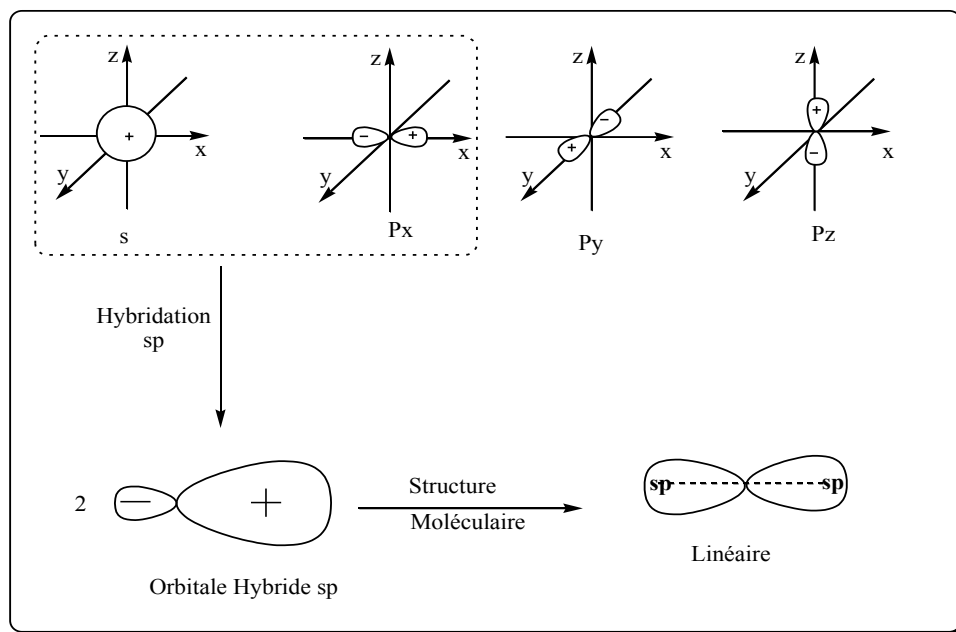


**Figure 5.** Hybridation  $sp^2$

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

iii. Hybridation sp :

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec une orbitale p d'un même atome. Pour décrire une molécule linéaire tel que (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) ; les deux autres orbitales p sont inchangées à l'origine, par exemple, les deux liaisons π dans l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).



**Figure 6.** Hybridation sp

**Correspondance entre Hybridation et VSEPR**

<i>VSEPR AX<sub>m</sub>E<sub>n</sub></i>	<i>Hybridation</i>	<i>Géométrie</i>
AX <sub>2</sub>	sp	Linéaire
AX <sub>3</sub>	sp <sup>2</sup>	Trigonale plan
AX <sub>4</sub>	sp <sup>3</sup>	Tétraèdre
AX <sub>5</sub>	d sp <sup>3</sup>	Bipyramide trigonale
AX <sub>6</sub>	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	Octaèdre



**Exercices d'applications :**

**Exercice 1.**

1. Donner la structure électronique des atomes constituant chaque molécule. En déduire la représentation de Lewis pour les molécules suivantes :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ .
2. Montrer que la règle de l'octet n'est pas respectée pour le  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{BH}_3$ , et  $\text{SF}_6$ .

*Données:*

${}_1\text{H}$ ,  ${}_6\text{C}$ ,  ${}_7\text{N}$ ,  ${}_8\text{O}$ ,  ${}_{15}\text{P}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{17}\text{Cl}$ ,  ${}_9\text{F}$ ,  ${}_5\text{B}$ .

**Solution :**

1.

${}_1\text{H}$ :  $1s^1$

${}_6\text{C}$ :  $1s^2/2s^22p^2 \Rightarrow \text{C}^*: 1s^2/2s^12p^3$

${}_7\text{N}$ :  $1s^2/2s^22p^3$

${}_8\text{O}$ :  $1s^2/2s^22p^4$

${}_{15}\text{P}$ :  $1s^22s^22p^6/3s^23p^3$

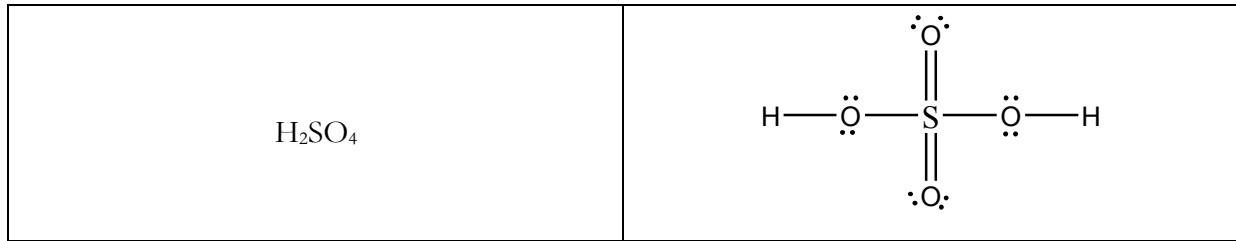
${}_{16}\text{S}$ :  $1s^22s^22p^6/3s^23p^4$

${}_{17}\text{Cl}$ :  $1s^22s^22p^6/3s^23p^5$

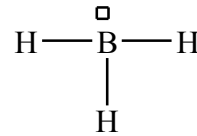
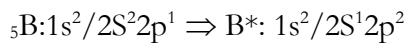
**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

Molécules	Structure de Lewis
CO <sub>2</sub>	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$
PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}^- \\   \\ \text{O}^- \end{array}$
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \uparrow \\ \ddot{\text{O}}=\text{N}-\text{N}=\ddot{\text{O}} \\ \downarrow \\ \ddot{\text{O}} \end{array}$
HNO <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \uparrow \\ \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{N}=\ddot{\text{O}} \end{array}$
HClO <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\    \\ \ddot{\text{O}}=\text{Cl}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\    \\ \ddot{\text{O}} \end{array}$
SO <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ // \\ \text{S} \\ // \\ \ddot{\text{O}} \\   \\ \ddot{\text{O}} \end{array}$
HNO <sub>2</sub>	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

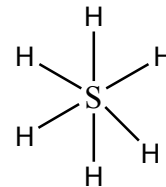
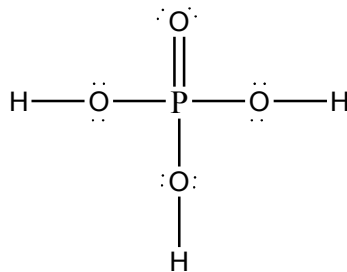
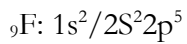
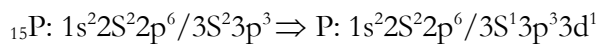
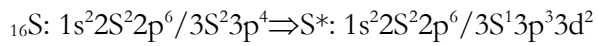


2. Pour  $BH_3$ :



L'atome de bore est entouré de 6 électrons donc la règle de l'octet n'est pas vérifiée.

Pour  $SF_6$ :



L'atome de soufre est entouré de 6 doublets d'électrons donc la règle de l'octet n'est pas vérifiée.

L'atome de phosphore est entouré de 5 doublets d'électrons donc la règle de l'octet n'est pas vérifiée.

**Exercice 2.**

1. La molécule  $KCl$  à l'état gazeux présente un moment dipolaire de 10 Debye. La distance entre les noyaux est de  $2,57 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ .
  - a. La liaison  $KCl$  est-elle purement ionique ?
  - b. Sinon, calculer son pourcentage de caractère ionique

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

On donne  $1D=0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$

2. Dans la molécule d'eau, l'angle  $\widehat{H\text{O}H}$  a pour valeur expérimentale  $105^\circ$ .
- Calculer le moment dipolaire de cette molécule,
  - Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

On donne  $\mu_{\text{O-H}} = 1,51D$  et  $d_{\text{O-H}} = 0,96 \text{ \AA}$ .

**Solution :**

- a. Soit  $\delta$  la charge partielle :

$$|\vec{\mu}_{\text{KCl}}| = \delta \cdot d \Rightarrow \delta = \frac{|\vec{\mu}_{\text{KCl}}|}{d} = \frac{10,0,33 \cdot 10^{-29}}{2,57 \cdot 10^{-10}}$$

$$\Rightarrow \delta = 1,284 \cdot 10^{-19} \text{ Cb}$$

La valeur de  $\delta$  est différente de celle de  $e^-$ , donc KCl n'est pas purement ionique.

- b. Pourcentage ionique de la liaison KCl

$$\%_{\text{ionique}} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{theo}}} \cdot 100 = \frac{\delta \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100 = \frac{\delta}{e} \cdot 100$$

$$\%_{\text{ionique}} = \frac{1,284 \cdot 10^{-19}}{1,66 \cdot 10^{-19}} \cdot 100 = 77,35\%$$

2. La molécule  $\text{H}_2\text{O}$  :

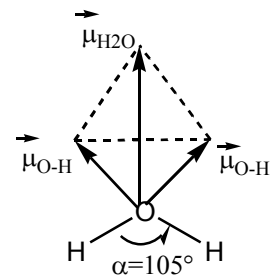
- a. Moment dipolaire de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  :

L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison O-H est polarisée. Il existe donc un moment dipolaire  $\vec{\mu}_{\text{OH}}$  ayant pour direction chaque liaison O-H, le sens étant par convention dirigé des charges positives vers les charges négatives.

En faisant la somme des deux vecteurs  $\vec{\mu}_{\text{OH}}$ , on obtient le moment dipolaire de la molécule  $\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}$  qui est dirigé suivant la bissectrice de l'angle  $\widehat{H\text{O}H}$ .

$$\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = 2\vec{\mu}_{\text{OH}}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{OH}} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} = 2 \cdot 1,51 \cdot \cos \frac{105}{2} = 1,84 \text{ Debye}$$



**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

---

b. Pourcentage ionique de la liaison O-H dans H<sub>2</sub>O :

$$\text{Le pourcentage ionique} = \frac{\mu_{\text{experimental}}}{\mu_{\text{théorique}}} \cdot 100$$

Le moment dipolaire théorique :  $\mu = \delta \cdot e \cdot d$ , 4,8 (en Debye) avec  $\delta = 1$

$\mu_{\text{O-H}} = 1,51\text{D}$  et  $d_{\text{O-H}} = 0,96 \text{ \AA}$ .

$$\% \text{ionique} = \frac{1,51}{1,0,96,4,8} \cdot 100 = \mathbf{32,8}$$

La liaison est de **33%** ionique.

**Exercice 3.**

En utilisant la méthode VSEPR, préciser la forme géométrique des molécules suivantes :  
SiH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, BeCl<sub>2</sub>, COCl<sub>2</sub>.

*Données:* <sub>4</sub>Be, <sub>6</sub>C, <sub>7</sub>N, <sub>8</sub>O, <sub>15</sub>P, <sub>14</sub>Si, <sub>17</sub>Cl.

**Solution:**

<sub>4</sub>Be: 1s<sup>2</sup> / 2s<sup>2</sup>

<sub>6</sub>C: 1s<sup>2</sup> / 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>

<sub>7</sub>N: 1s<sup>2</sup> / 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>

<sub>8</sub>O: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>

<sub>15</sub>P: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> / 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup>

<sub>14</sub>Si: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> / 3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup>

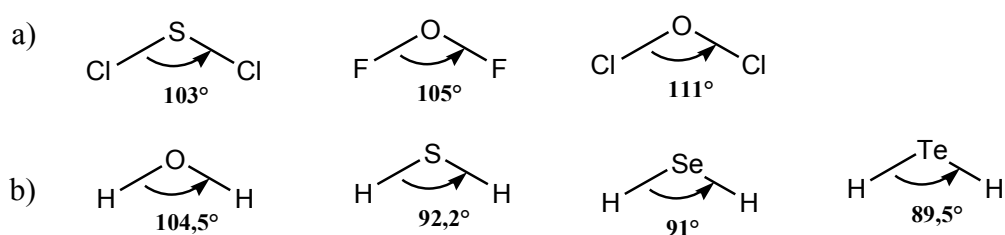
<sub>17</sub>Cl: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> / 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup>

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**

Molécule	Lewis	VSEPR	Géométrie
SiH <sub>4</sub>		AX <sub>4</sub>	 Structure tétraédrique ( $\alpha=109,5^\circ$ )
NH <sub>3</sub>		AX <sub>3</sub> E	 Structure tétraédrique ( $\alpha=107,1^\circ$ )
BeCl <sub>2</sub>		AX <sub>2</sub>	 Molécule linéaire
COCl <sub>2</sub>		AX <sub>3</sub>	 Molécule Plane

**Exercice 4.**

Comment expliquer les différences des angles de liaison dans les molécules suivantes, de géométrie analogue ?



Données.

Elément	S	O	Cl	F
Electronégativité	2,5	3,5	3,0	4,0

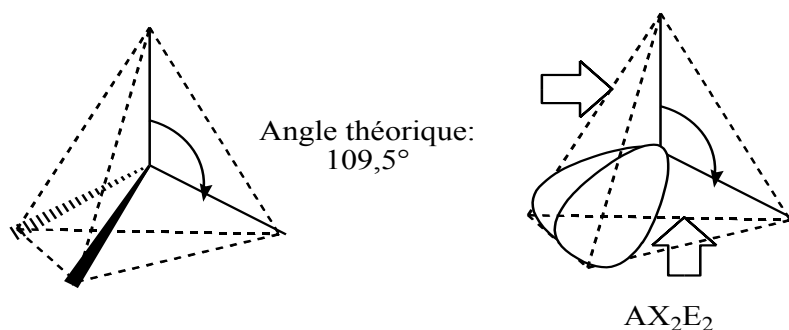
**Solution :**

## Chapitre IV. Liaisons chimiques

---

### Structure électronique de la molécule

Tous les composés proposés sont symbolisés par  $AX_2E_2$  selon VSEPR. La géométrie de base est un tétraèdre : l'angle théorique entre les liaisons est  $109,5^\circ$ . A cause des deux paires non liantes, la forme des molécules est un triangle isocèle. L'effet de répulsion des deux paires non liantes sur les deux paires liantes a tendance à réduire cet angle.



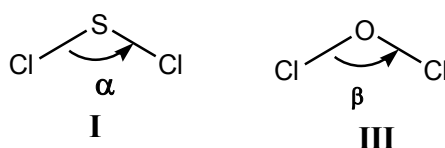
a. Classons les éléments par électronégativité décroissante :

Élément	S	O	Cl	F
Electronégativité	2,5	3,5	3,0	4,0

Comparons entre  $SCl_2$  (I) et  $OCl_2$  (III) qui diffèrent par l'atome central :

-I : Cl est plus électronégatif que S, donc les paires liantes sont plus proches des atomes liés Cl, que de l'atome central S.

-III : O est plus électronégatif que Cl, donc les paires liantes sont plus proches de l'atome central O, que des atomes liés Cl.



La répulsion mutuelle des paires liantes au sein de III tend fortement à écarter les liaisons car ces paires sont proches l'une de l'autre. Cet effet contrebalance l'influence des paires liantes sont plus éloignées l'une de l'autre dans I et l'angle  $\alpha$  ( $103^\circ$ ) reste inférieur à  $109,5^\circ$ .

Comparaison  $OF_2$  (II) et  $OCl_2$  (III) : ils diffèrent par les atomes liés.

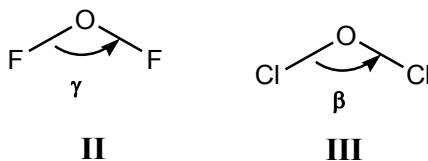
- II : F est plus électronégatif que O, donc les paires liantes sont plus proches des atomes liés F, que de l'atome central O.

## Chapitre IV. Liaisons chimiques

---

### Structure électronique de la molécule

- III : comme déjà mentionné, les paires liantes sont plus proches de l'atome central O que des atomes Cl.



Au sein de II, comme c'était le cas dans I, l'éloignement des paires liantes de l'atome central ne s'oppose pas à l'effet de resserrement des paires non liantes au point qu'un angle de liaison supérieur à la valeur théorique de  $109,5^\circ$  soit observé. L'angle  $\gamma(105^\circ)$  est ainsi inférieur à  $109,5^\circ$ , contrairement à  $\beta(111^\circ)$ .

- b. Les composés diffèrent par l'atome central qui est successivement : O ; S ; Se ; Te, correspondant aux éléments successifs rencontrés en descendant dans le groupe 16. Quand on passe de  $\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{H}_2\text{Te}$ , l'électronégativité de l'atome central diminue donc de façon monotone, et les paires liantes s'éloignent de cet atome central : l'angle de liaison se resserre, ce qui est effectivement observé.

#### Conclusion :

L'effet de l'électronégativité des atomes engagés dans les liaisons pour interpréter les différences des valeurs d'angles de liaison au sein de composé analogues.

#### Exercice 5.

Donner le diagramme énergétique, la structure électronique, l'ordre de liaison et la nature des liaisons des molécules  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{HF}$ .

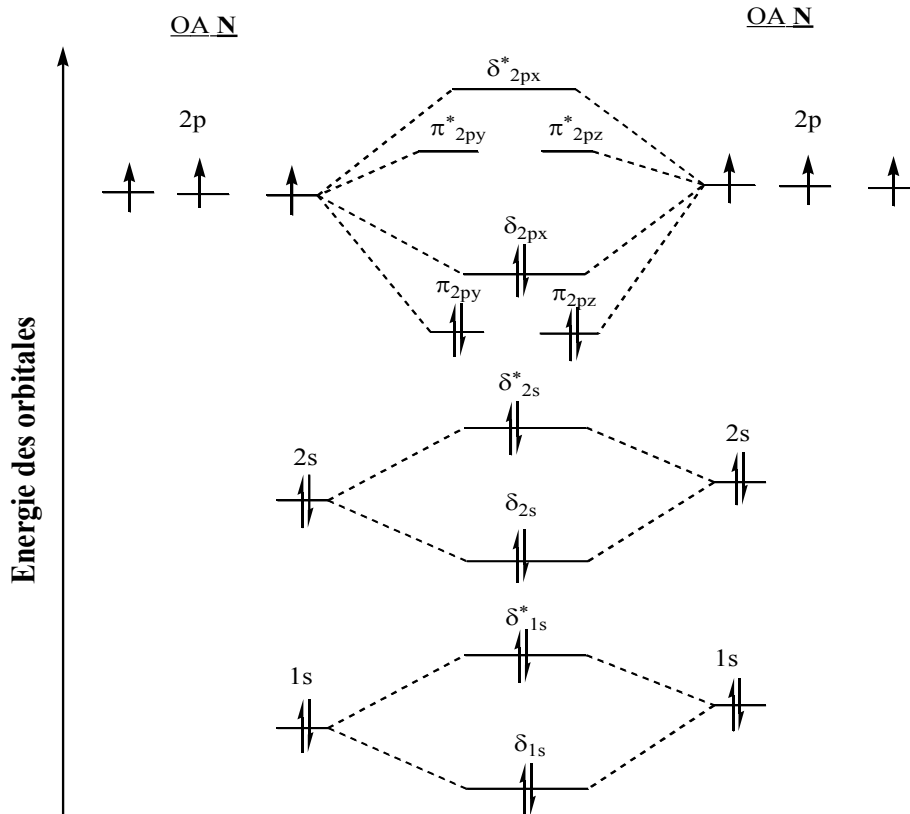
Données :  ${}_7\text{N}$ ,  ${}_6\text{C}$ ,  ${}_8\text{O}$ ,  ${}_1\text{H}$  et  ${}_9\text{F}$ .

#### Solution :

1. Diagramme énergétique de  $\text{N}_2$  ( ${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$ )



**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**



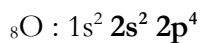
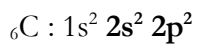
Structure électronique:  $(\delta_{1s})^2 (\delta_{1s}^*)^2 (\delta_{2s})^2 (\delta_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\delta_{2px})^2$

$$\text{Ordre de liaison} = \frac{\text{nombre d'électron liants} - \text{nombre d'électron antiliants}}{2}$$

$$OL = \frac{10 - 4}{2} = 3 \Rightarrow \text{La liaison azote-azote est une liaison covalente triple.}$$

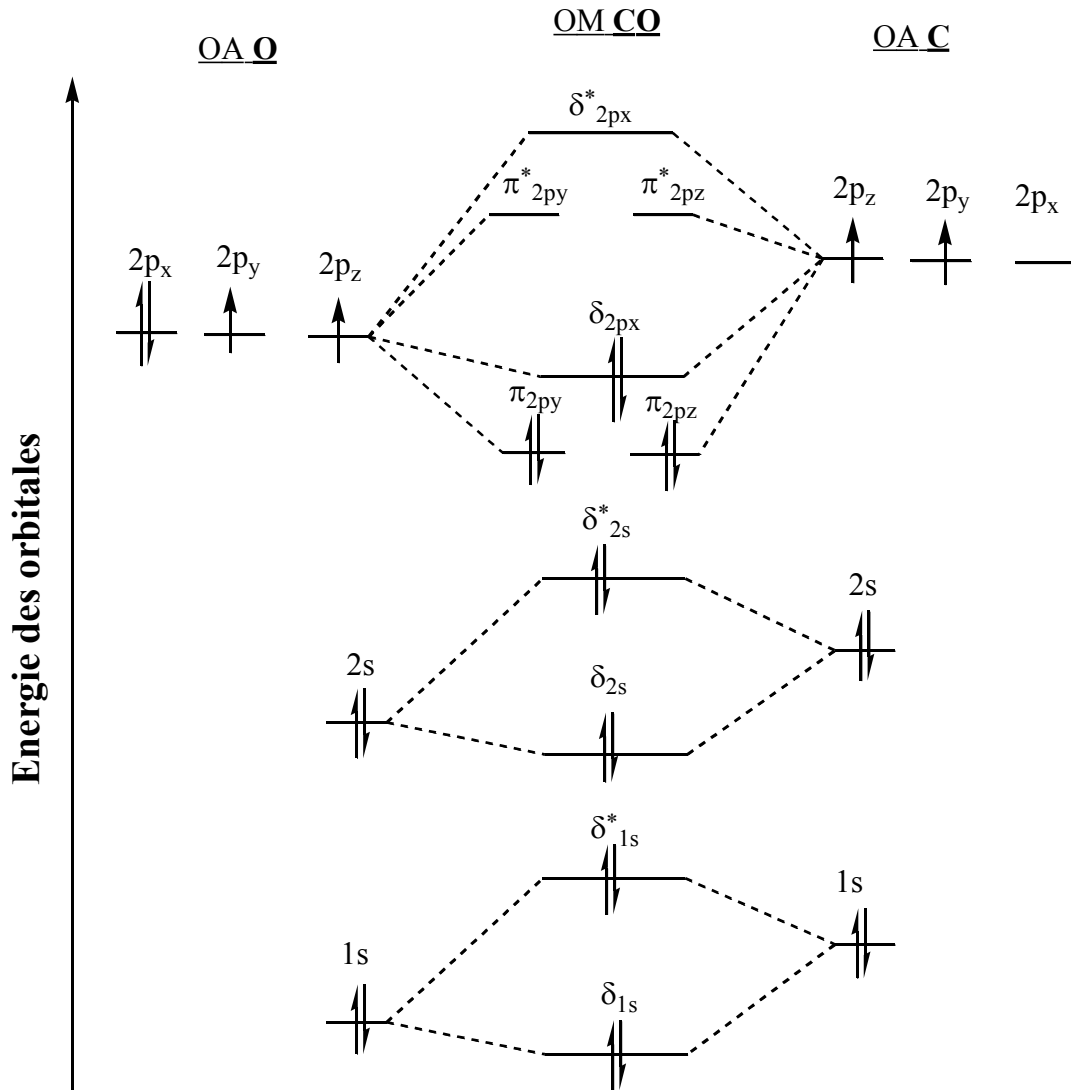
2. Pour la molécule CO :

Structure électronique du  ${}_6\text{C}$  et  ${}_8\text{O}$  :



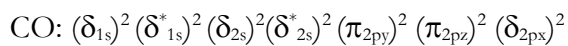
L'oxygène est plus électronégatif que le carbone, est placé à droite du diagramme.

**Chapitre IV. Liaisons chimiques**  
**Structure électronique de la molécule**



L'ordre de remplissage des orbitales moléculaire est identique à celui de la molécule d'azote.

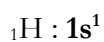
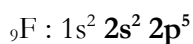
Configuration électronique de CO:



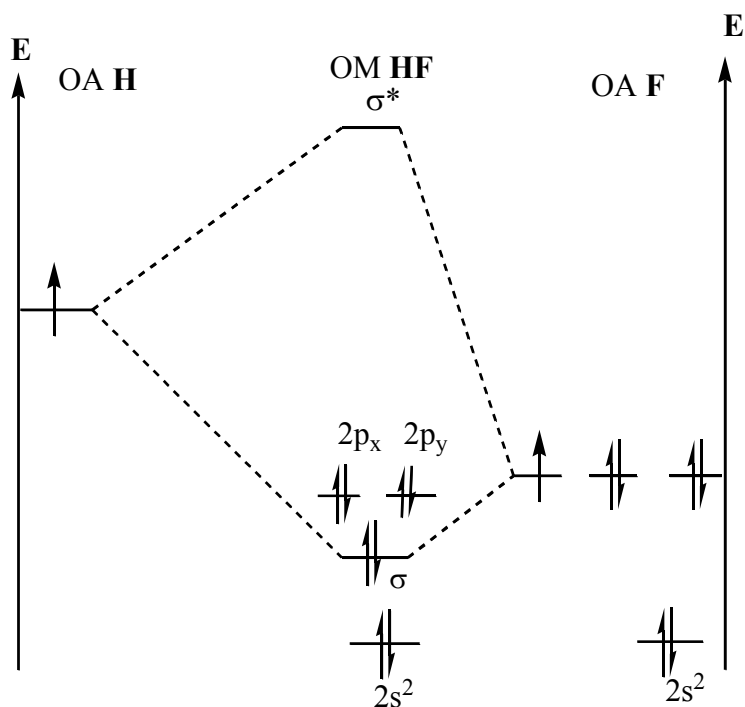
$$\text{Ordre de liaison} = \frac{\text{nombre d'electron liants} - \text{nombre d'electron antiliants}}{2}$$

$$OL = \frac{10 - 4}{2} = 3 \Rightarrow 1 \text{ liaison } \delta \text{ et } 2 \text{ liaisons } \pi.$$

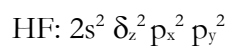
3. Diagramme énergétique de la molécule HF :



L'atome F est plus électronégatif que l'atome H. Les énergies des OA du fluor sont donc plus faibles que celle de l'hydrogène.



3. Configuration électronique de la molécule HF:



$$\text{Ordre de liaison} = \frac{\text{nombre d'électron liants} - \text{nombre d'électron antiliants}}{2}$$

La 2s de F trop éloignée en énergie de la 1s de H ne peut intervenir avec celle-ci et reste au même niveau pour HF :

$OL = \frac{2-0}{2} = 1 \Rightarrow 1 \text{ liaison } \delta$  : on a une liaison covalente simple (liaison  $\delta$ ) et trois doublets non liants autour de F.

## ***Références bibliographiques***

---

- [1]. Meziane Smail, CHIMIE GENERALE, Structure de la matière, BERTI Editions, Alger, 2015.
- [2]. Moszkowicz Pierre, L'ATOME ET LA MOLECULE, Alger, 1990.
- [3]. Le Coarer Jacques, CHIMIE LE MINIMUM A SAVOIR, EDP Sciences, France, 2003 (ISBN 2-86883-636-4).
- [4]. Élisabeth Bardez, CHIMIE GENERALE, exercices et problèmes, Dunod, Paris, 2009 (ISBN 978-2-10-054213-0)
- [5]. Alain Sevin, Christine Dézarnaud-Dandine, LIAISONS CHIMIQUES, STRUCTURE ET REACTIVITE, cours et exercices corrigés, Dunod, Paris, 2006 (ISBN 2 10 049499 6).
- [6]. H.DAVY, Y.FAVREAU, A.YOUSSEFI, 100 EXOS CORRIGES DE PHYSIQUE-CHIMIE, (SBN 10 : 2850306339, ISBN 13 : 9782850306334).
- [6]. Mary-Lorène Goddard, Guillaume Vincenot, La PAES en fiches, CHIMIE GENERALE.
- [7]. Cherkaoui El Moursli fouzia, Rhalib Kniazeva Albina, Nabih Khadija, EXERCICES CORRIGES DE STRUCTURE DE LA MATIERE ET DE LIAISONS CHIMIQUES.
- [8]. [https://aerbook.com/books/The\\_VSEPR\\_Model\\_of\\_Molecular\\_Geometry-8389.html](https://aerbook.com/books/The_VSEPR_Model_of_Molecular_Geometry-8389.html)
- [9]. [http://ekldata.com/2yYkT8TWxTayyFMcKoYzE\\_fwL2s/Chap-5-Geometrie-des-molecules-theorie-de-gillepsie.pdf](http://ekldata.com/2yYkT8TWxTayyFMcKoYzE_fwL2s/Chap-5-Geometrie-des-molecules-theorie-de-gillepsie.pdf)
- [10]. [http://www.rpn.ch/lddr/chimie/telechargements/corriges/os\\_corrige\\_propmol.pdf](http://www.rpn.ch/lddr/chimie/telechargements/corriges/os_corrige_propmol.pdf)
- [11]. [http://www.rpn.ch/lddr/chimie/telechargements/corriges/os\\_corrige\\_propmol.pdf](http://www.rpn.ch/lddr/chimie/telechargements/corriges/os_corrige_propmol.pdf)
- [12]. [http://uel.unisciel.fr/chimie/solutaque/solutaque\\_ch01/co/apprendre\\_ch1\\_02.html](http://uel.unisciel.fr/chimie/solutaque/solutaque_ch01/co/apprendre_ch1_02.html)