

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**

المدرسة العليا في الهندسة الكهربائية و الطاقوية بوهران



**École Supérieure en Génie Électrique et Énergétique d'Oran
ESGE2E**

Polycopié de cours : Structure de la matière

Réalisé par : Dr MRAH Lahouari

Maitre de Conférences B

2018-2019

AVANT-PROPOS

Le présent polycopié de cours que je présente, dans le cadre de mon habilitation s'adresse non seulement aux étudiants des tronc-communs Sciences de la matière (SM), ESG2C, Sciences techniques (ST) etc....qui reçoivent un enseignement général de chimie mais également à tous ceux qui doivent connaître les bases modernes de cette science, sans pour autant devoir en traiter chaque jour en spécialiste. Il porte essentiellement sur les notions fondamentales de chimie générale (structure de la matière).

Avec des étudiants de formation et de niveau souvent très différents, l'enseignant du premier cycle de l'enseignement supérieur rencontre des difficultés pédagogiques non négligeables. Le contenu de ce polycopié résume tout ce qu'un étudiant doit connaître sur la structure de la matière qui fait une partie essentielle de la chimie générale. Il porte essentiellement sur les notions fondamentales de la structure de la matière. Ce polycopié comprend quatre chapitres.

Le chapitre I est consacré aux un rappel de quelques notions fondamentales (les états de la matière et méthodes de séparation, les atomes et molécules, les solutions) est nécessaire pour la compréhension du programme que ce soit en cours, en travaux dirigés.

Le chapitre II traite les principaux constituants de la matière, donc de l'atome, de quelques propriétés physiques de la masse et de la charge. Dans ce même chapitre, nous avons décrit les expériences qui ont mis en évidence : l'électron, le proton, le neutron (Expérience de Crookes, J.J.Thomson, Millikan, et de Goldstein) et la fin de ce chapitre concerne la structure de l'atome et les isotopes ainsi que leurs séparations et leurs stabilités.

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

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

Ce chapitre est aussi dédié à la classification périodique des éléments où seront traités plusieurs points (principe de la classification périodique, lois et propriétés, propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, les familles chimiques).

Le dernier chapitre est réservé à la liaison chimique dans lequel, différentes liaisons ont été traitées : covalente dans la théorie de Lewis, la liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison, géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR, la liaison chimique dans le modèle quantique: théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO), formation et nature des liaisons et diagramme énergétique des molécules.

L'étude des molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitaux atomiques est présentée de façon simple et claire. Les notions de chaque chapitre sont illustrées par des exemples. Ce polycopié de cours représente une synthèse des cours que j'ai assurés depuis mon recrutement en 2011 à ce jour au sein de plusieurs départements à l'université d'Oran (Technologie, ST, SM) et à l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et l'Energies ESG2C. C'est un travail strictement personnel qui émane de ma propre expérience en tant qu'enseignant de cours de structure de la matière.

Dr. MRAH Lahouari, MCB

CHAPITRE I: NOTIONS FONDAMENTALES

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre I Notion Fondamentales:

I- Rappels sur les Notion Fondamentales.....	8
I-1-La matière	8
I-1-1Définition	8
I-1-2 Propriétés chimiques	8
I-1-3 Propriétés physiques	8
I-2 Etats de la matière et méthodes de séparation	8
I-1-3 Propriétés physiques	8
I--2-1 Solide	8
I--2-2 Liquide	8
I-2-3 Gaz.....	8
I-2-4 Changement d'état de la matière.....	9
I-3 Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro L'atome.....	9
I-3-1 La mole, le nombre d'Avogadro (NA).....	9
I I-4 Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire.....	10
I-4-1 Masse molaire, masse atomique	10
I -4-2 Unité de masse atomique (uma).....	11
I-4-3 Volume molaire	11
I-4-4 Loi pondérale.....	11
I-4-5 Proportions définies.....	11
I-4-6 Proportions multiples.....	11
I-5 Aspect qualitatif de la matière.....	11
I-5-1 Corps pur.....	12
I-5-2 Mélange.....	12
I-5-2-1 Mélange hétérogène.....	12
I-5-2-2 Mélange homogène	12
I-5-3 Les solutions	12
I-5-3-1 Solution.....	12
I-5-3-2 Solvant	12
I-5-3-3 Soluté	12
I-5-4 La dilution.....	13
I-5-4-1 Solubilité	13
I-5-4-2 Solution insaturée	13
I-5-4-3 Solution saturée	13
I-6-1 Quantité de matière.....	13
I-6-2 Concentration molaire ou molarité.....	13
I-6-3 Molalité Concentration molale (ou molalité).....	13
I-6-4 Concentration pondérale (massique).....	14
I-6-5 Fraction pondérale ou massique	14
I-6-6 Titre.....	14
I-6-7 La fraction volumique.....	15
I-6-8 La fraction molaire La fraction molaire.....	15
I-6-9 Concentration normale ou Normalité Concentration normale.....	15
I-6-10 Parties par million, milliard, billion.....	15
I I-6-11 Masse volumique et densité Masse volumique.....	16
I-6-12 Densité des solides et des liquides par rapport à l'eau.....	16
I-6-13 La densité d'un liquide ou d'un solide.....	16
I-7 Lois des solutions diluées.....	16

CHAPITRE I: NOTIONS FONDAMENTALES

I-7-1Ébulliométrie.....	17
I-7-2 Cryométrie.....	18

Chapitre I: Rappels sur les Notions Fondamentales

I-1- La matière :

I-1-1 Définition : la matière est tout ce qui compose un corps ou un objet ayant une réalité physique. Elle est composée d'entités microscopiques appelées atomes et molécules, les molécules étant des édifices formés d'au moins deux atomes. C'est l'assemblage de ces atomes et molécules qui définissent la nature d'un échantillon de matière. L'air, l'eau, le sable, le bois et les organismes vivants sont des exemples de matière. La composition d'un échantillon de matière désigne le type d'atomes en présence et les proportions relatives de ces atomes. Exemple : La molécule d'eau, H_2O , est constituée d'hydrogène et d'oxygène : composition qualitative. La molécule d'eau comporte un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène : composition quantitative. La matière est caractérisée par des propriétés physiques et chimiques. La chaleur et la lumière sont, quant à elles, des formes, non pas de matière, mais d'énergie.

I-1-2 Propriétés physiques : Une propriété physique est une caractéristique que présente un échantillon de matière en l'absence de tout changement de sa composition. Une transformation physique modifie la matière à l'échelle macroscopique (c'est-à-dire à l'œil nu). Exemple : Du gaz propane, mis sous pression à l'état liquide dans un réservoir, se vaporise lorsqu'on ouvre la valve du réservoir.

I-1-3 Propriétés chimiques : une propriété chimique est une caractéristique que présente un échantillon de matière et qui a pour conséquence une modification de sa composition moléculaire suite à une réorganisation des atomes. Un changement chimique, aussi appelé réaction chimique, opère à l'échelle microscopique mais les effets résultants sont souvent observables à l'échelle macroscopique. Exemple : Le propane gazeux qui se mélange à l'air, brûle si on craque une allumette et se transforme en dioxyde de carbone et en eau. La matière existe sous forme de corps purs et de mélanges. Les corps purs existent sous forme de corps simples ou de corps composés.

I--2 Etats de la matière et méthodes de séparation : La matière existe sous trois états : solide, liquide et gaz

I--2-1 Solide : les molécules ont moins de liberté, leurs mouvements se réduisent à de simples oscillations autour de positions de l'équilibre, cet état est condensé qui peut être ordonné (état cristallin) ou désordonné (état amorphe). Un solide possède à la fois un volume et une forme propre.

I--2-2 Liquide : les molécules sont au contact les unes des autres, leurs mouvements sont très limités mais il existe encore une agitation moléculaire et leurs positions relatives se modifient d'une façon continue, ils constituent un état fluide c.-à-d. déformable. C'est un état condensé et désordonné, un liquide possède un volume propre mais pas de forme propre.

I-2-3 Gaz : les molécules sont très éloignées les unes des autres, d'autant plus que la pression est plus faible, c'est un état non condensé et totalement désordonné un gaz n'a pas de volume propre, de même les gaz sont doués d'expansibilité : ils occupent tout le volume qui lui est offert.

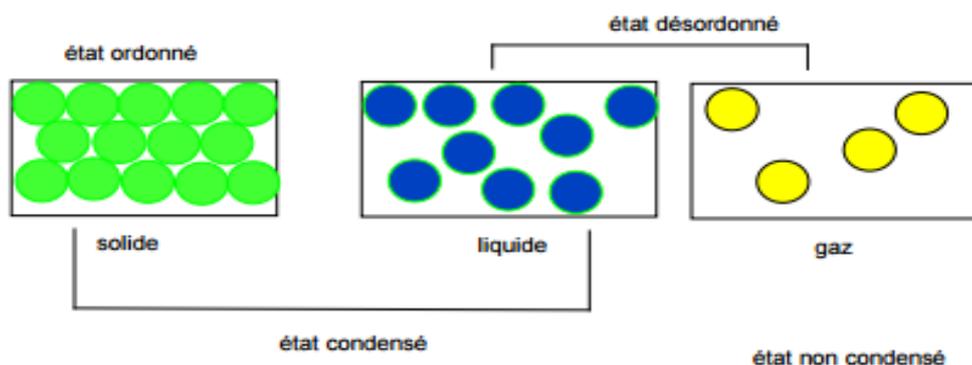


Figure I-1: Schéma de l'état de matière

I-2-4 Changement d'état de la matière : Toute substance pure peut exister sous les trois états fondamentaux de la matière en fonction de la température T et de la pression P : état solide, état liquide et état gazeux. Le passage entre états est représenté dans le schéma ci-dessous :

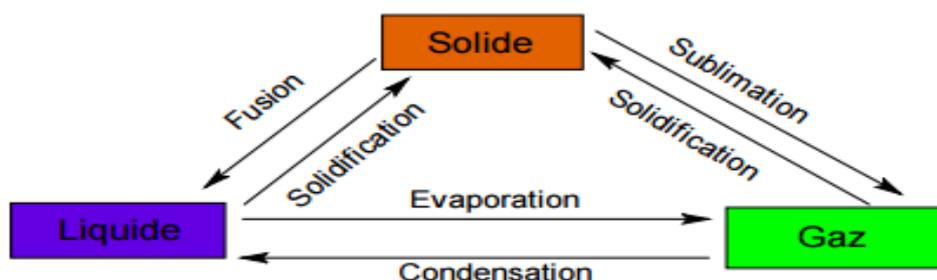


Figure I-2: Schéma de variation de l'état de matière

I-3 Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro : l'atome composant de la matière, la plus petite particule possible d'un élément est l'atome John Dalton 1807 du latin : atomus et du grec : atomos qui signifie la partie indivisible. Molécule : une molécule est un groupe de plus de deux atomes liés entre eux par des liaisons fortes (liaisons covalentes), c'est la plus petite partie d'un composé qui a les mêmes propriétés. Une molécule est caractérisée par sa formule moléculaire et sa masse molaire moléculaire.

I-3-1 La mole, le nombre d'Avogadro (N_A) : la grandeur utilisée par les chimistes pour spécifier la quantité d'éléments ou de composés chimiques est appelée 'quantité de matière'. La quantité de matière est définie comme étant proportionnelle au nombre d'entités élémentaires d'un échantillon, la constante de proportionnalité étant une constante universelle identique pour tous les échantillons. L'unité de quantité de matière est appelée la mole, symbole mol, et la mole est définie en fixant la masse de carbone 12 qui constitue une mole d'atomes de carbone 12. Par un accord international, cette masse a été fixée à 0,012 kg, c'est-à-dire 12 g.

1. La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12 ; son symbole est « mol ».

2. Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être spécifiées et peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons, d'autres particules ou des groupements spécifiés de telles particules. Il en résulte que la masse molaire du carbone 12 est égale à 0,012 kilogramme par mole exactement, $M(12C) = 12 \text{ g/mol}$.

Remarque : Dans cette définition, il est entendu que l'on se réfère à des atomes de carbone 12 non liés, au repos et dans leur état fondamental.

1 mole (mol) est le nombre d'atomes contenus dans 12 grammes de carbone-12.

La définition de la mole permet aussi de déterminer la valeur de la constante universelle qui relie le nombre d'entités à la quantité de matière d'un échantillon. Cette constante est appelée constante d'Avogadro, symbole N_A .

Si $N(X)$ désigne le nombre d'entités X d'un échantillon donné, et si $n(X)$ désigne la quantité de matière d'entités X du même échantillon, on obtient la relation : $n(X) = \frac{N(X)}{N_A}$.

Notons que puisque $N(X)$ est sans dimension, et puisque $n(X)$ est exprimé par l'unité SI mole, la constante d'Avogadro a pour unité dans le système international (SI) : mole^{-1} . Avogadro démontre que : 1 atome-gramme représente la masse (en gramme) de N atomes et qu'une molécule-gramme représente la masse de N molécule.

- 1 mole d'atome contient $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes correspond à 1 atome-gramme : c'est la masse en grammes d'une mole d'atome

- 1 mole de molécules contient $6,022 \cdot 10^{23}$ molécules correspond à 1 molécule-gramme

- 1 mole = 1 at-gr = $6,022 \cdot 10^{23}$ atomes

Masse d'un atome de carbone-12 = $1,9926 \cdot 10^{-23} \text{ g}$

Donc dans 12 grammes de carbone-12 on a $N_A = (12 \text{ g}) / (1,9926 \cdot 10^{-23} \text{ g}) = 6,022 \cdot 10^{23}$ atomes

- 1 mol d'objets signifie toujours $6,023 \cdot 10^{23}$ d'objets, le nombre d'objets contenus dans une mole est appelée le nombre d'Avogadro $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
L'objet peut être : atomes, molécules, ions, radicaux, particules....etc

Conversion du nombre d'atomes en moles : Soit un échantillon contenant $1,29 \cdot 10^{24}$ atomes d'hydrogène.

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

$$\text{Nombre de mole} = \frac{m}{M}$$

I-4 Unité de masse atomique:

I-4-1 Masse molaire, masse atomique: la masse molaire d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément. La masse molaire d'un composé moléculaire est la somme des masses molaires des éléments constituant.

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

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

Masse molaire de H_2O : $M(H_2O) = M(O) + 2 \cdot M(H) = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La masse atomique : Masse atomique = $N_A \times$ masse d'un seul atome (g/mol)

I-4-2 Unité de masse atomique (uma, u) : Elle représente 1/12 éme de la masse d'un atome neutre du l'isotope carbone-12 (^{12}C) dans son état fondamental

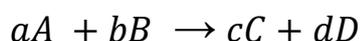
$$1 \text{ uma} = 1u = 1/12 m (^{12}\text{C}) = \frac{(12 \text{ g/mol})}{N_A} \cdot \frac{1}{12} = 1,6605402 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

Masse d'un atome de carbone-12 (^{12}C)= 12 uma

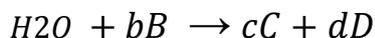
I-4-3 Volume molaire : - Le volume molaire (V_m) est le volume occupé par une mole de substance, il dépend de l'état de la substance

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

I-4-4 Loi pondérale : Conservation de la masse (Lavoisier), réaction chimique Réaction chimique : Une réaction chimique est une transformation de composés chimiques (réactifs) en d'autres composés (produits). On présente généralement cette transformation en indiquant les molécules de départ (les réactifs) à gauche et celles obtenues à l'issue de la transformation (les produits) à droite, les deux entités sont séparés par une flèche. L'écriture d'une réaction chimique n'est que le bilan de cette réaction, comme :



La conservation de la matière (Lavoisier) permet de faire un bilan matière sur chaque élément dans les deux membres de l'équation et par conséquent de déterminer les coefficients stœchiométriques a, b, c et d. La propriété moléculaire la plus importante pour un chimiste est la facilité qu'a une molécule de se transformer lorsqu'elle est mise en présence d'autres molécules ou ions cette transformation est appelée réaction chimique.



Lors d'une réaction chimique, la masse totale des réactifs est égale à la masse totales des produits formés' donc rien ne se perd, rien ne se crée, selon le même principe, il ne peut se créer de charge au cours de la réaction et, en conséquence la charge globale des réactions doit être égale à celle des produits. la réaction est dite équilibrée. En effet, lors d'une réaction chimique les atomes ne sont ni créés ni détruits, ils se recombinent, ses travaux lui permis d'élaborer une échelle des masses atomiques relatives avec quelques erreurs dues à des mauvaises formulations des composés chimique par exemple : il considère que la formule de la molécule d'eau est OH.

I-4-5 Proportions définies : loi de Proust : les échanges se font par quantités discrètes, les molécules, les proportions massiques sont imposées par le rapport des masses des molécules régissantes, elles sont invariables.

I-4-6 Proportions multiples : Loi de Dalton : Lorsque 2 éléments s'unissent pour donner plusieurs substances, a un atome A s'ajoute 1, 2 ou 3 atomes B. Les proportions de B sont multiples simples d'une même quantité.

I-5 Aspect qualitatif de la matière :

a) Corps purs, mélange homogène et hétérogène

I-5-1 Corps pur : possède un seul type de constituant On distingue deux types de corps :
Corps pur simple : substance constitué d'un même élément ou par des molécules constituées d'atomes identiques (H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , O_3) Corps pur composé : se sont des molécules possédant plusieurs types d'élément chimiques.

Exemple : H_2O , $NaOH$, H_2SO_4 , NH_3

I-5-2 Mélange : La matière se présente en générale sous forme de mélanges : c'est un mélange qui se présente sous plusieurs parties appelées phases. L'état de la phase peut être gaz, liquide ou solide. Une phase est la partie distincte d'un mélange. On distingue deux types de mélange : homogène et hétérogène

I-5-2-1 Mélange hétérogène : Un mélange est hétérogène si, on observe, des variations discontinues de propriétés en passant d'un point a un autre; du sable, un morceau de granit, du chocolat aux noisettes, de la vinaigrette... sont des mélanges hétérogènes. Exemple : En phase liquide : mélange d'eau et d'huile (on dit que les deux liquides sont immiscibles) Mélange eau et le sable

I-5-2-2 Mélange homogène : Un mélange est homogène si aucune variation de propriétés physiques ou chimiques ne peut être décelée lorsqu'on passe d'un point à un autre du domaine d'espace qu'il occupe. Ainsi de l'huile, du vinaigre sont des mélanges homogènes.

Exemple :

1) - Eau / sucre - Ethanol/ eau : (on dit que les deux liquides sont miscibles)

- L'air sec : constitué du plusieurs gaz : Azote, Oxygène, Hydrogène, Argon.. etc.

L'air est un mélange homogène de différents gaz: la composition moyenne est :

Azote N_2 : 78,05%, oxygène O_2 :20,97%, Dioxyde de carbone CO_2 : 0,03%,

gaz rares (He : 0,00046%, Ne : 0,0016%, Ar : 0,93270%, Kr : 0,0011%,

Xe : 0,00001%) :0,94, hydrogène H_2 : 0,01%.

2/ Indiquer le type de mélange Eau-Sel ($NaCl$) : avant la saturation, à la saturation et après saturation Réponses : Avant la saturation : le mélange est homogène puisque la totalité de sel est soluble, on observe une seule phase liquide À la saturation : le mélange est toujours homogène, puisque la précipitation de sel dans la solution n'a pas commencée.

Après saturation (sursaturation) : le mélange est hétérogène : formation de deux phases (après précipitation du sel $NaCl$) : phase liquide constituée de l'eau- $NaCl$ et une phase solide de $NaCl$.

I-5-3 Les solutions : soluté, solvant, solution aqueuse, dilution et saturation.

I-5-3-1 Solution : une solution est un mélange homogène, en phase gazeuse, liquide ou solide, d'au moins deux substances.

I-5-3-2 Solvant : Constituant qui est présent en plus grande quantité et qui se trouve dans le même état physique (phase) que la solution.

I-5-3-3 Soluté : Toute substance qui peut être dissoute dans le solvant. Une phase est un milieu (liquide, gaz, ou solide) dont les propriétés varient de façon continue dans l'espace. Une phase peut être constituée d'un seul corps pur (toutes les molécules constitutives ont la même formule).

ou être un mélange homogène de plusieurs corps (plusieurs molécules différentes). Lorsque le solvant utilisé est de l'eau, on appelle cette solution une solution aqueuse.

Exemple : L'obtention d'un verre d'eau sucrée exige la dissolution d'un morceau de sucre dans l'eau. Le sucre constitue le soluté, tandis que l'eau joue le rôle du solvant. La solution ainsi formée (eau sucrée) est appelée solution aqueuse, puisque le solvant est l'eau.

I-5-4 La dilution : Diluer une solution, c'est obtenir une nouvelle solution moins concentrée que la solution initiale, en ajoutant du solvant. La solution initiale se nomme solution mère, et la solution diluée se nomme la solution fille. Au cours d'une dilution la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas : donc : $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$ conservation du masse « L'addition de solvant à une solution ne modifie pas la quantité de soluté (nombre de mole), mais elle change la concentration de solution. »

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

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

Cette équation ne peut être utilisée que pour les cas de dilution; elle ne peut pas s'appliquer directement aux problèmes impliquant des réactions chimiques.

Exemple : Comment prépare-t-on 500ml d'une solution de HCl d'une concentration de 0,250 mol/L à partir d'une solution commerciale de 12,1 mol/L?

I-5-4-1 Solubilité : concentration maximale d'un soluté qui est dissoute dans un solvant donné, à une température donnée. On appelle la solution qui se forme alors solution saturée.

I-5-4-2 Solution insaturée : solution qui contient un soluté à une concentration inférieure à sa solubilité. Solution sursaturée : solution dans laquelle la concentration de soluté est temporairement supérieure à sa solubilité.

I-5-4-3 Solution saturée : Une solution est dite saturée quand le solvant n'arrive plus à dissoudre le soluté.

I-6 Aspect quantitatif de la matière :

I-6-1 Quantité de matière : le nombre de mole n : quantité de matière en moles est le quotient de la masse de substance et sa masse molaire

$$n = \frac{m(g)}{M\left(\frac{g}{mol}\right)}$$

I-6-2 Concentration molaire ou molarité : la molarité C est le rapport de la quantité de soluté exprimé en moles par le volume de la solution exprimé en litres.

$$c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{n(\text{mol})}{v(\text{litre})} \quad M : \text{équivalente à mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

I-6-3 Concentration pondérale (massique) la molalité C est le rapport de la quantité de soluté exprimée en mole par masse de solvant exprimée en kg.

$$(C \text{ (mol.Kg}^{-1}\text{)}) = \frac{n(\text{mol})}{m \text{ solvant}(\text{kg})}$$

I-6-4 Concentration pondérale (massique) : La concentration massique d'une espèce chimique en solution est le rapport de la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique se note C_m , elle s'exprime en g.L^{-1} .

$$C_m (\text{g.L}^{-1}) = m (\text{grammes}) / v \text{ solution (litre)}$$

Exemple :

Le sérum physiologique : un sérum physiologique est une solution composée d'eau stérile (eau traitée dans un autoclave) et de chlorure de sodium. C'est un liquide isotonique du sang. Cette solution est utilisée pour nettoyer le nez, les oreilles ou les yeux des bébés notamment, mais aussi en solutions de réhydratation injectables en perfusion intraveineuse pour des patients déshydratés ne pouvant boire. Le sérum physiologique à 0,9% (en masse) est une solution de chlorure de sodium qui a une concentration massique de $9,00 \text{ g.L}^{-1}$.

Question : quel est la masse de chlorure de sodium contenu dans un petit flacon de 5 mL .

$$(C_m) = \frac{m(\text{soluté})}{V \text{ solvant}(\text{L})}$$

A.N : $m = 9 \times 5 \cdot 10^{-3} (\text{L}) = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 45 \text{ mg}$ donc la masse de NaCl contenue dans 5 mL de la solution égale à 45 mg.

I-6-5 Fraction pondérale ou massique : La fraction massique

$$W_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \text{ en } \left(\frac{\text{g}}{\text{g}}\right)$$

• La fraction massique est sans unité (g/g; les unités s'annulent) • La somme des fractions massiques de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1.

$$\sum_{i=1}^n (w_i) = 1$$

$i=1 = 1$ • Le pourcentage massique est sa fraction massique multipliée par 100%.

I-6-6 Titre : le titre massique Le titre massique d'une solution est égal à la masse m de soluté divisée par le volume V de la solution et qui s'exprime en g.L^{-1} .

$$t = \frac{m}{V \text{ solvant}} \quad \text{avec : } t = \text{concentration massique en } \text{g.L}^{-1} ; m(\text{A}) \text{ en g et } V \text{ en L .}$$

I-6-7 La fraction volumique :

$$\left(\frac{V_i}{\sum_{i=1}^n (v)_i} \right) = \psi_i$$

- La somme des fractions volumiques de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1

$$\sum_{i=1}^n (w_i) = 1$$

I-6-7 La fraction volumique :

I-6-8 La fraction molaire La fraction molaire :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \text{ en } \left(\frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right)$$

- La fraction molaire est sans unité (mol/mol; les unités s'annulent)
- La somme des fractions molaires de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1.

$$\sum_{i=1}^n (x_i) = 1$$

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

I-6-9 Concentration normale ou Normalité Concentration normale (ou normalité) : Elle est reliée au nombre d'équivalent-grammes de soluté dans la solution et au type de réaction chimique considérée. Dans le cas des réactions acide-base, l'équivalent-gramme est le nombre de protons échangeables alors que dans les réactions d'oxydo-réductions, il s'agit du nombre d'électrons. La normalité N est donnée par le nombre d'équivalent-grammes de soluté (n d'éq) par litre de solution (éq.g/l) ou N. Toute fois elle existe une relation entre la normalité (N) et la molarité (M) : $N = n \text{ d'éq. } M$.

Exemple d'application Quelle est la normalité de chaque solution :

- Solution de HCl 12,1 M, l'acide participe avec un proton donc nd'éq=1, la normalité de la solution 12,1N

-H₂SO₄ 6,1 M, l'acide participe avec deux protons donc nd'éq=2,

la normalité $N = 2 \cdot 6,1 = 12,2 \text{ N}$ - H₃PO₄ 6,5 M, l'acide participe avec trois protons donc nd'éq=3, la normalité $N = 3 \cdot 6,5 = 19,5 \text{ N}$

I-6-10 Parties par million, milliard, billion :

Parties par million = ppm .

Parties par milliard = ppb .

Parties par billion = ppt

- 1 ppm = 1 mg/L (milligramme par litre)

- 1 ppb = 1 µg/L (microgramme par litre)

- 1 ppt = 1 ng/L (nano gramme par litre)

I-6-11 Masse volumique et densité **Masse volumique** : Elle exprime la masse d'un certain volume de solution sous certaines conditions de température et de pression. Elle est notée ρ et son unité est le g/L .

$$\rho\left(\frac{g}{l}\right) = \frac{\text{masse de la solution}}{\text{Volume de la solution}}$$

I-6-12 Densité des solides et des liquides par rapport à l'eau : la densité relative (d) est le rapport entre la masse volumique d'une substance et la masse volumique d'un corps de référence, pour les solides et les liquides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C dont la masse volumique est de 1 Kg/litre.

I-6-13 La densité d'un liquide ou d'un solide : est le rapport de la masse volumique de ce liquide ou de ce solide par la masse volumique de l'eau. $d = \rho/\rho_{\text{eau}}$ Densité des gaz par rapport à l'air La densité d'un gaz par rapport à l'air est égale au quotient de la masse m d'un volume v de gaz par la masse m_{air} du même volume d'air (corps de référence), m et m_{air} étant mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression.

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

Si le volume considéré est le volume molaire, alors $m = M$ (masse molaire), sachant que la masse volumique de l'air sec égale à 1,293 g/L . $m_{\text{air}} = \rho_{\text{air}} \cdot V_{\text{mol}} = 1,293 \times 22,4 = 29$ g

donc :

$$d = \frac{\text{masse du gaz}}{\text{masse de l'air}} = \frac{M}{29} \quad \text{La densité n'a pas d'unité}$$

I-7 Lois des solutions diluées : lois de Raoult Un liquide pur est caractérisé par les grandeurs suivantes :

- sa température d'ébullition T_e

- sa température de solidification (congélation) T_f

} à une pression P donnée

- pression de vapeur P_0 à température T donnée

D'après les constatations de chimiste français Raoult en étudiant les solutions (les mélanges) de composés de masses molaires connues, en effet pour un liquide (solvant) qui contient un soluté en faible quantité (solution diluée) dissout dans le solvant sans dissociation (ne donne pas des ions dans la solution), ses grandeurs T_e , T_f et P_0 varient. En effet ces variations

dépendent de la concentration de soluté en solution. L'abaissement de la température de congélation (solidification) d'un solvant donné est proportionnelle au nombre de moles de soluté dissous dans ce solvant (exemple mélange NaCl + H₂O). C'est ce qu'on appelle les propriétés "colligatives" du corps dissous. RAOULT a remarqué alors que le même nombre de moles de divers solutés dissous dans la même masse de solvant entraînait le même abaissement de température de congélation. Les lois de Raoult expriment que les variations ΔT_e , ΔT_f et ΔP_0 sont proportionnelles à m (la molalité de la solution : solvant+soluté). On obtient ainsi trois expressions relatives respectivement à l'ébulliométrie, la cryométrie et la tonométrie.

I-7-1 Ébulliométrie (1ère Loi de Raoult): la température d'ébullition commençante de la solution (solvant + soluté) est supérieure à celle du solvant pur de ΔT_e telle que :

$\Delta T_e = T_{e1} - T_{e0} = K_c \frac{n}{m'}$, avec : T_{e1} : température d'ébullition du mélange (solvant + soluté), T_{e0} : température d'ébullition du solvant pur

K_e : constante ébulliométrique caractéristique du solvant

n : nombre de moles de soluté

m' : masse de solvant en générale en Kg Dans le cas où la masse de solvant m' égale à 1 kg le quotient n/m' représente la molalité m_c de soluté (exprimée en mol/Kg) la relation de Raoult peut s'écrire ainsi $\Delta T_e = T_{e1} - T_{e0} = K_c m_c$

$$\Delta T_e = \frac{m(\text{masse de soluté})}{M(\text{masse molaire de soluté})}$$

De même puisque le nombre de moles n de soluté égale $\frac{m}{M}$. La relation de Raoult peut s'écrire :

$$\Delta T_e = T_{e1} - T_{e0} = K_c \frac{m}{m'} = K_e \frac{m}{M'} \text{ donc } \Delta T_e = K_c \frac{M}{m'}$$

Avec : m : masse de soluté

m' : masse de solvant

M : masse moléculaire de soluté

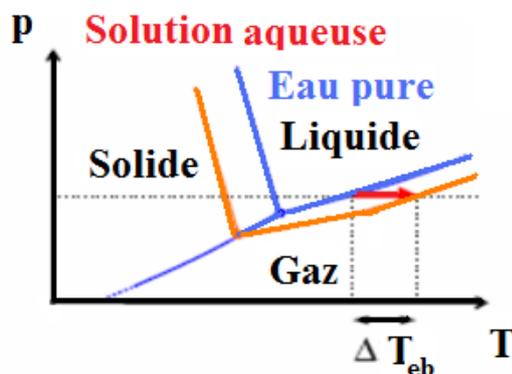


Figure I-3: Ébulliométrie

I-7-2 Cryométrie (2ème Loi de Raoult) : La température de congélation de la solution (solvant +soluté) s'abaisse de ΔT_f telle que : $\Delta T_f = T_{e0} - T_{fl} = K_f m_c$ avec : K_f : la constante cryométrique caractéristique du solvant m_c : la molalité de soluté exprimée en (mol/Kg) caractéristique du soluté $\Delta T_f = k_f \frac{m}{Mm}$

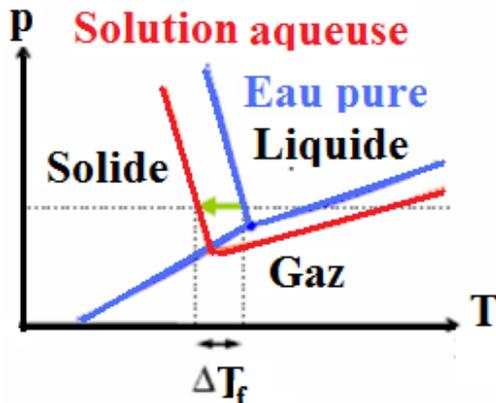


Figure I-4: Cryométrie

Conditions de validité des lois de Raoult :

- les lois sont applicables aux solutions idéales diluées, la solution est supposé être non volatile à la température du changement d'état (il doit garder sa concentration constante)
- si le soluté est un électrolyte (NaCl, KCl, NaCO₃,.....) la dissolution conduit aux ions donc la molalité de soluté est différente $m_c' = i \cdot m_c$ avec i le nombre d'ion en solution le

***CHAPITRE II : PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE LA
MATIERE***

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre II Principaux Constituants de la Matière:

II-1 Introduction.....	20
II-1Expériencede Faraday.....	20
II-2-1Relation entre la matière et l'électricité.....	20
II-3 Mise en évidence des constituants de la matière.....	20
II-3 L'électron.....	20
II-3-1-1 Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques.....	20
II-3-1-2 Expérience de J.J.Thomson : Détermination du rapport e/m_e	21
II-3-1-2-a Action du champ électrique.....	22
II-3-1-2-b Action du champ magnétique.....	22
II-3-1-3 Expérience de Millikan.....	24
II-3-2Proton.....	25
II-3-2-1Expérience de Goldstein.....	25
II-3-3 Neutron.....	25
II-3-3-1 Expérience de Chadwick.....	25
II-4 Mise en évidence du Noyau.....	26
II-4-1 Expérience de Rutherford.....	26
II-5 Présentation de l'atome.....	27
II-5 -1 L'atome.....	27
II-5 -2 Nomenclature.....	27
II-5 -3 Caractéristiques de l'atome.....	27
II-5 -3-1 Le noyau.....	27
II-5 -3-2 Le proton.....	27
II-5 -3-3 Le neutron.....	27
II-5 -3-4 L'électron.....	27
II-6 Isotopie et abondance relative des différents isotopes.....	28
II-6-1 Les isotopes.....	28
II-6-2 L'abondance naturelle des isotopes (AN).....	28
II-6-3 Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique.....	28
II-6-3-1 Spectrométrie de masse.....	28
II-6-3-2spectrographe de Bainbridge.....	28
II-6-3-3 Le détecteur d'ions.....	30
II-7 Energie de liaison d'un noyau.....	30
II-7-1 Défaut de masse d'un noyau.....	30
II-7-2 L'énergie de liaison.....	31
II-7-3 Energie de liaison par nucléon.....	31
II-7-4 Stabilité des noyaux.....	31

Chapitre II : Principaux Constituants de la Matière

II-1 Introduction : L'étude expérimentale des réactions chimiques fut la première méthode d'investigation des propriétés des éléments. Des expériences simples telles que la mesure des poids des éléments qui se combinent les uns aux autres, mais dont la précision était soigneusement discutée, ont conduit à cette notion physique fondamentale qu'est l'atome. Bien que le mot ait été inventé par les Grecs, ce n'est que vers le milieu du XIXe siècle que le concept d'atome a réellement porté ses fruits. Depuis le début de ce siècle, le développement de la technologie a permis l'étude des particules élémentaires constitutives des atomes et des molécules. Ces entités ont pu être isolées et l'action de forces extérieures a permis de mettre en évidence leurs propriétés et leur structure. C'est la découverte des rayons X par Röntgen en 1895 puis la radioactivité par Henri Becquerel en 1896 et Pierre Marie Curie à partir de 1896 qui a permis de comprendre la structure des atomes

II-2 Expérience de Faraday :

II-2-1 : Relation entre la matière et l'électricité : Les expériences de Faraday sur l'électrolyse suggèrent une relation entre matière et électricité. Il en résulte deux lois :

- La masse d'un élément qui apparaît à une électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité mise en jeu.
- Si q est la quantité d'électricité liée à l'apparition d'un atome d'hydrogène, $q, 2q, 3q, \dots, nq$ sont les quantités d'électricité associées respectivement aux atomes qui se combinent à 1, 2, 3, ..., n atomes d'hydrogène. Nombres entiers, électricité décomposée en particules élémentaires contenues dans les atomes.

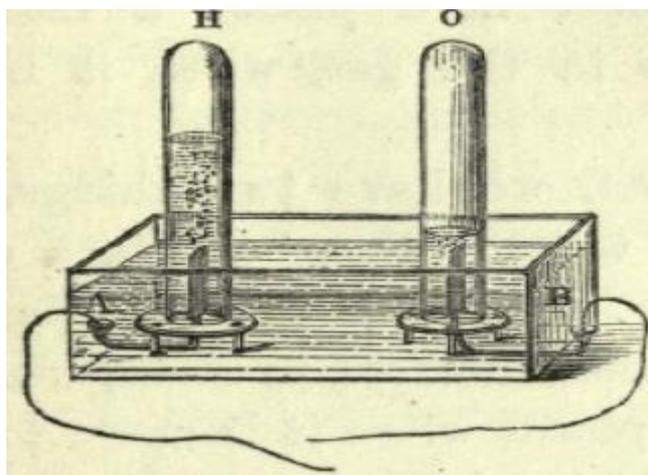


Figure II-1: La décomposition de l'eau par le courant, principe du voltamètre. [Faraday, On the Various Forces of Matter, 1860].

II-3 Mise en évidence des constituants de la matière :

II-3-1 : Electron:

II-3-1-1:Expérience de Crooks (1879) et caractéristiques des rayonnements cathodiques: cette expérience est réalisée dans un tube à décharge représenté sur la figure ci-dessous.

La pression du gaz (air, hélium, néonetc) dans le tube est réduite à 10^{-6} atm. Lorsqu'on établit une forte différence de potentiel (ddp) environ 1000 volts par cm entre les deux électrodes métalliques placées aux extrémités d'une ampoule de verre contenant de gaz. Le gaz reste obscur mais le verre de l'ampoule devient fluorescent à l'opposé de l'électrode négative (la cathode). En effet cette fluorescence observée est due à l'impact sur le verre d'un

rayons (rayonnement) invisible, issus de la cathode d'où son nom rayonnement cathodique, CROOKS considère que ce rayonnement provoque la fluorescence du verre.

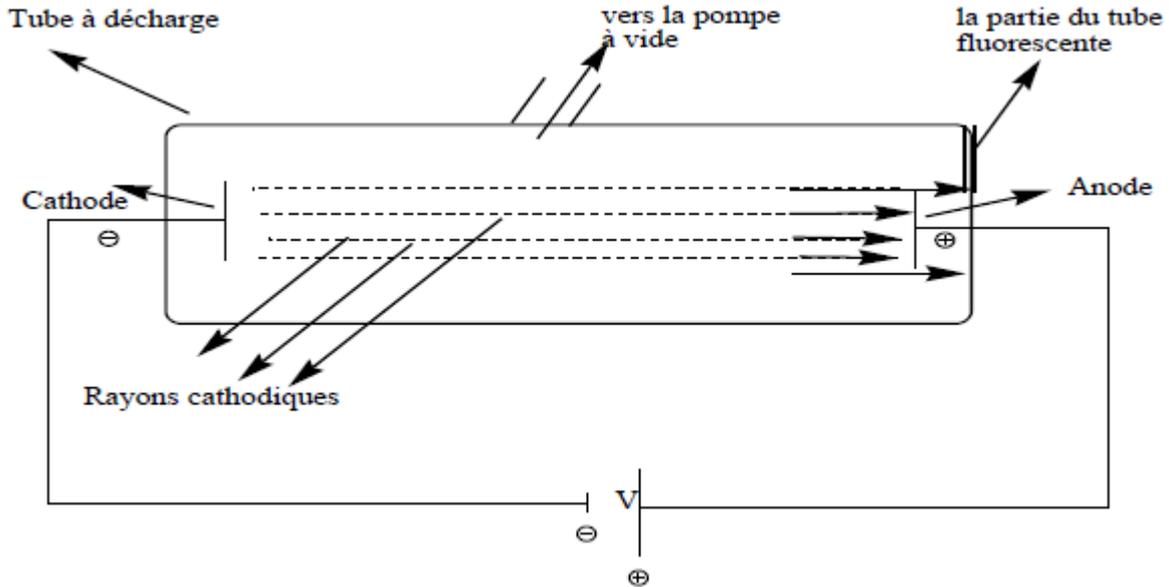


Figure II-2: Expérience de Crookes (1879) $\chi = \frac{e}{m}$

Ces rayons cathodiques sont déviés par un champ électrique vers le pôle positif, ce qui indique que les particules constituant ces rayons sont chargées négativement. En 1891, Stoney a donné le nom de l'électron aux particules constituant les rayons cathodiques.

II-3-1-2 Expérience de J.J.Thomson :

Détermination du rapport $\frac{e}{m}$: Thomson soumet un faisceau de rayons cathodique à l'action d'un champ électrique entre les plaques du condensateur selon l'expérience suivante :

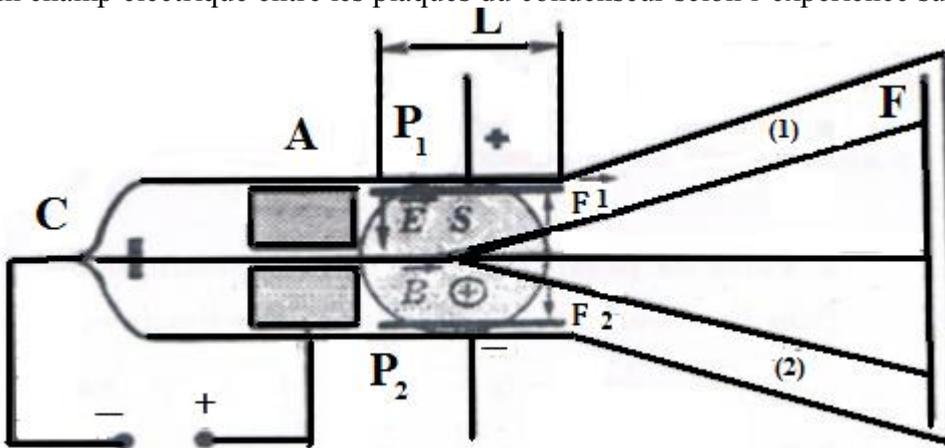


Figure II-3: Expérience de J.J.Thomson

Constitutions de l'expérience ; C : cathode, A : anode, F : écran fluorescent P₁ et P₂:plaques d'un condensateur, entre les quelles règne un champ électrique \vec{E}

S: section des pièces polaires d'un électro-aimant entre les quelles règne un champ d'induction magnétique \vec{B} . L : domaine d'action commun aux champs \vec{E} ET \vec{B}

II-3-1-2-a Action du champ électrique: Le faisceau d'électrons est dévié vers la plaque positive : trajectoire (1), sous l'action de la force : $F_1 = Q.E = m_e \gamma$; e : charge de l'électron, m_e : sa masse , γ : accélération qui lui est communiquée par la force $F_1 / Q = e$

II-3-1-2-b Action du champ magnétique: Le faisceau d'électrons est dévié vers le bas du trajectoire (2), sous l'action de la force : $F_2 = B.e. v_0$ v_0 : vitesse des électrons action simultanée des champs électrique et magnétique : en combinant leurs intensités, le faisceau d'électrons peut ne pas être dévié de sa trajectoire initiale. Ceci aura lieu lorsque:

$$Q.E = B. e. v \rightarrow v = \frac{E}{B}$$

Calcul de la valeur de $\frac{e}{m}$: Dans l'expérience de J.J.Thomson, on réalise la déviation d'un faisceau d'électrons à l'aide d'un champ électrique E et on mesure la déviation Y sur l'écran.

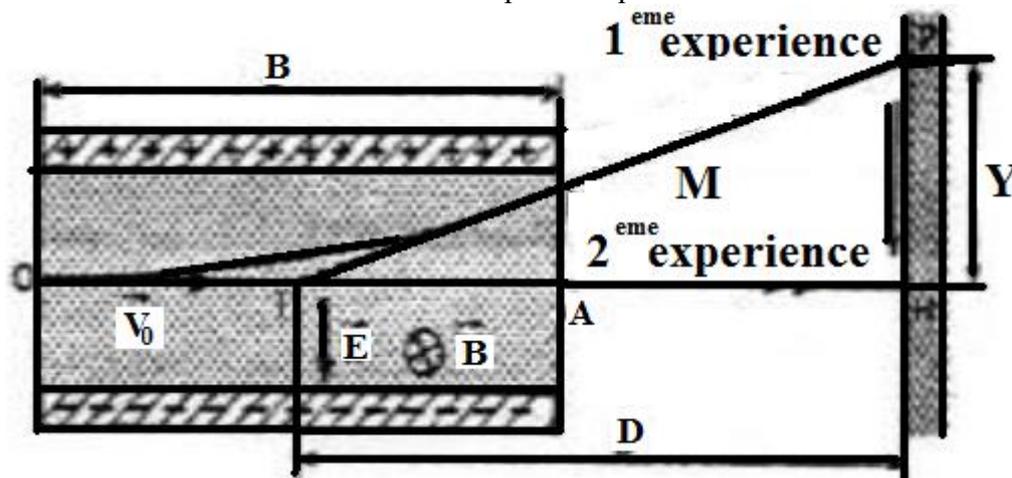


Figure II-4: la déviation d'un faisceau d'électrons V_0

La déviation du faisceau électronique est annulée par l'action d'un champ magnétique B qui agit dans le même espace que E .Le déplacement de l'électron est la supposition de deux mouvements : Suivant ox : mouvement rectiligne uniforme $\gamma_x = 0$, $v_x = v_0$

$$y_x = \frac{dx}{dt} = v_0 \rightarrow \frac{dx}{dt} = v_0 \rightarrow x = vt \rightarrow t = \frac{x}{v_0}$$

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

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

$$y = \frac{e}{2m_e} E t^2 \rightarrow \gamma = \frac{e}{2m_e} E \frac{x^2}{v^2} \text{ à la sortie du condensateur : } x = a ; y = Y$$

$$y = \frac{e}{2m_e} E \frac{a^2}{E^2} \rightarrow Y = \frac{e}{2m_e} \cdot \frac{a^2}{E} B^2 \rightarrow \frac{e}{2m_e} = \frac{2Y.E}{a^2 B^2}$$

Connaissant la vitesse des électrons et les données géométriques de l'appareil, J.J.Thomson a pu déterminer la valeur de $\frac{e}{m}$, la valeur actuellement admise est : $e/m = 1,7589.10^{11}$ coulomb/ Kg quelque soit les intensités des champs E et B

II-3-1-3 Expérience de Millikan (1908) : détermination de la charge $|e|$ de l'électron et déduction de sa masse : Quelques années plus tard, Robert Millikan a pu déterminer la valeur de la charge de l'électron, en étudiant les mouvements d'une gouttelette d'huile électrisée entre les plaques d'un condensateur horizontal. La valeur absolue de cette charge électrique représente la plus petite charge électrique que puisse porter une particule c'est la charge élémentaire de l'électron. Toute charge électrique ne peut être, en valeur absolue, qu'un multiple entier de celle de l'électron, aucune charge plus petite n'a été trouvée jusqu'à présent (c'est la charge élémentaire). $|e|$ Est identifiée à la valeur absolue de la charge de l'électron qui est négative : $|e| = 1,60217733 \cdot 10^{-19}$ C (coulombs) . Charge de l'électron = $-e = q = -1,60217733 \cdot 10^{-19}$ Coulomb ou C Une mole d'électrons à une charge, $Q = -e \cdot N_A = -1,60217733 \cdot 10^{-19} \cdot 6,0221367 \cdot 10^{23} = -96485,31$ C.mol⁻¹ Le Faraday = charge par mole, $1F = +96485,31$ C.mol⁻¹

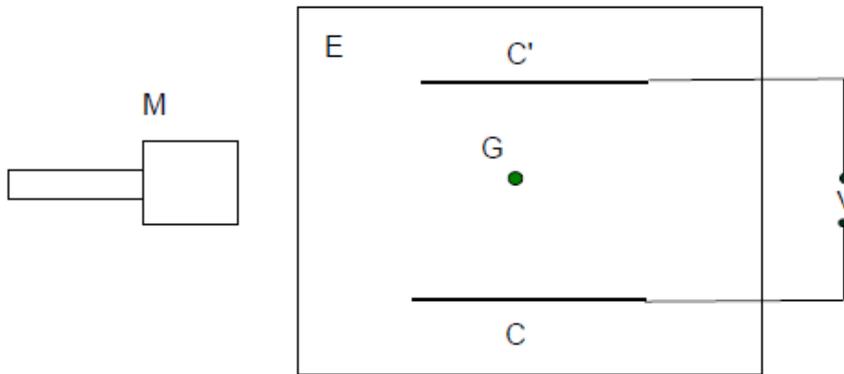


Figure II-5: Expérience de Millikan

C, C' : plaques métalliques entre lesquelles existe un champ électrique variable
 G : gouttelette d'huile électrisée ; nE : enceinte vidée d'air ; M : microscope d'observation
 Le mouvement naturel de chute libre de la gouttelette d'huile est modifié. Connaissant le rapport $|e|/m$ et la charge élémentaire : $|e|$, il est aisé de déduire la masse de l'électron

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

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

donc :

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

$$m_e = 9,109 \cdot 3897 \cdot 10^{-31} \text{ Kg ou encore } 0,00055$$

II-3-2 : Proton :

II-3-2-1 Expérience de Goldstein : mise en évidence de la charge positive du noyau .Si la cathode d'un tube à décharge est perforée, des particules positives la traversent, nommées rayons canaux, ces particules sont, en fait des ions dont la masse varie avec la nature du gaz contenu dans le tube.

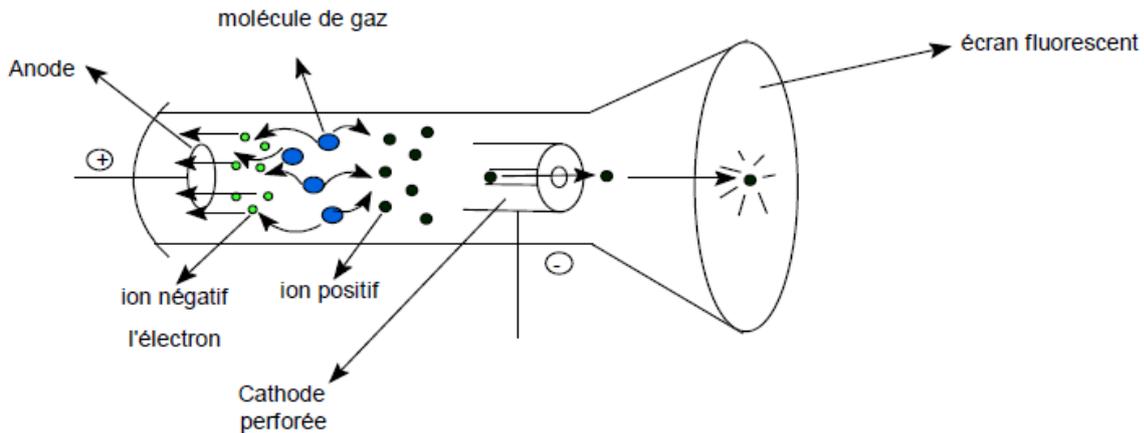


Figure II-6: Expérience de Goldstein

On peut donner le schéma suivant après application d'un champ électrique sur les atomes de gaz il y a formation de deux ions :

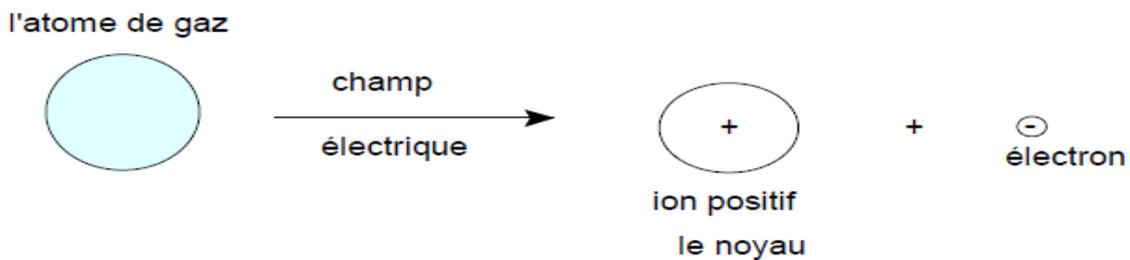


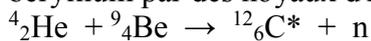
Figure II-7: formation de deux ions

II-3-3 Neutron:

II-3-3-1 Expérience de Chadwick :

Mise en évidence du neutron existant dans le noyau

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



Ceux-ci n'ont pu être détectés que suite à leur action sur de la paraffine : cela provoquait l'expulsion de protons détectés Le rayon issu du béryllium n'étant pas dévié par des champs électriques et magnétiques il ne pouvait s'agir que d'un rayonnement électromagnétique ou d'un faisceau de particules neutres. Lors d'une expérience où il bombardait du béryllium avec des particules alpha, il a remarqué une radiation inconnue qui éjectait les protons du noyau. Chadwick a conclu que ces radiations étaient composées de particules de masse approximativement égale au proton mais sans charge électrique; les neutrons.

II-4 Mise en évidence du Noyau (protons et neutrons) :

II-4-1 Expérience de Rutherford (1911) :

L'expérience consiste à bombarder une très mince feuille d'or (ayant 4.10^{-7} m d'épaisseur) par un faisceau de particules positives He^{+2} (α) provenant de désintégration d'un élément radioactif tel que le polonium.

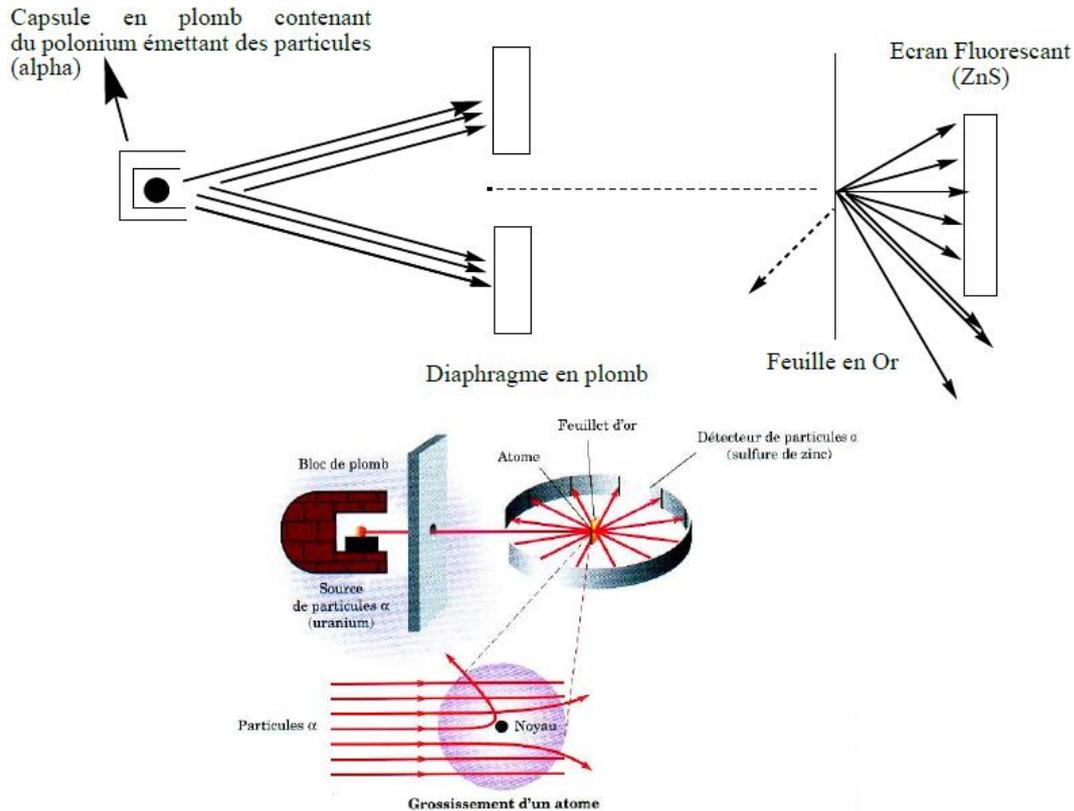


Figure II-8 : L'expérience de la feuille d'or bombardé par des particules α

Il a déduit que l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement, autour duquel des électrons chargés négativement, sont en mouvement et restent à l'intérieur d'une sphère. Le noyau est 10^4 à 10^5 fois plus petit que l'atome et concentre l'essentiel de sa masse. L'atome est donc essentiellement constitué de vide. A la lumière de ces résultats Rutherford propose son modèle : La matière est rassemblée dans un noyau de très petite dimension, environ 10^{-14} m de rayon, chargé d'électricité positive. Les électrons de l'atome se déplacent autour de ce noyau tels des planètes autour du Soleil, et la force électrique attractive (la charge - de l'électron attirant la charge + du noyau) joue le rôle de la force de gravitation pour les planètes; d'où le nom de modèle d'atome planétaire. L'électron ne subit que la force électromagnétique (Figure II-8)

Donc l'existence du noyau est prouvée. Modèle planétaire de l'atome : au centre, un noyau, chargé positivement et autour, des électrons négatifs qui gravitent comme les planètes autour du soleil.

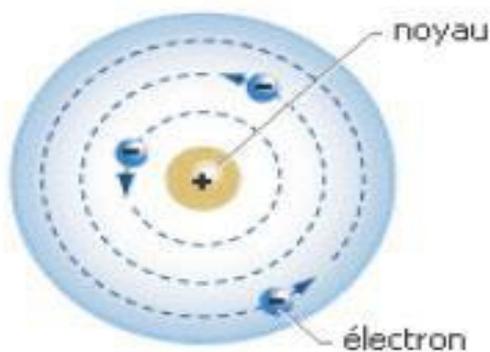


Figure II-9 : atome de Rutherford (1911) les électrons gravitent autour du noyau

II-5 Présentation de l'atome: les atomes sont les particules qui composent la matière. Au centre de l'atome, il y a un noyau, composé de neutrons et de protons. Autour de ce noyau se trouvent des particules en mouvement très rapide, les électrons. Dans un atome, il y a autant de protons, chargés positivement, que d'électrons, chargés négativement : un atome est électriquement neutre. Le nombre de protons est le numéro atomique Z . La somme des protons et des neutrons est le nombre de masse A .

II-5 -1 L'atome: Un Atome est un ensemble électriquement neutre caractérisé par un nombre d'électrons qui gravitent autour du noyau et par un nombre de nucléons A qui constituent son noyau. L'atome est constitué d'un noyau et d'électrons le noyau est constitué de proton et de neutrons. Chaque atome est défini par son numéro atomique, qui correspond au nombre de protons présents dans le noyau.

II-5 -2 Nomenclature: on convient de représenter le noyau d'un atome par le **symbole**:

A_ZX : A : nombre de protons ou nombre de masse ;

Z : Nombre de charge ou numéro atomique (nombre atomique) , Il est très important car il caractérise l'élément chimique ;

X : symbole chimique de l'élément par exemple : $X = O$: oxygène, $X = Cl$: chlore, $X = N$ azote. Si l'on note N le nombre de **neutrons** du noyau on a : $A = Z + N$.

II-5 -3 Caractéristiques de l'atome:

L'atome est composé d'un nuage électronique de 100 pm (10^{-10} m ou 1Å) ainsi que d'un noyau de 10^{-3} pm (10^{-15} m), le noyau correspond à la masse de l'atome

II-5 -3-1 Le noyau: Le noyau renferme deux types de particules :

II-5-3-2 Le proton: qui a une charge de $+1,60 \times 10^{-19}$ Coulomb ce qui correspond à la charge élémentaire pour une masse de $1,673 \times 10^{-27}$ Kg.

II-5 -3-3 Le neutron: qui a pour une charge nulle pour une masse de $1,675 \times 10^{-27}$ Kg .Le noyau a une charge positive. Les neutrons et les protons constituent les nucléons qui sont maintenus ensemble par interaction forte.

II-5 -3-4 L'électron: un électron a une charge de $-1,60 \times 10^{-19}$ C sa charge est négative et opposé à celle du proton et une masse de $9,109 \times 10^{-31}$ Kg, il est donc 1800 fois moins lourd que le proton. La masse d'un atome est donc sensiblement la même que la masse de son noyau un atome comporte autant d'électrons que de protons, sa charge globale est nulle.

II-6 Isotopie et abondance relative des différents isotopes

II-6-1 Les isotopes : On appelle atomes isotopes les ensembles d'atomes caractérisés par le même numéro atomique Z et des nombres de nucléons A différents. Ce sont donc des ensembles d'atomes qui ne diffèrent que par le nombre de leurs neutrons. Exemple : isotopes de carbone $^{12}_6\text{C}$ $^{13}_6\text{C}$ $^{14}_6\text{C}$; ^{12}C le carbone-12 présente trois isotopes $^{12}_6\text{C}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{14}_6\text{C}$ contenant respectivement 6, 7 et 8 neutrons, l'abondance dans la nature :

98,9 %, 1,09%, <0,01%.

II-6-2 L'abondance naturelle des isotopes (AN) : On désigne par abondance naturelle le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes présents dans le mélange naturel.

Tableau II-1: Les isotopes de plomb en fonction de leurs AN :

Isotope	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
AN(%)	1,4	24,1	22,1	52,4

Cette abondance est équivalente à la fraction molaire de chaque isotope stable. Comme un élément est constitué d'un mélange de divers isotopes et que les proportions de ces divers isotopes sont constantes on va pouvoir définir pour chaque élément une masse molaire moyenne qui tiendra compte de sa composition :

Masse Molaire de l'élément : $M = \sum x_i M_i$; $\sum_i^n x_i = 1$; x_i désignant l'abondance naturelle de l'isotope i de ; masse molaire M_i

Exemple : Soit dans l'exemple du Carbone

On pourra assimiler les masses molaires de chacun des isotopes à leur nombre de masse.

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

$$M(\text{C}) = 0,9889 \times 12 + 0,011 \times 13 = 12,02 \text{ g mol}^{-1}$$

II-6-3 Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique :

II-6-3-1 Spectrométrie de masse : Le spectromètre de masse permet de séparer et de mesurer la masse des isotopes du même élément. Il existe de nombreux types de spectromètres de masse

Spectromètre de masse d'ASTON

Spectromètre de masse de DEMPSTER

Spectromètre de masse de BAINBRIDGE

Les isotopes sont soumis à l'effet des champs électrique et magnétique

La méthode la plus pratique consiste à mesurer le rapport e/m :

q : la charge de l'isotope ; m : la masse de l'isotope

II-6-3-2 Spectrographe de Bainbridge: Pour déterminer la masse d'un atome, la méthode la plus pratique consiste à mesurer la rapport q/M de l'atome ionisé, q étant la charge de l'ion, et M sa masse, les appareils employés sont des spectromètres de masses, ils mesurent le

rapport qM , il existe plusieurs types de spectromètre parmi eux : le spectromètre de Bainbridge

Ce spectre comprend :

- la source d'ionisation
- le filtre de vitesse
- l'analyseur
- le détecteur d'ions

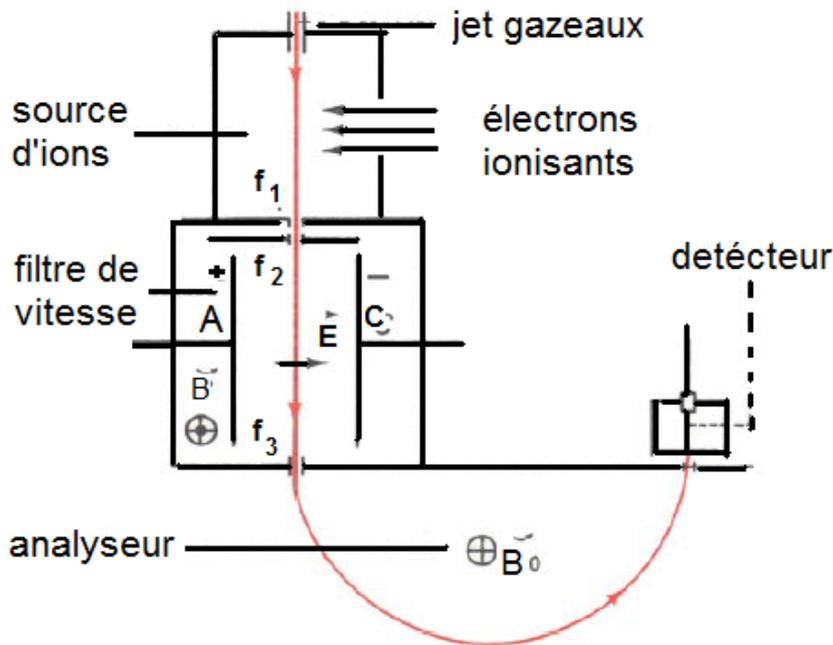


Figure II-10: Schéma de principe du spectromètre de BAINBRIDGE

L'application de ce spectrographe est la détermination précise des masses atomiques et concentration atomiques dans une solution.

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

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

Les forces appliquées sur cet ion sont :

La force électrique $\vec{F}_E = Q\vec{E}$; La force magnétique : $\vec{F}_m = q\vec{v}_0 \wedge \vec{B}$, $\vec{F}_E = \vec{F}_m$ ont des directions parallèles et des sens opposés, l'ion franchira l'analyseur si

$$|\vec{F}_E| = |\vec{F}_m| \cdot \vec{v}_0 \wedge \vec{B}_0 \Rightarrow qE = qE v_0 \Rightarrow v_0 = \frac{E}{B_0}$$

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

Dans le filtre de vitesse : $\vec{F}_B = \vec{F}_A \Rightarrow qB_0 v_0 \Rightarrow v_0 = \frac{E}{B_0}$ Dans l'analyseur les ions pénètrent de la même vitesse v_0 et décrivent des trajectoires circulaires créées par le champ magnétique

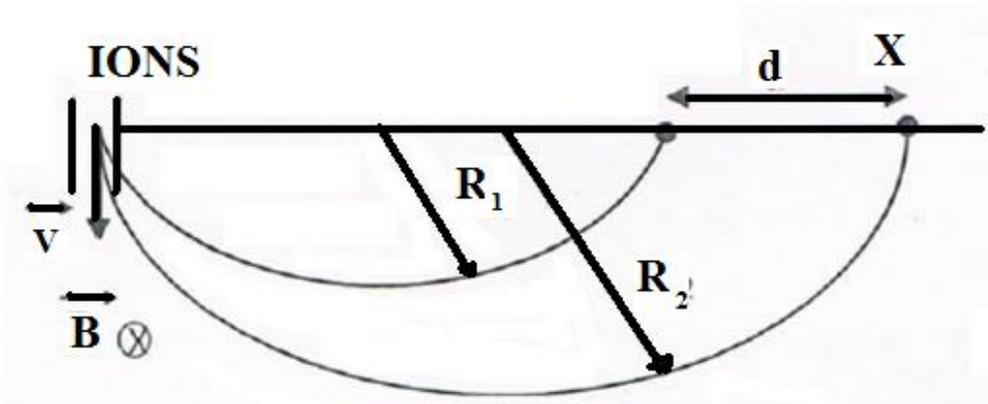


Figure II-11 : Schéma des trajectoires circulaires des ions dans l'analyseur

$$\vec{F}_E = m\vec{h} = m \frac{v_0^2}{R} = qB_0V_0 \Rightarrow R = m \frac{v_0}{qB} \Rightarrow m = \frac{qBR}{v_0}$$

Isotopel : $R_1 = m \frac{m_1 v_0}{qB}$; Isotope2 : $R_2 = m \frac{m_2 v_0}{qB}$ • $R_i = \frac{v_i}{2}$

$m_1 > m_2 \Rightarrow d = 2(R_1 - R_2) = (m_1 - m_2) \frac{2v_0}{qB}$ on a :

• $m_1 = \frac{qBR_1}{v_0}$ • $m_2 = \frac{qBR_2}{v_0}$

$V_0 = \frac{E}{B_0} \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{E}{BB_0R}$. $M_i = m_i N_A$; M_i : masse moléculaire, m_i masse de

• $M_1 = \frac{N_A q B R_1}{v_0}$, • $M_2 = \frac{N_A q B R_2}{v_0}$; l'isotope ; N_A : nombre d'Avogadro

II-6-3-3 Le détecteur d'ions : L'ion ainsi dévié impressionne la plaque photographique où est détecté par une électrode qui joue le rôle de collecteurs d'ions.

II-7 Energie de liaison d'un noyau :

II-7-1 Défaut de masse d'un noyau : On considère, en mesurant la masse des noyaux, que la masse atomique au repos est toujours inférieure à la somme des masses des nucléons qui le constituent pris séparément au repos. Pour le noyau A_ZX on a, quel que soit le noyau :

$$m_{\text{noyau}} < z \cdot m_p + (A-Z)m_n$$

Où m_p est la masse d'un proton et m_n celle de neutron. La quantité : est toujours positive. On lui donne le défaut de masse du noyau considéré. $\Delta m = z \cdot m_p + (A-Z)m_n - m$

Exemple : considérons un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$: il contient 2 protons et 2 neutrons. Sa masse, $m_n = 6,6447 \cdot 10^{-27}$ Kg.

La masse totale des nucléons qui le constituent est :

$$2m_p + 2m_n = 2 \times 1,6726 \cdot 10^{-27} + 2 \times 1,6750 \cdot 10^{-27} = 6,6952 \times 10^{-27} \text{ Kg.}$$

Lors de la transformation : $2P + 2n \rightarrow {}^4_2\text{He}$

Il existe donc une variation de masse Δm (masse finale – masse initiale) :

$$\Delta m = -5,05 \cdot 10^{-29} \text{ Kg.}$$

Le défaut de masse du noyau d'hélium est donc $|\Delta m| = +5,05 \cdot 10^{-29}$ Kg. Ce défaut de masse, bien que très petit, est à l'origine de l'énergie liant les nucléons d'un noyau.

II-7-2 L'énergie de liaison: dans sa théorie de la relativité restreinte d'A. Einstein a montré que la masse est une forme de l'énergie. Cela signifie que tout système matériel de masse m , au repos une énergie, encore appelé énergie de masse tel : $E = m \cdot c^2$ Où c est la vitesse de la lumière dans le vide : $c = 3 \cdot 10^8$ m/s, C'est la relation d'Einstein traduisant l'équivalence entre la masse et l'énergie. Nous pouvant donc attribuer une énergie de masse E à un noyau de masse m : $E = m_{\text{noyau}} \cdot c^2$ et une énergie de masse E' aux nucléons séparés de ce noyau

$$E' = [Z \cdot m_p + (A-Z) m_n] \cdot c^2$$

Puisque $m_p < Z \cdot m_p + (A-Z) c^2$.

on a : $E < E'$; l'énergie de masse du noyau est inférieure à celle des nucléons séparés. La conservation de l'énergie implique qu'une nouvelle énergie E_L est apparue,

telle que $E + E_L = E'$ soit $E_L = E' - E > 0$

Cette énergie E_L assure la cohésion du noyau ; elle est appelée énergie de liaison du noyau

$$E_L = \Delta m c^2 = [Z \cdot m_p + (A-N) \cdot m_n - m_{\text{noyau}}] c^2$$

L'énergie de liaison d'un noyau E_L est l'énergie qu'il faut fournir à un noyau A_ZX Aux repos pour le dissocier en nucléons isolés et immobiles

Exemple :

L'énergie de liaison de l'hélium ${}^4_2\text{He}$ vaut :

$$\begin{aligned} E_L &= \Delta m c^2 = 5,05 \cdot 10^{-29} (3 \cdot 10^8)^2 \\ &= 4,545 \cdot 10^{-12} \text{ J} \end{aligned}$$

$$\text{Ou } E_l = \frac{4,545 \cdot 10^{-12}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,84 \cdot 10^{-7} \text{ e.v.}$$

Il faut donc fournir une énergie de 28,4 MeV au noyau ${}^4_2\text{He}$ Pour dissocier ses nucléons.

II-7-3 Energie de liaison (cohésion) par nucléon : L'équivalence énergétique du défaut de masse, donné par la relation d'Einstein ($\Delta E = \Delta m C^2$), représente l'énergie de liaison (cohésion) des nucléons dans le noyau. Un noyau donné contient A nucléons (protons Z + neutrons $(A-Z)$), E/A est l'énergie moyenne de liaison par nucléon. 1 eV : énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel (dpp) de 1V sur 1 m avec $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ J, $C =$ vitesse de la lumière (célérité de la lumière) dans le vide $2,997925 \cdot 10^8 \approx 3 \cdot 10^8$ m/s
La masse de 1 uma ($1,66056 \cdot 10^{-27}$ Kg) correspond à une énergie $931,49 \cdot 10^6 \text{ eV} = 931,49 \text{ MeV}$.

II-7-4 Stabilité des noyaux : Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston. La stabilité d'un noyau est d'autant plus élevée que l'énergie de liaison par nucléon est grande, elle est voisine de 8 MeV/nucléon pour la plupart des noyaux stables.

Exemple :

Pour l'uranium

$${}^{235}\text{U} : \frac{E}{A} = \frac{(1,91394) \cdot C^2 \cdot 1,66056 \cdot 10^{-27}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot \frac{1}{235} \text{ E/nucléon (l'uranium } {}^{235}\text{U)} = 7,605 \text{ MeV .}$$

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

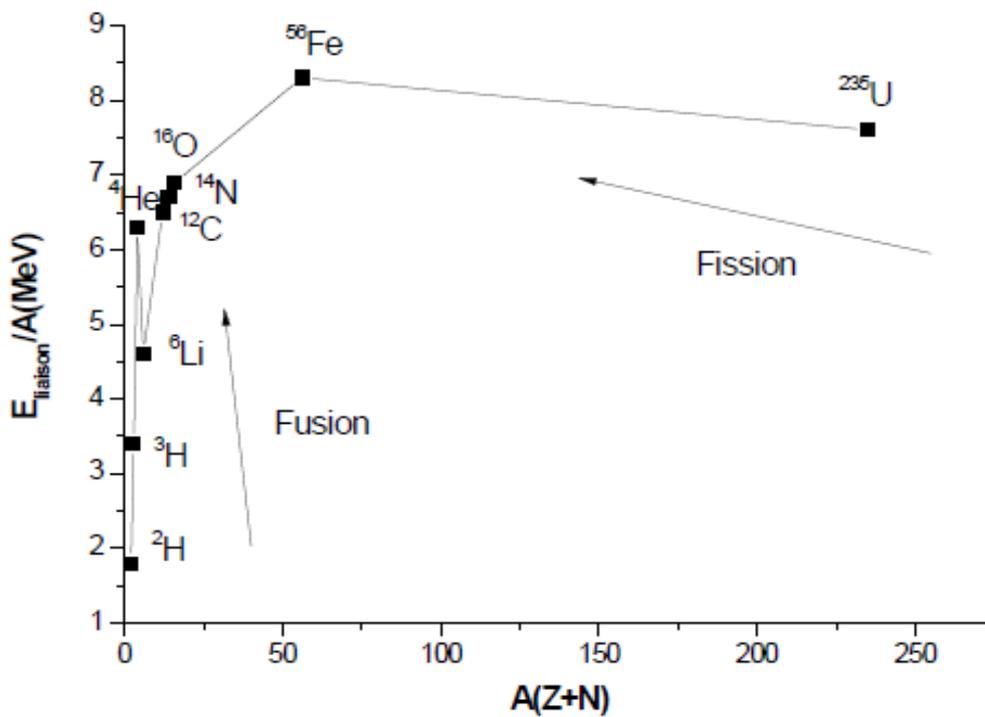


Figure II-12 : Schéma de Courbe d'Aston

***CHAPITRE III: STRUCTURE ELECTRONIQUE DE
L'ATOME***

TABLE DES MATIÈRES
Chapitre III Structure électronique de l'atome

III-1 Introduction.....	36
III-1 Dualité onde corpuscule.....	36
III-2 Aspect ondulatoire de la lumière.....	36
IV-2-1 onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique.....	36
III-2-2 Aspect corpusculaire de la lumière.....	37
III-4 Effet photoélectrique.....	38
III-4-1 Spectre continu.....	39
III -4-2 Spectre discontinu.....	40
III -4-3 Interaction entre la lumière et la matière.....	40
III-5 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....	41
III-5-1 Relation empirique de Balmer-Rydberg.....	41
III-5-2 La formule de RITZ-RYDBERG.....	41
III-5-3 Modèle classique de l'atome.....	43
III-5-4 -1a Modèle de Rutherford.....	43
III-5-5 : Interprétation du spectre optique d'émission.....	44
III-6 Modèle atomique de Bohr.....	44
III-6-1 Postulats de Bohr.....	44
III-6-2 Rayon des orbites stationnaires.....	45
III-6-3 Energie de l'électron sur une orbite stationnaire.....	46
III-6-4 Quantification de l'énergie de l'atome d'hydrogène.....	48
III-7-1 Cas des hydrogénoïdes.....	48
III-7-2 Atomes poly-électroniques.....	48
III-7-3 Insuffisance du modèle de Bohr.....	49
III-8 Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie.....	50
III-9 Principe d'incertitude d'Heisenberg.....	50
III-10 Modèle orbitaire de l'atome (mécanique ondulatoire) la fonction d'onde.....	51
III-10-1 La signification physique d'une fonction d'onde.....	51
III-10-2 La dimension d'une fonction d'onde.....	51
III-10-3 L'équation de Schrödinger.....	51
III-10-4 Solutions de l'équation de Schrödinger.....	53
III-11 nombres quantiques et orbitales atomiques.....	54
III-11-1 Nombre quantique principal, n	54
III-11-2 Nombre quantique secondaire, l	54
III-11-3 Nombre quantique magnétique, ml	55
III-11-4 Nombre quantique de spin, ms	56
III-12 Configurations électroniques.....	57
III-12-1 Système codé de désignation des orbitales.....	58
III-12-2 Classement énergétique des orbitales.....	58
III-13 Remplissage des orbitales.....	59
III-13-a Principe du <i>aufbau</i>	60
III-13-b Principe d'exclusion de Pauli.....	60
III-13-c Règle de Hund.....	60
III-14 Classification périodique de D. Mendeleïev.....	61
III -14-1 Principe de la classification périodique.....	61
III-14-2 Description des lignes (périodes).....	61
III-15 Analyse du tableau périodique.....	62

CHAPITRE III: STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

III-15-1 Groupes (Les colonnes).....	62
III-15-2 Description des colonnes (groupes chimiques).....	63
III-15-2-2 Sous-groupes B.....	64
III-15-3 Famille des groupes.....	64
III-16 Evolution périodique de quelques propriétés.....	65
III-16 -1 Rayon atomique (rayon covalent r_C).....	65
III-16 -2 Le rayon ionique.....	66
III-16 -3 Energie d'ionisation (EI).....	66
III-16-4 Affinité électronique.....	67
III-16-5 L'électronégativité.....	67
III-16 -5-1 Echelle de Millikan.....	68
III-16 -5-2 Echelle de Pauling.....	68
III-17 Calcul des énergies des poly électroniques par la règle de Slater.....	68
III-17-1 Généralités sur la méthode de Slater.....	68
III-17-2 Les règles de Slater pour le calcul de Z^*	68
III-17-3 Calcul de la charge effective.....	69
III-17-3-1 Exemples de calculs de charges effectives.....	69
III-17-3-1a) Charge effective d'un électron externe de l'azote.....	69
III-17-3-1 b) Charge effective d'un électron 4s du zinc.....	69

Chapitre III: Structure Electronique de L'atome :

III Introduction :

Le modèle actuel de l'atome est un modèle simple constitué d'un noyau autour duquel gravitent des électrons qui forment un nuage électronique. La masse de la matière est essentiellement concentrée dans le noyau et ce noyau est 100000 fois plus petit que l'atome. Donc le reste est vide: la matière est lacunaire. Il est nécessaire d'élaborer un modèle pour pouvoir expliquer différents phénomènes et en prévoir les conséquences. Celles-ci soumises à des expériences, permettant de valider le modèle, de l'améliorer ou de le rejeter. Cependant il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser le modèle le plus complexe pour expliquer de façon simple un certain nombre d'observations. Il suffit d'en connaître les limites. Le modèle atomique a évolué au fur et à mesure de l'apparition de phénomènes inexplicables par le modèle précédent. Il aura fallu l'intervention de nombreux savants avant que le modèle de l'atome ne devienne satisfaisant.

III -1 Dualité onde corpuscule :

Un corps noir est un corps qui absorbe intégralement tout rayonnement incident, quelle que soit sa longueur d'onde. Il est aussi l'émetteur idéal car il émet plus d'énergie que tout autre corps à n'importe quelle longueur d'onde. La radiation émise est appelée 'rayonnement du corps noir'. L'étude de ce type de rayonnement a permis au Planck en 1900 de formuler l'hypothèse suivante : l'énergie rayonnante n'est pas émise d'une façon continue, mais seulement par quantités discontinues appelées paquets d'énergie ou quanta d'énergie. En outre l'énergie d'une radiation lumineuse de fréquence ν est un multiple entier du produit $h\nu$ avec h la constante de Planck qui est égale à $6,62559 \cdot 10^{-34}$ J.s de même $E = h\nu$ est appelée quantum d'énergie, d'où la théorie des quantas. Concernant la lumière, de nombreuses expériences témoignent d'un caractère ondulatoire: diffraction, interférences. D'autres prouvent un comportement corpusculaire et envisagent la lumière comme un jet de particules (les photons) : effet photoélectrique (A.EINSTEIN 1921). Il faut alors envisager l'aspect ondulatoire et corpusculaire comme complémentaires : la lumière manifeste tantôt un caractère d'onde, tantôt un caractère de corpuscule. On parle alors de dualité onde-corpuscule.

III-2 Aspect ondulatoire de la lumière:

III-2-1 onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique :

Afin d'interpréter correctement les observations relatives au spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, des connaissances concernant la structure ondulatoire de la lumière sont nécessaires. La lumière est une onde plane électromagnétique progressive. La forme et le déplacement d'un rayonnement électromagnétique (radiation) sont analogues à ceux d'une onde formée par l'impact d'un caillou à la surface d'un lac : des vagues (crêtes et creux), dont l'origine est le point de chute, se forment et se déplacent à la surface en cercles concentriques. Cependant, l'onde d'un rayonnement se propage dans toutes les directions plutôt que dans un seul plan, comme c'est le cas à la surface d'un lac. Selon la théorie électromagnétique de la lumière développée par James Clerk Maxwell, une onde électromagnétique se caractérise par le déplacement simultané de champs électrique et magnétique oscillants et perpendiculaires. Quatre paramètres en déterminent les propriétés :

- la longueur d'onde, λ (lambda), qui représente la distance entre deux crêtes (ou deux creux) consécutifs (figure IV-2-a) ; elle s'exprime en mètre (m) et en ses sous-multiples les plus usuels, c'est-à-dire le micromètre (μm) et le nanomètre (nm) .
- la fréquence, ν (nu), qui correspond au nombre de longueurs d'onde passant chaque seconde en un point repère ; l'unité de fréquence du SI est le hertz (Hz), qui vaut une longueur d'onde par seconde (s^{-1}).
- l'amplitude, ψ (psi), qui représente l'intensité du rayonnement ; elle correspond à la grandeur de la variation (électrique et magnétique) qui compose une onde.

– la vitesse de propagation, c ; dans le vide, une onde se déplace à la vitesse de la lumière, soit à $2,997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, valeur que l'on arrondit à $3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ dans les calculs usuels. La fréquence et la longueur d'onde d'une onde électromagnétique sont reliées à sa vitesse de déplacement par l'expression suivante. $\lambda\nu = c$, ainsi, un rayonnement dont la longueur d'onde, λ , est de $1,0 \times 10^{-10} \text{ m}$ (région des rayons X) possède une fréquence, ν de $3,0 \times 10^{18} \text{ Hz (s}^{-1}\text{)}$.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.10^8 \text{ m.s}^{-1}}{1.10^{-10} \text{ m}} = 3.10^{18} \text{ s}^{-1} = 3.10^{18} \text{ Hz}$$

Les rayonnements électromagnétiques occupent un champ très large, appelé spectre électromagnétique. Ce spectre va de rayonnements de longueurs d'onde très courtes et très pénétrantes, tels les rayons γ produits par les désintégrations nucléaires, jusqu'à ceux de longueurs d'onde pouvant atteindre près de 1 km, comme les ondes radio. La figure III.1 montre les principales régions du spectre électromagnétique. La portion dite du visible s'étend

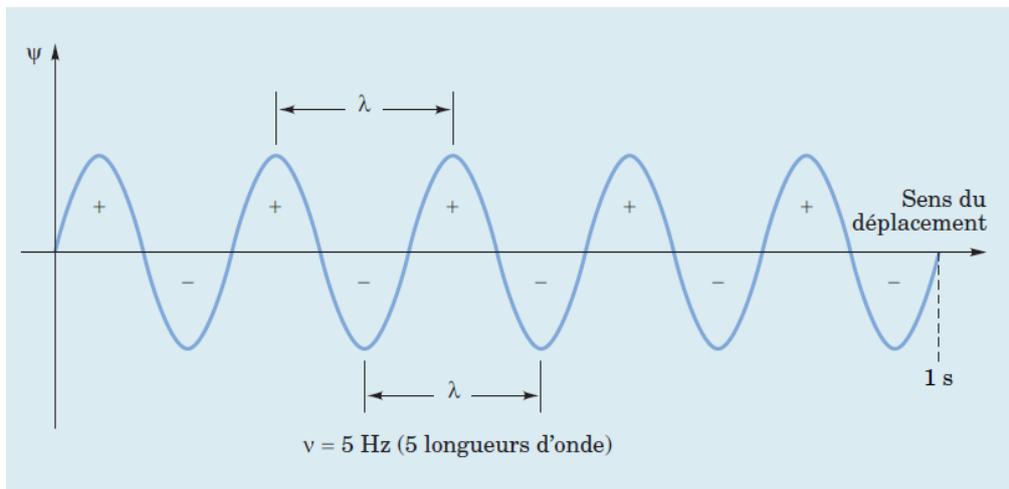


Figure III-1: Représentation simplifiée d'une onde.

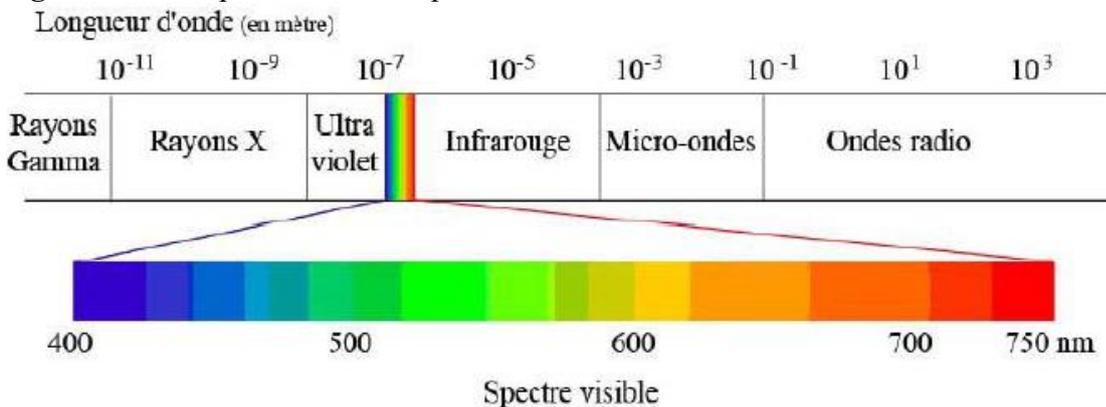


Figure III-2 Caractère ondulatoire de la lumière

III-3 Aspect corpusculaire de la lumière :

La lumière blanche est un ensemble de longueur d'onde (soit de couleur) émis par le soleil. Ces couleurs passent du rouge au violet (Infrarouge/Ultraviolet) et par tous les intermédiaires et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde. L'aspect corpusculaire d'un rayonnement lumineux peut être considérée comme un ensemble de particules transportant chacun un quantum (quanta) d'énergie appelées photons, dont la valeur est proportionnelle à la fréquence qui lui est associée. $E = h\nu = \frac{c}{\lambda}$ avec: $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ (constante de Planck), E : énergie lumineuse transportée par la radiation en Joule et

ν : fréquence de la radiation en s^{-1} (Hz), C la vitesse de la lumière dans le vide en (m/s) et λ est la longueur d'onde dans le vide en (m)

III -4 Effet photoélectrique :

Lorsqu'une surface métallique est soumise à l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , d'énergie supérieure à l'énergie de la liaison électron-métal (à la surface), des électrons sont émis de cette surface, ce phénomène est appelé effet photoélectrique son étude montre que : - les électrons ne sont émis que si la fréquence de la lumière est supérieure à une valeur ν_0 appelée fréquence seuil caractéristique d'un métal donné, ce phénomène a été interprété plus tard par Einstein en 1905, il supposait que la lumière s'écoule en discontinue, et que l'énergie de rayonnement est transmise à la matière sous forme de grains d'énergie appelé Photons, et l'énergie de chaque photon s'écrit $E=h\nu$

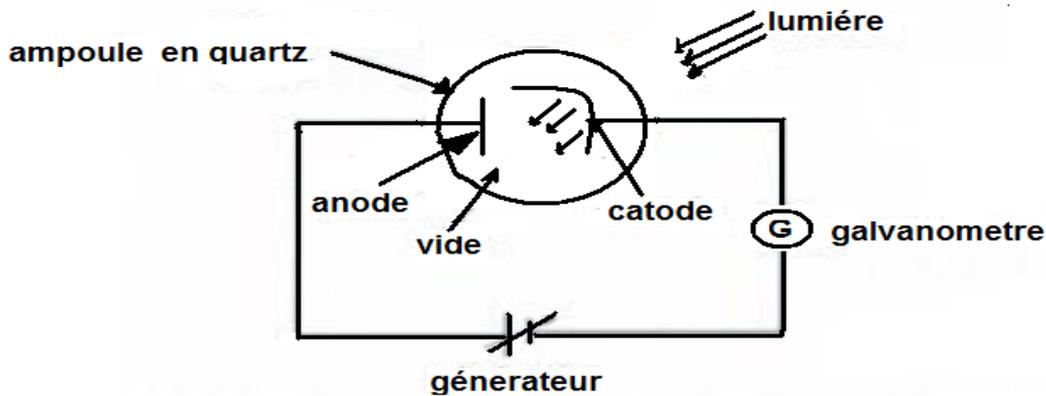


Figure III-3 : L'expérience de l'effet photoélectrique

Pour extraire un électron dans un métal il faut fournir de l'énergie appelée énergie d'extraction. Einstein interprète l'effet photoélectrique en formulant les hypothèses suivantes:

- La lumière est constituée par un ensemble de corpuscules, appelée photons transportant un quantum d'énergie.

- Chaque photon d'un rayonnement monochromatique de fréquence ν transporte un

Quantum d'énergie : $E = h\nu = \frac{C}{\lambda}$. L'effet photoélectrique est l'interaction entre un photon incident de fréquence ν supérieur et un électron du métal à la fréquence seuil ν_0 . L'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h\nu_0$ est dissipé sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons.

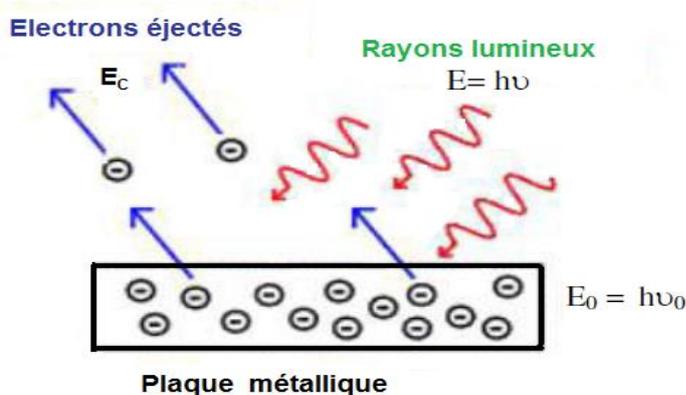


Figure III-4: Les différentes énergies constituant l'effet photoélectrique

L'effet photoélectrique ne se produit que si l'énergie du photon incident $E = h\nu$ est supérieure au travail d'extraction $E_0 = h\nu_0$ d'un électron du métal, énergie d'extraction qui ne dépend que de la nature du métal ν_0 est la fréquence seuil ($\nu_0 = \frac{c_0}{\lambda_0}$, λ_0 la longueur d'onde seuil)

Si l'énergie du photon n'est pas suffisante ($\nu < \nu_0$ ou $\lambda > \lambda_0$), le photon est réfléchi et l'électron n'est pas éjecté du métal. Si l'énergie du photon est suffisante ($\nu > \nu_0$ ou $\lambda < \lambda_0$), toute l'énergie du photon est cédée à l'électron qui sort du métal avec une vitesse d'éjection.

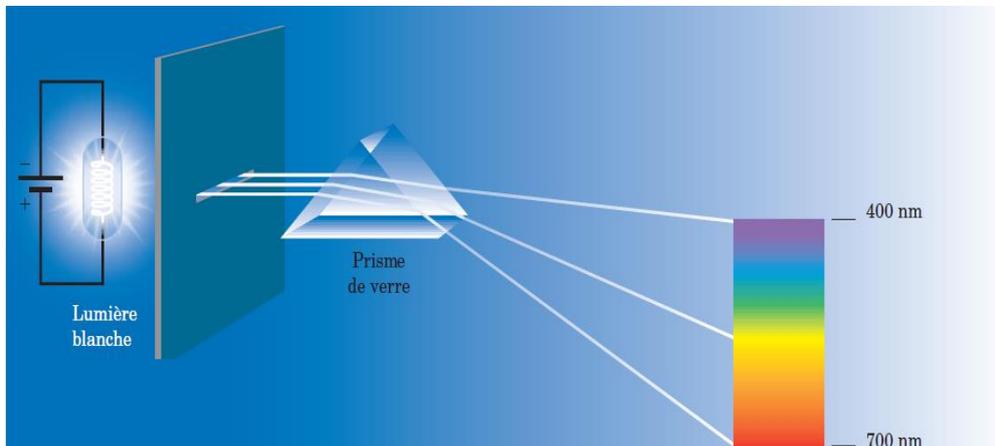
$$E = E_c + h\nu_0 \rightarrow E_c = E - h\nu_0 = E - W_0 = h(\nu - \nu_0) = hc \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right)$$

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h(\nu - \nu_0) = hc \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right), \quad m_e \text{ est la masse de l'électron } m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons par un métal lorsqu'il est éclairé par une lumière convenable, Qu'est-ce que la spectroscopie ?

Il existe une méthode simple pour analyser une source de rayonnement : on lui fait traverser un prisme transparent, ce qui a pour effet de séparer la source de rayonnement en ses longueurs d'onde caractéristiques en formant un spectre. Dans la portion visible, on peut voir directement ce spectre sur une échelle graduée, dans la portion de l'ultraviolet ou de l'infrarouge, on en détecte électroniquement les longueurs d'onde. Pour réaliser cette analyse, on se sert d'un spectroscope. Lorsque la source de rayonnement est de la lumière blanche, comme la lumière solaire ou celle provenant de solides incandescents (ampoules au tungstène), la dispersion par le prisme forme un spectre continu (figure III-5 -d). Lorsque le rayonnement résulte de décharges électriques dans un tube contenant un gaz sous basse pression (hydrogène, tube fluorescent, lampe au sodium ou au mercure), la dispersion engendre un spectre discontinu ou spectre de raies (figure III-5 -d').

III-4-1 Spectre continu



III-4-2 Spectre discontinu

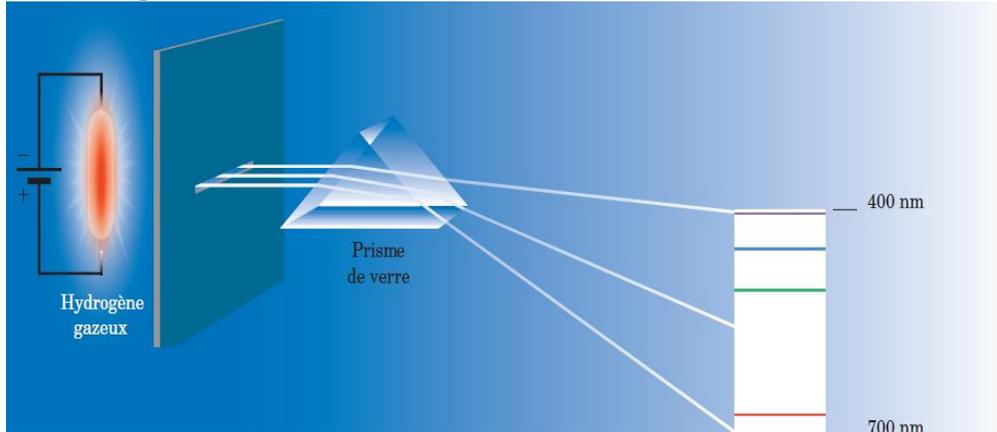


Figure III -5 Représentation simplifiée d'un spectroscopie et illustration d'un spectre continu (d) et d'un spectre discontinu (d').

III-4-3 Interaction entre la lumière et la matière :

Lorsqu'une source d'énergie lumineuse vient frapper un objet, celui-ci va renvoyer un rayonnement à une certaine longueur d'onde et apparaîtra par conséquent d'une couleur précise - en fonction des mécanismes d'émission, de réflexion, d'absorption et de transmission. La figure IV-6 a) montre le spectre de l'hydrogène. Sur ce spectre discontinu qui constitue le spectre d'émission, on observe une série de raies sur fond noir, colorées dans la partie visible ; les raies brillantes correspondent aux longueurs d'onde émises par l'hydrogène. La figure IV-6 b) montre le spectre d'émission de l'hélium, tandis que la figure IV-6 c) montre son spectre d'absorption. Le spectre d'absorption donne la même série de raies lorsqu'un même gaz rencontre le trajet d'un faisceau de lumière blanche : un spectre continu, séparé par des raies noires, apparaît alors ; sur la figure, les raies noires correspondent ainsi aux longueurs d'onde absorbées par l'hélium. Le spectre d'un corps est donc en quelque sorte sa signature.

a) Spectre d'émission de l'hydrogène



b) Spectre d'émission de l'hélium



c) Spectre d'absorption de l'hélium

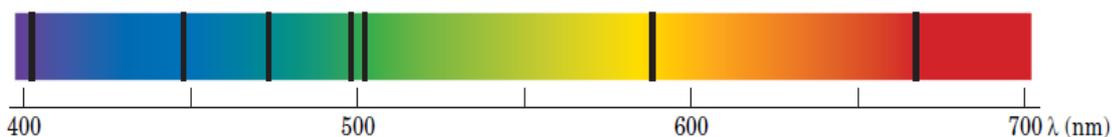


Figure III-6 Spectres d'émission de l'hydrogène (a) et de l'hélium (b), et spectre d'absorption de l'hélium (c).

III-5 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

III-5-1 Relation empirique de Balmer-Rydberg :

Lorsque la lumière issue d'un tube à décharges électriques contenant de l'hydrogène est analysée par spectroscopie, on détecte quatre raies de longueurs d'onde caractéristiques dans la partie visible du spectre. À partir de ce résultat. Le spectroscopiste Johann Jakob Balmer démontra d'abord que la représentation graphique de l'inverse des longueurs d'onde en fonction de $1/n^2$ (où n est un nombre entier compris entre 3 et 6) est une droite (figure IV-7). Par la suite, Johannes Robert Rydberg proposa l'équation empirique suivante qui relie les longueurs d'onde (ou les fréquences) observées à des nombres entiers.

$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$, en appliquant cette équation à $n = 3$, on obtient la longueur d'onde de l'une des raies de l'hydrogène, soit une valeur calculée de 656,3 nm, ce qui correspond d'ailleurs à la longueur d'onde observée.

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) \rightarrow \lambda = 6,563 \cdot 10^{-7} \text{ nm}$$

Les autres valeurs de n , soit 4, 5 et 6, ont ainsi fourni ce qui fut désigné la série de Balmer, la première série de longueurs d'onde des raies de l'hydrogène dans le visible.

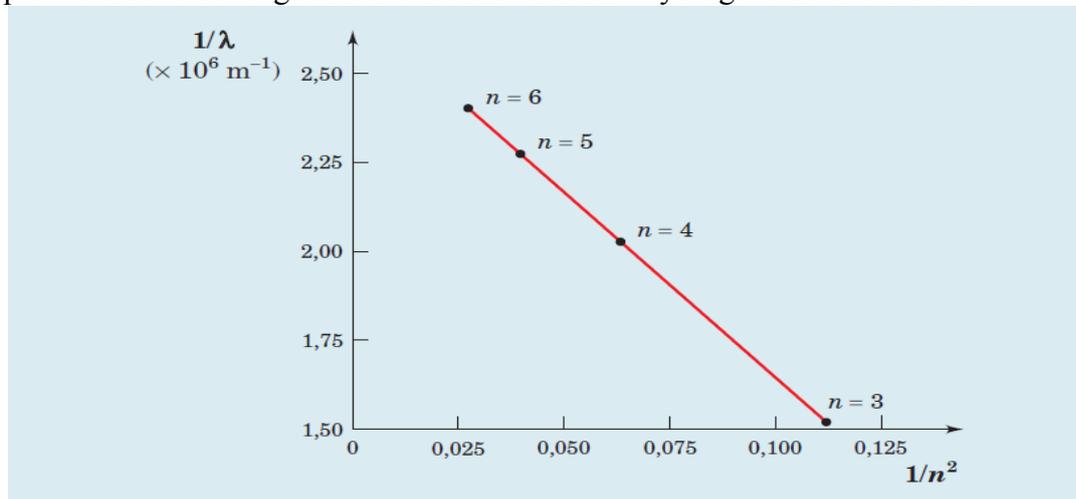


Figure III -7 : Graphique de $1/\lambda$ en fonction de $1/n^2$ pour la partie visible du spectre de l'hydrogène

III-5-2 La formule de RITZ-RYDBERG :

L'équation de Rydberg fut finalement généralisée pour tenir compte de la découverte d'autres raies dans les parties spectrales de l'ultraviolet et de l'infrarouge du spectre de l'hydrogène. L'équation de Rydberg fut finalement généralisée pour tenir compte de la découverte d'autres raies dans les parties spectrales de l'ultraviolet et de l'infrarouge du spectre de l'hydrogène. R = constante de Rydberg ($1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$) $n_1 = 1, 2, 3, 4, \dots$ $n^2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$ C'est ainsi que furent calculées les valeurs des longueurs d'onde des autres séries de raies, soit celle de Lyman ($n_1 = 1$), dans la portion de l'ultraviolet, et celles de Paschen ($n_1 = 3$), de Brackett ($n_1 = 4$) et de Pfund ($n_1 = 5$), dans l'infrarouge. Ces scientifiques étaient tous des spectroscopistes. Rappelons que cette équation est purement empirique, c'est-à-dire qu'elle se fonde exclusivement sur des mesures expérimentales et n'est reliée à aucune théorie. Elle permet néanmoins de prévoir la position des raies du spectre de l'hydrogène, seul élément auquel elle s'applique.

-Certains rayonnements, d'énergies toutes particulières, sont émis par l'atome d'hydrogène. Le spectre prend la forme d'un ensemble de raies. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est qualifié de spectre de raies (spectre discontinue).

CHAPITRE III: STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

-Les rayonnements apparaissent par groupes: le spectre est composé de plusieurs séries de raies (figure III-8). La première série est observée par BALMER (série située dans le domaine visible). LYMAN découvre une série dans l'ultra-violet, puis PASCHEN localise une nouvelle série dans le domaine infra-rouge. De façon postérieure BRACKETT et PFUND identifient deux nouvelles raies-Au sein d'une même série les raies ne sont pas séparées d'une même longueur d'onde: les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et semblent tendre vers une raie limite.

Tableau III -1: série du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Série	n_1	n_2	Domaine spectral
Lyman (1916)	1	≥ 2 (2, 3, 4, ∞)	UV
Balmer (1885)	2	≥ 3 (3, 4, 5 ∞)	visible
Paschen (1908)	3	≥ 4 (4, 5,6 ∞)	IR proche
Brackett (1922)	4	≥ 5 (5, 6, 7, ∞)	IR proche
Pfund (1924)	5	≥ 6 (6, 7, 8, ∞)	IR lointain

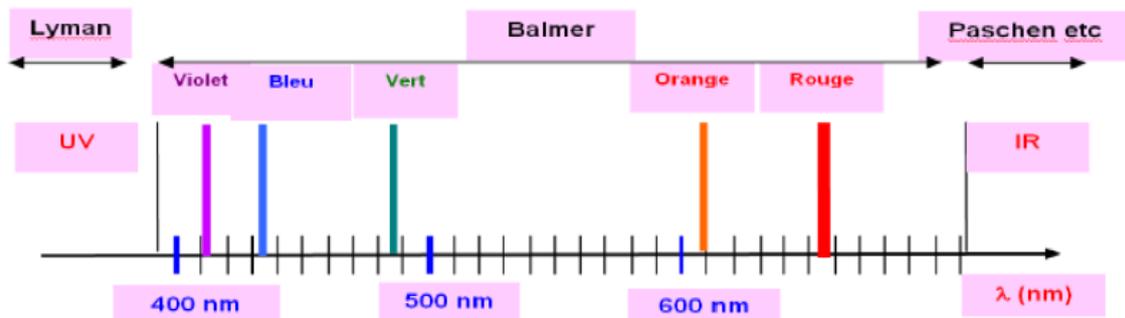


Figure III-8 : Série des raies du spectre de l'atome d'hydrogène.

- n = 1 : série de LYMAN
- n = 2 : série de BALMER
- n = 3 : série de PASCHEN
- n = 4 : série de BRACKETT
- n = 5 : série de PFUND
- n = 6 : série de HUMPHREYS

Comme le montre la **Figure III-9** suivant :

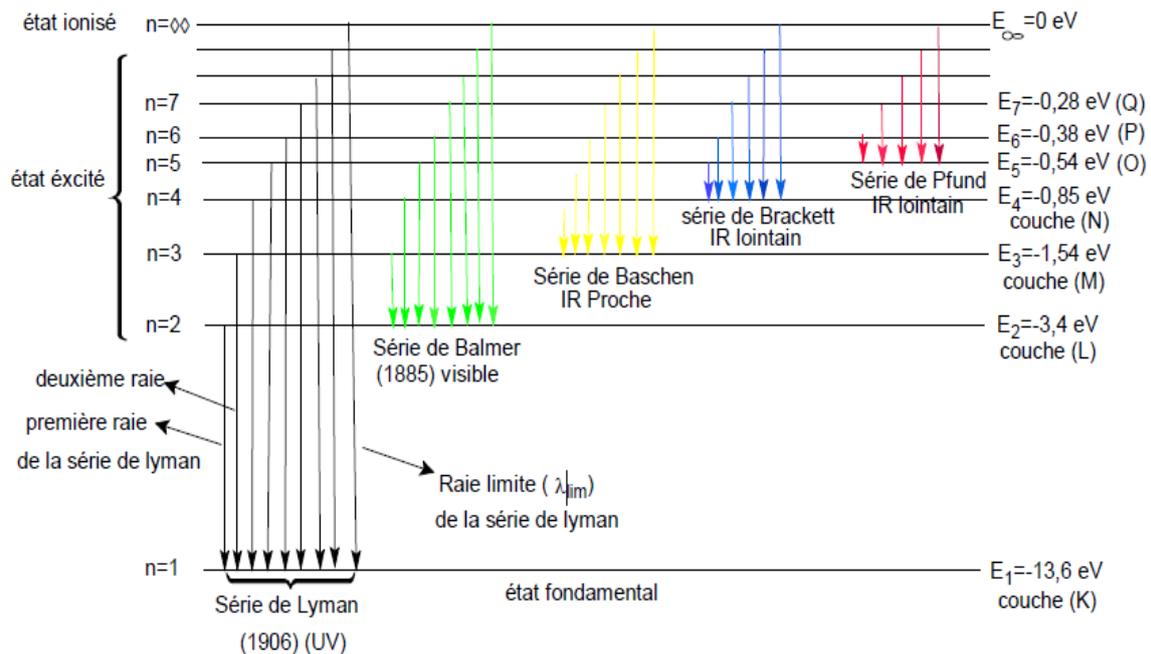


Figure III -9 : Spectre d'émission de l'atome de l'hydrogène (diagramme énergétique)

III-5-3 Modèle classique de l'atome :

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

III-5-4 -1a Modèle de Rutherford :

Rutherford a supposé que l'atome est constitué d'un noyau dense chargé positivement et contenant la majorité de masse de l'atome, autour duquel les électrons tournent dense chargé positivement et contenant la majorité de masse de l'atome, autour duquel les électrons tournent comme les planètes autour du soleil sous l'effet des forces d'attraction gravitationnelle. Ce modèle est appelé aussi Modèle planétaire, Il a utilisé la mécanique classique comme loi physique pour étudier le mouvement de l'électron en considérant que : Il a utilisé la mécanique classique comme loi physique pour étudier le mouvement de l'électron en considérant que : L'électron est soumis à deux forces égales et opposées: Force d'attraction coulombienne du noyau et Force centrifuge (de répulsion) .

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

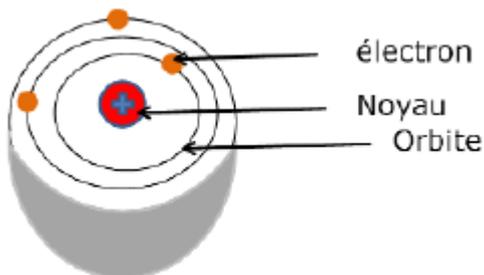


Figure III -10 : Modèle planétaire de l'atome selon Rutherford

III-5-5 : Interprétation du spectre optique d'émission :

a) Absorption lumineuse :

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

b) Émission lumineuse : L'électron de l'atome excité se trouve dans un état instable, il revient à son niveau d'énergie le plus stable (le niveau inférieur) c'est l'état fondamental en émettant les radiations.

Le spectre de raies de l'hydrogène montre que seuls certains niveaux d'énergie sont permis.

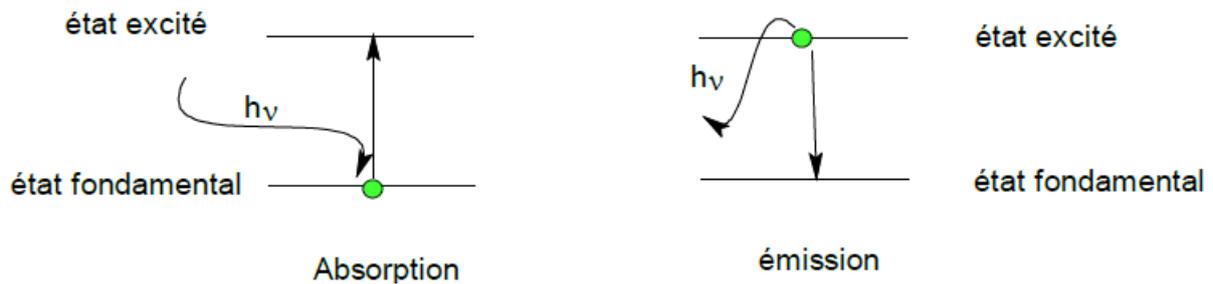


Figure III -11: Absorption et émission de lumière

III-6 Modèle atomique de Bohr (atome d'hydrogène) :

En 1913, Niels Bohr présenta un nouveau modèle de l'atome fondé sur la quantification de l'énergie. Ce modèle rendait compte de la structure de l'atome d'hydrogène et de son spectre ; il apportait aussi un fondement théorique à l'équation de Rydberg. Le modèle construit par Niels BOHR cherche à expliquer de façon classique les résultats précédents. Les caractéristiques de ce modèle sont résumées dans trois postulats.

IV-6-1 Postulats de Bohr : BOHR énonce en 1913 trois postulats qui sont à la base de l'explication proposée pour l'interprétation du spectre de raie d'émission de l'atome d'hydrogène :

1-L'atome ne peut pas subir de variation énergétique continue; il ne peut exister que dans une suite d'états stationnaires correspondant à des niveaux d'énergie E_1, E_2, E_3, \dots . En sur lesquels l'électron ne rayonne pas.

2-Il y'a quantification du moment cinétique orbital L de l'électron par rapport au centre de l'orbite. Ce moment est défini par le produit vectoriel du vecteur position r et du vecteur impulsion p relatif à l'électron suivant la relation :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} ; \vec{L} = m (\vec{r} \wedge \vec{v}) = L = mvr \sin(\vec{v}, \vec{r}) L = mvr \sin(90^\circ) = mvr$$

L^{\rightarrow} est perpendiculaire au plan de l'orbite, ce moment ne peut donc prendre que des valeurs

entières de $\frac{h}{2\pi}$, Par conséquent le moment cinétique est quantifié $mvr = \frac{h}{2\pi}$

Avec h : constante de Planck ; m : masse de l'électron et n : nombre quantique

3- Au cours d'une transition entre deux états stationnaires d'énergies respectives, il ya émission ou absorption d'une quantité d'énergie égale à : $|E_{n1} - E_{n2}| = \Delta E = \frac{hc}{\lambda}$

$h : 6,623 \cdot 10^{-34}$ j.s (constante de Planck) et ν : fréquence de rayonnement mis en jeu. Ainsi, au cours du processus d'émission (Figure III-12-a) , un électron d'énergie E_{n_2} ; peut revenir à l'état d'énergie E_{n_1} inférieure, mais il abandonnera son excédent d'énergie sous forme de lumière. Le rayonnement émis sera tel que : $E_{n_1} - E_{n_2} < 0$.Au cours du processus d'absorption (Figure III-12-a'), un électron d'énergie E_{n_1} sera susceptible d'absorber un rayonnement si celui-ci permet d'atteindre l'état d'énergie E_{n_2} ; . La radiation absorbée sera telle que : $E_{n_1} - E_{n_2} > 0$

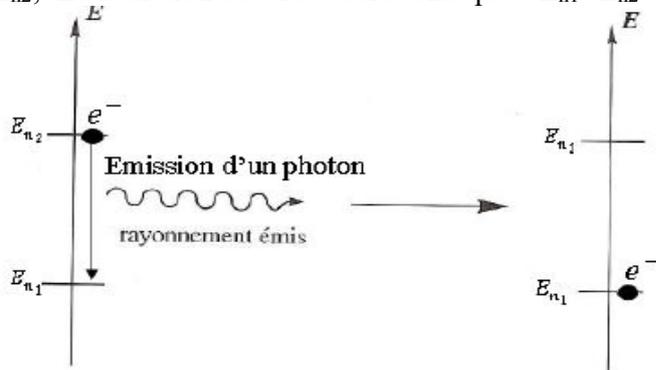


Figure III-12-a : Processus d'émission

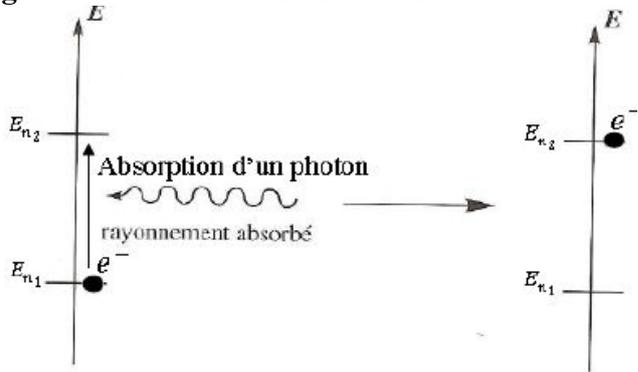


Figure III-12-a' : Processus d'absorption

L'absorption ou l'émission de photon correspond à un changement d'orbite de l'électron. L'énergie du photon absorbé (ou émis) est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux

$$|E_{n_1} - E_{n_2}| = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

III-6-2 Rayon des orbites stationnaires : D'après le premier postulat de Bohr, le système est en équilibre

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

$$\|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \text{ avec } \|\vec{F}_a\| = m v^2 \text{ et } \|\vec{F}_c\| = \frac{k|q||q|}{r^2} = \frac{ke^2}{r^2}$$

$$\text{Avec } K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \text{ or } \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \Rightarrow \frac{m}{r} v^2 = \frac{ke^2}{r^2} \quad (1)$$

D'après le deuxième postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique

$$\text{orbital, on a } mvr = \frac{hn}{2\pi} \Rightarrow m^2 v^2 r^2 = \left(\frac{hn}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow mv^2 = \left(\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m}\right) \quad (2)$$

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

$$\left(\frac{h^2}{4k\pi^2 e^2 m}\right) n^2$$

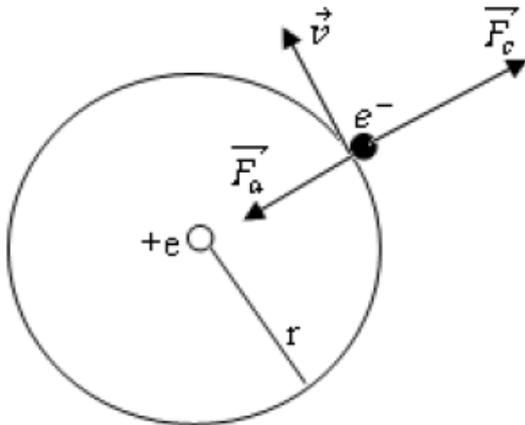


Figure III-13 : Rayon des orbites stationnaires

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

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

Pour $n = 2$, 2ème orbite de Bohr $r_2 = 4 \times a_0$;

Pour $n = 3$, 3ème orbite de Bohr $r_3 = 9 \times a_0$;

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

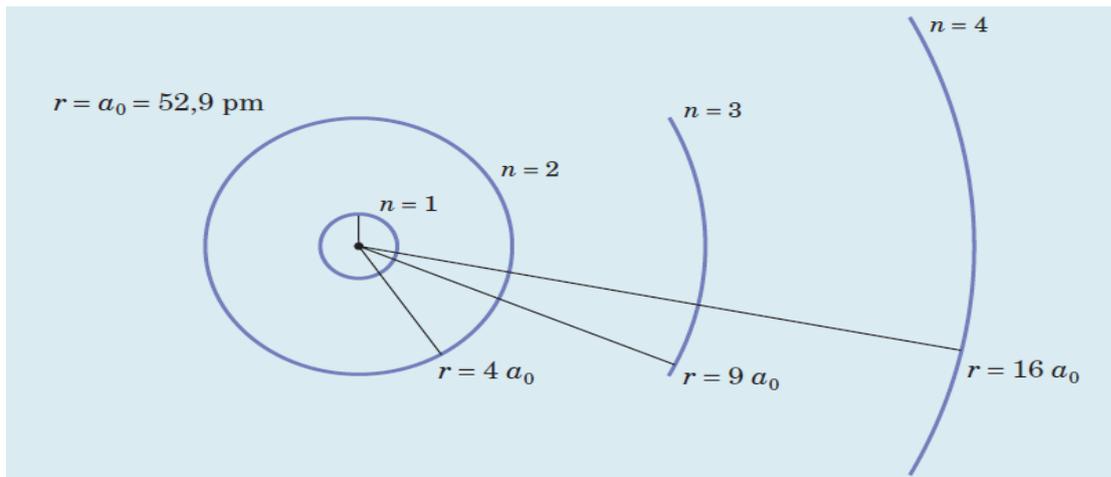


Figure III -14 : Représentation des orbites circulaires partielles de l'atome d'hydrogène.

On constate que l'électron ne peut se trouver que sur une suite discontinue caractérisée par le nombre quantique n dont le rayon r est : $4a_0, 9a_0, 16a_0, 25a_0 \dots n^2a_0$.

III-6-3 Energie de l'électron sur une orbite stationnaire :

L'énergie totale du système considéré est la somme de l'énergie potentielle E_p et de l'énergie cinétique E_c ; $E_T = E_c + E_p$, avec $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ et $E_p = \frac{-ke^2}{r}$ D'après l'équation (1)

$$\text{on a } \frac{mv^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2} \Rightarrow mv^2 = \frac{ke^2}{r} \Rightarrow mv^2 = \frac{ke^2}{r} \Rightarrow E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{r}$$

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

on remplaçant l'expression de r dans cette équation .L'énergie totale du système en fonction de n sera donc : $E_T = -\frac{ke^2}{2r} = \frac{ke^2}{2h^2} \frac{4kme^2\pi^2}{n^2} = -\frac{2k^2e^4\pi^2m}{h^2n^2}$

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

$$E_T = -\frac{2k^2e^4\pi^2m}{h^2n^2} \quad ; \quad \text{Pour } n = 1, E_T = E_1 = -\frac{2k^2e^4\pi^2m}{h^2}$$

$E_T = -21,7610^{-19} \text{ j} = -13,6 \text{ ev}$. Cette valeur représente l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. L'état fondamental est l'état électronique d'énergie minimale correspondant à $n = 1$. L'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, est -13,6 eV. Les états correspondant à un n supérieur sont qualifiés d'états excités et correspondent à l'état d'un électron excité, ayant reçu un excédent d'énergie d'où

$$E_T = -\frac{13,6}{n^2}$$

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

quantifiés de l'énergie sont : $E_1, \frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{25}, \frac{E_1}{36}$. Le système le plus stable

correspond à la plus petite valeur algébrique de l'énergie: $E_1 = -13,6 \text{ ev}$

État stationnaire : état décrivant une position fixe de l'électron par rapport au noyau.

- État fondamental : état d'énergie le plus bas des électrons d'un atome.
- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite n_2 ($n_1 < n_2$)
- L'énergie d'ionisation E_i de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite $n = 1$ à $n = \infty$. Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome c'est-à-dire envoyé cet électron sur le niveau d'énergie $E = 0$

Exemple : L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est : ${}_1^1\text{H} \rightarrow {}_1^1\text{H}^+ + 1 \text{ } {}_0^1\text{e}^-$

$$E_i = E_\infty - E_1 \Rightarrow E_i = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ ev}$$

D'après le 3^{ème} postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{n_i} à un niveau d'énergie E_{n_f} l'énergie mise en jeu a pour expression :

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

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

La fréquence et le nombre d'onde correspondant à cette radiation sont donnés par :

$$\Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2k^2e^4\pi^2m}{ch^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) = 10973740 \text{ m}^{-1}$$

$$R_H = \frac{2k^2e^4\pi^2m}{ch^3} = 10973740 \text{ m}^{-1}$$

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

Ainsi, on retrouve la formule empirique de Ritz et les différentes séries de raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Les transitions spectrales entre les différents niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène sont représentées dans le diagramme énergétique suivant (Figure IV- 14). La valeur calculée de la constante de Rydberg est proche de la valeur expérimentale donnée empiriquement par Balmer $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$.

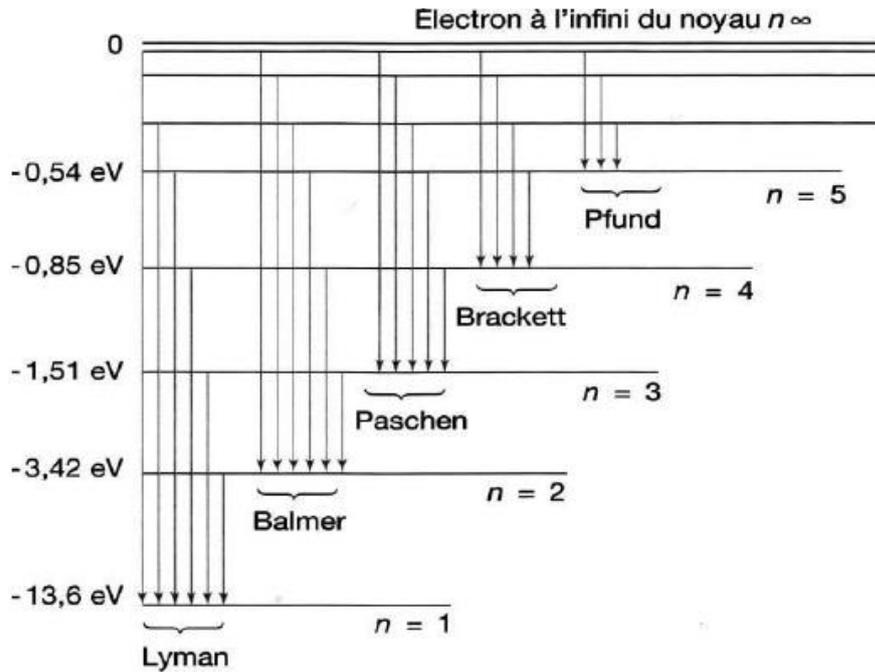


Figure III-15 : Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.

III-7 Quantification de l'énergie de l'atome d'hydrogène :

A chaque couche correspond une énergie bien déterminée et identique pour tous les atomes d'hydrogène. Le diagramme énergétique donne ces différents niveaux, Le niveau **n=1** d'énergie la plus basse est appelée niveau fondamental ; les autres niveaux sont dits excités.

III -7-1 Cas des hydrogénoïdes :

On appelle hydrogénoïde un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un, le système est composé : d'un électrons (1 électron) et Z protons

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{n^2}{2mZE^2} = \frac{a}{Z} n^2 = 0,529 \frac{a}{Z} n^2 (\text{Å}^\circ)$$

$$E_T = \frac{-2k^2}{h^2} \frac{e^2\pi^2}{n^2} m = ET \frac{Z}{n^2} = -13,6 \frac{z}{n^2}$$

Ces expressions peuvent être retrouvées en remplaçant, dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau (+e) par (+Ze). Les nombres d'ondes des séries observées dans le spectre des ions hydrogénoïdes sont données par :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = RH Z^2 \left(\frac{1}{ni^2} - \frac{1}{nj^2} \right)$$

III -7-2 Atomes poly-électroniques :

C'est des atomes qui possèdent plus d'un électron, en effet dans un atome poly-électronique de numéro atomique (Z) un électron e_i est soumis à :

- une force attractive de la part du noyau de charge $+Ze$
- une force répulsive de la part des autres électrons. Pour un électron donné il existe des électrons qui font écran entre l'électron considéré e_i et le noyau.

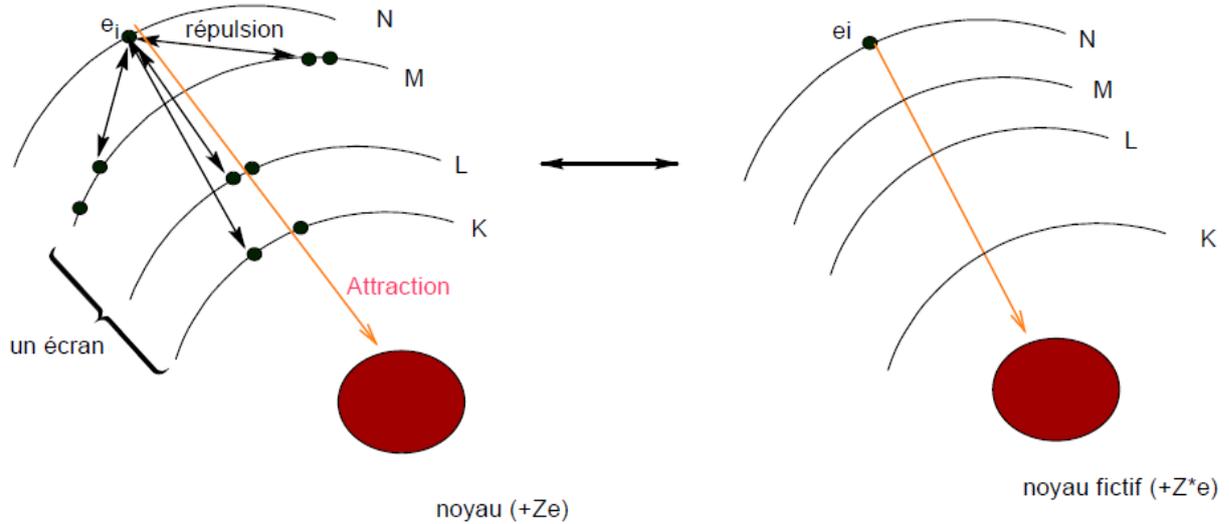


Figure III-16: Atomes poly-électroniques

Tout ce passe comme si chaque électron voyait un noyau fictif de charge (réelle) plus faible ($+Z^* e < +Ze$), Slater a proposé un modèle :

Cette approche repose sur le fait que dans le cas d'un atome poly-électronique les électrons ne subissent pas tous la même force d'attraction de la part du noyau, car ce dernier est masqué par électrons des couches inférieures (figure). On substitue donc dans le terme qui représente l'attraction noyau-électron la charge Z par la charge effective Z^* (Z_{eff}). La charge effective nucléaire Z^* ressentie par l'électron i est définie par : $Z^* = Z - \sigma_i$

Où : σ_i : représente la constante d'écran ou l'écrantage exercé par les électrons j ($j \neq i$) sur l'électron i , la détermination de Z^* s'effectue grâce à des règles empiriques établies par Slater. Z^* est le nombre de charge fictive (effective) . On outre l'effet d'écran des e présents va diminuer la force d'attraction du noyau sur l'électron e_i responsable de l'émission du spectre optique de raies, de même l'énergie d'un électron i qui se trouve sur un niveau (n) s'écrit sous la forme : $E(e_i) = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^2}$

Avec $Z^* = Z - \sigma_i$

III-7-3 Insuffisance du modèle de Bohr :

Le succès du modèle de BOHR est fondé sur sa capacité à expliquer les résultats expérimentaux relatifs à l'atome d'hydrogène. Cette modélisation fait cependant apparaître quelques incohérences et plusieurs lacunes sont vite apparues dans le modèle de Bohr, malgré certains raffinements apportés pour décrire les orbites électroniques elliptiques et pour tenir compte de la variation de la masse de l'électron avec sa vitesse.

- Le modèle n'est valide en effet que pour les espèces chimiques comprenant un seul électron, soit l'atome d'hydrogène et les ions He^+ , Li^{+2} , Be^{+3} , etc.
- Il n'a pas pu expliquer la présence de raies additionnelles lors des spectroscopes plus raffinés
- Il ne pouvait rendre compte du dédoublement de certaines raies spectrales en présence d'un champ magnétique intense.
- Enfin, il ne se fondait pas sur une théorie solide pour démontrer son principal postulat : le modèle ne pouvait expliquer pourquoi les orbites électroniques dont la quantité de

mouvement angulaire est égale à $nh/2\pi$ sont stables et non radiantes. Toutefois, deux postulats de Bohr ont servi à élaborer le modèle de la mécanique ondulatoire et de la mécanique quantique, modèle actuel de l'atome :

- les niveaux d'énergie électronique sont quantifiés (postulat 2) ;
- l'énergie est émise ou absorbée lorsque survient un changement de niveau électronique (postulat 3). Le modèle de BOHR même affiné ne donne pas de résultats satisfaisants : la physique classique est dans l'incapacité d'expliquer les phénomènes observés, l'appel à la chimie quantique est alors indispensable.

III -8 Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie :

En 1924 Louis de De Broglie émet l'hypothèse que la dualité onde-corpuscule est une propriété générale de la physique. Il énonça qu'à toute particule en mouvement est associée une

onde dite "onde associée" de longueur d'onde λ : $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$

En effet, la lumière se manifeste principalement comme une onde, mais elle possède aussi un caractère corpusculaire, ce qui se révèle notamment par sa quantification (équation de Planck). De la même façon, selon de Broglie, la matière se manifeste surtout comme un corpuscule ; toutefois, dans certaines conditions, elle peut aussi présenter un caractère ondulatoire. Il proposa alors que non seulement la lumière, mais aussi la matière étaient régies par l'équation citée ci-dessus. Dans cette équation, mv est la quantité de mouvement de la particule, c'est-à-dire le produit de sa masse au repos (en kg) par sa vitesse (en m/s), à condition que sa vitesse ne soit pas trop proche de celle de la lumière. λ = longueur d'onde de Broglie, h = constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) .

La loi de De Broglie permet de retrouver la condition de quantification utilisée par Bohr : En considérant l'électron comme une onde, on a désormais trouvé un fondement théorique à l'un des postulats de Bohr : l'électron ne peut se déplacer que dans des orbites pour lesquelles $mvr = nh/2\pi$. En effet, en isolant le terme mv de cette équation et de celle de Broglie, on peut démontrer que $2\pi r$, la circonférence de l'orbite, correspond à un nombre entier de longueurs d'onde, λ : $mvr = \frac{nh}{2\pi} \rightarrow mv = \frac{nh}{2\pi r}$; $\lambda = \frac{nh}{2\pi mv} \rightarrow mv = \frac{h}{\lambda} \rightarrow \frac{nh}{2\pi r} = \frac{h}{\lambda} \rightarrow 2\pi r = n\lambda$

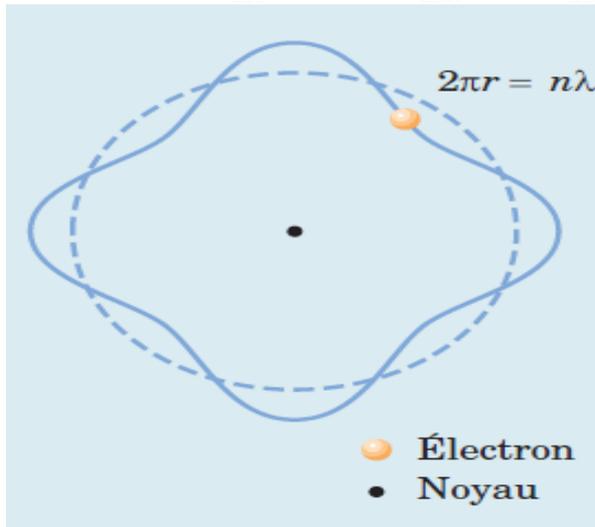


Figure III-17 : Représentation de l'électron considéré comme une onde stationnaire.

III-9 Principe d'incertitude d'Heisenberg : Pour mesurer la quantité de mouvement de l'électron en minimisant l'incertitude, on doit augmenter la longueur d'onde (diminution de l'énergie) du rayonnement ; la précision de la position de l'électron s'en trouve réduite par le fait même. En 1927, Werner Heisenberg généralisa ce problème de l'imprécision sur la position et la quantité de mouvement d'un électron sous forme d'un énoncé : La position x et

la quantité de mouvement p d'une particule ne peuvent être déterminées simultanément avec plus de précision que celle donnée par cette relation: $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} = \eta$

$$p = mv \rightarrow \Delta p = m\Delta v \rightarrow \Delta x \cdot m \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi}$$

Δx : incertitude sur la position. Δp : incertitude sur la quantité de mouvement. En effet, l'incertitude sur la quantité de mouvement d'une particule est donnée par : $\Delta p = m \Delta v$

Ce principe rendait désormais tout à fait inadéquat l'un des postulats de Bohr à l'effet que l'électron occupait des orbites précises.

Il est impossible de définir avec précision à la fois la position et la vitesse d'une particule. Cela se traduit par la relation :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h2\pi \text{ avec } \Delta p_x \text{ (l'incertitude sur la quantité du mouvement)} = m \Delta v$$

Pour illustrer ce principe, prenons l'exemple d'un électron dont on connaît sa position à $\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$.

$$\Delta v \geq \frac{h2\pi}{m\Delta x}$$

Application numérique :

$$\Delta v \geq \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{2\pi \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-10}} \Leftrightarrow \Delta v \geq 1,16 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

l'incertitude sur la vitesse de l'électron est énorme, donc si on mesure la position de l'électron à 1 \AA près (c'est la précision), on commet une grande erreur sur la mesure de la vitesse est vice-versa. De même si on a une très grande imprécision sur la position de l'électron par rapport au noyau on passe alors de la notion de trajectoire à la notion de domaine de probabilité de présence que l'on appelle orbitale (l'orbitale atomique).

III -10 Modèle orbitaire de l'atome (mécanique ondulatoire) la fonction d'onde :

Puisqu'on ne peut pas connaître simultanément la vitesse et la position d'une particule microscopique (l'électron par exemple), il est alors difficile de prévoir avec exactitude la trajectoire de cette particule. En mécanique ondulatoire un électron se trouvant en un point de coordonnées (x, y, z) à l'instant (t) , est décrit par une fonction $\psi(x, y, z, t)$ appelée fonction d'onde qui est sous forme d'un produit de deux fonction indépendantes :

$$\psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \cdot \sin 2\pi\nu t$$

- $\psi(x, y, z)$: fonction amplitude de l'onde associée

- $\sin 2\pi\nu t$: fonction sinusoïdale du temps

IV-10-1 La signification physique d'une fonction d'onde : La fonction ψ (psi) n'est pas directement observable et seul son carré a une signification physique. En effet, le produit $\psi^2 \cdot dV$ représente la densité de probabilité de trouver la particule étudiée dans le volume dV , la fonction ψ est dite 'normalisée', si l'intégrale $\int \psi^2 dV = 1$ étendue à toutes les variables, sur un volume infini cela signifie que la probabilité de trouver la particule, sur tout l'espace est égale à 1.

III -10-2 La dimension d'une fonction d'onde ψ : $\psi^2 \cdot dV$ étant une probabilité, c'est une grandeur sans dimension, en conséquence, $\int \psi^2 dV$ ayant la dimension d'un nombre et dV celle d'un volume (L^3), donc ψ a pour dimension $(1/\sqrt{L^3})$ ou $L^{-3/2}$.

III-10-3 L'équation de Schrödinger : La fonction d'onde ψ déjà vue est solution d'une équation différentielle dite équation de **Schrödinger** qui s'écrit sous la forme générale

$$H \psi = E\psi$$

H : L'opérateur Hamiltonien

E : énergie totale = $E_C + E_p$ où E_C : énergie cinétique et E_p : énergie potentielle

Dans le cas d'une particule de masse m, cette équation s'écrit :

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

$$\psi\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta^2 + E_p\right) = E \psi \quad \text{Avec } \Delta \text{ l'opérateur laplacien :}$$

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

E_p : énergie potentielle

Exemple d'application : La particule dans une boîte (puits) :

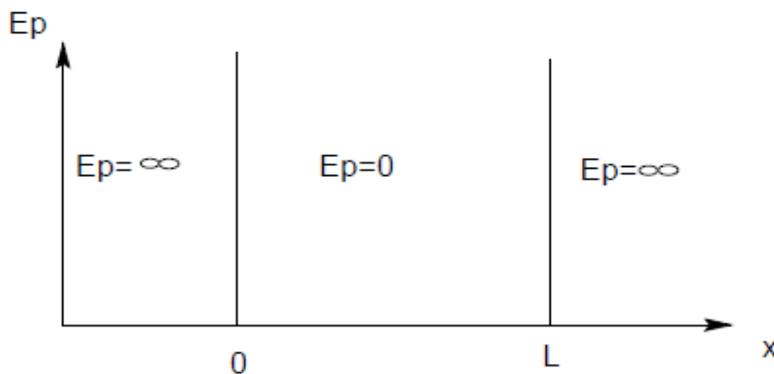


Figure III -19: L'équation de Schrödinger

Calculons l'énergie de la particule à l'intérieur de la boîte entre O et L, l'équation de Schrödinger s'écrit ainsi :

$$H \psi = E \psi$$

$$\psi\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta^2 + E_p\right) = E \quad , \text{ mais } E_p \text{ à l'intérieur de la boîte égale à } 0, \text{ et la particule est en}$$

mouvement sur un axe (x) donc l'équation $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta^2 \psi = E \psi$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E \psi \Leftrightarrow \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + E \psi = 0$$

c'est une équation différentielle de deuxième ordre donc la solution de ce type d'équation est :

$$\psi_K = A \sin(Kx) + B \cos(Kx) \dots\dots\dots (IV) \text{ et en déduit que}$$

$$E_K = \left(-\frac{\hbar^2 K^2}{8\pi^2 m}\right)$$

$$\psi_K = 0 \text{ quand: } x=0 \text{ et } x=L$$

$$0 = A \sin(0) + B \cos(0)$$

$B \cos(0) = 0$ comme $\cos(0) = 1$ donc B doit forcément être égale à 0, $B = 0$

L'équation (IV) s'écrit sous la forme :

$$\psi_K = A \sin(Kx)$$

$$\psi_K = 0 \text{ quand } x=L \text{ donc}$$

$0 = A \sin(KL)$ puisque A est différent de zéro donc $\sin(KL) = 0$ pour que le sinus soit égal à zéro il faut que (KL) soit multiple de π . $KL = n\pi$ avec n entier différent de zéro

$$K = \frac{n\pi}{L} (1, 2, 3, \dots\dots\dots) \text{ d'où : } \psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Et comme $E_K = \frac{\hbar^2 K^2}{8\pi^2 m}$ avec $K = n\pi/L$, je remplace K par sa formule : $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8L^2 m}$

III-10-4 Solutions de l'équation de Schrödinger : Un atome hydrogénoïde est un atome constitué d'un noyau de charge positive (+Z.e) entouré d'un seul électron de masse m_e et de charge (-e). le noyau de l'atome de masse très grande devant celle de l'électron est supposé fixe. L'équation de Schrödinger s'écrit pour un atome d'hydrogénoïde

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta^2 + E_p\right)\psi = E\psi \quad \text{avec : } (x,y,z) \text{ dépend de coordonnées cartésiennes } x, y, z.$$

Le système de coordonnées sphériques de la figure est utilisé pour le calcul.

à partir de la figure on peut déduire ce qui suit :

$$z = r \cos\theta \quad ; \quad x = r \sin\theta \cos\phi \quad ; \quad y = r \sin\theta \sin\phi$$

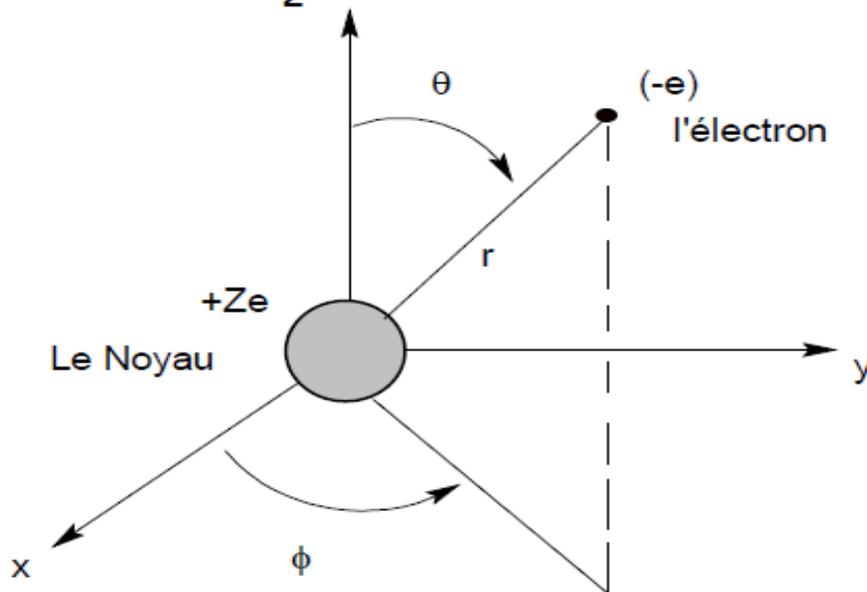


Figure III-20 : Solutions de l'équation de Schrödinger
 r varie de 0 à l'infini ; $\theta \in [0, \pi]$; $\phi \in [0, 2\pi]$

Comme $dV = dx dy dz$ donc $dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$

L'équation de Schrödinger s'écrit : $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta^2 \psi + E_p \psi = E\psi$

L'énergie potentielle d'un électron en présence d'une charge Ze est égale à $E_p = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot 14\pi\epsilon_0 \cdot Ze^2 r$ d'où :

$$-h^2 8\pi^2 m^2 \Delta^2 \psi - 14\pi\epsilon_0 \cdot Ze^2 r \psi = E\psi \dots\dots(V)$$

La fonction d'onde recherchée est de la forme (r, θ, ϕ) . La résolution de l'équation (V) permet de constater que les variables r, θ, ϕ sont séparables, la fonction d'onde complète $\psi(r, \theta, \phi)$ peut s'écrire : $\psi(r, \theta, \phi) = N R_{n,l} \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \phi_m(\phi)$ (VI)

dans l'équation (VI) la fonction $R_{n,l}(r)$ est appelée partie radiale et ne dépend ni de θ ni de ϕ

- les parties $\Theta_{l,m}(\theta)$ et $\phi_m(\phi)$ indépendantes de r , sont souvent regroupées dans une seule fonction de θ, ϕ sous la forme $y_{l,m}(\theta, \phi)$ appelées partie angulaire ou harmonique sphérique.

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

$$n > 0 \qquad 0 \leq l \leq n-1 \qquad -l \leq m \leq +l$$

Prenons l'exemple suivant :

Tableau III-2 : Pour $n=1$ et $n=2$, nous obtenons des solutions suivantes :

Nombre quantiques	Fonction $\psi_{n,l,m}$	Nom usuel	Expression Analytique		Energie
			$R_{n,l}(r)$	$y_{l,m}$	
$n=1, l=0, m=0$	$\psi_{1,0,0}$	1s	$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$E_1 = -13,6 \text{ eV}$
$n=2, l=0, m=0$	$\psi_{2,0,0}$	2s	$\frac{2}{2\sqrt{a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$E_2 = -3,53 \text{ eV}$
$n=2, l=1, m=0$	$\psi_{2,1,0}$	$2p_z$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$		$E_2 = -3,53 \text{ eV}$
$n=2, l=1, m=\pm 1$	$\psi_{2,1,\pm 1}$	$2p_x, 2p_y$	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$		$E_2 = -3,53 \text{ eV}$

III -11 nombres quantiques et orbitales atomiques :

Les fonctions d'onde ou orbitales représentent les solutions à l'équation de Schrödinger et sont caractérisées par un ensemble de nombres, désignés nombres quantiques. Un seul nombre quantique suffit pour préciser le niveau d'énergie de l'électron de l'hydrogène ; par contre, il en faut nécessairement quatre pour caractériser les fonctions d'onde de cet atome et de tout atome poly électronique : le nombre quantique principal, n , le nombre quantique secondaire, l , le nombre quantique magnétique, m_l , et le nombre quantique de spin, m_s . C'est à partir de ces nombres que l'on peut déterminer l'état quantique d'un électron.

III -11-1 Nombre quantique principal, n : Le nombre quantique principal désigne le niveau d'énergie de l'électron par rapport au noyau. Il équivaut sensiblement aux valeurs de n du modèle de Bohr. Ce nombre définit la dimension de l'orbitale et l'énergie qui lui est associée. Ainsi, plus n est petit, plus l'énergie est basse et plus l'orbitale a une petite taille. En conséquence, plus la valeur de n est élevée, plus l'électron est loin du noyau. Le nombre quantique n peut prendre toutes les valeurs de nombres entiers positifs, soit de 1 jusqu'à l'infini ; dans ce dernier cas, l'électron n'appartient plus à un noyau. $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$
Lorsque n vaut 1, l'électron occupe le niveau d'énergie le plus bas. Il s'agit là de l'expression de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

III -11-2 Nombre quantique secondaire, l : Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) détermine la forme de l'orbitale (ou du nuage électronique) et délimite son contour. Ce nombre quantique, aussi appelé nombre quantique de moment angulaire, découle de la résolution de l'équation de Schrödinger. Il spécifie en effet des sous-couches aux couches correspondant aux nombres quantiques principaux. Il rend compte des résultats expérimentaux, tirés de l'étude des spectres, qui montrent le fractionnement du niveau d'énergie principal, à l'exception du premier niveau ($n = 1$).

Tableau III -3 : Valeurs de l permises pour quelques valeurs de n .

Nombre quantique principal, n	Nombre quantique secondaire, l
1	0
2	0,1
3	0,1,2
4	0,1,2,3
5	0,1,2,3,4
6	0, 1,2,3,4,5

Le nombre quantique l peut prendre toutes les valeurs de nombres entiers, de 0 à $n - 1$. $l = 0, 1, 2, 3$, etc., jusqu'à $n - 1$. La valeur de l dépend donc de celle de n , mais ne peut jamais être égale à celle de n . Ainsi, comme le montre le tableau III-21-a, pour $n = 1$, la seule valeur de l autorisée est 0 ; pour $n = 4$, quatre valeurs de l sont permises : 0, 1, 2 et 3. Nous avons signalé que chaque valeur de l détermine une forme spécifique d'orbitale. Ainsi, lorsque l vaut 0, la forme de l'orbitale est sphérique. Une orbitale pour laquelle $n = 1$ et $l = 0$ se distingue de l'orbitale pour laquelle $n = 2$ et $l = 0$, par la taille : plus la valeur de n est grande, plus la taille de la sphère l'est aussi. Lorsque l vaut 1, la forme de l'orbitale est celle de deux lobes séparés par un plan nodal (figure III-21-b). Une forme particulière d'orbitale correspond ainsi à chaque valeur de l .

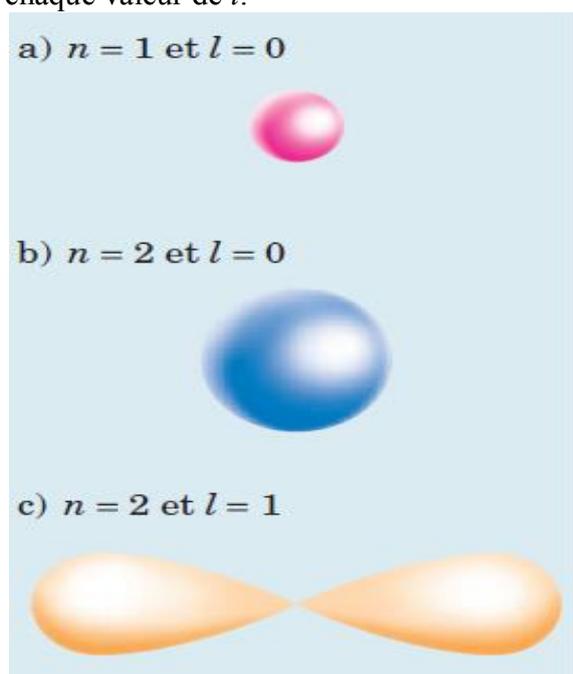


Figure III-21: Formes d'orbitales

III-11-3 Nombre quantique magnétique, ml : Le nombre quantique magnétique, ml , précise l'orientation de l'orbitale. Sa valeur est reliée au champ magnétique associé au déplacement d'une charge électrique, ce que constitue l'électron. Ainsi, un électron en mouvement autour d'un noyau se comporte comme un aimant. Le nombre quantique magnétique indique l'orientation de l'orbitale (avec son champ magnétique) par rapport à un champ magnétique externe. Ce nombre quantique peut prendre toutes les valeurs, positives et négatives, ainsi que 0, jusqu'à l . $ml = 0, \pm 1, \pm 2$, etc., jusqu'à $\pm l$. Ainsi, lorsque $l = 0$, la seule valeur permise pour ml est 0 ; dans ce cas, on n'attribue aucune orientation spécifique à l'orbitale puisqu'elle est

sphérique. Toutefois, si l vaut 1, trois valeurs sont autorisées pour ml , soit $-1, 0$ et $+1$, ce qui correspond à trois orientations différentes de l'orbitale. En conséquence, un électron dont le nombre quantique principal, n , est 2 et le nombre quantique secondaire, l , est 1 peut occuper l'une des trois orbitales qui ne diffèrent que par l'orientation donnée par l'un des axes x, y ou z des coordonnées cartésiennes (Figure III-22). Le tableau 5.2 donne les valeurs permises de l et ml lorsque le nombre quantique principal, n , varie de 1 à 4.

Tableau III-4 : Valeurs permises de l et ml , et nombre d'orbitales correspondantes lorsque n varie de 1 à 4.

n	l	m	nombre d'orbitales
1	0	0	1
2	0	0	3
2	1	-1, 0, +1	1
3	0	0	1
3	1	-1, 0, +1	3
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	5
4	0	0	1
4	1	-1, 0, +1	3
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	5
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

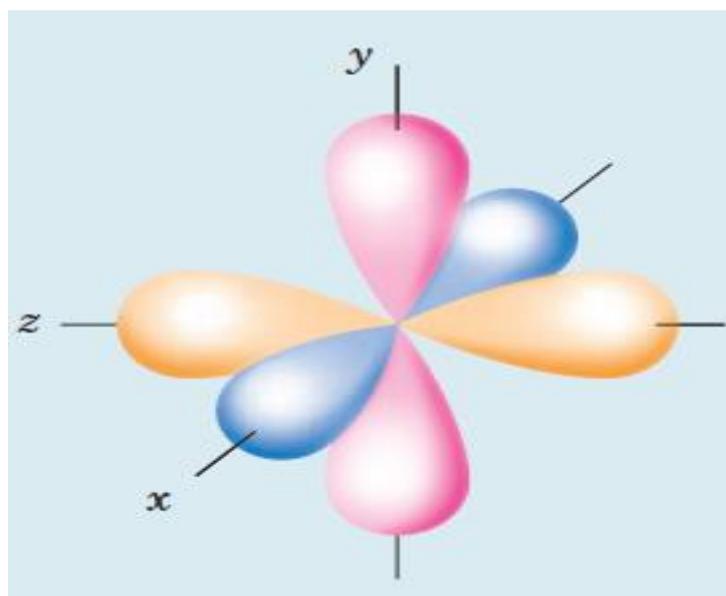


Figure III-22 : Illustration des trois orientations possibles pour $l = 1$.

III-11-4 Nombre quantique de spin, m_s : Le nombre quantique de spin définit le sens de l'orientation du champ magnétique créé par la rotation de l'électron sur lui-même par rapport à son axe. Puisque deux sens de rotation sont possibles, deux valeurs de spin sont autorisées, $+1/2$ et $-1/2$. Cette propriété, qui attribue à l'électron la capacité de tourner sur lui-même, est désignée spin intrinsèque de l'électron. On peut faire une certaine analogie entre le déplacement de l'électron et celui de la Terre. Notre planète tourne autour du Soleil en 365 jours et son « spin », de 24 heures, est toujours dans le même sens. Bien que le mouvement de l'électron autour du noyau ne puisse être assimilé à celui de la Terre, puisqu'il s'agit d'une particule ondulatoire, on peut tout de même considérer qu'il possède un spin intrinsèque, une certaine forme de rotation sur lui-même dans un sens ou dans l'autre. Ce n'est pas

Schrödinger, mais Wolfgang Pauli qui, en 1926, introduisit ce quatrième nombre quantique, rendu nécessaire pour expliquer la découverte du dédoublement des raies spectrales. Cinq ans avant que Schrödinger ne soumette son équation, deux physiciens allemands avaient en effet réalisé la séparation d'un faisceau d'atomes d'argent gazeux en deux faisceaux distincts d'égale intensité. Le dispositif consistait à faire passer le faisceau à travers un champ magnétique non homogène. L'hypothèse du spin, avancée par Pauli, expliqua le phénomène. En effet le dernier électron de l'atome d'argent, celui le plus éloigné du noyau, crée son propre champ magnétique en tournant sur lui-même (spin) ; l'électron est alors attiré ou repoussé par le champ magnétique de l'aimant selon que le champ magnétique de son spin est parallèle ou antiparallèle à ce dernier. Le fait que les électrons se divisent en deux groupes égaux quant à leur spin explique que deux faisceaux de même intensité soient alors engendrés.

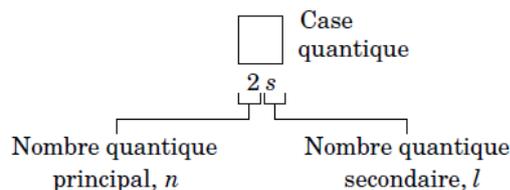
III-12 Configurations électroniques : La notation de la configuration électronique d'un atome est d'abord fondée sur des conventions qui permettent de définir rapidement, sous une forme simple, l'état quantique de ses électrons. En appliquant quelques règles précises, on peut décrire systématiquement leur répartition dans les orbitales.

Tableau III -5: Symboles des orbitales ou des cases quantiques et valeurs de l correspondantes.

Valeur de l	Symbole de l'orbital
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g

III-12-1 Système codé de désignation des orbitales: Il serait fastidieux d'avoir à décrire l'état quantique de chacun des électrons d'un atome en utilisant les valeurs de n , l , ml et ms . C'est pourquoi un code a été mis au point pour désigner les caractéristiques essentielles des orbitales par un chiffre suivi d'une lettre. Les orbitales sont ensuite représentées sous une forme simplifiée, désignée case quantique, par un carré ou un cercle. Le code inscrit sous la case quantique comprend :

- un chiffre, qui donne la valeur de n , le nombre quantique principal.
- une lettre, qui correspond à une valeur de l , le nombre quantique secondaire.



Par exemple, les lettres s, p, d et f équivalent respectivement aux valeurs 0, 1, 2 et 3 de l . Ainsi une orbitale pour laquelle $n = 1$ et $l = 0$ est codée 1s selon ce système. Les lettres utilisées dans ce code correspondent aux appellations anglaises des séries de raies produites par les spectres d'émission des métaux alcalins : sharp, principal, diffuse, fondamental. Puisque la valeur de l détermine le nombre de celles de ml , le nombre de cases quantiques (ou d'orbitales) correspondant à un ensemble de n et l est égal à celui des valeurs de ml . Par exemple, un seul carré représente la case 2s, car ml ne peut alors prendre qu'une valeur.

$$2s \rightarrow n = 2 \text{ et } l = 0 \rightarrow ml = 0$$

Une valeur

⇒ Une case quantique
 $2s$

En outre, lorsque plusieurs valeurs de ml correspondent à un ensemble de n et l , les cases quantiques sont regroupées, puisqu'elles sont énergétiquement équivalentes : elles ne diffèrent les unes des autres que par leur orientation. Ainsi, trois carrés groupés représenteront les cases quantiques (ou orbitales) $2p$, puisque les valeurs de ml correspondant à p ($l = 1$) sont $-1, 0, +1$. $2p \rightarrow n = 2$ et $l = 1 \rightarrow ml = -1, 0, +1$ **Trois** valeurs

⇒
 $2p$ trois cases quantiques

III-12-2 Classement énergétique des orbitales : Les niveaux d'énergie des orbitales atomiques (ou des cases quantiques) s'ordonnent différemment selon que le noyau est entouré d'un ou de plusieurs électrons. Niels Bohr avait déjà établi que l'énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène ou d'espèces chimiques ne comptant qu'un électron, tel l'ion He^+ , dépendait uniquement de la valeur de n . La théorie quantique n'a pas modifié ce postulat. Par conséquent, les orbitales $2s$ et $2p$ d'un atome d'hydrogène possèdent la même énergie. Et il en va pareillement pour l'électron qui occupe une des orbitales $3s, 3p$ ou $3d$; celles-ci se trouvent au même niveau (figure **III -23a**). Il en va tout autrement pour les atomes polyélectroniques. Dans ce cas, les interactions ne se limitent pas à celles entre le noyau et les électrons, mais englobent aussi celles entre les électrons eux-mêmes. C'est pourquoi les énergies des électrons d'atomes polyélectroniques dépendent non seulement du nombre quantique principal, n , mais aussi du nombre quantique secondaire, l . En conséquence, l'ordre des cases quantiques est alors établi selon la somme de n et l ; plus celle-ci est basse, plus l'énergie associée à l'orbitale est faible. Ainsi, comme on peut le voir à la figure **III -23b**), la case quantique $3d$ correspond à une énergie supérieure à $4s$: la somme $n + l$ est égale à 5 pour $3d$, tandis qu'elle vaut 4 pour $4s$.

$3d \rightarrow n = 3, l = 2 \rightarrow n + l = 5$

$4s \rightarrow n = 4, l = 0 \rightarrow n + l = 4$ **Énergie inférieure**

Lorsque les sommes de n et l sont les mêmes pour deux orbitales, l'ordre est alors déterminé d'après la valeur la plus basse de n , le nombre quantique principal.

Ainsi, $3d$ se classe avant $4p$.

$4p \rightarrow n = 4, l = 1 \rightarrow n + l = 5$

$3d \rightarrow n = 3, l = 2 \rightarrow n + l = 5$ **Énergie inférieure**

La méthode illustrée à la figure **III-24a**) permet de mémoriser cet ordre. Elle consiste à placer sur une diagonale la case quantique s , sur une autre, les cases p , et ainsi de suite, tout en tenant compte des valeurs du nombre quantique principal, n , soit en plaçant le niveau 2 au-dessus du niveau 1, le niveau 3 au-dessus du niveau 2, etc. La figure **III-24b**) présente un autre moyen mnémotechnique.

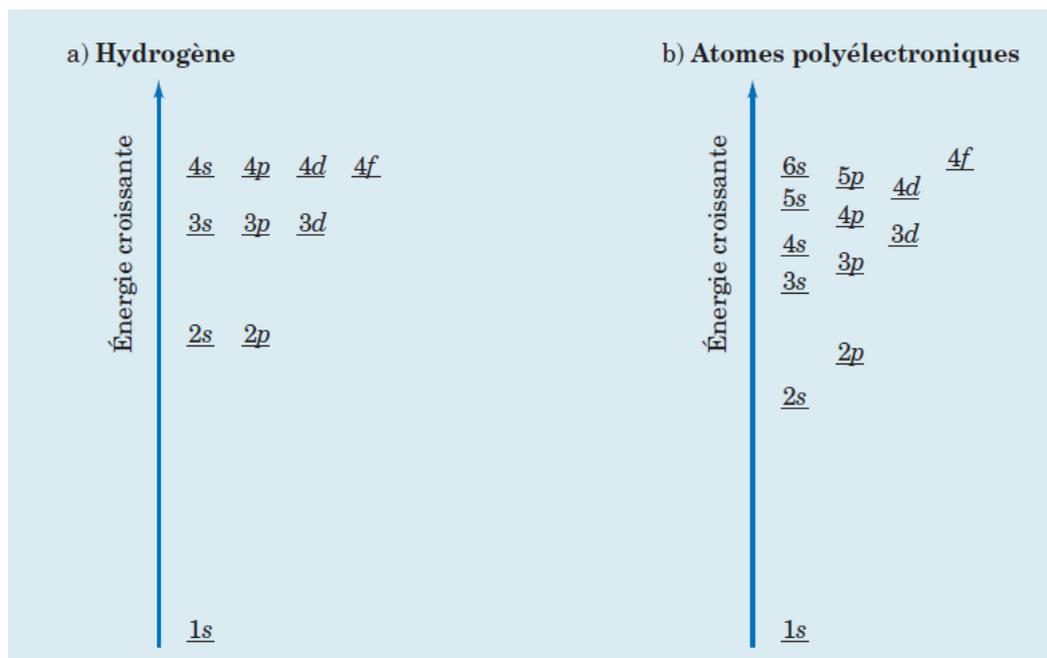


Figure III-23: Énergies relatives des orbitales de l'hydrogène **a** et des atomes polyélectroniques **b**.

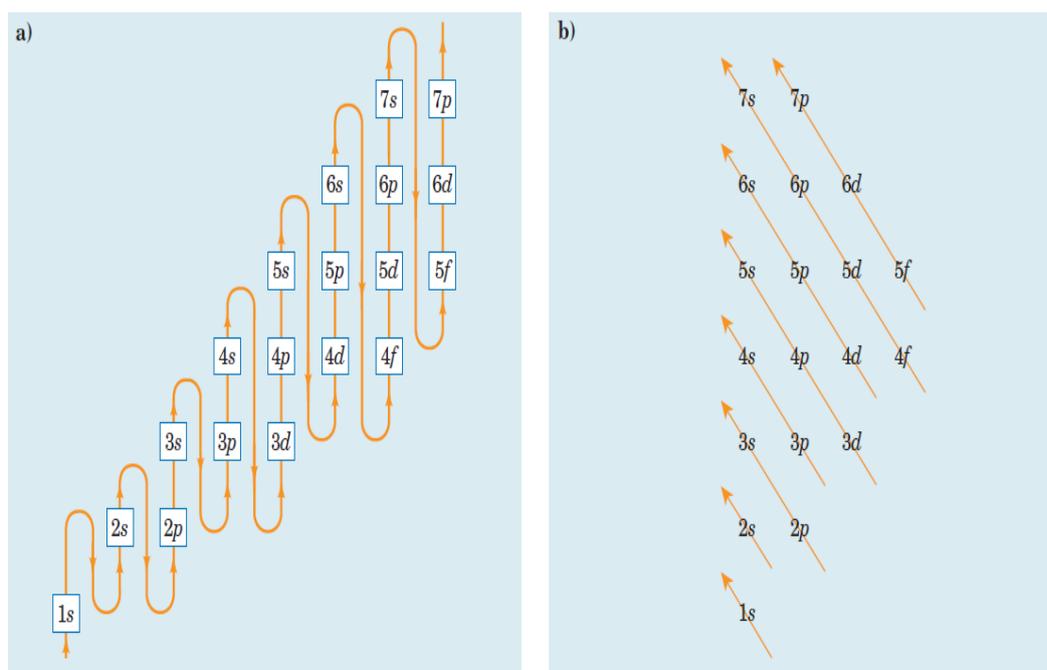
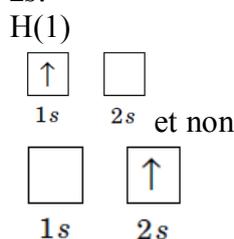


Figure III-24 : Moyens mnémotechniques illustrant l'ordre des énergies des orbitales d'atomes polyélectroniques.

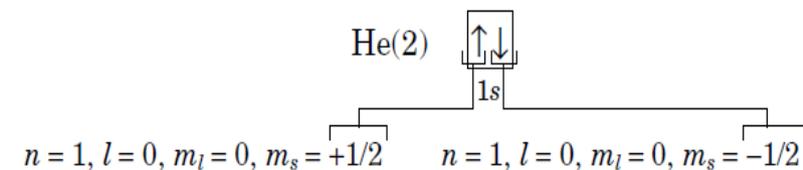
III-13 Remplissage des orbitales :

L'occupation des cases quantiques (ou des orbitales atomiques) par les électrons est régie par un système de codification assez simple. D'une part, on symbolise les électrons par une flèche orientée vers le haut ou vers le bas, selon le sens de leur spin. (Le sens de la flèche reste tout à fait arbitraire. Cependant, par convention, on place d'abord des flèches orientées vers le haut et associées à un spin de + 1/2.)

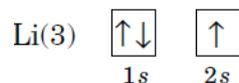
III-13-a Principe du *aufbau* : selon le principe du *aufbau*, les électrons remplissent successivement les orbitales des niveaux énergétiques les plus bas. Ainsi, dans son état fondamental, l'électron de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) occupe l'orbitale $1s$ avant l'orbitale $2s$.



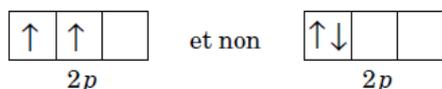
III-13-b Principe d'exclusion de Pauli : Le principe d'exclusion de Pauli est directement lié à la découverte du quatrième nombre quantique, le spin, et au postulat selon lequel chaque électron d'un atome poly électronique possède un état quantique qui lui est propre : aucun électron du même atome ne peut posséder les mêmes valeurs de n , l , m_l et m_s . Par conséquent, selon ce principe, pas plus de deux électrons ne peuvent occuper la même case quantique et ils sont nécessairement de spins différents ($+1/2$ et $-1/2$) ; ces spins sont dits appariés. C'est pourquoi, les deux électrons de l'atome d'hélium ($z = 2$) occupent la même orbitale $1s$ avec des spins de sens contraires ; chaque électron possède ainsi un état quantique unique.



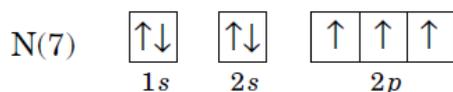
C'est aussi en raison des deux premiers principes que les trois électrons du lithium ($Z = 3$) vont d'abord remplir l'orbitale $1s$, puis occuper à demi l'orbitale $2s$. L'électron occupant cette dernière est dit non apparié.



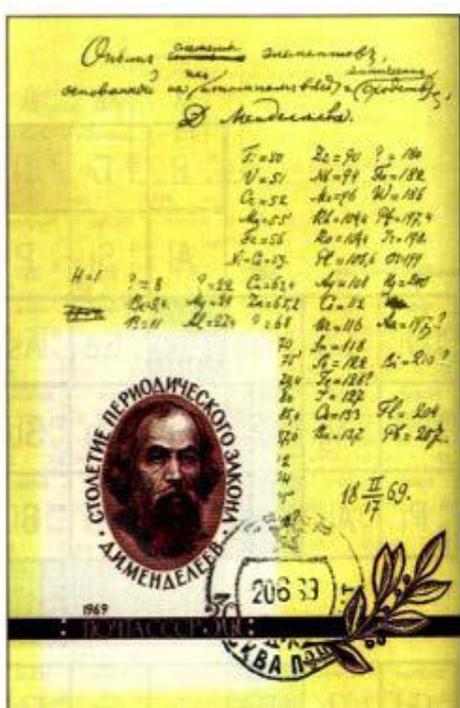
III-13-c Règle de Hund : La règle énoncée par Friedrich Hund stipule que les électrons occupent successivement, avec des spins parallèles, des orbitales d'énergie équivalente, c'est-à-dire qui ne diffèrent que par leur orientation. Des spins de même sens sont parallèles. Les trois orbitales $2p$, puisqu'elles ne diffèrent que par l'orientation de leurs axes, x , y et z , sont énergétiquement équivalentes. En conséquence, lorsque deux électrons occupent ces orbitales, ils se placent dans deux des orbitales $2p$, avec leurs spins parallèles, plutôt que dans la même orbitale, avec des spins opposés.



Une telle représentation correspond à l'état fondamental, car les électrons ne sont pas confinés dans le même espace et exercent ainsi moins de répulsion l'un sur l'autre. C'est en raison de l'ensemble de ces principes et règle que le remplissage des cases quantiques de l'azote ($Z = 7$) est présenté de la façon suivante :



III-14 Classification périodique de D. Mendeleïev : a mesure qu'augmentait le nombre d'éléments connus, les chimistes du XIXe siècle éprouvaient le besoin de les ordonner. En rangeant les atomes dans l'ordre croissant de leur masse atomique, il apparaît une périodicité dans leurs propriétés. Sur cette base, D. Mendeleïev (1869) a mis en évidence de la périodicité des propriétés des 63 éléments chimiques connus à l'époque. Il se rend compte qu'en plaçant les éléments en ordre croissant de leur masse atomique, il apparaît une tendance en ce qui concerne les propriétés. Le tableau périodique est le moyen le plus important de comparaison entre les éléments chimiques et facilite la compréhension. Il facilite la compréhension des groupes d'éléments en montrant la relation entre leurs propriétés chimiques et leur structure atomique. Le tableau périodique permet de prévoir les formules des composés et les types de liaisons unissant les composantes d'une molécule.



		Ti=50	Zr=90	?=180	
		V=51	Nb=94	Ta=182	
		Cr=52	Mo=96	W=186	
		Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4	
		Fe=56	Ru=104,4	Ir=198	
		Ni=Co=59	Pd=106,6	Os=199	
		Cu=63,4	Ag=108	Hg=200	
H=1	Be=9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112	
	B=11	Al=27,4	?=68	Ur=116	Au=197?
	C=12	Si=28	?=70	Sn=118	
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?
	O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?	
	F=19	Cl=35,5	Br=80	J=127	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207
		?=45	Ce=92		
		?Er=56	La=94		
		?Yt=60	Di=95		
		?In=75,6	Th=118?		

Figure III -25 :Classification périodique de D. Mendeleïev

III -14-1 Principe de la classification périodique : On classe les éléments par Z croissant. Chaque ligne horizontale dans le tableau périodique occupée par les éléments ayant la même valeur de n (sous-couches ns) est appelée période. Les périodes sont classées de haut en bas par n croissant, Tous les éléments d'une même période ont même configuration des électrons de cœur .Le tableau périodique contient 7 périodes (7 lignes) et 18 colonnes. Tous les éléments d'une même colonne (rangée) ont même configuration des électrons de valence.

III-14-2 Description des lignes (périodes) : chaque ligne horizontale du tableau périodique constitue un période. La période correspond à une couche électronique identifiée par son nombre quantique principal noté (n). Il y' a sept couches électroniques connues é l'état fondamental, donc sept périodes.

Tableau III-6 : La répartition électronique des éléments dans le **tableau périodique**

Couche	Z	Structure électronique	Nombre d'éléments
1s	1,2	1s ¹ et 1s ²	2
2s2p	3 ≤ Z ≤ 10	2s ¹⁻² · 2p ¹⁻⁶	8
3s3p	11 ≤ Z ≤ 18	3s ¹⁻² , 3p ¹⁻⁶	8
4s3d4p	19 ≤ Z ≤ 36	4s ¹⁻² , 3d ¹⁻¹⁰ , 4p ¹⁻⁶	18
5s4d5p	37 ≤ Z ≤ 54	5s ¹⁻² , 4d ¹⁻¹⁰ , 5p ¹⁻⁶	18
6s4f5d6p	55 ≤ Z ≤ 86	6s ¹⁻² , 5d ¹⁻¹⁰ , 4f ¹⁻¹⁴ , 6p ¹⁻⁶	32
7s5f	87 ≤ Z ≤ 103		

La 6ème période comporte 32 éléments dont les lanthanides correspondant au remplissage de la sous-couche 4f : $58 \leq Z \leq 71$; [Xe] 6s² 4f¹⁻¹⁴ 5d¹⁰. La 7ème période est incomplète. Elle débute par le remplissage de la sous-couche 7s (Fr,Ra). Suit la série des actinides (Z ≥ 90), correspondant au remplissage de la sous-couche 5f. La plupart de ces éléments sont radioactifs. L'uranium (Z=92) est l'élément naturel le plus lourd. On a pu obtenir artificiellement des éléments plus lourds, jusqu'à Z=103.

III-15 Analyse du tableau périodique :

III-15-1 Groupes (Les colonnes) :

Il y a dix huit groupes dont Huit en sous groupe A. Dix en sous groupe B. Au centre du tableau périodique apparaît le bloc d qui forme par le 3 séries des éléments de transition. A droite du tableau périodique on trouve le bloc p, à gauche le bloc s. Le bloc f contient les lanthanides et les actinides. Dans le schéma suivant on présente le découpage du tableau périodique par blocs. Les éléments de la même famille ont le même nombre d'électrons de valence, le numéro de famille correspond au nombre d'électrons de valence.

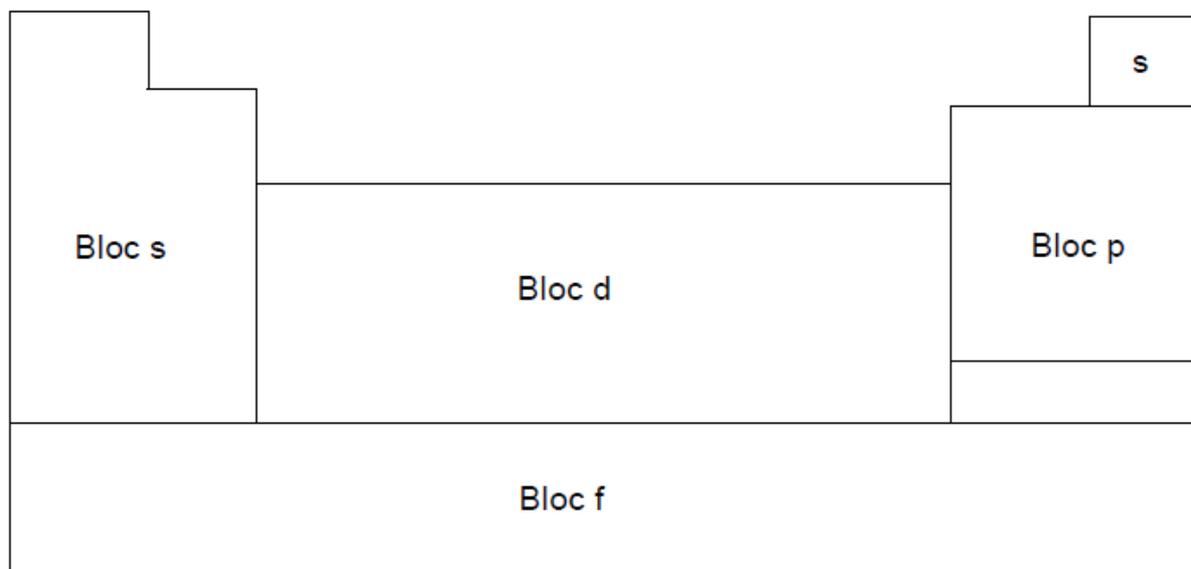


Figure III-26 : Blocs s, p, d et f dans le tableau de la classification périodique

III -15-2 Description des colonnes (groupes chimiques) : Les colonnes du tableau périodique forment des groupes chimiques aux propriétés analogues, car ayant même structure électronique externe. Pour les blocs s et p les groupes sont les suivants :

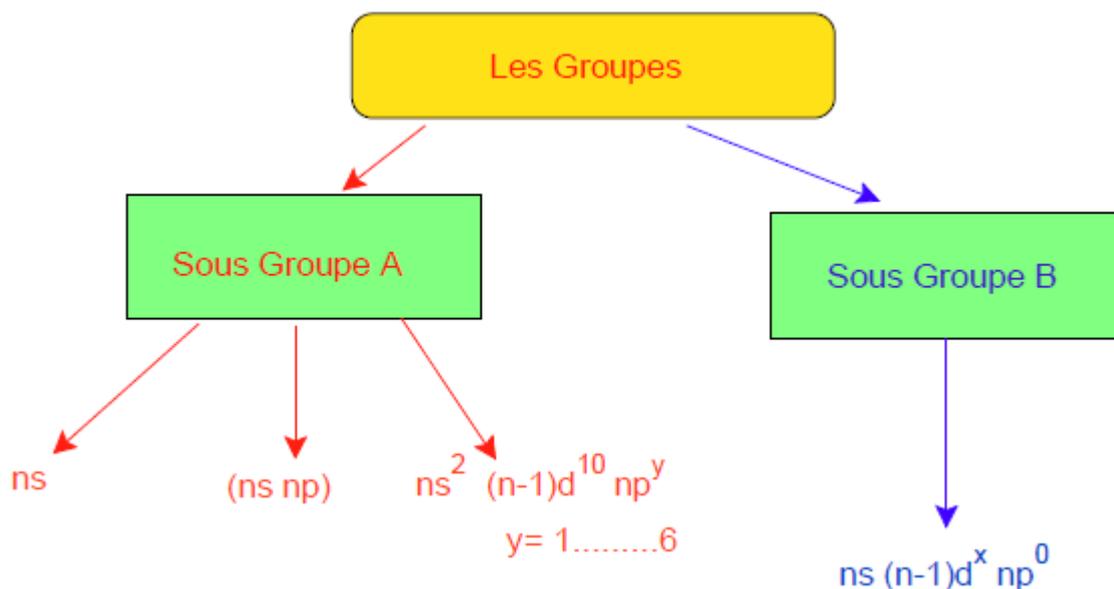


Figure III -27 : Le schéma suivants donne une idée sur les deux sous-groupe A et B.

III -15-2-1 Sous-groupes A : Les huit familles sont dites principales numérotées de I_A jusqu'à $VIII_A$, représentées par deux blocs s et p.

- un élément appartient au **sous-groupe A**, si les électrons de valence sont répartis dans la sous couche (ns^x) , $(ns^x np^y)$ ou $ns^x (n-1)d^{10} np^y$ avec x et y différents à 0. Les sous-groupes A constituent les blocs s et p qui ont la configuration électronique suivante :

▪ bloc s : ns^1 ou ns^2

▪ bloc p : $ns^2 np^y$ $1 \leq y \leq 6$

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

Tableau III-7 : Les sous-groupes A du tableau périodique

Sous groupe	I_A	II_A	III_A	IV_A	V_A	VI_A	VII_A	$VIII_A$
Configuration électronique externe	ns^1	ns^2	$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$	$ns^2 np^6$
Nombres D'électrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8
Exemple	${}^3\text{Li}$ [He] $2s^2$	${}^{12}\text{Mg}$ [Ne] $3s^2$	${}^{13}\text{Al}$ [Ne] $3s^2 3p^1$	${}^6\text{C}$ [He] $2s^2 2p^2$	${}^7\text{N}$ [He] $2s^2 2p^3$	${}^8\text{O}$ [He] $2s^2 2p^4$	${}^9\text{F}$ [He] $2s^2 2p^5$	${}^{18}\text{Ar}$ [Ar] $3s^2 3p^6$

CHAPITRE III: STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

Le bloc s : Il contient les éléments de la première colonne ns^1 qui correspond au groupe I_A , ces éléments sont monovalents appelé les **alcalins** et la deuxième colonne ns^2 qui correspond au groupe II_A ces éléments sont divalents appelé les alcalino-terreux.

Le bloc p : Il contient les éléments, $ns^2 np^1$ qui appartient aux groupes trivalents, $ns^2 np^2$, $ns^2 np^3$, $ns^2 np^4$ qui regroupent les éléments des métalloïdes (groupe: IV_A , V_A , VI_A), $ns^2 np^5$ qui représentent les halogènes (groupe VII_A : et les gaz rares de configuration électronique externe saturée $ns^2 np^6$ du groupe $ns^2 np^6$.

III -15-2-2 Sous-groupes B: Famille situées entre II_A et III_A , représentées par le bloc d

(éléments de transition), un élément appartient au **sous-groupe B**, si ses électrons de valence sont répartis dans la couche ns^2

$(n-1)d^x np^0$ avec x allant de 1 à 10 ou encore $ns(n-2)f(n-1)d np^0$. (La sous couche f apparaît à partir de $n=6$)

Tableau III-8 : Les sous-groupes B du tableau périodique

Sous groupe	I_B	II_B	III_B	IV_B	V_B	VI_B	VII_B	$VIII_B$
Configuration électronique externe	$(n-1)d^{10} ns^1$	$(n-1)d^{10} ns^2$	$(n-1)d^1 ns^2$	$(n-1)d^2 ns^2$	$(n-1)d^3 ns^2$	$(n-1)d^4 ns^2$	$(n-1)d^5 ns^2$	$(n-1)d^5 ns^2$ $(n-1)d^6 ns^2$ $(n-1)d^8 ns^2$
Nombres D'électrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8
Exemple	cuiivre ${}_{29}Cu$ [Ar] $3d^{10}4s^1$	cadmium ${}_{49}Cd$ [Ar] $3d^{10}4s^2$	Scandium ${}_{21}Sc$ [Ar] $3d^1 4s^2$	Titane ${}_{22}Ti$ [Ar] $3d^2 4s^2$	Vanadium ${}_{23}V$ [Ar] $3d^3 4s^2$	Chrome ${}_{24}Cr$ [Ar] $3d^4 4s^2$	Manganèse ${}_{25}Mn$ [Ar] $3d^5 4s^2$	Fer ${}_{26}Fe$ [[Ar] $3d^6 4s^2$

Bloc d : La première série des éléments possédant des sous couches d correspond à la période de $n=4$. Le remplissage de la sous couche 3d commence lorsque la sous couche 4s est saturée à $4s^2$. Il existe trois séries d'éléments de transition $3d^x$, $4d^x$, $5d^x$.

Bloc f : Il correspond aux Lanthanides et aux Actinides, appelées terres rares. Lorsque l'orbitale 6s est complètement rempli, apparaissent les orbitales 4f qui se remplissent avant 5d selon la règle de Klechkowski.

III -15-3 Famille des groupes : Les familles principales du tableau périodique :

- Famille des métaux alcalins (colonne 1) : groupe I_A : configuration électronique de type ns^1 .
Li, Na, K, Rb, Cs.

- Famille des alcalino-terreux (colonne 2) : groupe II_A : ns^2 (Ca, Sr, Ba et Ra).

- Famille des halogènes (colonne 17) : groupe VII_A : $ns^2 np^5$

- Famille des gaz rares (nobles) groupe $VIII_A$: $ns^2 np^6$.

Famille des éléments de transition (colonne de 3 à 11), ce sont des éléments qui possèdent les orbitales (d) incomplètement remplies.

CHAPITRE III: STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

- Eléments des triades, constituent le VIII
- Eléments des terres rares, les éléments possèdent les orbitales (f) en cours de remplissage, en effet les orbitales qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f on les appelle les Lanthanides 6^{ème} période $57 \leq Z \leq 71$, ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés les Actinides 7^{ème} périodes $89 \leq Z \leq 103$.

H	Non métal										Métal						He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac																																											
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Di</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Em</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Di	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Em	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Di	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Em	Md	No	Lr																																

Figure III-28 : La répartition des Familles des groupes dans le tableau périodique

III -16 Evolution périodique de quelques propriétés

III -16 -1 Rayon atomique (rayon covalent r_C) :

Le rayon atomique d'un élément est donné par la relation : $r = \frac{n^2}{Z_{eff} a_0}$ avec Z_{eff} : charge effective et $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ rayon de Bohr. Il est clair qu'est en fonction de Z et n donc :

1) à l'intérieur de la même période on a le nombre quantique principal qui est (n) fixe (ne varie pas selon la même période) d'où

$$\text{si } Z \uparrow \Rightarrow F_{att} \uparrow \Rightarrow r \downarrow$$

Dans une période, lorsque Z augmente en allant de gauche à droite, le nombre de couche est le même, mais Z augmente ce qui engendre que le nombre de charge augmente dans le noyau ce qui va créer un effet de charge. Dans une même ligne la force d'attraction entre le noyau et l'électron périphérique augmente et par conséquent la distance entre le noyau et l'électron périphérique diminue ce qui implique que rayon atomique va diminuer.

Exemple: ${}_3\text{Li} : 1s^2 2s^1$; ${}_9\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5 \rightarrow r_{Li} > r_F$

Dans une même colonne, lorsque Z augmente en allant de haut vers le bas, le nombre de couche augmente ce qui implique que la distance entre le noyau et les électrons périphérique augmente ce qui diminue la force d'attraction entre le noyau et les électrons périphérique d'où l'augmentation du rayon par effet de distance (figure IV-28)

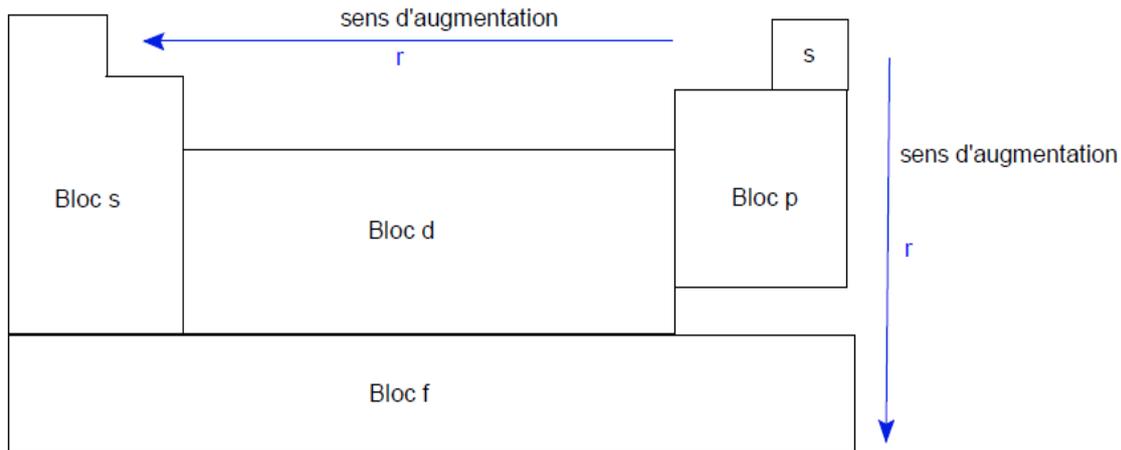


Figure III- 29: l'évolution du rayon atomique dans tableau périodique

III -16 -2 Le rayon ionique: Rayon de la forme principale, donnée par son degré d'oxydation principal, mesuré à partir de la distance entre anions et cations d'un cristal ionique. Le rayon ionique caractérise le volume occupé par les électrons du nuage électronique, sauf que pour les ions, le nombre d'électrons diffère de la forme neutre, ce qui explique deux phénomènes inverses pour les cations, ce rayon sera toujours plus petit que la charge positive, avec moins d'électrons, sera grande et sera toujours plus petit que le rayon atomique de l'atome. A l'inverse, pour les anions, chargé négativement, ayant plus d'électrons, le rayon ionique sera plus grand que le rayon atomique et d'autant plus grande que la charge est grande. Tous les cations sont plus petits que les atomes correspondants

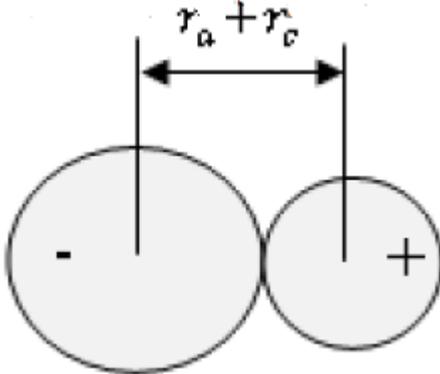
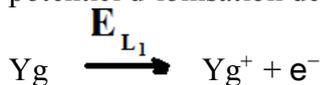
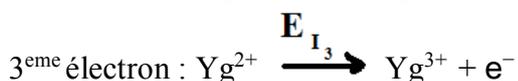
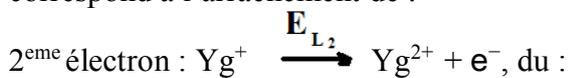


Figure III-30 : Rayon ionique: r_a : rayon d'anion et r_c : rayon du cation

III -16 -3 Energie d'ionisation (EI) : L'énergie d'ionisation (**EI**) est l'énergie nécessaire pour arracher un électron de valence le moins lié de l'atome en phase gazeuse et former un ion positif (cation). Pour l'énergie de première ionisation d'un atome X et encore appelée potentiel d'ionisation de cet atome, nous partant de l'atome X neutre.



De manière analogue, on définit pour un atome X les potentiels de 2eme, 3eme ionisation correspond à l'arrachement de :



CHAPITRE III: STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

Jusqu'au n^{eme} ... électron : $Yg^{n+} \xrightarrow{E_{L_3}} Yg^{n+1} + e^-$; Avec : $E_{L1} < E_{L2} < E_{L3}$

Seul les éléments ayant de faible énergie d'ionisation ceux du bloc s, bloc d, du bloc f et de la première partie inférieure gauche de bloc p peuvent former des solides métalliques, parce que eux seuls perd facilement des électrons. Les éléments de la partie supérieure droite du tableau périodique ont des énergies d'ionisation élevées: ils ne perdent pas facilement leurs électrons et ne sont donc pas des métaux. L'énergie de deuxième ionisation est plus élevée que l'énergie de première ionisation, pour un même élément, est beaucoup plus élevée si l'électron doit être arraché à une couche complète. Dans une même période l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite, car la charge effective du noyau augmente.

Exemple: ${}^3\text{Li} : 1s^2 2s^1$; $E_I = 520 \text{ KJ/mol}$

${}^9\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5$; $E_I = 1681 \text{ KJ/mol}$

Dans une même colonne la charge effective augmente en allant de haut vers le bas l'énergie d'ionisation diminue

Exemple: ${}^3\text{Li} : 1s^2 2s^1$; $E_I = 520 \text{ KJ/mol} = 5,4\text{eV}$

${}^{37}\text{Rb} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$ $E_I = 402 \text{ KJ/mol} = 4,2\text{eV}$

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

Figure III -31 : L'évolution de l'énergie d'ionisation EI(en eV) dans le tableau périodique

III -16-4 Affinité électronique : affinité électronique (A_E) est l'énergie dégagée lorsque l'atome en phase gazeuse capte un électron. Les affinités électroniques sont plus élevées vers l'angle supérieur droit du tableau périodique, près du triangle formé par l'oxygène, le fluor et le chlore. Dans ces atomes, l'électron entrant occupe une orbitale p proche d'un noyau très chargé et ressent très fortement son attractions. Dans une même période (ligne) lorsque Z augmente, l'affinité électronique (A_E) augmente. Dans un même groupe (colonne) lorsque Z augmente, la fixation électronique est plus difficile et l'affinité électronique (A_E) diminue.

L'affinité électronique varie dans le même sens que (E_I) : les atomes qui retiennent fortement leur électron (E_I forte) sont aussi ceux qui en captent facilement un ou plusieurs électron (A_E forte). Exemple: ${}^{17}\text{Cl} : A_E = 349 \text{ KJ/mol}$; ${}^{35}\text{Br} : A_E = 325 \text{ KJ/mol}$

III -16-5 L'électronégativité : L'électronégativité (E_N) c'est une grandeur qui mesure l'aptitude d'un élément pour attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison d'où l'apparition de charges partiels δ^- et δ^+ : $A^{\delta^+} \rightarrow A^{\delta^-}$; B est plus électronégatif. L'électronégativité n'est pas définie pour un atome isolé, car elle correspond à la tendance d'un atome lié (non isolé) à attirer les électrons des autres atomes de la molécule ou l'ion dans lesquels il est engagé. L'électronégativité est une grandeur relative. Il existe différents échelles d'électronégativité :

III -16 -5-1 Echelle de Millikan :

Selon l'échelle de MILLIKAN l'électronégativité est calculée par la formule suivante :

$$E_N = \frac{1}{2} (E_{I1} + AE_1) ; \text{ avec: } K = 0,317 , (AE_1 \text{ et } E_{I1}) \text{ en Ev.}$$

III -16 -5-2 Echelle de Pauling :

Basé sur les énergies de dissociations des liaisons de molécules diatomiques simples : E_{A-A} , E_{B-B} , E_{A-B} en Kj/mol. Les énergies de dissociations c'est l'énergie que l'on doit fournir pour rompre une liaison entre deux atomes A-A ; B-B et A-B.

III -17 Calcul des énergies des poly électroniques par la règle de Slater :

III-17-1 Généralités sur la méthode de Slater :

La répulsion inter-électronique interdit l'utilisation du modèle de Bohr pour les atomes autres que les hydrogénoïdes, atome quelconque ne portant qu'un seul électron. Il existe différentes méthodes pour pallier cet inconvénient. Nous détaillons ici celle mise au point par J.S. Slater en 1930. Dans la méthode que nous détaillons, on calcule la charge effective en considérant que les nombreuses interactions électrostatiques (attractions-répulsions) dans un atome peuvent être ramenées à un petit nombre d'interactions simples à quantifier. On considère donc l'attraction entre les Z protons du noyau et un électron E quelconque de l'atome. L'attraction est perturbée par les électrons situés entre le noyau et l'électron E . Ces électrons forment un écran. On définit alors une constante d'écran qui dépendra de la position des électrons de l'atome par rapport à l'électron E . La charge Z du noyau de l'atome devient alors une charge effective Z^* relative à l'électron E :

III -17-2 Les règles de Slater pour le calcul de Z^* :

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

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

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

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

Tableau III-9 : Les Valeurs de la constante d'écran σ_i est résumée dans le tableau suivant.

L'électron ne_j L'électron ne_i	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f
1s	0,30						
2s2p	0,85	0,35					
3s3p	1	0,85	0,35				
3d	1	1	0,35				
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35		
4d	1	1	1	1	1	0,35	
4f	1	1	1	1	1	1	0,35

III -17-3 Calcul de la charge effective : Il faut suivre les étapes suivantes:

1. Ecrire la configuration électronique de l'élément et l'ordonner selon : (1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) (5d) (5f)...
2. Choisir l'électron pour lequel on cherche la charge effective. Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle σ_i à la constante d'écran totale σ . Cette contribution dépend :
 - Du type d'orbitale (s, p), (d) ou (f) de l'électron,
 - De la couche électronique n de l'électron.

III -17-3-1 Exemples de calculs de charges effectives

a) Charge effective d'un électron externe de l'azote

L'azote 7N a pour configuration électronique : 1s² 2s² 2p³. On peut l'écrire sous la forme : (1s)² (2s, 2p)⁵. Forme: (1s)² (2s, 2p)⁵.

Un électron de la couche externe (2s, 2p) a donc comme électrons d'écran :

- 4 électrons (s, p) de la couche n : $\sigma_i = 0,35$,
- 2 électrons s de la couche n-1 : $\sigma_i = 0,85$

On en déduit :

$$\sigma = (2 \times 0,85) + (4 \times 0,35) = 3,10$$

Donc la charge effective : $Z^* = Z - \sigma = 7 - 3,1 = 3,9$

b) Charge effective d'un électron 4s du zinc :

La configuration du ³⁰Zn est : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ que l'on réécrit comme :

CHAPITRE III: STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

$(1s)^2(2s, 2p)^8 (3s, 3p)^8 (3d)^{10} (4s)^2$. Pour un électron 4s, l'écran est dû à :

- 1 électron s de la couche n : $\sigma_i = 0,35$,
- 10 électrons d de la couche n-1 : $\sigma_i = 0,85$,
- 8 électrons (s, p) de la couche n-1 : $\sigma_i = 0,85$,
- 8 électrons (s, p) de la couche n-2 : $\sigma_i = 1$,
- 2 électrons s de la couche n-3, $\sigma_i = 1$.

On calcule : $\sigma = (1 \times 0,35) + (18 \times 0,85) + (10 \times 1) = 25,65$

On en déduit : $Z^* = Z - \sigma = 30 - 25,65 = 4,35$

CHAPITRE IV : LES LIAISONS CHIMIQUES

TABLE DES MATIÈRES
Chapitre IV: Les Liaisons Chimiques

IV- Introduction.....	73
IV-1 Conception classique de la liaison atomique.....	73
IV -2 La liaison covalente dans la théorie de Lewis.....	73
IV-2 -1 couche de valence.....	73
IV-3 Les différents types de liaisons.....	74
IV-3-1 La liaison covalente.....	74
IV-3-2 La liaison dative.....	74
IV-3-3 La liaison ionique.....	75
IV-3-4 Polarisation des liaisons.....	75
IV-4 Diagramme de LEWIS.....	76
VI-4-1 Diagramme de Lewis des molécules.....	76
IV-4-2 Règle de l'octet.....	76
IV-4-3 Diagramme de LEWIS des ions moléculaire.....	76
75IV-4-4 Moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison.....	76
IV-5 Géométrie des molécules et la Théorie de Gillespie ou VSEPR.....	77
IV-5-1 Principe de la méthode.....	78
IV-6 La liaison chimique dans le modèle quantique.....	81
IV-6-1 Principe.....	81
IV-6-2 Formation et nature des liaisons.....	81
IV-6-2-2 liaison π	81
IV-7 Théorie des orbitales moléculaires (T.O.M) (méthode LCAO).....	83
IV-7-1 Principe.....	84
IV-7-2 Recouvrement des orbitales atomiques.....	84
IV-7-2-1 recouvrement axial.....	84
IV-7-2-2 Recouvrement Latéral.....	84
IV-7-3 Aspect énergétique.....	85
IV-7-4 Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires.....	87
IV-7-4-1 Diagramme énergétique des molécules.....	87
IV-7-4-1-1 Diagramme énergétique des molécules diatomiques homo-nucléaires.....	87
IV-7-4-1-2 Diagramme énergétique des molécules diatomiques hétéro-nucléaires.....	89
IV-7-4-1-3 Nature de liaison.....	89
IV-7-4-1-4 Stabilité de liaison et de molécules.....	90
IV-8 Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques.....	90
IV-8-1 Principe d'hybridation.....	90
IV-8-2 Les différents types d'hybridation.....	91
IV-8-2-1 L'hybridation sp	91
IV-8-2-2 L'hybridation sp^2	92
IV-8-2-3 L'hybridation sp^3	93

Chapitre IV: Les Liaisons Chimiques :

IV- Introduction :

Les atomes n'existent pas à l'état libre. Ils s'associent entre eux et constituent des édifices chimiques. L'édifice chimique est un assemblage de particules telles que atomes, identique si le corps est simple, différents si le corps est composé, ou ions, selon que le composé est moléculaire ou ionique.

Exemple : H₂ ; H₂O ; NaCl.

La cohésion des particules dans l'édifice chimique est due à des interactions entre les différents atomes ou ions mis en jeu qui conduisent à la formation de l'édifice le plus stable. Ces interactions sont appelées liaisons chimiques. L'étude de la liaison chimique a pour objet d'expliquer comment deux atomes pris dans l'édifice chimique sont liés l'un à l'autre.

IV-1 Conception classique de la liaison atomique :

D'après Lewis et Langmuir (1916), la liaison atomique A-B où B peut être identique ou B différent ou identique de A est le résultat de la mise en commun entre les deux atomes A et B d'électrons célibataires de spin opposés, qui s'associent en doublets. Chaque atome acquiert ainsi la configuration électronique d'un gaz rare (ns² np⁶) soit 8 électrons externe. Le ou les doublet(s) d'électrons mis en commun appartient (tiennent) aussi bien à l'atome A qu'à l'atome B. Le ou les doublets d'électrons mis en commun se situe (ent) entre les deux noyaux A et B : on dit que la liaison covalent est dirigée selon l'axe des deux noyaux, à la différence de la liaison ionique

IV-2 La liaison covalente dans la théorie de Lewis :

IV-2 –1 couche de valence :

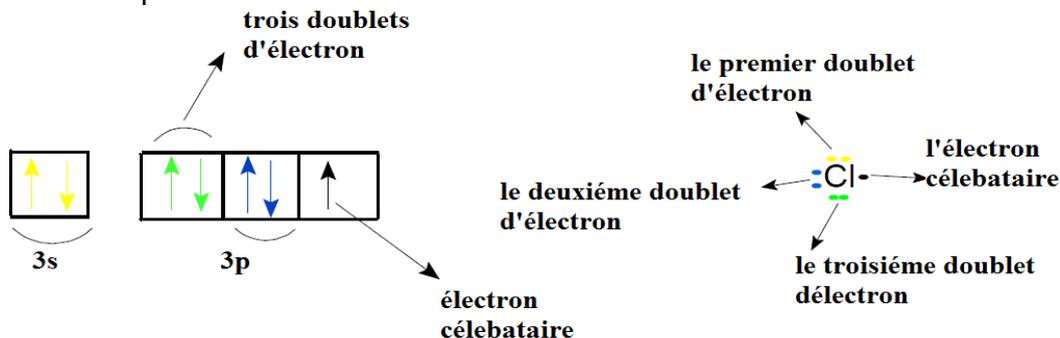
À l'état fondamental, les électrons de la couche dont le nombre quantique principal n est le nombre le plus élevé jouent le rôle principal dans les réactions, ce sont eux, en particulier qui participent à la formation des liaisons entre atomes. On appelle cette couche : la couche de valence ou couche externe, ou couche périphérique. L'existence dans cette couche de doublets d'électrons, d'électrons célibataires ou d'orbitaux atomiques vides (cases vides), détermine les propriétés chimiques d'un élément donné.

Exemple :

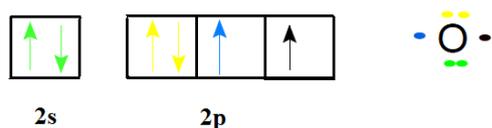
${}_6\text{C} : 1s^2 (2s^2 2p^2)$: le nombre maximum de nombre quantique principal n est 2 donc la couche périphérique est la $(2s^2 2p^2)$

${}_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 (3s^2 3p^5)$

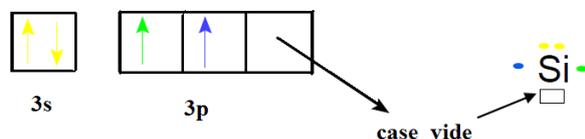
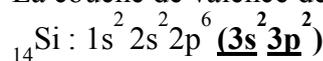
Le nombre maximum dans ce cas est n=3, de même nous remarquons que la couche de valence comporte trois doublets d'é et un é célibataire.



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



La couche de valence de l'oxygène possède deux doublets et deux électrons célibataires.



La couche de valence du silicium possède un doublet, deux électrons célibataires et une case vide.

- On peut généralement utiliser la représentation de Lewis, elle consiste à matérialiser les électrons de la couche de valence (externes) par des points disposés autour du symbole de l'élément et la case vide par un rectangle.

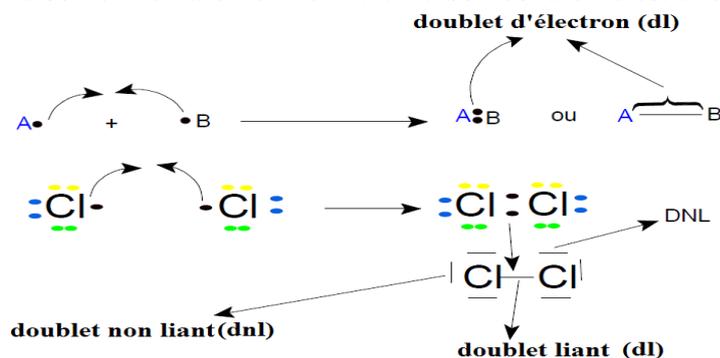
Il convient donc :

IV-3 Les différents types de liaisons :

Toutes les liaisons chimiques mettent en jeu les électrons de valence des atomes, mais ces derniers interviennent de différentes façons, donnant naissance à plusieurs types de liaisons.

IV-3-1 La liaison covalente :

La liaison covalente entre deux atomes A et B non métalliques est la mise en commun de deux électrons, chaque atome fournit un électron de valence. Chacun des deux atomes fournit l'un de ses électrons célibataires de la couche de valence occupant seul une case quantique (c'est-à-dire électron célibataire) ces deux électrons s'apparient pour former une liaison entre l'atome A et B. la liaison covalente est une liaison forte de type σ .



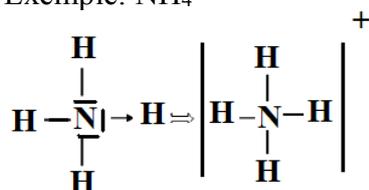
IV-3-2 La liaison dative :

Dans la liaison dative le doublet électronique assurant la liaison A-B peut ne provenir que d'un seul des deux atomes unis au lieu que chacun apporte un électron. Dans la formation de cette liaison, l'un des atomes est le donneur du doublet, l'autre est l'accepteur du doublet aussi la schématise-t-on par une flèche (\rightarrow).



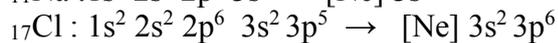
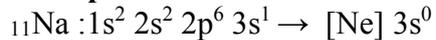
donneur accepteur

Exemple: NH_4^+

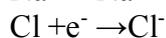
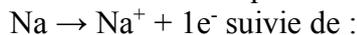


IV-3-3 La liaison ionique : Dans ce type de liaison il n'y a pas de mise en commun d'électrons. Un atome, généralement un alcalin, cède son électron s^1 à l'autre atome. La liaison ionique est le résultat du transfert d'un ou plusieurs électrons d'un atome à un autre. Les atomes deviennent ainsi des ions ; celui qui cède les électrons (charge positivement) est appelé "cation" et celui qui capte les électrons (chargé négativement) est appelé "anion". Le transfert d'électrons s'effectue de l'atome le moins électronégatif vers l'atome le plus électronégatif.

Exemple: Soit le Cristal NaCl



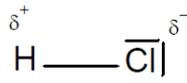
Lorsque Na et Cl sont en présence l'un de l'autre, Na cède son électron $3s^1$, il acquiert la structure électronique de l'argon



La cohérence entre les ions est assurée par l'attraction électrostatique qui s'exerce entre les charges opposées qu'ils portent $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$

IV-3-4 Polarisation des liaisons : Lorsque deux atomes liés par covalence sont identiques (H_2 , Cl_2 , N_2 ...etc) le doublet qu'ils ont en commun est équitablement partagé entre les deux, il se trouve en moyenne à égale distance des deux noyaux, le nuage électronique est symétrique par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de la liaison A-B.

Par contre si les deux atomes ne sont pas identiques (HCl , CO , ...etc) l'un est plus électronégatif par rapport à l'autre, il attire plus les électrons vers lui, le nuage électronique n'est pas symétrique tout au long de la liaison, il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif. On dit que la liaison covalente est polarisée. L'élément le plus électronégatif présente un excès de charge négative δ^- par contre l'autre présente un déficit de charge δ^+ .



Dans ces cas intermédiaire, la liaison est dite polarisée, et on parle de liaison covalente à caractère ionique partiel. Plus la différence d'électronégativité entre deux éléments est grande plus leur liaison sera polarisée et plus le caractère ionique sera accentué. Si un élément A d'électronégativité EN(A) et un élément B d'électronégativité

EN(B). Lorsque ces deux éléments sont mis en présence l'un de l'autre,

- Si $\text{EN(A)} - \text{EN(B)} = 0$, la liaison A-B sera covalente pure

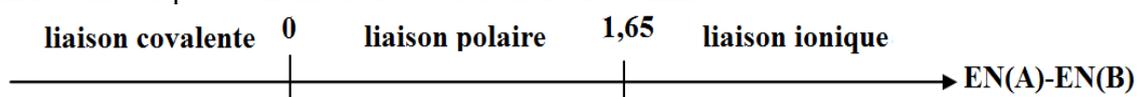
Exemple : Cl_2 ($\text{EN(Cl)} = 3,16$)

- Si $\text{EN(A)} - \text{EN(B)} < 1,65$; la liaison sera covalente avec certain caractère ionique ou liaison polaire

Exemple HCl

$\text{EN(Cl)} = 3,16$; $\text{EN(H)} = 2,1 \rightarrow \text{EN(Cl)} - \text{EN(H)} = 1,06$

En résumé on peut schématiser ces trois liaisons comme suite :



IV-4 Diagramme de LEWIS : La structure de Lewis consiste à définir l'allocation des électrons sur ou entre les atomes de la molécule. Seuls les électrons de valence sont considérés. On obtient ainsi une certaine vision de la structure électronique de la molécule par ses doublets libres. Dans cette représentation, les électrons célibataires sont notés par des points et les paires d'électrons appariés (des doublets d'électrons) dans une orbitale partagés ou non sont schématisés par un trait (—) (plus rarement par deux points). La représentation de Lewis schématise la structure électronique externe, on parle aussi de couche de valence.

Les électrons appariés sont représentés par des tirets —

Les électrons célibataires sont représentés par des points •

Le nombre d'électrons célibataires donne la valence de l'atome

Exemple : ${}_{7}\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$: couche de valence : $2s^2 2p^3$



${}_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$: couche de valence : $3s^2 3p^5$



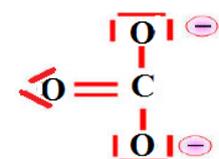
VI-4-1 Diagramme de Lewis des molécules : Lorsque deux atomes sont liés chacun d'entre eux tend à avoir une couche externe saturée analogue à celle des gaz rares $ns^2 np^6$, chaque atome possède ainsi huit électrons, c'est la règle de l'octet.

Exemple : La molécule de dioxyde de carbone CO_2



IV-4-2 Règle de l'octet : Lorsque deux atomes se combinent entre eux pour former une liaison stable, chacun d'eux acquiert la configuration électronique externe $ns^2 np^6$ du gaz rare le plus proche. Chaque atome possède ainsi huit électrons, soit quatre doublets sur sa couche externe.

IV-4-3 Diagramme de LEWIS des ions moléculaire : L'ion carbonate CO_3^{2-}



IV-4-4 Moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison: soit une molécule diatomique A-B, où A est plus électronégatif que B. la délocalisation de la paire liante σ vers A polarise la liaison A-B : un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire μ (μ) :

$\mu = q \cdot d_{A-B}$; δ : la charge partielle elle mesure le caractère ionique partiel de la liaison, δ est compris entre 0 liaison apolaire et 1 atome ionisés $A^- B^+$

μ : est une grandeur vectorielle qui dépend de la direction c'est le moment dipolaire

Les charges partielles effectives sont :

$+q = +\delta \cdot e$ et $-q = -\delta \cdot e$ d'où $\mu = |\delta| \cdot e \cdot d_{A-B}$

Avec e : la charge élémentaire de l'électron qui est égale à $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

le moment dipolaire électrique permanent de la molécule A-B est le vecteur $\mu_{\text{A-B}}$, dirigé de l'extrémité négative (A) vers l'extrémité positive (B). La longueur de la liaison $d_{\text{A-B}}$ est la distance internucléaire correspondant à la position moyenne des atomes à l'équilibre du système constitué des deux atomes A et B. L'unité de moment dipolaire dans le système international (SI) est : (le coulomb. mètre) (C.m), l'unité utilisée couramment est le Debye (D) :

$$1D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Remarque : le moment dipolaire permanent d'une molécule poly atomique est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaisons

Exemple d'application : calcul du moment dipolaire total de la molécule d'eau avec :

$$\mu_{O-H} = 1,51 \text{ D et } \alpha (\text{H-O-H}) = 105^\circ$$

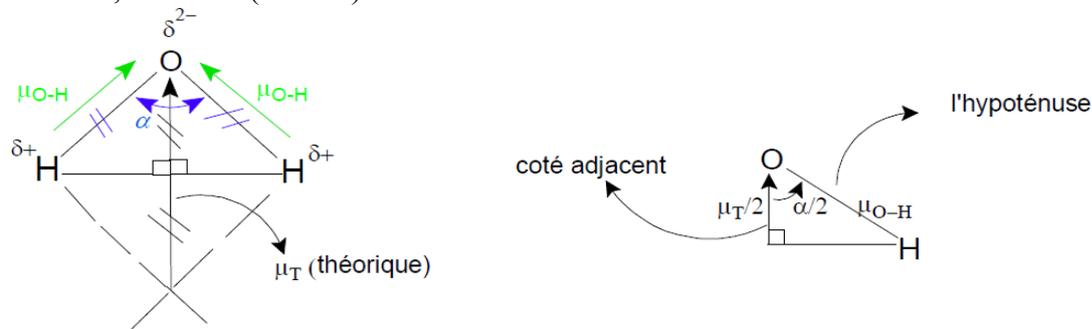


Figure IV -1 : moment dipolaire permanent d'une molécule poly atomique

Puisque la bissectrice forme un triangle rectangle donc :

$$\cos (\alpha/2) = \frac{\mu_T/2}{\mu_{O-H}} \Leftrightarrow \mu_T = 2 \cdot \mu_{O-H} \cos (\alpha/2)$$

Application numérique : μ_T (théorique ou calculé) = 2. 1,51 cos (52,5°) = 1,838 D.

Le moment dipolaire total théorique (calculé) μ_T (théorique) = 1,838 D.

Le moment dipolaire total expérimental μ_T (expérimental) = 1,85 D.

La liaison covalente d'une molécule, possède en raison de sa polarisation un caractère partiellement ionique. La détermination expérimentale du moment dipolaire μ_{A-B} permet d'estimer ce caractère ionique partiel, en effet le caractère ionique (δ) est égale à :

$$\delta = \mu d \text{ ou encore } \delta \cdot 100\% \text{ en pourcentage.}$$

Prenons l'exemple suivant : le moment dipolaire de la liaison C-O vaut $\mu_{C-O} = 1,2 \text{ D}$,

$$d^{C-O} = 143 \text{ pm} = 143 \text{ pico mètre} = 143 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$\mu_{C-O} = q \cdot d = \delta \cdot e \cdot d \Leftrightarrow \delta = \mu_{C-O} / e \cdot d$$

A.N :

$$\delta = \frac{1,2 \cdot 3,336 \cdot 10^{-30} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{143 \cdot 10^{-12}} = 0,174 \text{ équivalent à } 17,4 \% \text{ comme pourcentage ionique}$$



IV-5 Géométrie des molécules et la Théorie de Gillespie ou VSEPR :

La représentation de Lewis permet de déterminer l'enchaînement des atomes mais elle ne donne pas d'information sur la géométrie des molécules. Théorie de Gillespie ou méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Répulsion). C'est une méthode assez récente (1960), objectif de cette théorie est de prévoir la géométrie des molécules. Les doublets d'électrons externes (liants ou non liants) d'un même atome se repoussent les uns les autres : la géométrie adaptée alors par une molécule est celle pour laquelle les doublets d'électrons externes de chaque atome s'écartent au maximum les uns des autres. La méthode VSEPR permet, après analyse du schéma de Lewis, de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples. Elle s'applique à des molécules ou des ions du type :

AX_nE_p : **A** désigne l'atome central qui est lié à **n** atomes **X** et qui possède **p** paires d'électrons libres (ou **p** doublets non liants).

IV-5-1 Principe de la méthode :

La géométrie d'une molécule ou d'un ion dépend du nombre total de paires d'électrons (doublets d'électrons) de la couche de valence de l'atome central A. Les paires d'électrons de la couche de valence de l'atome central se disposent de façon à ce que leurs répulsions mutuelles soient minimales (c'est-à-dire que leurs distances soient maximales). La géométrie d'une molécule est déterminée par la définition de la position relative de la molécule dans l'espace, ces positions relatives dépendent de deux paramètres :

- les distances entre atomes c'est les longueurs des liaisons, les angles entre atomes formant la molécule.

Il est possible de prévoir l'orientation relative des liaisons issues d'un atome en appliquant les règles de Gillespie, fondées sur le modèle VSEPR (Valence Shell Electrons pairs Repulsion) répulsion des paires électroniques de la couche de valence, en effet cette méthode s'appuie sur le postulat que les zones de fortes densité électronique (doublets liants DL, et les doublets non liants DNL). S'organisent autour d'un atome de façon à minimiser leurs répulsions mutuelles, la présence de doublets non liants dans la couche de valence de l'atome central modifie les angles de liaison à cause des répulsions exercées entre DL-DNL, DNL-DNL. Elle repose sur le concept physique que des charges de même signe tendent à se repousser au maximum dans l'espace. Comme les doublets d'électrons sont liés, cela les conduit à se disposer selon une géométrie rigoureuse d'où la notion importante de figure de répulsion une fois la représentation de Lewis est établi, on note cette dernière comme suit :

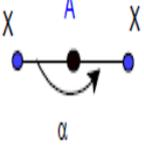
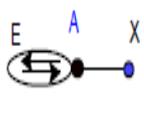
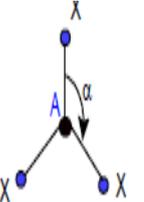
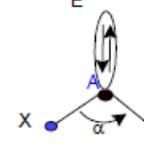
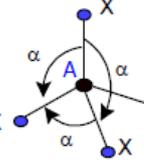
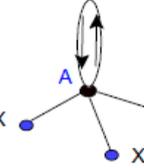
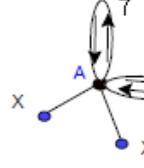
$AX_m E_n$; Où A : l'atome central, X : tout atome lié à A (m : nombre de liaison).

E : tout doublet non liant (DNL) de l'atome central A (n : nombre de DNL).

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

CHAPITRE IV : LES LIAISONS CHIMIQUES

Tableau IV-1 : Principe de la méthode de la géométrie des molécules:

Nombre total de doublets ($n+m$)	Hybridation	Valeurs des angles entre doublets (α)	Arrangement spatial (figure de répulsion)			Nombre de liaisons (n)	Geometries des molécules	Representation
2	sp	180°	Droite	AX ₂	HCN CO ₂	1	Linéaire	
		Pas d'angle		AXE	N ₂ CO	2		
3	SP ²	120°	Triangle équilatéral	AX ₃	BF ₃ CO ₂	3	Triangle équilatéral	
				AX ₂ E	O ₃	2	En V	
4	SP ³	109,48°	Tétraèdre	AX ₄	CH ₄	4	Tétraèdre	
				AX ₃ E	NH ₃	3	Pyramide à base triangulaire	
				AX ₂ E ₂	H ₂ O	2	En V	

CHAPITRE IV : LES LIAISONS CHIMIQUES

5	sp^3d Ou dsp^3	120° dans le plan équatoria l	Bipyramide trigonal	AX_5	PCl_5	5	Bipyramide à base triangulaire	
				AX_4E_1	SF_4	4	Tétraèdre déformé	
				AX_3E_2	ClF_3	3	En T	
				AX_2E_3	XeF_2	2	Linéaire	
6	sp^3d^2 Ou d^2sp^3	90°		AX_6	SF_6	6	Bipyramide à base carrée (octaèdre)	
				AX_5E_1	BrF_5	5	Pyramide à base carrée	
				AX_4E_2	XeF_4	4	Carrée plane	

IV-6 La liaison chimique dans le modèle quantique :

IV-6-1 Principe :

Dans la théorie de la liaison de valence (L.V.), lorsque deux atomes A et B forment une liaison covalente, seuls leurs électrons mis en commun perdent leur individualité et se localisent entre les deux atomes et les orbitales atomiques des électrons qui n'entrent pas en liaison ne sont pas modifiées. Cette méthode étudie chaque doublet de liaison indépendamment du reste de la molécule. Supposant que les atomes A et B mettent chacun un électron en commun que l'on note (1) pour l'atome A et (2) pour l'atome B tant qu'il y ait liaison, chacun des deux électrons est décrit par une fonction d'onde distincte, $\Psi_A(1)$ pour l'électron (1) et $\Psi_B(2)$ pour l'électron (2) aux quelle correspond deux domaine de probabilité de présence, soit deux orbitales atomiques distinctes : OA(1) et OA(2). Dans la molécule AB (atomes liés), les électrons (1) et (2) ne sont pas discernables, ils appartiennent aussi bien à A qu'à B. Ils seront décrit par une fonction d'onde unique Ψ_{AB} qui s'exprime par :

$\Psi_{AB} = C_1 \Psi_A(1) \cdot \Psi_B(2) + C_2 \Psi_A(2) \cdot \Psi_B(1)$. A la Ψ_{AB} correspond un domaine de probabilité de présence des électrons de liaison qui résulte de l'interpénétration ou recouvrement des orbitales atomiques OA(1) et OA(2) et que l'on appelle orbitale moléculaire (O.M.)

IV-6-2 Formation et nature des liaisons :

Pour qu'il y ait liaison, les signes de la fonction Ψ_A et Ψ_B doivent être les même sur les orbitales qui se recouvrent. Le recouvrement a lieu dans la direction où les orbitales sont concentrées les lobes orbitaux et la liaison est d'autant plus forte que le recouvrement des O.A. est plus important.

IV-6-2-1 liaison σ : Lorsque le recouvrement des O.A. est axial, la liaison est dite δ (liaison sigma)

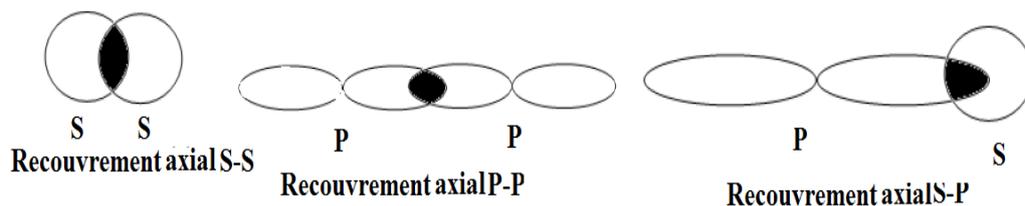


Figure IV-2: Liaison σ qui se résulte du recouvrement axial de deux orbitales s, p

IV-6-2-2 liaison π : dans le cas d'un recouvrement latéral la liaison est dite Π (liaison pi) Du

point de vue énergétique, la liaison Π est plus faible que la liaison δ .

Exemple : molécule H_2 . ${}_1H : 1s^1$

la liaison δ (H(a) - H(b)) est obtenu par recouvrement axial des O.A. $1s(a)$ et $1s(b)$.

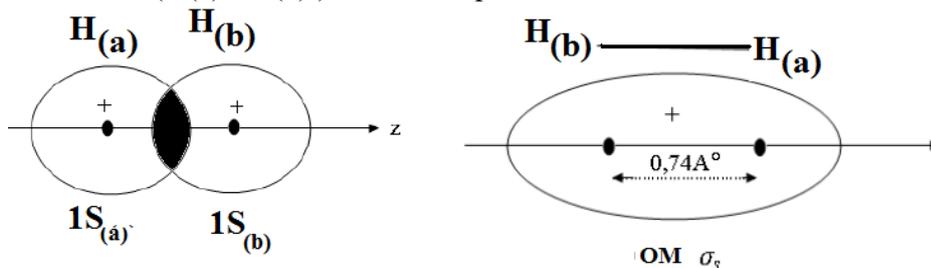


Figure IV-3 : structure de la molécule H_2

▪ Molécule Cl_2 ; $17\text{Cl} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

Les électrons mis en commun lors de la formation de la molécule Cl_2 occupent les O.A. p. La liaison δ (Cl-Cl) résulte donc du recouvrement axial de deux O.A. de type p.

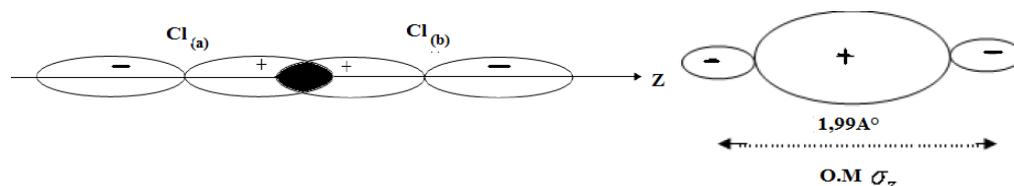


Figure IV-4 : Structure de la molécule Cl_2

▪ Molécule HCl

$1\text{H} : 1s^1$, $17\text{Cl} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$. Lors de la formation de la liaison δ (H-Cl) il y a recouvrement de l'O.A.1s de l'hydrogène et l'O.A. 3p du chlore

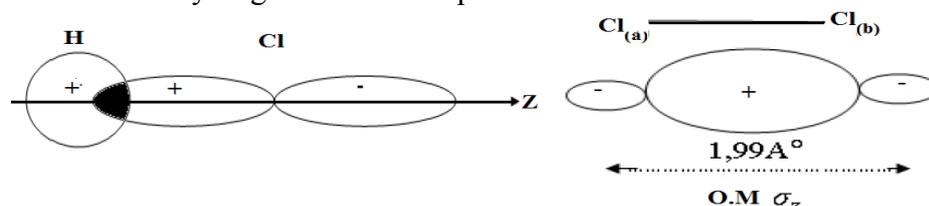


Figure IV-5 : Structure de la molécule HCl

Molécule O_2

$8\text{O} : [\text{He}] 2s^2 2p^4$

L'oxygène possède deux électrons célibataires. Il pourra donc donner 2 liaisons ou encore 2 O.M. qui résulte de la fusion des deux orbitales atomiques p de chacun des deux atomes d'oxygènes.

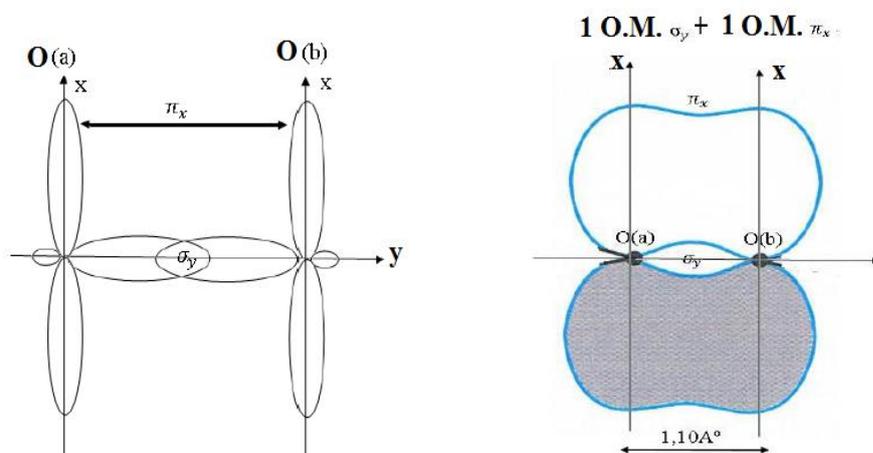


Figure IV-6 : structure de la molécule O_2

La cohésion des atomes O(a) et O(b) dans la molécule O_2 est assurée par deux liaisons différentes : une liaison δ_z qui provient du recouvrement axial $2p_z(a) - 2p_z(b)$ et une liaison π_x qui résulte du recouvrement latéral des deux O.A. $2p_x(a) - 2p_x(b)$

▪ Molécule N_2 ; $7\text{N} : [\text{He}] 2s^2 2p^3$

L'atome d'azote possède 3 électrons célibataires sur sa couche de valence. La formation de la molécule N_2 résulte de la mise en commun de 3 doublets, soit formation de 3 O.M.

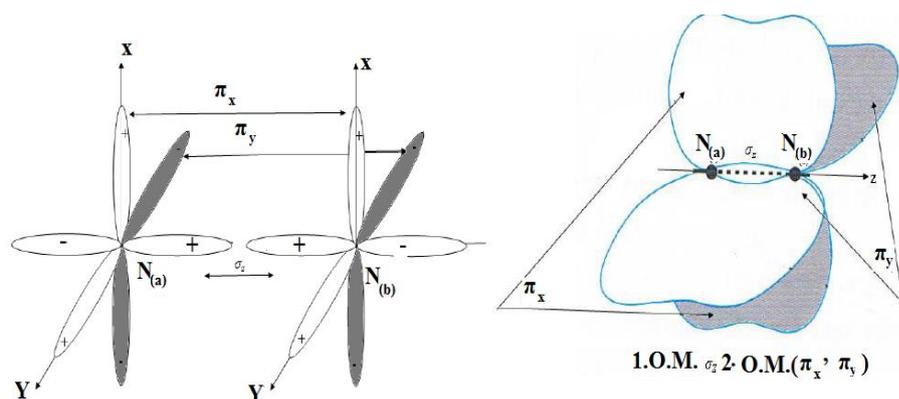


Figure IV-7: structure de la molécule N₂

IV-7 Théorie des orbitales moléculaires (T.O.M) (méthode LCAO) :

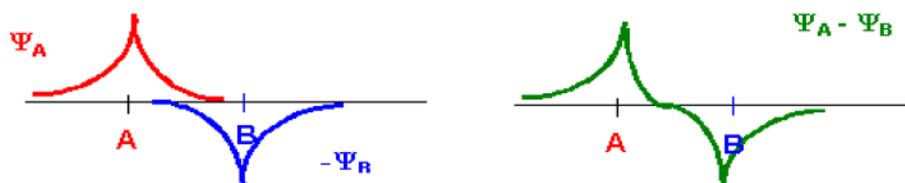
IV-7-1 Principe :

La théorie des orbitales moléculaires a été établie par Hund et Milliken vers les mêmes années que la théorie de la liaison de valence (L.V.). Contrairement à la méthode L.V., dans la méthode O.M., les atomes liés perdent complètement leur individualité. La molécule est considérée comme un tout et chaque électron contribue à assurer toutes les liaisons de la molécule. Par analogie à l'atome à l'atome constitué d'un noyau entouré d'un cortège électronique, la T.O.M. traite une molécule comme un ensemble de noyau entouré d'un nuage électronique formé par l'ensemble des électrons de tous les atomes liés. Un électron d'un atome A est décrit par une fonction Ψ_A . Un électron d'une molécule AB, dans la T.O.M. sera décrit par une fonction Ψ_{AB} , combinaison linéaire des fonctions d'onde Ψ_A et Ψ_B :

$\Psi_{AB} = C_1 \Psi_A \pm C_2 \Psi_B$. De même qu'à toute fonction d'onde atomique associée une orbitale atomique (O.A), à toute fonction d'onde d'une molécule correspond une orbitale moléculaire (O.M.). La fonction d'onde $\Psi_{AB}^L = C_1 \Psi_A + C_2 \Psi_B$ correspond à une orbitale moléculaire **liante** : O.M.L. ou O.M.^L. La fonction d'onde $\Psi_{AB}^* = C_1 \Psi_A - C_2 \Psi_B$ donne lieu à une orbitale moléculaire **antiliante** : O.M.A.^L ou O.M.*.



Formation de l'orbitale moléculaire liante



Formation de l'orbitale moléculaire anti- liante

Figure IV-8 : Formation des orbitales moléculaires

Pour une molécule, la T.O.M. construit un ensemble d'orbitales moléculaires qui seront occupées par les électrons en obéissant aux mêmes règles de remplissage que celles appliquées à l'atome. Une O.M. représente la zone de probabilité de présence d'un électron d'une molécule et tout comme une O.M., ne peut contenir plus de deux électrons de spins opposés.

IV-7-2 Recouvrement des orbitales atomiques :

Les O.M. sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (C.L.O.A.) que l'on représente graphiquement par le recouvrement des lobes orbitaux des O.A. qui se combine.

IV-7-2 Recouvrement des orbitales atomiques :

IV-7-2-1 recouvrement axial :

Liaison σ : c'est un recouvrement de deux orbitales s, ou d'une orbitale s et d'une orbitale p, ou encore de deux orbitales p coaxiales, les O.M. ainsi formées sont appelées orbitales σ , le recouvrement axial donne naissance de deux O.M sigma (σ , σ^*) il y a une libre rotation autour de la liaison σ .

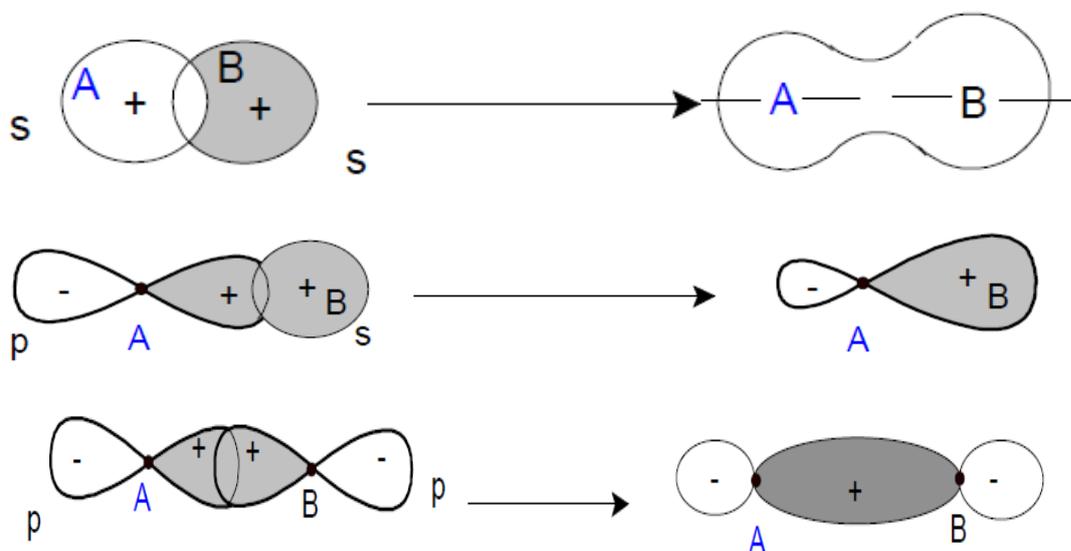


Figure IV-9: Recouvrement Axial formation de la liaison σ

IV-7-2-2 Recouvrement Latéral :

Liaison π : Il concerne les orbitales p dont les axes sont parallèles, ce recouvrement conduit à une orbitales π . les liaisons correspondantes sont plus faibles que les liaisons σ , en l'absence de symétrie axiale des O.M, les liaisons π ne permettent pas la rotation autour de la liaison π .

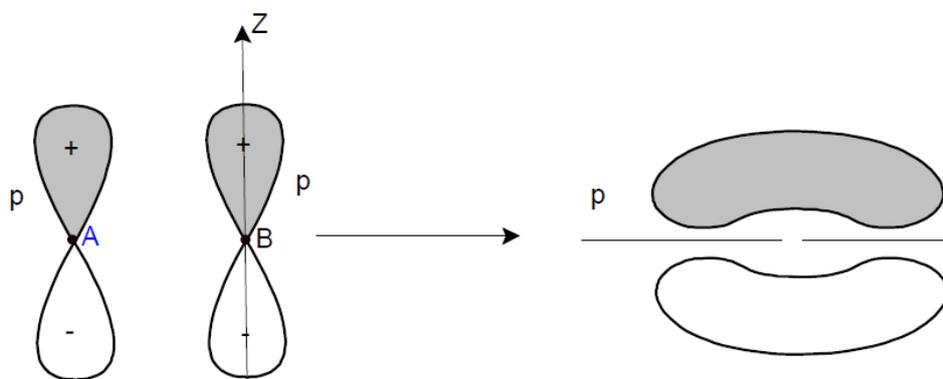


Figure IV-10: Recouvrement Latéral formation de la liaison π

IV-7-3 Aspect énergétique : Lorsque les atomes A et B sont loin (sans interaction) l'énergie est nulle, par convention on dit que les atomes sont à l'infini l'un de l'autre. Par contre lorsque les atomes A et B sont rapprochés ils entrent en interaction, l'énergie d'interaction à ce moment sera égale à la somme de :

- l'énergie d'attraction : noyau de A (ou B) avec les électrons de l'atome A (ou B)
- l'énergie de répulsions : noyau A-noyau B et électrons A-électron B

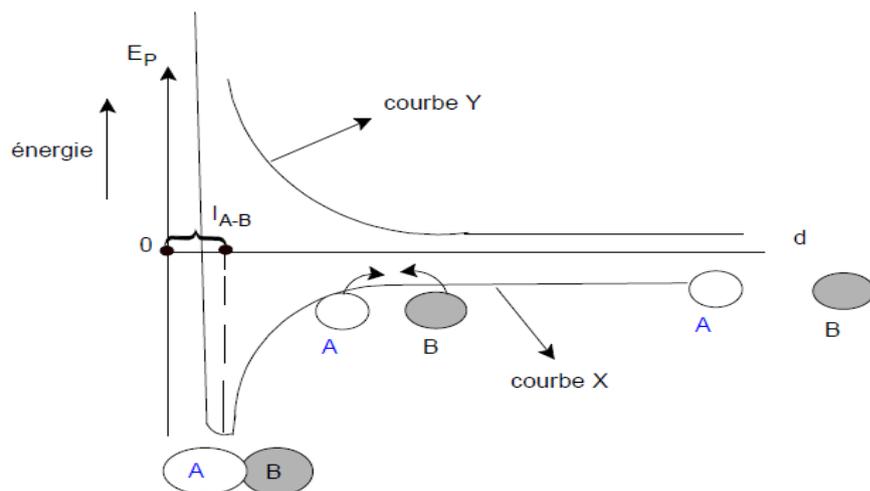
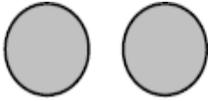
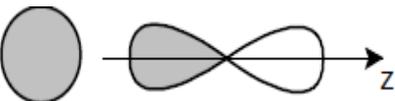
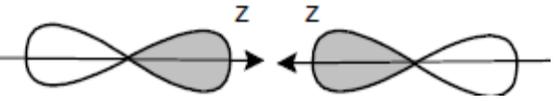
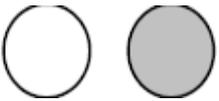
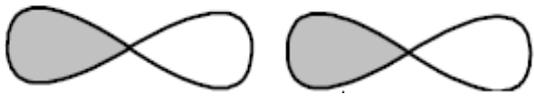
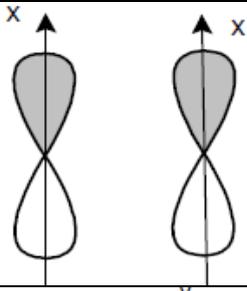
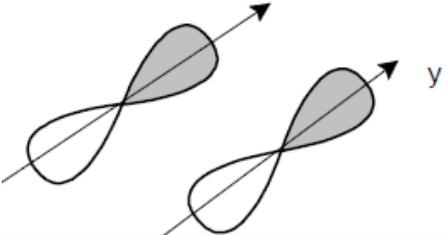


Figure IV-11 : Énergie du système constitué de deux atomes A et B en fonction de la distance d internucléaire

En effet les courbes de variation de l'énergie des orbitales d'un système formé par deux atomes en fonction de leur distance, confirment ainsi le caractère liant ou antiliant des deux O.M.

CHAPITRE IV : LES LIAISONS CHIMIQUES

Tableau IV-2 : Le différent type d'orbitales moléculaires.

Type d'orbitale moléculaire	Symbole	Orbitales atomiques	Schéma d'orbitale moléculaire
Sigma liante	σ	$ns+ns$	
		$ns+np_z$	
		np_z+np_z	
Sigma antiliante	σ^*	$ns+ns$	
		$ns-np_z$	
		$np_z - np_z$	
Pi liante	π_x	$np_x + np_x$	
	π_y	$np_y + np_y$	

Pi antiliante	π_x^*	$np_x - np_x$	
	π_y^*	$np_y - np_y$	
Non-liante	NL	$ns + np_{x,y}$	

On représente sur un diagramme d'énergie les niveaux d'énergie relatifs des deux O.A et des deux O.M au quelles elles donnent naissance par une combinaison linéaire de leurs fonctions d'onde le diagramme est appelé : diagramme moléculaire

Exemple : Molécule de H_2

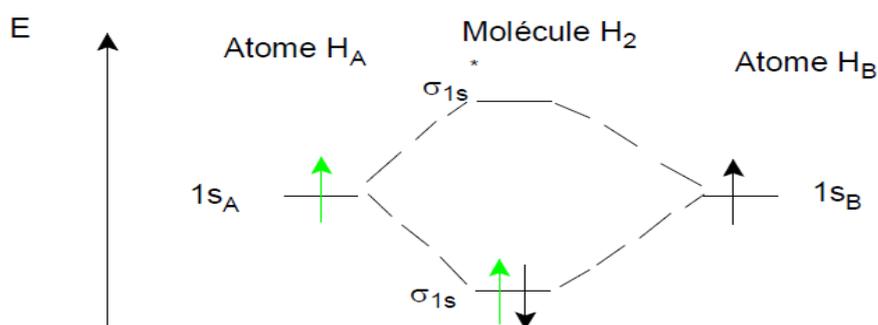


Figure IV-12 : diagramme moléculaire de la Molécule de H_2

IV-7-4 Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires :

IV-7-4-1 Diagramme énergétique des molécules :

IV-7-4-1-1 Diagramme énergétique des molécules diatomiques homo-nucléaires : c'est des molécules composés de deux atomes identiques A_2 prenons le cas Des molécules F_2 , O_2 , et N_2 dans ces trois molécules diatomiques homo-nucléaires, une simple liaison F-F, double

liaison O=O et triple liaison N≡N, notons qu'on s'intéresse uniquement aux électrons de valence car les électrons interne n'intervienne pas dans la formation des liaisons entre atomes.

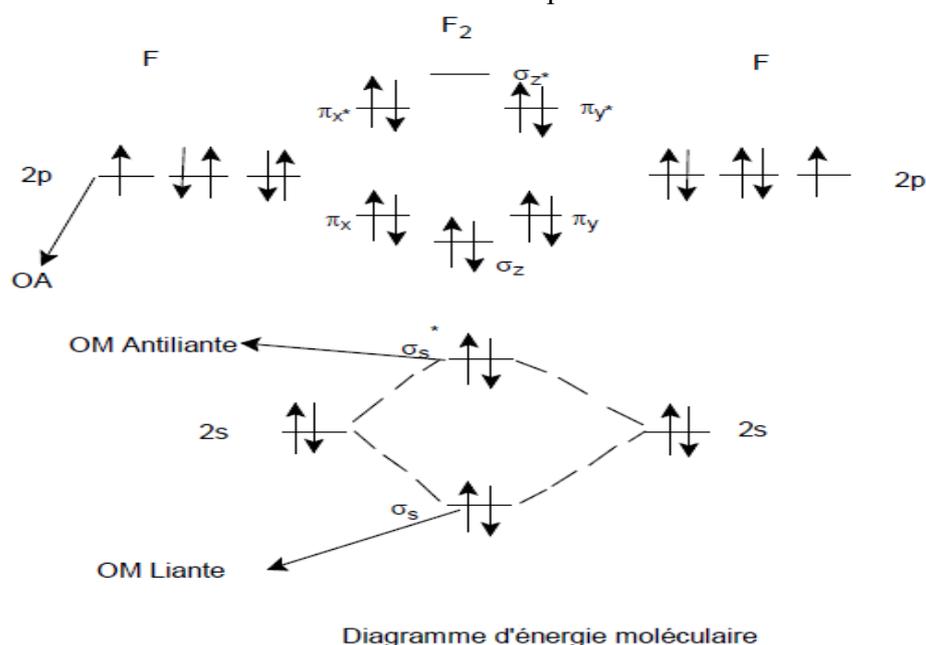


Figure IV-13 : Diagramme énergétique des molécules diatomiques

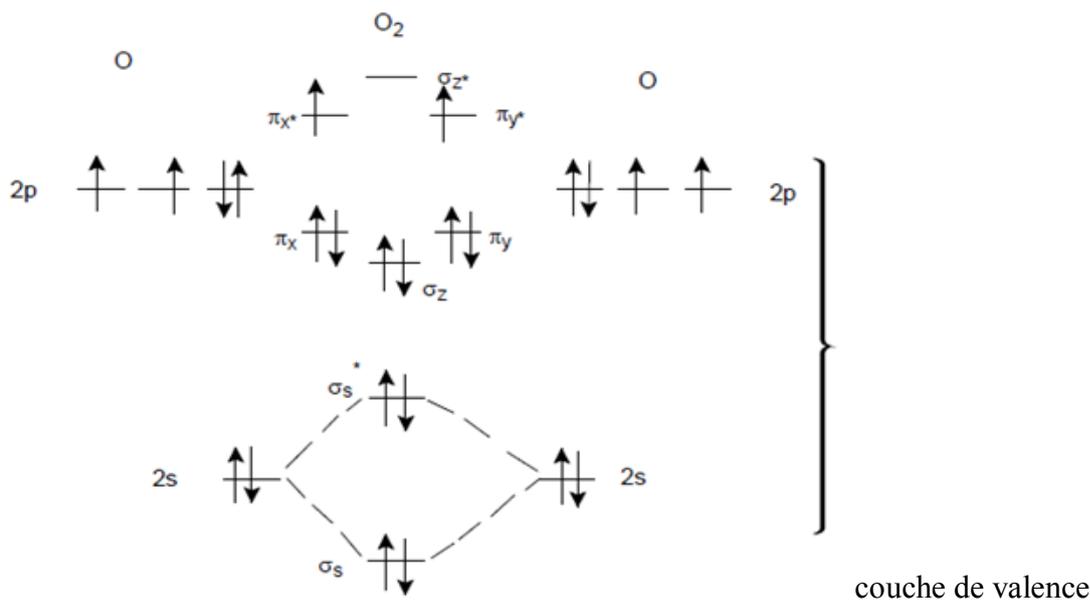


Figure IV-13 Diagramme énergie moléculaire de la molécule O₂

La distribution des électrons entre les O.M peut se résumer dans la configuration électronique moléculaire pour la molécule de F₂ : $\sigma_s^2, \sigma_z^2, \pi_x^2, \pi_y^2, \sigma_s^{*2}, \pi_x^{*2}, \pi_y^{*2}$

De même pour la molécule de l'O₂ : $\sigma_s^2, \sigma_z^2, \pi_x^2, \pi_y^2, \sigma_s^{*2}, \pi_x^{*1}, \pi_y^{*1}$

IV-7-4-1-2 Diagramme énergétique des molécules diatomiques hétéro-nucléaires :

On a affaire à deux atomes différents A et B, donc les deux atomes ne donnent pas des OA de mêmes types, ainsi que les niveaux d'énergie des OA qui ne sont pas les mêmes. En générale, plus un élément est électronégatif plus ses niveaux d'énergie atomique sont bas on le met à droite.

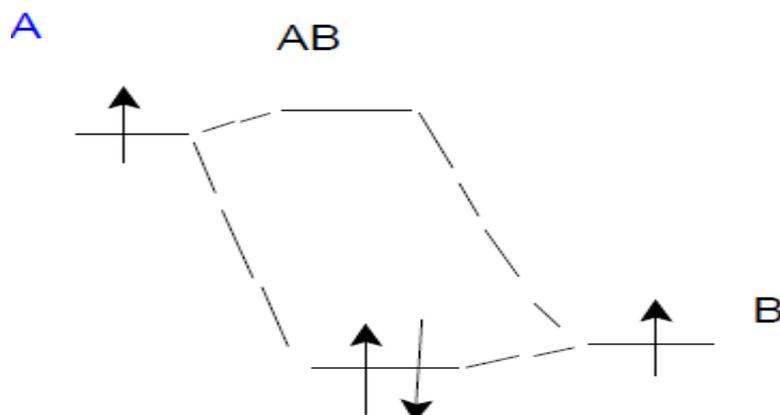


Figure IV-14 Diagramme énergétique des molécules diatomiques hétéro-nucléaires

Prenons comme exemple le cas de la molécule de HF : dans le cas de cette molécule, seuls les niveaux 1s de H et 2p de F dont les énergies sont voisines participent à la formation de la liaison. L'orbitale atomique de l'H ne peut recouvrir d'une façon coaxiale qu'une seule orbitale 2p de l'atome de fluor F qui est 2p_z.

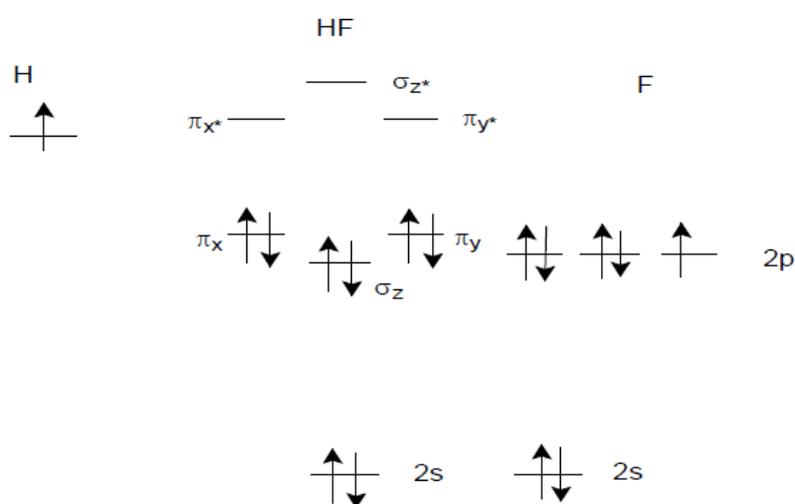


Figure IV-15 Diagramme énergie moléculaire de la molécule HF

Ordre de liaison OL :

D'une manière générale l'ordre de liaison est égale à la moitié de la différence entre le nombre d'électron liants (n) et le nombre d'électron anti liants (n*)

$$\text{Ordre de liaisons (OL)} = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

$$F_2 : \text{O.L} = \frac{1}{2} (8 - 6) = 1$$

$$O_2 : \text{O.L} = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$$

IV-7-4-1-3 Nature de liaison : cet ordre est général, il contient à la fois le nombre de liaison σ et π .

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

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

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

Dans le cas où $O.L = 0$: cette molécule hypothétique ne peut pas exister car l'ordre de liaison est nul donc pas de formation de liaison

- **pour les liaisons σ :**

$$O.L = 12 [n(\sigma) - n^*(\sigma^*)]$$

- **pour les liaisons π :**

$$O.L = 12 [n(\pi) - n^*(\pi^*)]$$

IV-7-4-1-4 Stabilité de liaison et de molécules :

Plus l'ordre de liaison est important (valeur élevée) plus la molécule est stable, une molécule qui possède un O.L qui est égale à 1 est moins stable qu'une molécule avec un O.L = 2

Exemple : Pour les trois molécules suivantes on a :

$$- O.L(O_2) = 12 [(8) - (4)] = 2$$

$$- O.L(O_2^+) = 12 [(8) - (3)] = 2,5$$

$$- O.L(O_2^-) = 12 [(8) - (5)] = 1,5$$

Donc d'après les valeurs de l'O.L, on classe la stabilité des molécules selon l'ordre croissant suivant : $O_2^- < O_2 < O_2^+$

IV-8 Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques : La configuration électronique de l'atome à l'état fondamental ne permet pas, parfois d'expliquer l'existence de certains composés, comme, $BeCl_2$, BCl_3 , CH_4 , Dans ce cas, il est nécessaire d'imaginer un état excité de l'atome qui permette de justifier l'existence de ces composés. Cependant, si les états excités du béryllium, du bore et du carbone permettent d'expliquer l'existence respective des molécules : $BeCl_2$, BCl_3 , CH_4 ils ne font pas apparaître l'identité des deux liaisons Be-Cl, prouvées expérimentalement, dans $BeCl_2$ ou celle de trois liaisons BCl dans BCl_3 ou encore les trois liaisons C-H dans la molécule CH_4 , dans ce cas, il est nécessaire d'introduire la notion d'hybridation des orbitales atomiques.

IV-8-1 Principe d'hybridation :

Le phénomène d'hybridation des O.A a été introduit par Pauling (1931) afin d'interpréter certaines structures moléculaires pour lesquelles les calculs théoriques ne concordaient pas avec les mesures expérimentales. Grâce à l'hybridation, il est possible de justifier :

- L'équivalence de liaisons de certains composés : $BeCl_2$, BCl_3 , CH_4 , PCl_5 ,
- Les angles de liaisons dans certains composés : H_2O , NH_3 , Le phénomène d'hybridation consiste en une réorganisation de O.A d'un atome pour donner des orbitales hybrides (O.H) identiques, de même énergie et de même forme orientées suivant une symétrie bien définie et qui est celle de la molécule. Les O.H sont des combinaisons linéaires de O.A qui ont été hybridées. Le nombre d'orbitales hybridées est égal à celui de l'orbitale atomique participant à l'hybridation. Dans une molécule AX_n , l'hybridation concerne généralement les O.A. de l'atome central A.

Exemple : CH_4 : hybridation des O.A. s, p_x, p_y et p_z du carbone ce qui implique 4 O.H.

Très souvent, avant de procéder à l'hybridation des O.A. d'un atome, il faut imaginer un état excité de l'atome. Cet état excité permet de retrouver la valence réelle de l'élément.

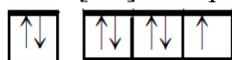
IV-8-2 Les différents types d'hybridation :

L'hybridation porte généralement sur les O.A. s, p ; suivant le nombre et la nature des O.A. qui sont hybridées, on distingue plusieurs types d'hybridations

IV-8-2-1 L'hybridation sp :

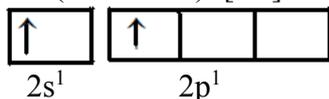
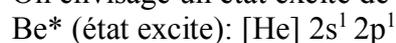
Exemple : BeCl_2 :

L'expérience montre que les deux liaisons Be-Cl sont identiques



L'état fondamental du béryllium ne laisse pas prévoir deux liaisons

On envisage un état excité de Be.



Soit si l'on conserve les O.A. du béryllium tel quelles, on devrait avoir deux liaisons différentes : L'une proviendrait du recouvrement de l'O.A. 2s de Be l'A.O. 3p de Cl(a).

- L'autre proviendrait de recouvrement de l'O.A. 2p de Be avec l'O.A. 3p de Cl(b).

Pour justifier l'équivalence des deux liaisons Be-Cl on hybride les deux O.A. 2s et 2p de Be, on obtient ainsi deux O.H. « sp » et l'on dit que le béryllium a été hybridé « sp » ou bien que l'on a une hybridation « sp »

Les deux liaisons Be-Cl provient alors chacune du recouvrement d'une O.H. sp de Be avec une O.A. p de Cl état hybridé de Be : Be hybridé



$s \qquad p_x$

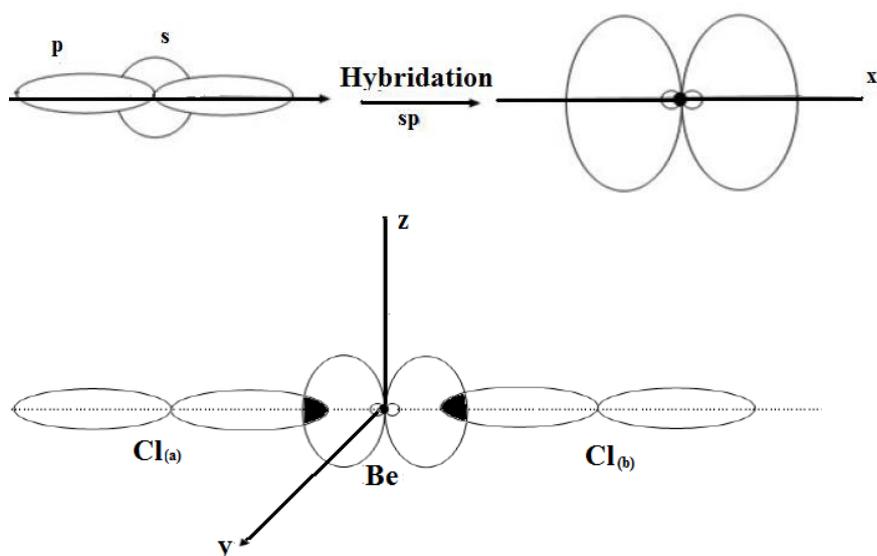


Figure IV-16 : Structure ou géométrie de la molécule BeCl_2

Les deux liaisons Be-Cl résulte d'un recouvrement axial, elles sont donc de type σ

IV-8-2-2 L'hybridation sp^2 :

Exemple de la molécule BCl_3 : expérimentalement les trois liaisons sont identiques

Etat fondamental: ${}_5B : [He] 2s^2 2p^1$

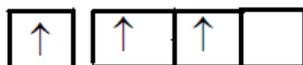


${}_{17}Cl : [Ne] 3s^2 3p^5$



Etat excité de B : B^* L'existence de 3 liaisons implique 3 électrons célibataires sur le bore d'où l'état excité :

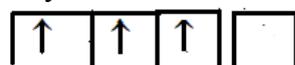
$B^* : [He] 2s^1 2p^2$



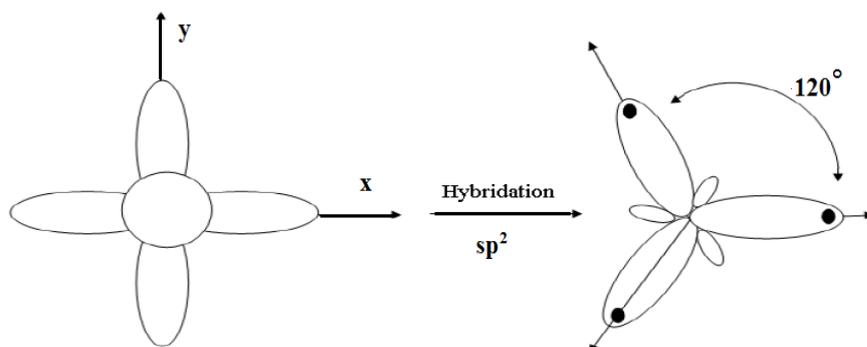
▪Etat hybride

Pour justifier l'équivalence des 3 liaisons B-Cl on combine les O.A. s, p_x , p_y , de B on obtient ainsi 3 O.H. sp^2 identiques.

B hybridé



Les trois O. A. sont dirigés suivant les sommets d'un triangle équilatéral.



Structure ou géométrie de la molécule, BCl_3 Chaque liaison B-Cl provient de recouvrement axial d'une O.H sp^2 de B avec une O.A. p de Cl .On obtient ainsi 3 liaisons σ . La molécule est plane, les 3 liaisons σ faisons entre elles des angles de 120°

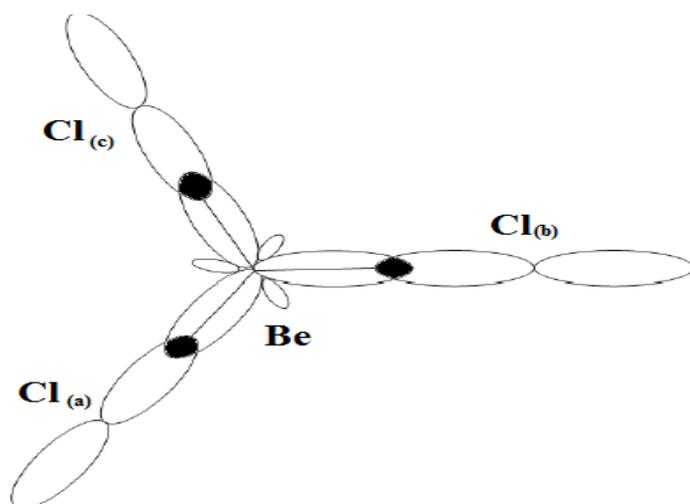


Figure IV-16 : Structure ou géométrie de la molécule BCl_3

IV-8-2-3 L'hybridation sp^3 :

Exemple de la molécule CH_4 :

D'après l'expérience les 4 liaisons C-H sont identiques

Etat fondamental du carbone C:

${}_6\text{C} : [\text{He}] 2s^2 2p^2$ soit



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



Etat excité de carbone C^*

L'état fondamental du carbone ne fait pas apparaître la valence 4 de C dans CH_4 , d'où l'état excité.

$\text{C}^* : [\text{He}] 2s^2 2p^3$ soit

▪ Etat hydride

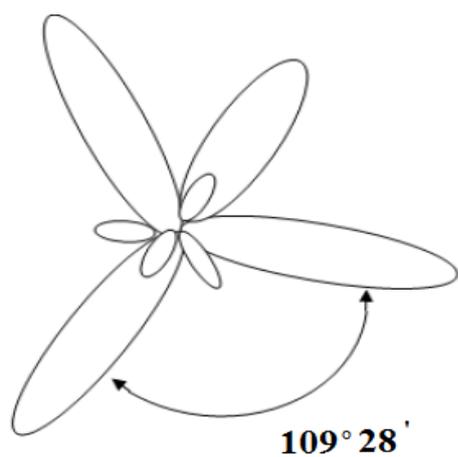


Pour obtenir 4 liaisons C-H identiques, il faudrait 4 orbitales identiques sur le carbone d'où l'hybridation de l'O.A s et des 3 O.A. p de C. Le carbone est ainsi hybride en sp^3 et l'on obtient 4 O.H identiques sp^3 dirigées suivant les sommets d'un tétraèdre .

C Hybride



Structure ou géométrie de la molécule CH_4



Chaque liaison C-H résulte du recouvrement axial d'une O.H. sp³ du carbone avec l'O.A. s de l'hydrogène. On obtient ainsi 4 liaisons σ dirigé suivant les sommets d'un tétraèdre.

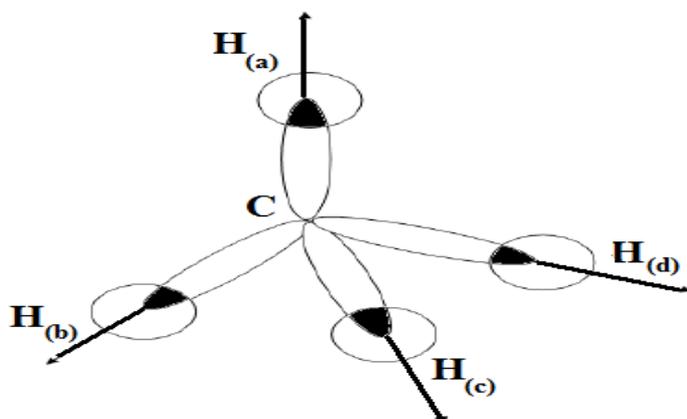


Figure IV-17 : Structure de la molécule CH₄

Annexes

Annexes

Annexe 1 :

Tableau-1 : Unité de base du Système International (SI)

Nom	Nom Symbole	Définition
Longueur l, x, r, et c	<i>mètre</i> m	m Le mètre est la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de 1/299 792458 de seconde
Masse m	Kilogramme Kg	Le kilogramme est l'unité de masse ; il est égal à la masse du prototype international du kilogramme
Temps, durée t	Seconde s	La seconde est la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133.
Courant Electrique I, i	ampère A	L'ampère est l'intensité d'un courant constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre dans le vide, produirait entre ces conducteurs une force égale à 2×10^{-7} newton par mètre de longueur.
Température thermodynamique T	Kelvin K	Le kelvin, unité de température thermodynamique, est la fraction 1/273,16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau.
Quantité de matière n	mole mol	La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12. Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être spécifiées et peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons, d'autres particules ou des groupements spécifiés de telles particules.
Intensité-lumine I_v	Candela cd	cd La candela est l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence 540×10^{12} hertz et dont l'intensité énergétique dans cette direction est 1/683 watt par stéradian.

Annexes

Annexe 2:

Unités dérivées : Unités SI dérivées ayant des noms spéciaux et des symboles particuliers

Grandeur dérivée			Unité SI dérivée	
	Nom		utilisant d'autres unités SI	Expression en unités SI de base
angle plan	<i>radian</i> ⁽¹⁾	<i>rad</i>		$m \cdot m^{-1} = 1^{(2)}$
angle solide	<i>stéradian</i> ⁽¹⁾	<i>sr</i> ⁽³⁾		$m^2 \cdot m^{-2} = 1^{(2)}$
fréquence	<i>hertz</i>	<i>Hz</i>		s^{-1}
force	<i>newton</i>	<i>N</i>		$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
pression, contrainte	<i>pascal</i>	<i>Pa</i>	N/m^2	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
énergie, travail, quantité de chaleur	<i>joule</i>	<i>J</i>	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
puissance, flux énergétique	<i>watt</i>	<i>W</i>	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
quantité d'électricité, charge électrique	<i>coulomb</i>	<i>C</i>		s^A
différence de potentiel électrique, force électromotrice	<i>volt</i>	<i>V</i>	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
capacité électrique	<i>farad</i>	<i>F</i>	C/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
résistance électrique	<i>ohm</i>	Ω	V/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
conductance électrique	<i>siemens</i>	<i>S</i>	A/V	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
flux d'induction magnétique	<i>weber</i>	<i>Wb</i>	$V \cdot s$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
induction magnétique	<i>tesla</i>	<i>T</i>	Wb/m^2	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
inductance	<i>henry</i>	<i>H</i>	Wb/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
température Celsius	Degré Celsius(4)	$^{\circ}C$		K
<i>flux lumineux</i>	lumen	lm	$cd \cdot sr^{(3)}$	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot cd = cd$
éclairement lumineux	lux	lx	lm/m^2	$m^2 \cdot m^{-4} \cdot cd = m^{-2} \cdot cd$

Annexes

dose absorbée, énergie massique (communiquée), kerma	gray	Gy	J/kg	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
activité (d'un radionucléide)	becquerel	Bq		s^{-1}
équivalent de dose, équivalent de dose ambiant, équivalent de dose directionnel, équivalent de dose individuel, dose équivalente dans un organe	sievert	Sv	J/kg	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$

(1) Le radian et le stéradian peuvent être utiles, dans les expressions des unités dérivées, pour distinguer des grandeurs de nature différente ayant la même dimension.

(2) En pratique, on emploie les symboles rad et sr lorsque c'est utile, mais l'unité dérivée 1 n'est habituellement pas mentionnée.

(3) En photométrie, on maintient généralement le nom et le symbole du stéradian, sr, dans l'expression des unités.

(4) Cette unité peut être utilisée en association avec des préfixes SI, comme par exemple pour exprimer le sous-multiple millidegré Celsius, m°C .

Annexe 3 : Constantes et Unités

Présentation : Le Système International d'unités (SI) définit un ensemble d'unités de base et des unités dérivées permettant de quantifier les grandeurs physiques. Ce système est très largement répandu puisque la grande majorité des pays l'ont adopté. Seuls 3 pays dont les Etats-Unis ne l'ont pas encore fait. Il est l'héritage du système métrique introduit avec la révolution française à la fin du XVIIe siècle.

Constantes

Constante	Symbole	valeur
Vitesse de la lumière dans le vide	c	$2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
Constante de Planck	h	$6.626\,176 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante de Planck réduite	$\hbar = h/2\pi$	$1.054\,588 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
Constante d'Avogadro	N_A	$6.022\,045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Rydberg	R_H	$1.097\,373\,177 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	$1.380\,662 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Charge élémentaire (électron, proton)	e	$1.602\,189 \times 10^{-19} \text{ C}$
Unité de masse atomique	u	$1.660\,565 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante molaire du gaz parfait	R	$8.31441 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (1) $0.082\,051 \text{ atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (2)
Volume molaire normal du gaz parfait		$2.241\,36 \times 10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$
Constante gravitationnelle	G	$6.672\,59 \times 10^{-8} \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-2}$
Accélération de la pesanteur	g	$9.806\,55 \text{ m.s}^{-1}$
Pi	π	$3.141\,592\,653\,589\,793\,238 \dots$

(1) avec P en pascals et V en mètres-cubes

(2) avec P en atmosphères et V en litres

Annexes

Annexe 4: Prefixes du SI

La 11e CGPM (1960) a adopté une première série de préfixes et de symboles pour former les noms des multiples et sous-multiples décimaux des unités

SI. Au cours des années, cette liste a été complétée de la manière suivante:

Facteur	Préfixe	Symbole
10^{24}	yotta	Y
10^{21}	zetta	Z
10^{18}	exa	E
10^{15}	peta	P
10^{12}	tera	T
10^9	giga	G
10^6	méga	M
10^3	kilo	k
10^2	hecto	h
10^1	déca	da
10^{-1}	déci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	milli	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10^{-15}	femto	f
10^{-18}	atto	a
10^{-21}	zepto	z
10^{-24}	yocto	y

Annexes

Annexe 5 : Tableau périodique des éléments

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 <u>H</u>																	2 <u>He</u>
2	3 <u>Li</u>	4 <u>Be</u>											5 <u>B</u>	6 <u>C</u>	7 <u>N</u>	8 <u>O</u>	9 <u>F</u>	10 <u>Ne</u>
3	11 <u>Na</u>	12 <u>Mg</u>											13 <u>Al</u>	14 <u>Si</u>	15 <u>P</u>	16 <u>S</u>	17 <u>Cl</u>	18 <u>Ar</u>
4	19 <u>K</u>	20 <u>Ca</u>	21 <u>Sc</u>	22 <u>Ti</u>	23 <u>V</u>	24 <u>Cr</u>	25 <u>Mn</u>	26 <u>Fe</u>	27 <u>Co</u>	28 <u>Ni</u>	29 <u>Cu</u>	30 <u>Zn</u>	31 <u>Ga</u>	32 <u>Ge</u>	33 <u>As</u>	34 <u>Se</u>	35 <u>Br</u>	36 <u>Kr</u>
5	37 <u>Rb</u>	38 <u>Sr</u>	39 <u>Y</u>	40 <u>Zr</u>	41 <u>Nb</u>	42 <u>Mo</u>	43 <u>Tc</u>	44 <u>Ru</u>	45 <u>Rh</u>	46 <u>Pd</u>	47 <u>Ag</u>	48 <u>Cd</u>	49 <u>In</u>	50 <u>Sn</u>	51 <u>Sb</u>	52 <u>Te</u>	53 <u>I</u>	54 <u>Xe</u>
6	55 <u>Cs</u>	56 <u>Ba</u>	*	72 <u>Hf</u>	73 <u>Ta</u>	74 <u>W</u>	75 <u>Re</u>	76 <u>Os</u>	77 <u>Ir</u>	78 <u>Pt</u>	79 <u>Au</u>	80 <u>Hg</u>	81 <u>Tl</u>	82 <u>Pb</u>	83 <u>Bi</u>	84 <u>Po</u>	85 <u>At</u>	86 <u>Rn</u>
7	87 <u>Fr</u>	88 <u>Ra</u>	**	104 <u>Rf</u>	105 <u>Db</u>	106 <u>Sg</u>	107 <u>Bh</u>	108 <u>Hs</u>	109 <u>Mt</u>	110 <u>Ds</u>	111 <u>Rg</u>	112 <u>Cn</u>	113 <u>Uu</u>	114 <u>Uu</u>	115 <u>Uu</u>	116 <u>Uu</u>	117 <u>Uu</u>	118 <u>Uu</u>
Lanthanides				57 <u>La</u>	58 <u>Ce</u>	59 <u>Pr</u>	60 <u>Nd</u>	61 <u>Pm</u>	62 <u>Sm</u>	63 <u>Eu</u>	64 <u>Gd</u>	65 <u>Tb</u>	66 <u>Dy</u>	67 <u>Ho</u>	68 <u>Er</u>	69 <u>Tm</u>	70 <u>Yb</u>	71 <u>Lu</u>
** Actinides				89 <u>Ac</u>	90 <u>Th</u>	91 <u>Pa</u>	92 <u>U</u>	93 <u>Np</u>	94 <u>Pu</u>	95 <u>Am</u>	96 <u>Cm</u>	97 <u>Bk</u>	98 <u>Cf</u>	99 <u>Es</u>	100 <u>Fm</u>	101 <u>Md</u>	102 <u>No</u>	103 <u>Lr</u>

Annexes

Métalloïdes	Non-métaux	Halogènes	Gaz nobles
Métaux alcalins	Métaux alcalino-terreux	Métaux de transition	Métaux pauvres
	Lanthanides	Actinides	

Dans des [conditions normales de température et de pression](#) (0 °C, 1 atm) :

- Les éléments dont le numéro atomique est **rouge** sont [gazeux](#) ;
- Les éléments dont le numéro atomique est **bleu** sont [liquides](#) — il n'y en a que deux à 0 °C : le [brome](#) (35) et le [mercure](#) (80)^[3] ;
- Les éléments dont le numéro atomique est **noir** sont [solides](#).

Dans la nature :

- Les éléments avec une bordure continue grise peuvent être trouvés naturellement sur [Terre](#), sous la forme d'un ou plusieurs isotopes stables.

- Les éléments avec une bordure en tirets noirs apparaissent naturellement lors de la désintégration d'autres éléments chimiques, mais n'ont pas d'[isotopes](#) plus anciens que la [Terre](#).

- Les éléments avec une bordure en pointillés bleus sont artificiels ([éléments synthétiques](#)).

Annexes

Annexe 6 : Classification :

	I/IA															
1	1 H 1,008 Hydrogène	2 IIA														
			<table style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">83</td> <td style="padding: 2px 5px;">Z</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">Bi</td> <td style="padding: 2px 5px;">Symbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">209,0</td> <td style="padding: 2px 5px;">Masse</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">Bismuth</td> <td style="padding: 2px 5px;">Nom</td> </tr> </table>						83	Z	Bi	Symbole	209,0	Masse	Bismuth	Nom
83	Z															
Bi	Symbole															
209,0	Masse															
Bismuth	Nom															
2	3 Li 6,941 Lithium	4 Be 9,012 Béryllium														
3	11 Na 22,99 Sodium	12 Mg 24,31 Magnésium	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIII							
4	19 K 39,10 Potassium	20 Ca 40,08 Calcium	21 Sc 44,96 Scandium	22 Ti 47,87 Titane	23 V 50,94 Vanadium	24 Cr 52,00 Chrome	25 Mn 54,94 Manganèse	26 Fe 55,85 Fer	27 Co 58,93 Cobalt							
5	37 Rb 85,47 Rubidium	38 Sr 87,62 Strontium	39 Y 88,91 Yttrium	40 Zr 91,22 Zirconium	41 Nb 92,91 Niobium	42 Mo 95,94 Molybdène	43 Tc 98,91 Technétium	44 Ru 101,1 Ruthénium	45 Rh 102,9 Rhodium							
6	55 Cs 132,9 Césium	56 Ba 137,3 Baryum	<i>La- Lu</i>	72 Hf 178,5 Hafnium	73 Ta 180,9 Tantale	74 W 183,8 Tungstène	75 Re 186,2 Rhénium	76 Os 190,2 Osmium	77 Ir 192,2 Iridium							
7	87 Fr 223,0 Francium	88 Ra 226,0 Radium	<i>Ac- Lr</i>	104 Rf 261,1 Rutherfordium	105 Db 262,1 Dubnium	106 Sg 263,1 Seaborgium	107 Bh 264,1 Bohrium	108 Hs 265,1 Hassium	109 Mt (268) Meitnérium							
6	57 La 138,9 Lanthane	58 Ce 140,1 Cérium	59 Pr 140,9 Praséodyme	60 Nd 144,2 Néodyme	61 Pm 144,9 Prométhium	62 Sm 150,4 Samarium	63 Eu 152,0 Europium	64 Gd 157,3 Gadolinium	65 Tb 158,9 Terbium							
7	89 Ac 227,0 Actinium	90 Th 232,0 Thorium	91 Pa 231,0 Protactinium	92 U 238,0 Uranium	93 Np 237,1 Neptunium	94 Pu 244,1 Plutonium	95 Am 243,1 Américium	96 Cm 247,1 Curium	97 Bk 247,1 Berkélium							

Annexes

Annexe 7 : Volumes atomiques et électronégativité :

TABLEAU 3 : Volumes atomiques

Volume atomique (u.a.)																	
H																	He
2,2																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
14	5											4		14		18	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
25	15											9		14		24	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
45	25	11	9	8	7	7	6	6	7	9	12	13		12		25	

Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In		Sb	I		
56	33	20	14	11	9	8	9	9	10	13	15	16	Sn	18	Te	25	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl		Bi			
72	38	22	16	12	10	9	9	9	10	14	18	20	Pb	22	Po	At	Rn

TABLEAU 4 : Electronégativité

Échelle d'Électronégativité selon Pauling																	
2,2																	He
Li	Be												B	C	N	O	F
1,0	1,6												2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,3												1,6	1,9	2,2	2,6	3,1
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,8	1,0	1,4	1,5	1,6	1,7	1,5	1,8	1,9	1,9	2,0	1,7	1,8	2,0	2,2	2,5	2,9	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,8	1,0	1,2	1,3	1,6	2,1	1,9	2,2	2,3	2,2	1,9	1,7	1,8	1,9	2,1	2,2	2,7	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	2,4	1,9	2,2	2,2	2,3	2,5	2,0	2,0	1,9	2,0	2,0	2,2	

Annexes

Annexe 8 :

Tableau : Noms, date et origine des éléments du tableau périodique

Symbole	Elément	Date	*Origine
Ac	actinium	1900	du grec <i>aktis</i> , rayon
Al	aluminium	1825	du latin <i>alumen</i> , substance au goût astringent
Am	américium	1944	nommé ainsi d'après l'endroit de sa découverte du grec <i>antinomos</i> , opposé à la solitude
Sb	antimoine	XV ème	
Ag	argent	préhistoire	
Ar	argon	1894	du grec <i>argos</i> neutre ou inactif
As	arsenic	XIII ème	du grec <i>arsenikon</i> vaillant ou hardi, à cause de son action sur les autres métaux
At	astate	1940	du grec <i>astatos</i> , instable
Ba	Baryum	1808	du grec <i>barys</i> , lourd
Bk	Berkélium	1949	d'après Berkeley Californie
Be	béryllium	1797	d'après le béryl
Bi	bismuth	XV ème	de l'allemand <i>Wiesse Masse</i> , masse blanche ; appelé par les mineurs <i>wismuth</i> , latinisé en <i>bismat</i>
B	bore	1808	de l'arabe <i>bawraq</i> ou du persan <i>burah</i> , blanc
Br	brome	1826	du grec <i>bromos</i> puant
Cd	cadmium	1817	du latin <i>cadmia</i> , calamine
Ca	calcium	1808	du latin <i>calcis</i> chaux
Cf	californium	1950	en l'honneur de l'état et de l'université de Californie
C	carbone	préhistoire	du latin <i>carbo</i> , charbon
Ce	cérium	1804	d'après l'astéroïde Cérés découverte en 1801
Cs	césium	1860	du latin <i>caesius</i> , bleu - ciel
Cl	Chlore	1808	du grec <i>chloros</i> , vert
Cr	chrome	1797	du grec <i>chroma</i> , couleur
Co	cobalt	1735	du grec <i>kobolos</i> , lutin
Cu	cuivre	préhistoire	du latin <i>cuprum</i> , cuivre
Cm	curium	1914	du nom de Pierre et Marie Curie
Dy	dysprosium	1886	Du grec <i>dysprosilos</i> , difficile à obtenir
E	einsteinium	1952	du nom d'Einstein
Er	erbium	1843	d'après Ytterby, ville de Suède
Eu	europium	1900	de Europe
Fm	fermium	1953	du nom de Enrico Fermi
Fr	francium	1939	du lieu de sa découverte
Gd	gadolinium	1886	d'après J. Gadolin, chimiste finlandais
Ga	gallium	1875	de Gaule
Ge	germanium	1886	de <i>Germania</i> , Allemagne
Hf	hafnium	1922	d'après <i>Hafnia</i> , nom latin de Copenhague

Annexes

He	hélium	1895	du grec <i>hélios</i> , soleil
Ho	holmium	1879	d'après <i>Holmia</i> , forme latinisée de Stocklomme ville près de laquelle plusieurs métaux rares furent découverts
H	Hydrogène	1766	du grec <i>hydro genès</i> , créateur d'eau
In	indium	1863	à cause de la raie bleue indigo de son spectre d'émission
I	iode	1811	du grec <i>iodos</i> , violet
Ir	iridium	1804	du latin <i>irridis</i> , arc en ciel
Kr	krypton	1898	du grec <i>kryptos</i> , caché
La	lanthanum	1839	du grec <i>lanthanein</i> , être caché
Li	lithium	1817	du grec <i>lithos</i> , pierre
Lu	lutétium	1905	du latin <i>Lutetia</i> , ancien nom de Paris
Mg	magnésium	1808	du latin <i>magnésia</i> , province d'Asie mineure
Mn	manganèse	1774	du latin <i>magnes</i> , magnétique
Mv	mendélévium	1955	de Dimitri Mendeleïev
Hg	mercure	préhistoire	du latin <i>mercurius</i> , dieu et planète
Mo	molybdène	1782	du grec <i>molybdos</i> , plomb
Na	sodium	1807	du latin médiéval <i>soda</i> symbole tiré du latin <i>natrium</i>
Nd	Neodymium	1885	du grec <i>neos</i> , nouveau et <i>didymos</i> , jumeau
Ne	néon	1898	du grec <i>néos</i> , nouveau
Np	neptunium	1940	du nom de la planète Neptune
Ni	nickel	1750	d'après l'allemand <i>nickel</i> , lutin ou diable
Nb	niobium	1801	d'après Niobé fille de Tantale car on le trouve toujours associé au tantale
N	azote ou nitrogène	1772	du latin <i>nitro</i> , soude et <i>gen</i> , né
No	nobélium	1957	du nom d'Alfred Nobel
Au	or	préhistoire	du latin <i>aurum</i> , or
Os	osmium	1804	du grec <i>osme</i> , odeur
O	oxygène	1774	du grec <i>oxys</i> , vif et <i>gen</i> , né
Pd	palladium	1803	d'après le planétoïde Pallas découvert en 1801
P	phosphore	1669	du grec <i>phosphoros</i> , porteur de lumière
Pt	platine	1735	de l'espagnol <i>plata</i> , argent
Pb	plomb	préhistoire	tiré du latin <i>plumbum</i> , plomb
Pu	plutonium	1940	du nom de la planète Pluton
Po	polonium	1898	d'après la patrie d'origine de Marie Curie
K	potassium	1807	d e l'anglais <i>potash</i> ,symbole tiré du latin <i>kalium</i>
Pr	praseodymium	1885	d u grec <i>praseos</i> , vert et <i>didymos</i> , jumeau
Pm	prométhium	1947	du nom de Prométhée
Pa	protactinium	1917	du grec <i>protos</i> , premier et <i>actinium</i> , car il se désintègre en actinium
Ra	radium	1898	du latin <i>radius</i> rayon
Rb	rubidium	1860	du grec <i>rubidus</i> rouge

Annexes

Re	rhénium	1924	nommé ainsi d'après la Rhénanie
Rf r	utherfordium	1964	de Ernest Rutherford
Rh	rhodium	1804	du grec <i>rhodon</i> rose
Rn	radon	1900	car il provient du radium
Ru	ruthénium	1845	du latin <i>Ruthénia</i> pour Russie
S	soufre	préhistoire	du latin sulphur
Sc	scandium	1817	du nom de la Scandinavie
Sg	seaborgium	1974	En hommage à Glenn T. Seaborg
Si	sélénium	1823	du grec <i>séléne</i> lune
Sm	samarium	1879	du nom de Samarski, un ingénieur russe
Sr	strontium	1808	du nom de la ville de Strontian, en Ecosse
Ta	tantale	1802	d'après le <i>Tantale</i> de la mythologie grecque
Tc	technitium	1937	du grec <i>technetos</i> , artificiel, car il fut le premier élément à être réalisé de façon artificielle
Te	tellurium	1782	du latin <i>terrus</i> , terre
Tb	terbium	1843	du nom de Ytterby, ville de Suède
Tl	thallium	1862	du grec <i>thallos</i>
Th	thorium	1819	du nom de Thor, de la mythologie scandinave
Tm	thulium	1876	du latin <i>thule</i> , la partie la plus septentrionale du monde habitable
Ti	titane	1791	d'après le nom des Titans de la mythologie grecque, premiers fils de la terre
W	tungstène (de son ancien nom : wolfram)	1783	du suédois <i>tung stern</i> , pierre pesante et dure
U	uranium	1789	de la planète Uranus
Uub	ununbium	1996	Elément 112 : un, un, deux
Uun	ununnilium	1994	Elément 110 : un, un, zéro
Uu	unununium	1994	Elément 111 : un, un, un
V	vanadium	1830	d'après le nom de <i>Vanadis</i> , déesse de la mythologie scandinave
Xe	xénon	1898	du grec <i>xénos</i> , étranger
Yb	ytterbium	1878	du nom de Ytterby, ville de Suède, où il fut découvert
Y	yttrium	1794	du nom de Ytterby, ville de Suède
Zn	zinc	préhistoire	de l'allemand <i>zink</i>
Zr	zirconium	1789	de <i>zircon</i> ou de l'arabe <i>zargum</i> , couleur or