



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
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 والطاقة بوههران
Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran

Cours de structure de la matière

Destiné aux étudiants de 1^{ère} année des classes préparatoires.



Rédigé par :

Dr GHOUAS HALIMA

Maître de Conférences Classe «A », ESGEEO

Année Universitaire : 2022-2023

Table des matières

CHAPITRE I: Généralités fondamentales

I.1 La matière	08
I.1.1 Les états de la matière	08
I.1.2 Les transformations de la matière	08
I.2 Notion d'atome	09
I.2.1 L'atome	09
I.2.2 La molécule	09
I.2.3 Le nombre d'Avogadro	09
I.2.4 La mole	09
I.2.5 unité de masse atomique : uma	09
I.2.6 La masse molaire atomique	11
I.2.7 La masse molaire moléculaire	11
I.2.8 Le volume molaire	11
I.3 Aspect qualitative de la matière	11
I.3.1 Les corps purs	11
I.3.2 Les corps purs simples	11
I.3.3 Les corps purs composés	12
I.4 Le mélange	12
I.4.1 Le mélange homogène	12
I.4.2 Le mélange hétérogène	12
1.5 La réaction chimique	12
I.5.1 La formule chimique	12

I.5.2 Equilibre d'une réaction chimique	13
I.5.3 Réaction de combustion	13
I.6.3.1 La formule générale d'une réaction de combustion	05
I.6 Les lois fondamentales de la chimie	13
I.6.1 Loi de conservation de masse (loi de Lavoisier)	13
I.6.2 Loi des proportions définies (loi de Proust)	13
I.6.3 Loi des proportions multiples (loi de Dalton)	14
I.7 Les solutions	15
I.7.1 Soluté	15
I.7.2 Solvant	15
I.8 Aspect quantitative de la matière	15
I.8.1 Le nombre de mole	15
I.8.2 La concentration d'une solution	15
I.8.3 La concentration molaire (molarité) mol/l	15
I.8.4 La concentration massique (pondérale) g/l	16
I.8.5 La normalité	16
I.8.6 La molalité	17
I.8.7 La fraction molaire	17
I.8.7 La fraction pondérale	17
I.9 Loi des solutions diluées	18

CHAPITRE II : Les principaux constituants de la matière

II.1 Les constituants de l'atome	19
II.2 Expérience de Franklin (Benjamin)	19

II.3.1 Expérience de faraday	20
II.4 Expérience de Crookes : 1879	21
II.5 Expérience de Joseph John Thomson : 1895	22
II.6 Expérience des Millikan : Détermination de la charge de l'électron : 1911	25
II.7 Le noyau de l'atome	29
II.7.1 Expérience de Goldstein : 1886	29
II.7.2 Le modèle atomique de J.J. Thomson	30
II.7.3 La mis en évidence du noyau : 1911	31
II.7.4 Le modèle de Rutherford	32
II.7.5 La mise en évidence du proton : 1919	32
II.7.6 La mise en évidence du neutron	33
II.8 Les caractéristiques de l'atome	33
II.8.1 Le numéro atomique et le nombre de masse	33
II.8.1.1 Le numéro atomique « Z »	33
II.8.1.2 Le nombre de masse « A »	34
II.8.2 Le nucléide	34
II.8.3 L'Élément	34
II.8.4 Les isotopes	34
II.8.5 La masse atomique moyenne	35
II.8.6 Abondance isotopique	35
II.9 Séparation des isotopes	35
II.9.1 Spectrométrie de Banbridge	36
II.9.2 Spectrographies de Dempster	38

CHAPITRE III : Structure électronique de l'atome

III.1 Rayonnement électromagnétique et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	40
III.1.1 Les ondes lumineuses	40
III.1.2 La théorie de planck : théorie des quantas	43
III.1.3 Dualité onde – corpuscule : théorie de Max planck	43
III.1.4 Électrons et ondes associées (lois De Broglie – 1892-1927)	44
III.1.5 Le principe d'incertitude d'HEISENBERG	45
III.1.6 Effet photoélectrique	45
III.2 Notion de niveau d'énergie de l'électron	47
III.2.1 Le modèle atomique de BOHR	48
III.2.1.1 Le rayon de l'orbite de l'électron	49
III.2.1.2 L'énergie de l'électron	51
III.2.2 Spectre d'émission dans l'atome d'hydrogène	53
III.2.3 Spectre d'absorption de l'atome d'Hydrogène	57
III.2.4 Application du modèle de BOHR aux hydrogénoides	58
III.2.5 Modèle de probabilité de l'atome Equation de SCHRÖDINGER (1887 – 1961)	59
III.2.6 Etat quantiques et nombres quantiques n, l, m	60
III.2.6.2 Les cases quantiques	63
III.2.7 Représentation graphique ou spatiale des orbitales atomiques	64
III.2.8 La configuration électronique	65

III.2.9 Remplissage des orbitales des atomes polyélectronique	65
III.2.10 Propriétés diamagnétiques et paramagnétiques	68
II.2.11 Structure électronique des gaz rares	68
II.2.12 Les électrons de cœur	69
II.2.13 Les électrons de valence	69
II.2.14 Structure électronique des ions	69

CHAPITRE IV : Tableau périodique

IV.1 Définition	70
IV.2 Principe de classification	70
IV.2.1 Les périodes	70
IV.2.2 Les colonnes	71
IV.2.3 Procédure de détermination du groupe et de sous-groupe	73
IV.3 Principales familles	74
IV.4 Propriétés périodiques	76
IV.5 Calcule du rayon, En, AE, EI : (Règle de SLATER)	81

CHAPITRE V:Liason chimique

V.1Liason chimique	88
V.1.1Théorie des différents types de liaisons	88
V.1.1.1 Règle de l'octet	88
V.1.1.2 Présentation des éléments selon la notation de LEWIS	89
V.1.1.3 Les différents types de liaisons	90
V.1.1.4 Les ions les plus stables des éléments	95

V.1.1.6 Le moment dipolaire	97
V.2 Orbitale moléculaire et diagramme énergétique	99
V.2.1 Recouvrement des orbitales atomiques	99
V.3 Méthode « LCAO » La combinaison linéaire des orbitales atomiques	103
V.3.1 Diagramme d'énergie des orbitales moléculaire	103
V.3.2 Les orbitales moléculaires liantes et antiliantes	106
V.3.3 Les molécules paramagnétiques	106
V.3.4 Les molécules diamagnétiques	106
V.3.5 Les molécules hétéronucléaires	106
V.3.6 Les molécules homonucléaires	106
V.4 Hybridation des orbitales atomiques	110
Références bibliographiques	118

Généralités fondamentales

Dans ce chapitre

1. La matière
2. Notion d'atome
3. Aspect qualitative de la matière
4. Le mélange
5. La réaction chimique
6. Les lois fondamentales de la chimie
7. Les solutions
8. Aspect quantitative de la matière
9. Loi des solutions diluées

1. La matière

Ce qui occupe un volume et qui n'a pas de masse est le vide, ce qui occupe un volume et qui a une masse est la matière.

La matière est constituée de particules extrêmement petites, indivisibles et indestructibles appelées atomes

1.1 Les états de la matière

Deux paramètres peuvent changer les états de la matière, température et pression, la matière se présente sous trois formes :

- **Etat solide**

Les particules sont ordonnées très rapprochées et liées, la matière conserve son volume et sa masse, exemple : la glace, sucre, le Fer ...etc.

- **Etat liquide**

Les particules sont désordonnées rapprochées et liées, la matière conserve son volume et peut changer de forme, exemple : l'eau, l'huile...etc.

- **Etat gazeux**

La matière peut changer sa forme et son volume à la fois, les particules sont très désordonnées.

1.2 Les transformations de la matière

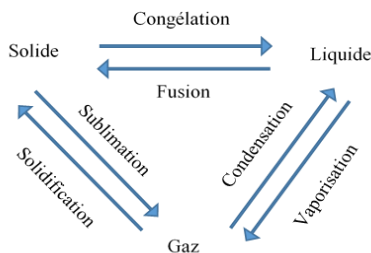


Figure 1-1 : Les transformations de la matière

2. Notion d'atome

2.1 L'atome

Du grec *Atomos* : indivisible, c'est une constituante essentielle de la matière, c'est la plus petite unité qui constitue la matière. Sa masse est de l'ordre de 10^{-24} g, son rayon est de l'ordre de $1\text{Å}^{\circ}=10^{-10}$ m

2.2 La molécule

La molécule est définie comme union des atomes ou une combinaison stable des atomes identiques exemple : $(\text{H}+\text{H} \rightarrow \text{H}_2)$ ou atomes différents exemple : $(\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{NaCl})$.

2.3 Le nombre d'Avogadro (Amedeo Avogadro)

Le nombre *Avogadro* N_A est le nombre de quantité élémentaire connue par la mole (nombre de particules : e^- , p, n, atomes ... dans une mole).

$$N_A = 6.023 \times 10^{23}$$

2.4 La mole

La mole c'est la quantité de la matière (atomes, molécules, ions, e^- ou autre particules) qui contient N_A particules identiques.

1 mole d'atomes $\longrightarrow N_A$ d'atomes.

1 mole de molécules $\longrightarrow N_A$ molécules.

1 mole (e^- , p, n, ions) $\longrightarrow N_A$ (e^- , p, n, ions).

2.5 Unité de masse atomique : uma

L'unité de masse atomique uma est de l'ordre de 10^{-23} ou 10^{-24} elle représente la masse d'un atome, pour l'échelle atomique et afin d'éviter l'utilisation de puissance négative les chimistes on choisit une unité de masse atomique : uma .

$$uma = \frac{M}{N_A}$$

$$N_A = 6.023 \times 10^{23}$$

M = masse molaire (g/mol).

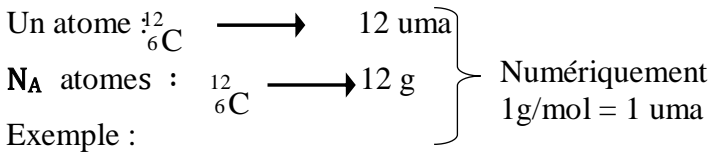
L'échelle uma est une échelle dans laquelle on a choisi : comme référence le nucléide ${}^{12}_6\text{C}$ le plus stable et le plus abondant dans la nature. L'uma est définie comme étant $\frac{1}{12}$ de la masse d'un atome de Carbone.

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12}{6.023 \cdot 10^{23}} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{N_A} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Remarque :

La masse d'une mole d'atome en g est équivalente numériquement à la masse en uma d'un atome.



Calculer la masse d'un atome d'oxygène en uma. On donne : $M(\text{o})$:

16g/mol

$$\text{La masse d'un atome} = \frac{16}{N_A} = 2.65 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$\text{En uma : } 1 \text{ uma} \longrightarrow 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$x \text{ uma} \longrightarrow 2.65 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$x = \frac{2.65 \times 10^{-23}}{1.66 \times 10^{-24}}$$

$$x = 15.96 \approx 16 \text{ uma}$$

2.6 La masse molaire atomique

La masse molaire atomique est la masse d'une mole d'atome (N_A d'atomes) exemple :

- 1 mole d'atomes d'Hydrogène \longrightarrow N_A atomes hydrogène
(1 g de H)
- 1 mole d'atomes de Na \longrightarrow N_A atomes de Na (23 g de Na)

2.7 La masse molaire moléculaire

La masse molaire moléculaire est la masse d'une mole de molécules, exemple :



2.8 Le volume molaire

Le volume molaire est le volume d'une mole de substance chimique c'est le volume de N_A atomes ou N_A molécules.

Le volume molaire d'un gaz dans les (CN) (0.1 atm) est $V_m=22.4$ l/mol.

Exemple :

- Le volume molaire de $(\text{H}_2\text{O})_g = 22.4$ l/mol (CN).
- Le volume molaire de $(\text{H}_2\text{O})_l = 18\text{cm}^3/\text{mol}$.

3. Aspect qualitative de la matière

3.1 Les corps purs

Les corps purs sont des corps purs simples et composés.

3.2 Les corps purs simples

Un corps pur simple est composé d'éléments identiques, exemple : (H_2 , N_2 , O_3 ...).

3.3 Les corps purs composés

Un corps pur composé est constitué de corps simples, exemple : (H_2O , $\text{NH}_3 \dots$).

4. Le mélange

Est constitué de plusieurs corps purs (simples ou composés).

4.1 Le mélange homogène

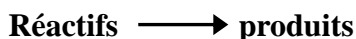
Un mélange homogène donne une seule phase, exemple : ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$).

4.2 Le mélange hétérogène

Un mélange hétérogène donne plusieurs phases, exemple : ($\text{H}_2\text{O} +$ huile).

5. La réaction chimique

Une réaction chimique est un processus par lequel une ou plusieurs substances chimiques (les réactifs) sont transformées en d'autres composés chimiques (les produits).



5.1 La formule chimique

La formule chimique est une écriture qui décrit une molécule, pour une molécule on attribue à chaque symbole un indice entier dont la valeur indique le nombre d'atomes de cet élément présent dans la molécule, cette représentation est appelée formule chimique brute exemple :

La formule chimique de l'acide sulfurique est : H_2SO_4 et celle de l'hydroxyde de sodium est : NaOH .

5.2 Equilibre d'une réaction chimique

Dans une réaction chimique il y'a la conservation des éléments (atome) en quantité et qualité. Exemple : équilibrer la réaction suivante :



$$\text{Na} : x = y + z$$

$$\text{Cl} : x = y + z$$

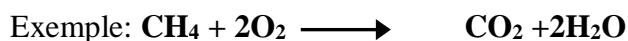
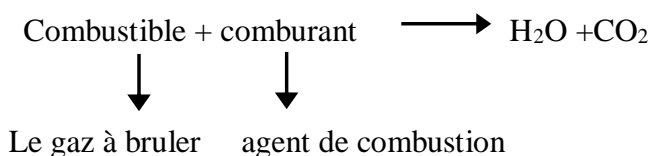
$$\text{O} : 2x = 3y$$

On donne une valeur à $x=3$
et on obtient les autres
inconnus
 $X=3$, $y= 2$, $z = 1$

5.3 Réaction de combustion

Une combustion est une réaction chimique dans laquelle une substance (le combustible) réagit avec le comburant.

- **La formule générale d'une réaction de combustion**



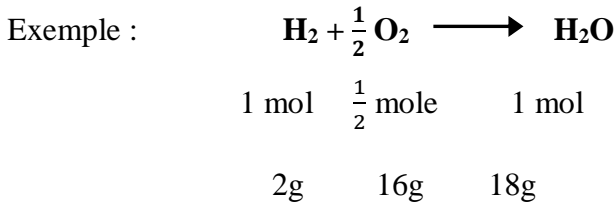
6. Lois fondamentales de la chimie

6.1 Loi de conservation de masse (Loi de Lavoisier)

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout est conservé (transformé) au cours d'une réaction chimique », dans une réaction chimique la masse et le nombre d'élément de chaque espèce chimique se conserve (constant).

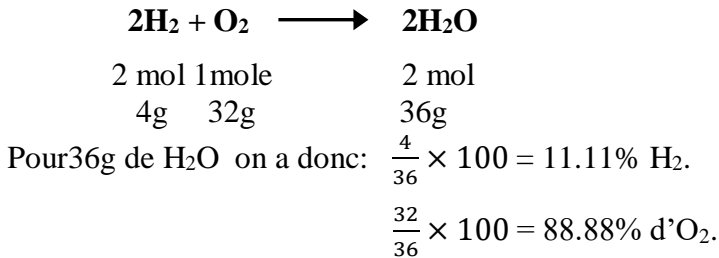
6.2 Loi des proportions définies (Loi de Proust)

Dans chaque composé étudié la proportion en poids des éléments présents était toujours la même, aussi l'eau contient toujours 11.2% de H_2 et 88.8% d' O_2 .



Pour 18g de H₂O on a donc: $\frac{2}{18} \times 100 = 11.11\% \text{ H}_2$.

$\frac{16}{18} \times 100 = 88.88\% \text{ d'O}_2$.



Si des éléments se combinent pour former un corps composé, les proportions des masses des éléments combinés sont invariables.

6.3 Loi des proportions multiples (Loi de Dalton)

Lorsque deux éléments peuvent se combiner pour former des produits différents, Les rapports du premier élément qui se lie à une masse constante de l'autre ont entre eux un rapport de nombre entier.

Exemple :

Soit les molécules suivantes : NO, NO₂, N₂O₃.

- La proportion d'oxygène dans NO₂ est le double de ce qu'elle est dans NO.
- La proportion d'oxygène dans N₂O₃ est le triple de ce qu'elle est dans N₂O.

7. Les solutions

Une solution est une phase liquide résultant d'un mélange homogène de deux ou plusieurs corps ne réagissent pas chimiquement entre eux.

Exemple : l'eau (H₂O) + sucre : le sucre se dissout dans l'eau et une simple évaporation de l'eau permet de récupérer le sucre.

La solution est composée de soluté et solvant.

7.1 Soluté

Le soluté est la phase (corps) dissoute, elle peut être un solide, liquide ou gaz.

7.2 Solvant

Le solvant est la phase qui permet de dissoudre le soluté.

8. Aspect quantitative de la matière

8.1 Le nombre de mole

Le nombre de mole **n** est le rapport entre la masse **m** et la masse molaire **M**

$$\text{On le note : } n = \frac{m}{M}$$

8.2 La concentration d'une solution

La concentration d'une solution est la quantité du soluté dissout dans un litre de solvant.

8.3 La concentration molaire (Molarité) mol/l

La concentration molaire est le nombre de mole par litre de solution.

$$C_M = \frac{n \text{ (mol)}}{V \text{ (l)}} \quad \text{mol/l}$$

8.4 La concentration massique (Pondérale) g/l

La concentration massique C_m ou C_p est le nombre de gramme (masse de soluté) par litre de solution.

$$C_m = C_p = \frac{m(\text{soluté})}{V(\text{l})(\text{solution})} \quad \text{g/l}$$

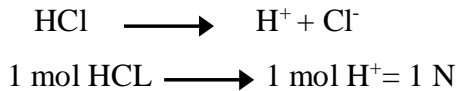
8.5 La normalité N

Elle s'exprime par (eq g/l), elle dépend de type de la réaction qui a eu lieu dans la solution.

8.5.1 Dans une réaction acido-basique

Dans une réaction acido-basique la normalité est le nombre de protons libérés

Exemple 1:

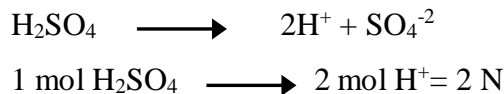


On a:

$$1\text{M} = 1\text{N}$$

$$\text{N} = 1\text{eq g/l}$$

Exemple 2:

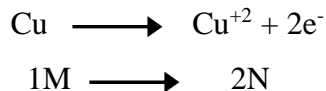


$$1\text{M} = 2\text{N}$$

$$\text{N} = 2\text{eq g/l}$$

8.5.2 Dans la réaction d'oxydo-réduction

Dans la réaction d'oxydo-réduction la normalité est le nombre d' e^- libérés exemple:



$$1M = 2N$$

$$N = 2eq \text{ g/l}$$

8.6 La molalité

La molalité est le nombre de mole de soluté par kg de solvant

$$m = \frac{n \text{ (soluté)}}{m_2 \text{ (kg) de solvant}}$$

$$n = \frac{m_1}{M} \longrightarrow m = \frac{m_1}{m_2} \times \frac{1}{M}$$

m_1 : Masse de soluté par (g)

m_2 : Masse de solvant par (kg)

M : Masse molaire de soluté g/mol

$m_1 + m_2$: masse de la solution

8.7 La fraction molaire

La fraction molaire d'un constituant dans une solution est le rapport de nombre de mole de ce constituant sur le nombre de moles totale.

$$\sum x_i = 1$$

$$x_i = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad x'_i = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

n_1 : Soluté

n_2 : Solvant

8.8 La fraction pondérale

La fraction pondérale x_p est le rapport de masse de soluté sur la masse de la solution.

$$x_p = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + \dots + m_n}$$

9. Loi des solutions diluées

Lorsqu'on dissout un soluté dans un solvant, les propriétés physiques comme ($T_{eb} - T_{fus} - T_{cong}$) du solvant sont influencées par la quantité de soluté dissout.

9.1 Loi d'ébulliométrie

L'ajout d'un soluté dans un solvant a pour effet d'augmenter la température d'ébullition de la solution.

Solvant pur $\longrightarrow T_{eb}$

Solvant + soluté $\longrightarrow T_{eb}' > T_{eb}$

$$\Delta T_{eb} = T_{eb}' - T_{eb} = m \cdot k_{eb}$$

ΔT_{eb} : variation de Température.

m : Molalité mol/kg.

k_{eb} : Constant d'ébulliométrie dépend de solvant.

9.2 Loi de cryométrie

Lorsqu'on ajout un soluté à un solvant la température de congélation diminue.

Solvant pur $\longrightarrow T_{cong}$

Solvant + soluté $\longrightarrow T_{cong}'$

$$T_{cong}' < T_{cong}$$

La variation de la T_{cong} est liée à la quantité de soluté par la réaction :

$$\Delta T_{cong} = T_{cong} - T_{cong}' = m \cdot k_{cong}$$

m : Molalité mol/kg.

K_{cong} : Constant cryoscopique du solvant.

Les principaux constituants de l'atome

Dans ce chapitre

- 1. Les constituants de l'atome**
- 2. Expérience de Franklin Benjamin**
- 3. Expérience de faraday**
- 4. Expérience de Crookes**
- 5. Expérience de Joseph John Thomson**
- 6. Expérience des Millikan**
- 7. Le noyau de l'atome**
- 8. Les caractéristiques de l'atome**
- 9. Séparation des isotopes**

1. Les constituants de l'atome

En 1808 Dalton introduit la première théorie atomique stipule que l'atome est une petite particule indivisible, cette particule en faite est constituée d'un noyau renfermant les nucléons (protons, neutrons) et les électrons gravitant autour du noyau.

La mise en évidence des constituants de l'atome passe par plusieurs expériences telles que :

2. Expérience de Franklin (Benjamin)

En frottant avec un morceau de soie un barreau de verre ou de cire, Franklin a observé des phénomènes de répulsion ou d'attraction entre les deux objets qu'il a interprété par l'existence des charges (+) et (-), (La matière contient de l'électricité donc des électrons).

3. Expérience de Faraday

Faraday en travaillant sur l'électrolyse a établi un lien quantitatif entre la matière et l'électricité.

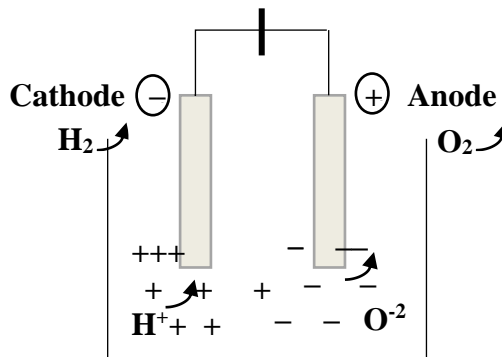
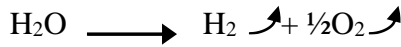


Figure 2-1 : Expérience d'électrolyse de Faraday



Le passage d'un courant entraîne un dégagement de chlore à l'anode et l'hydrogène à la cathode, H^+ charge (+) et O^- charges (-) aux électrodes on assiste à une neutralisation des charges électriques des ions et une libération des gaz sous forme moléculaire H_2 et O_2 .

Les deux lois de Faraday peuvent se résumer comme suit :

La masse d'un élément formé à chaque électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit.

- Si q est la quantité d'électricité liée à l'apparition d'un atome d'hydrogène : $2q, 3q, \dots, nq$ sont des quantités d'électricité liées à l'apparition de $2\text{H}, 3\text{H}, \dots, n\text{H}$ respectivement.
- Si deux moles d'électrons traversent le circuit une mole de molécules d'hydrogène se dégage.

1 mole d' $\text{e}^- \longrightarrow$ quantité d'électricité de 96500 coulombs.

$$1\text{F} = 96500 \text{ C}$$

3.1 Faraday

Quantité d'électricité nécessaire pour produire un équivalent gramme (eq. g nombre de H^+ dégagé). L'apparition de nombre entier laisse supposer que l'électricité se décompose en particules élémentaires et que les atomes contiennent de telle particule.

4. Expérience de Crookes : 1879

L'expérience de Crookes démontre qu'il existe dans l'atome des particules négatives (électrons) cette expérience est réalisée dans un tube à décharge (décharge électrique) contient un gaz rare.

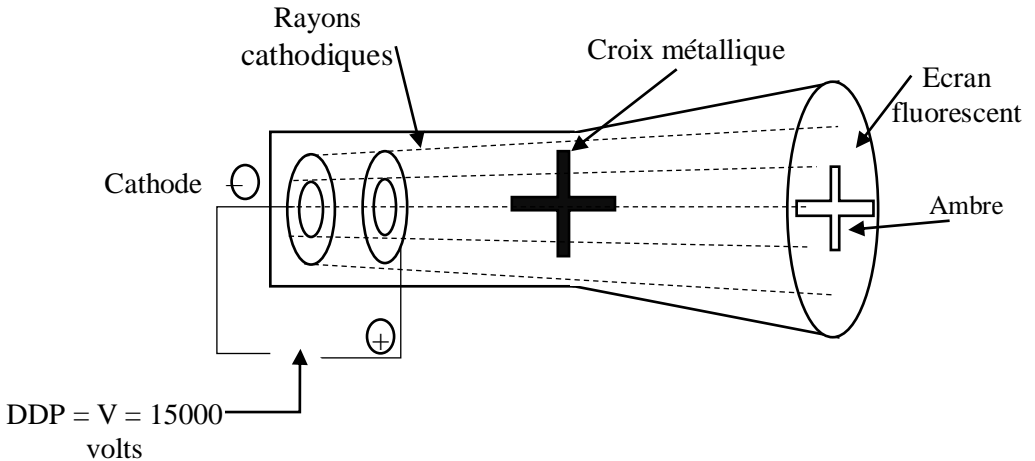


Figure 2-2 : Expérience de Crookes

Le gaz est excité par une tension, lorsque la tension est élevée le champ électrique induit l'accélération des ions, qui entrent en collision avec les autres molécules du gaz, leur arrachant des électrons et créant des cations qui sont attirés par la cathode, lorsqu'ils percutent ils éjectent des électrons du métal.

Le tube porte deux électrodes on applique une DDP, une pompe à vide baisse la pression à l'intérieur du tube on observe un filet de rayons lumineux appelés : rayons cathodiques qui se dirigent vers l'anode. Si on place une croix métallique sur le trajet du rayonnement son ombre se projette sur l'écran, le verre reste fluorescent tout autour de l'objet ce qui

prouve que le rayonnement se propage en ligne droite, issu de la cathode et qu'il est constitué donc de particules négatives.

5. Expérience de Joseph John Thomson : 1895

Dans cette expérience il détermine le rapport e/m de l'électron. En étudiant le mouvement des rayons cathodiques dans un champ électrique et magnétique.

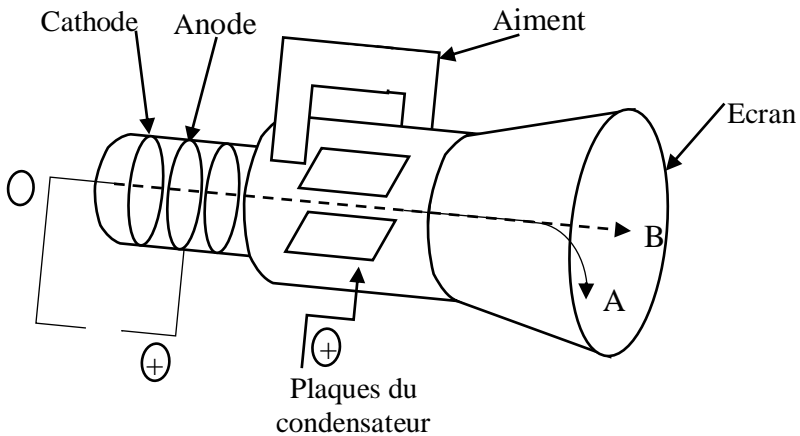


Figure 2-3 : Expérience de Joseph John Thomson

Sous l'action de champ électrique l'impact du vaisseau d'électron sur l'écran est A. Si le champ magnétique est appliqué orthogonalement au champ électrique le point d'impact est B, à partir de la mesure la distance entre A et B il est possible de calculer $e/m = 1.759 \times 10^{11} \text{ C/kg}$.

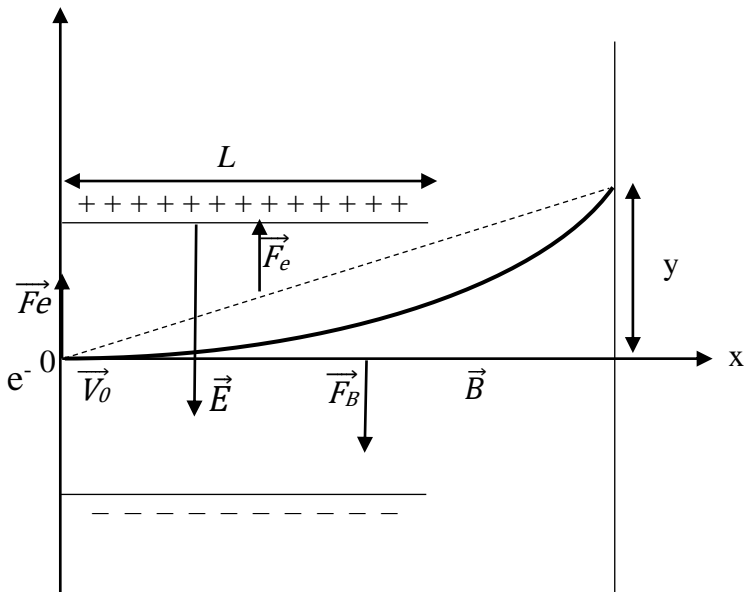


Figure 2-4 : Schéma de l'expérience de Joseph John Thomson

En présence d'un champ électrique \vec{E} les électrons pénètrent avec une vitesse V_0 dans le condensateur ou ils sont soumis à la force électrique :

$$\vec{F}_e = q\vec{E}$$

Suivant Ox : mouvement rectiligne uniforme.

Suivant Oy : mouvement uniformément accéléré.

$$\text{Ox : } \left\{ \begin{array}{l} V = cst \\ \gamma = 0 \\ X = v_0 t \end{array} \right.$$

$$\text{Oy } \left\{ \begin{array}{l} V = \gamma t \\ \gamma = cst \\ y = \frac{1}{2} \gamma t^2 \end{array} \right.$$

On a :

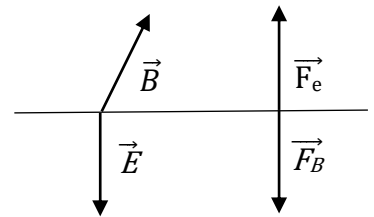
- $\vec{F}_e = m_e \vec{\gamma}_y = E \cdot q$

- $\gamma_y = \frac{q}{m_e} \cdot E$
- $y = 1/2 \gamma \cdot t^2 = 1/2 \frac{q}{m_e} E \cdot t^2$
- $t = \frac{x}{V_0}$

$$\text{Donc : } y = 1/2 \frac{q}{m_e} \cdot \frac{E \cdot x^2}{V_0^2}$$

à l'action simultanée des champs \vec{E} et \vec{B} :

$$\left. \begin{array}{l} \vec{F}_e = q \cdot \vec{E} \\ \vec{F}_B = q V_0 B \end{array} \right\} \begin{array}{l} q \cdot E = q \cdot V_0 \cdot B \\ V_0 = \frac{E}{B} \end{array}$$



$$\text{On a : } y = 1/2 \frac{q}{m_e} E \frac{x^2}{V_0^2}$$

On remplace : x par L et y par Y

$$\text{On aura : } Y = 1/2 \frac{e}{m_e} E \frac{L^2}{E^2/B^2}$$

$$\text{Donc : } \frac{q}{m} = \frac{2 \cdot Y \cdot E}{L^2 B^2} \frac{q}{m_e} = 1.76 \cdot 10^{11} \text{ c/kg}$$

Remarque :

$$\vec{F}_m = e \vec{V} \cap \vec{B} = e v B \sin(\vec{V}, \vec{B})$$

Si $F_e \neq F_B$ l'électron sera dévié du côté de la force la plus élevée, donc il faut que $F_e = F_B$, donc le faisceau d'électrons se déplace dans l'axe central du champ « OX ».

6. Expérience de Millikan : Détermination de la charge de l'électron : 1911

L'expérience est basée sur le déplacement d'une goutte d'huile ionisée (chargée) dans un condensateur.

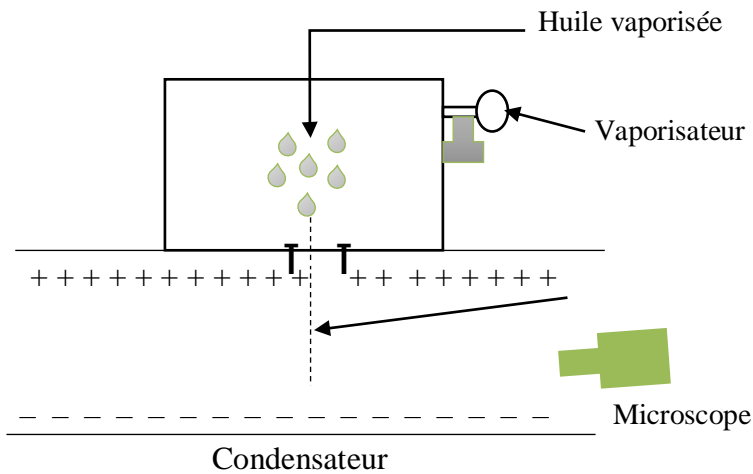


Figure 2-5 : Expérience de Millikan

L'expérience est faite en deux étapes :

- 1- En absence du champ \vec{E}
- 2- En présence du champ \vec{E}

a) En absence du champ électrique

La goulette tombe sous l'effet de son poids

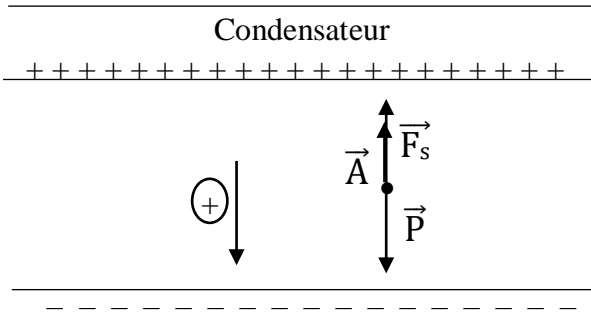


Figure 2-6 : Les forces qui s'exercent sur la gouttelette d'huile en absence du champ électrique.

\vec{F}_s : Force de stocks, elle est toujours opposée au mouvement de la goutte (force de frottement de l'air).

\vec{A} : Force d'Archimède (elle s'oppose au poids)

\vec{P} : Poids de la goutte de l'huile.

$$\vec{F}_s = 6. \pi. \eta. r. \vec{V}_0$$

$$\vec{P} = m'. \vec{g} \Rightarrow P = m'. g = \rho'. V'. g = \frac{4}{3} \pi. r^3. \rho'. g$$

$$\vec{A} = m. \vec{g} \Rightarrow A = \rho. V. g = \frac{4}{3} \pi. r^3. \rho. g$$

η : Permittivité de l'air.

r : Rayon de la goutte.

V_0 : Vitesse de la goutte.

ρ : Masse volumique de l'air.

g : Pesanteur.

ρ' : Masse volumique de l'huile.

Remarque :

A l'aide des rayons X on ionise l'air → Production d'ion positifs et des électrons qui se fixent sur les gouttelettes d'huile leur conférant une charge négative.

$$\sum \vec{F} = \vec{P} + \vec{F}_s + \vec{A}$$

A l'équilibre : $\sum \vec{F} = \vec{0}$

Normalement : $\sum \vec{F} = m \cdot \vec{\gamma}$: puisque la vitesse est constante, l'accélération $\gamma = 0$.

La projection des forces donnera :

$$P - F_s - A = 0 \Rightarrow P - A = F_s$$

$$\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 (\rho' - \rho) g = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_0$$

Cette étape permet de déterminer le rayon de la gouttelette :

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta \cdot v}{2(\rho' - \rho)g}}$$

b) En présence de champs électrique

La gouttelette chargée remonte en atteint une nouvelle vitesse max V'_0 .

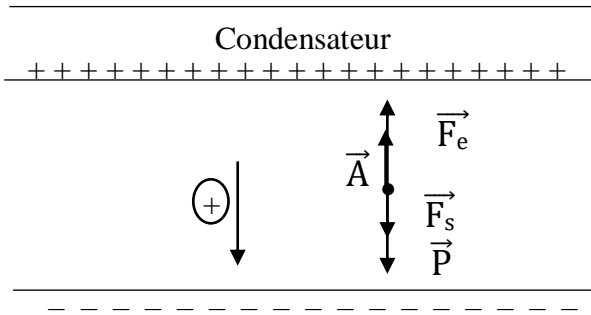


Figure 2-7 : Les forces qui s'exercent sur la gouttelette d'huile en présence du champ électrique.

$$\sum \vec{F} = \vec{F}_e + \vec{P} + \vec{F}_s + \vec{A}$$

A l'équilibre : $\sum \vec{F} = \vec{0}$

$$P - A = F_s \dots \dots (1)$$

Par projection:

$$P + F'_s - A - F_e = 0$$

$$F_e = F'_s + P - A \quad F_e = q \cdot E$$

Je remplace $(P - A)$ par F_s de la (1) étape :

$$F_s + F'_s = F_e$$

$$6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r(v_0 - v'_0) = q \cdot E$$

Avec la poussée d'Archimède :

$$q = \frac{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r(v_0 - v'_0)}{E}$$

v_0 : vitesse de chute libre.

v'_0 : vitesse de monté.

Quand la goutte s'arrête $v'_0 = 0$

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

$$P - A - F_e = 0 \quad F_s = 0$$

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

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

En appliquant différentes tensions U , ($E = \frac{U}{L}$) on trouve différentes valeurs de q , Millikan a montré que toutes les valeurs de q étaient un multiple de la charge élémentaire de l'électron ($e = 1.602 \cdot 10^{-19}$), cette valeur représente la plus petite charge électrique que peut porter une gouttelette d'huile, c'est la charge élémentaire de l'électron.

$q = n \cdot e$ ($n : 1, 2, 3, \dots$), du rapport $\frac{e}{m}$ en déduit la masse de l'électron

$$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg.}$$

7. Le noyau de l'atome

7.1 Expérience de Goldstein : 1886

Cette expérience démontre que l'atome est constitué d'électron et d'une matière chargée positivement.

En 1886, Goldstein observait expérimentalement les rayons canaux (rayons positifs) en utilisant une lampe à décharge (tube de Crookes) possède une cathode percée. Les molécules de gaz perdent des électrons en appliquant une DDP deviennent des ions positifs (Le choc des électrons cathodiques avec des atomes gazeux produisent ces ions), qui se dirigent vers la cathode se sont les rayons canaux et l'écran devient fluorescent.

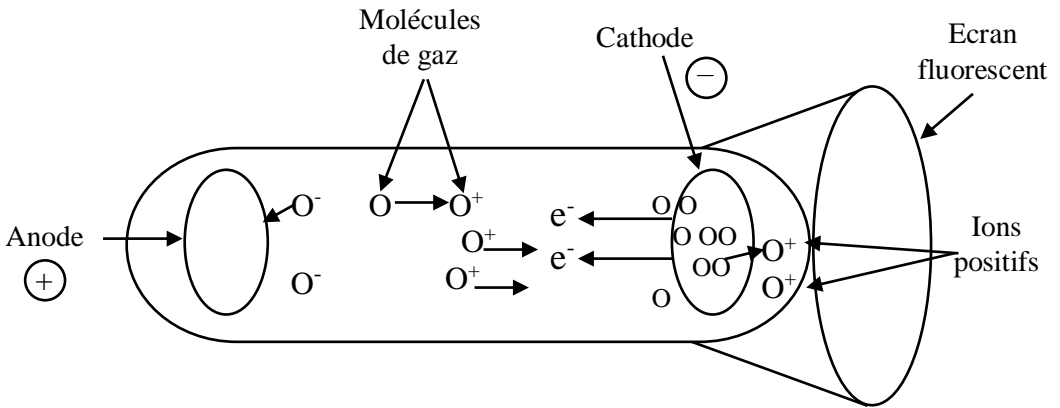


Figure 2-8 : Expérience de Goldstein

7.2 Le modèle atomique de J.J. Thomson

Après l'expérience de Goldstein, J.J. Thomson propose un modèle atomique, il représente l'atome comme un gâteau aux raisins, les raisins représentent les électrons (partie négative), et la pâte représente la partie positive, le gâteau (atome) est électriquement neutre.

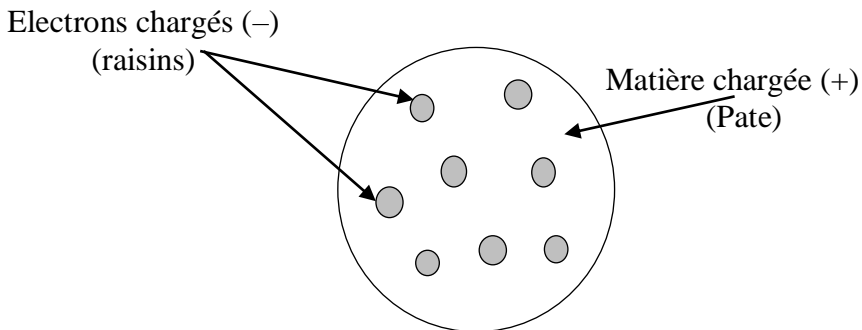


Figure 2-9 : Modèle atomique de J.J. Thomson

7.3 La mis en évidence du noyau : 1911

Rutherford a montré l'existence d'une particule positive (noyaux dans l'atome), il a étudié la diffraction des particules α (ions He^{++}) par des minces feuilles d'or qui résiste aux rayons α .

- 99.99% de particules α non déviées.
- 0.01% de particules α déviées.

Dans cette expérience nous pouvons déduire que la matière est pratiquement vide parce que la plupart des rayons n'ont pas été déviés.

Les particules qui sont déviées sont passées à proximité des charges positives (noyau).

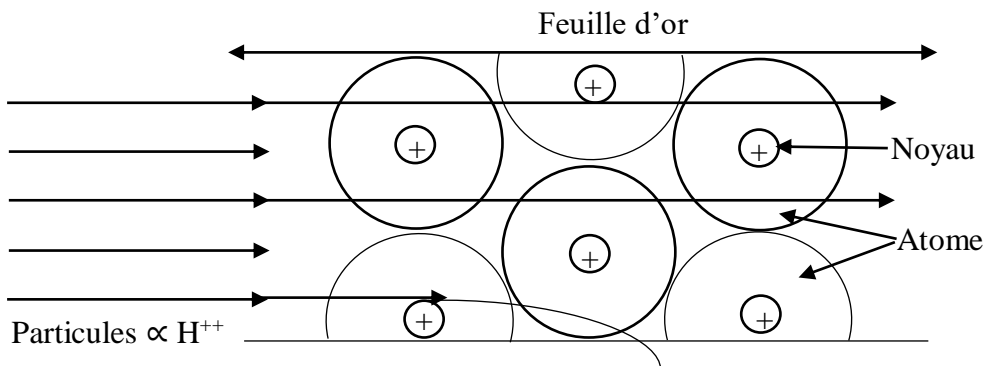


Figure 2-10 : Expérience de Rutherford

Conclusion

La matière est constituée de noyau très petit où se trouve concentré la charge positive et la masse de l'atome, entouré par des électrons qui neutralisent la charge.

7.4 Le modèle de Rutherford

L'expérience de Rutherford a déduit que l'atome est formé d'un noyau qui occupe une très faible partie de son volume autour duquel évoluent les électrons.

Rutherford peut estimer le rayon de l'atome de l'ordre de 10^4 du rayon de noyau.

$$r_N = 10^{-4} r_A$$

$$r_N = 10^{-14} \text{m}$$

$$r_A = 10^{-10} \text{m}$$

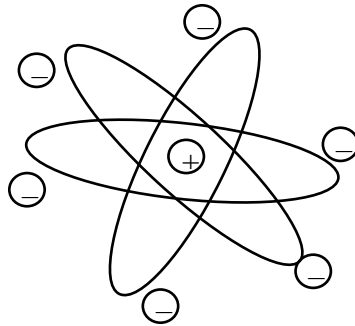
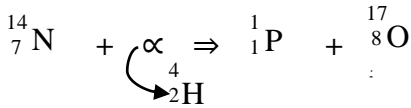


Figure 2-11 : Modèle de Rutherford

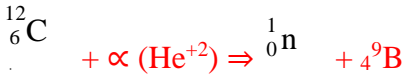
7.5 La mise en évidence du proton : 1919

En bombardant de l'azote gazeux par des particules α (H^{++}) Rutherford constate la formation d'oxygène et une nouvelle particule de charge positive appelée proton (noyau d'hydrogène) sa charge $q = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$,

$$m_p = 1.6725 \cdot 10^{-27} \text{kg}, \quad m_p = 1.0076 \text{ uma.}$$



8. 6 La mise en évidence du neutron (Expérience de Chadwick : 1932)



Le Béryllium est bombardé par des particules α produisent des particules électriquement neutres.

$$q_n = 0, m_n = 1.6748210^{-27}\text{kg} = 1.00866\text{uma}$$

On remarque que : $m_p = m_n$

8. Les caractéristiques de l'atome

L'atome est constitué d'un noyau et d'un nuage d'électron, le noyau contient des protons et des neutrons sont des nucléons. La masse du noyau est presque égale à la masse de l'atome (la masse des électrons est négligeable devant celle des nucléons).

8.1 Le numéro atomique et le nombre de masse

8.1.1 Le numéro atomique « Z »

Le numéro atomique est le nombre de protons désigne également le nombre d'électrons qui entoure le noyau puisque l'atome est électriquement neutre.

8.1.2 Le nombre de masse « A »

Le nombre de masse représente le nombre de nucléons (Protons et Neutrons).

Chaque atome lui correspond un nombre de masse et un numéro atomique qui est représenté par

$${}^A_ZX : (A = Z + N).$$

Exemple :

$${}^{18}_8O : A = 18, Z = 8, N = A - Z = 10$$

$$Z = np = ne^-$$

$$p = 8$$

$$e^- = 8$$

$$n = 18 - 8 = 10$$

8.2 Le nucléide

Un nucléide est un type de noyau atomique caractérisé par son nombre de masse et son nombre de charge représenté par A_ZX

8.3 L'Élément

Un élément est l'ensemble des noyaux de même nombre de charge Z.

8.4 Les isotopes

Les isotopes sont des atomes de Z identiques et A différents c'est-à-dire le nombre des neutrons est différent, exemple : isotopes de l'élément de

Carbone : ${}^{12}_6C$ ${}^{13}_6C$

Pour l'oxygène : ${}^{16}_8O$ ${}^{18}_8O$

8.5 La masse atomique moyenne

La masse atomique moyenne est calculée à partir de la relation suivante :

$$M = \frac{\sum X_i M_i}{100}$$

x_i : Pourcentage molaire

M_i : Masse des isotopes

Exemple : L'oxygène à trois isotopes :

^{16}O : 99.76% , ^{17}O : 0.04% , ^{18}O : 0.2%

$$M_{(o)} = \frac{16 \times 99.76 + 17 \times 0.04 + 18 \times 0.2}{100}$$

$M_{(o)} = 16.0044 \text{ g/mol}$

8.6 Abondance isotopique

L'abondance isotopique est le pourcentage en nombre d'atome de chacun des isotopes tel que trouvé dans la nature. La masse atomique de chacun des isotopes multipliés par leurs abondances naturelles nous donne la masse atomique de l'élément que l'on trouve dans le tableau périodique .

9. Séparation des isotopes

La spectrographie de masse permet d'identifier les différents isotopes d'un élément en déterminant leurs masses ainsi que leurs abondances isotopiques, il existe plusieurs types de spectrographies.

9.1 Spectrométrie de Banbridge

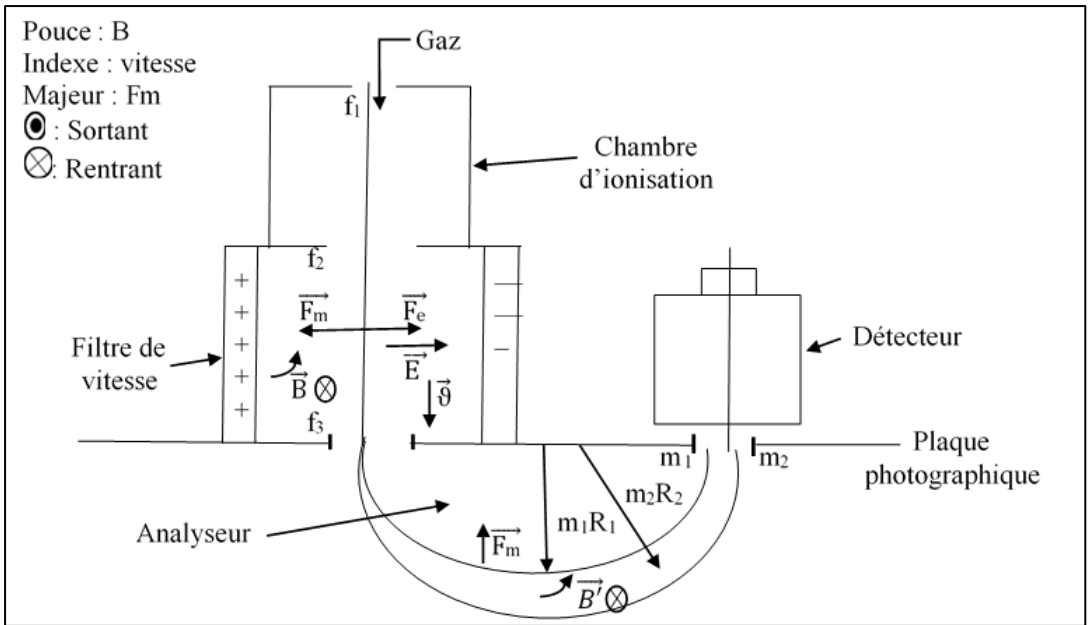


Figure 2-12 : Spectrométrie de Banbridge

L'expérience de Banbridge passe par les étapes suivantes :

1. Ionisation des éléments contenus dans l'échantillon à analysés.

Les ions passent dans un filtre de vitesse ou ils sont soumis à un champ électrique E et un champ magnétique B , les ions suivent une trajectoire à la même vitesse.

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

\vec{F}_e : Force électrique = $q\vec{E}$

\vec{F}_m : Force magnétique = $qV\vec{B}$

$$V = \frac{E}{B}$$

$q\vec{v} \cap \vec{B} \Rightarrow F_m = q v B \sin 90^\circ$

$$V = \frac{E}{B}$$

2. A la sortie du filtre de vitesse, dans l'analyseur un nouveau champ magnétique est appliqué, sous l'effet de ce champ les ions décrivent des demi-cercles de rayon R. Les ions sont soumis à la force magnétique et à la force de centrifuge F_c .

On a :

$$F_m' = qV B'$$

Et :

$$F_c = \frac{v^2}{R} = m\gamma$$

À l'équilibre:

$$qVB' = m \frac{v^2}{R}$$

$$qB' = \frac{m}{R} \cdot \frac{E}{B}$$

Et :

$$V = \frac{E}{B}$$

$$\frac{m}{R} = \frac{qB'B}{E}$$

$$\frac{m}{R} = Cst$$

$$\frac{m_1}{R_1} = \frac{m_2}{R_2} = \dots = \frac{m_i}{R_i}$$

Généralement on utilise un atome de référence de masse connue pour pouvoir déterminer les masses inconnues

$$\frac{m_i}{R_i} = \frac{m_R}{R_R} \Rightarrow m_i = \frac{m_R R_i}{R_R} \text{ Aussi on peut écrire : } m = \frac{qB^2}{E} \cdot R$$

L'ion qui sera plus léger aura un rayon plus petit.

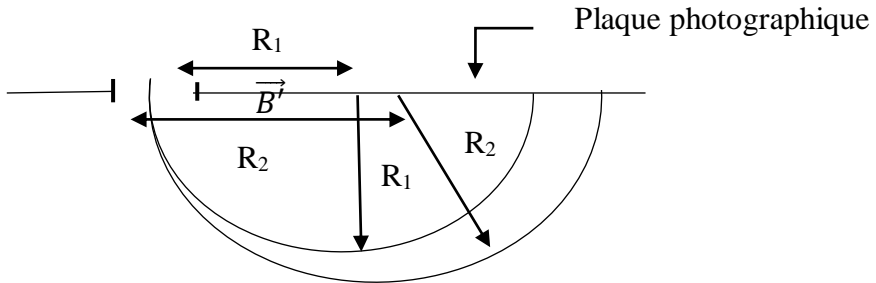
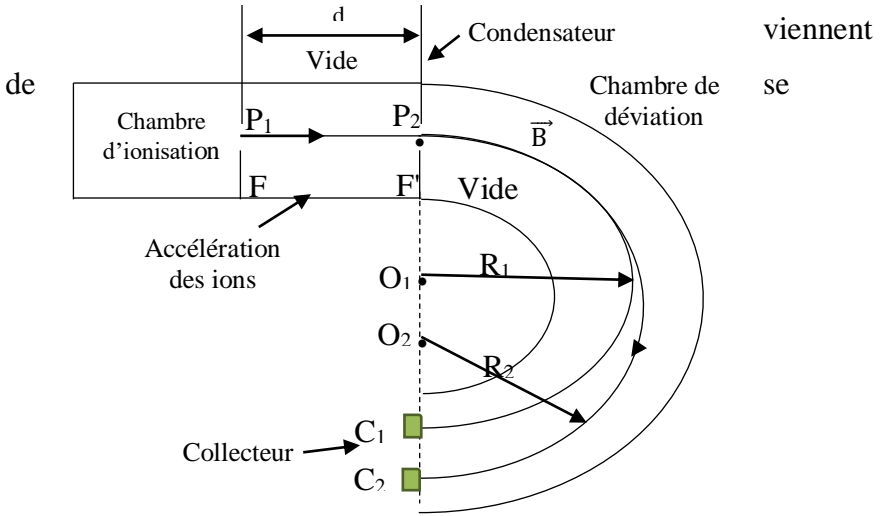


Figure 2-13 : Analyseur

9.2 Spectrographies de Dempster

Cet appareil permet de trier des ions de masses différentes et séparer les isotopes d'un élément, il comporte trois parties où règne un vide poussé :

- 1- Une chambre d'ionisation : où l'on produit des ions de masses différentes mais de même charge.
- 2- Une chambre d'accélération : entre les fentes F et F' les ions sont accélérés par un champ électrique.
- 3- Une chambre de déviation : où les ions, dans un champ magnétique uniforme, les ions décrivent des demi-cercles de rayons R qui dépend de la masse de la particule. Deux ions de masses différentes



rassembler dans le collecteur C₁ et C₂ où ils sont recueillis séparément.

Figure 2-14 : Spectrométrie de Dempster

Structure électronique de l'atome

Dans ce chapitre

1. Rayonnement électromagnétique et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.
 2. Notion de niveau d'énergie de l'électron.
-

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

1.1 Les ondes lumineuses

La lumière est une association de champ électrique et magnétique se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire, ces ondes appelés électromagnétiques ou lumineuses se propagent à une vitesse constante $C = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$, chaque onde est caractérisée par une longueur d'onde (λ) et une fréquence (J) de sorte que :

$$C = \lambda \cdot J$$

λ : Longueur d'onde en nm

J : Nombre d'évènement qui se produit en une seconde en s^{-1} ou Hz .

$\lambda(\text{nm})$ (A°)	0.1 nm 1 A°	10 nm 100 A°	400 nm 4000 A°	700 nm 7000 A°
γ	Rx	UV	Visible	IR

Figure 3-1 : Domaines de rayonnement électromagnétique

- Domaine de rayonnement ultra-violet : $\lambda < 4000\text{A}^\circ$
- Domaine de rayonnement visible : $4000\text{A}^\circ < \lambda < 7000\text{A}^\circ$
- Domaine de rayonnement infra- rouge : $\lambda > 7000\text{A}^\circ$

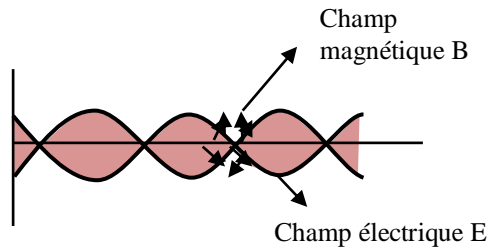


Figure 3-2 : Direction de propagation de champ électrique et magnétique

1.1.1 La décomposition de la lumière blanche

La lumière blanche peut se décomposer en arc en ciel à l'aide d'un prisme ou réseau de diffraction, chaque couleur spectrale correspond à une longueur d'onde.

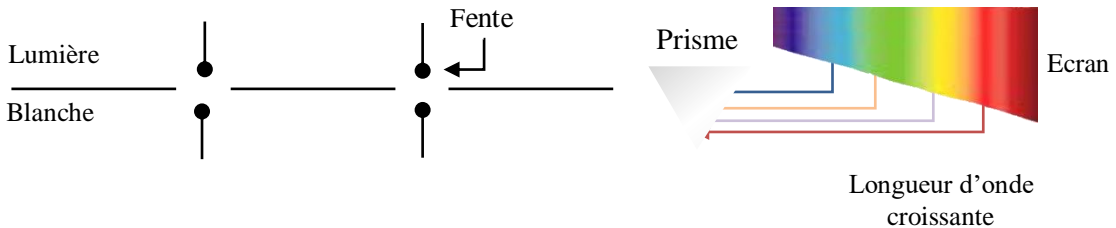


Figure 3-3 : La décomposition de la lumière blanche

a. Le spectre continu

Lorsqu'on décompose la lumière blanche du soleil à l'aide d'un prisme on observe un éventail de couleurs, on dit que la lumière blanche possède un spectre continu, car on passe d'une couleur à une autre sans interruption dans la succession des couleurs.

Le spectre de la lumière blanche est constitué d'une infinité de couleurs qui s'étendent du rouge au violet.

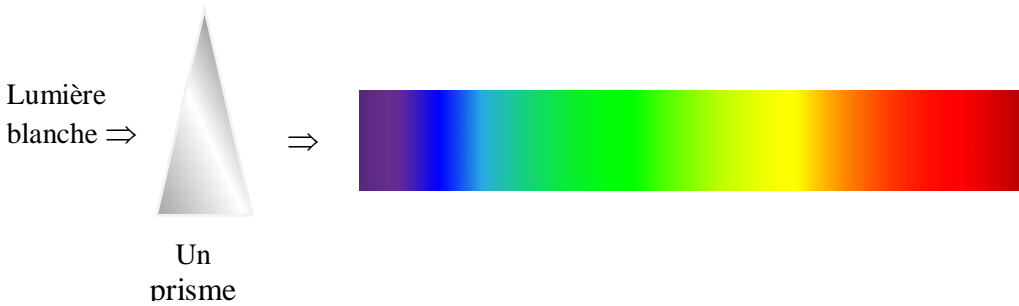


Figure 3-4 : Spectre continu de la lumière blanche

b. Le spectre discontinu (spectre de raie)

Si on analyse la lumière émise par le néon à l'aide d'un prisme, on constate que le spectre de la lumière émise est constitué de raies : on dit que le spectre est discontinu.



Figure 3-5 : Spectre discontinu

I.2 La théorie de PLANCK : Théorie des quantas

La lumière à une double nature : ondulatoire (longueur d'onde) et corpusculaire (masse et vitesse). Une radiation lumineuse est composée de petites particules appelés photons, ces photons transportent l'énergie suivant la relation :

$$E = h \cdot J$$

h : Constant de planck (J.s) = $6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s

J : Fréquence (s^{-1})

E : Energie (J)

L'énergie de cette radiation est répartie de façon discontinue en quantité élémentaire appelée « quanta » (paquet) de photons.

- L'énergie transportée par une radiation est un multiple entier du produit $h \cdot J$.
- Le produit ($h \cdot J$) constitue la plus petite quantité d'énergie qui puisse apparaître dans une radiation qu'on appelle un grain d'énergie ou quantum d'énergie.

I.3 Dualité onde – corpuscule : théorie de MAX PLANCK

La lumière à une double nature : ondulatoire (longueur d'onde) et corpusculaire (masse et vitesse).

On a: $E = m \cdot c^2$

Et: $E = h \cdot J = h \cdot \frac{c}{\lambda}$

Et: $m \cdot c^2 = \frac{h \cdot c}{\lambda}$

Donc : $\lambda = \frac{h}{m \cdot c}$

C : célérité de la lumière.

J : Fréquence.

λ : Longueur d'onde.

h : Constant de plank.

m : masse relativiste du photon, ce n'est pas une masse physique c'est une masse fictive

1.4 Électrons et ondes associées (Lois de DE BROGLIE – 1892-1927)

DE BROGLIE associe à toute particule de masse m, se déplaçant à la vitesse v , une onde monochromatique de longueur d'onde λ tel que :

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{m.v}$$

$P = m.v$: quantité de mouvement.

Dans le cas des photons :

$$\left. \begin{array}{l} E = m.c^2 \\ E = h.J \end{array} \right\} m.c^2 = h.\frac{c}{\lambda} \Rightarrow m.c = \frac{h}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{m.c}$$

Exercice :

Calculer la longueur d'onde associée à un électron de masse (m) = $9.109.10^{-31}$ kg se déplaçant à 40% de la vitesse de la lumière .

$$m = 9.109.10^{-31} \text{kg}$$

$$v = 0.4 \cdot 2.998.10^8 \text{m/s}$$

$$h = 6.626.10^{-34} \text{kg m}^2/\text{s}$$

$$\lambda = \frac{h}{m.c} = \frac{6.626.10^{-34} \text{kg m}^2.\text{s}^{-1}}{(9.109.10^{-31} \text{kg})(0.4 \cdot 2.998.10^8 \text{m}.\text{s}^{-1})}$$

$$\lambda = 6.1.10^{-3} \text{n.m}$$

I.5 Le principe d'incertitude d'HEISENBERG

HEISENBERG arrive à la conclusion qu'il est impossible de connaître simultanément avec précision la position et la vitesse d'un électron, par conséquent il est impossible de prévoir sa trajectoire.

L'équation d'incertitude de HEISENBERG :

$$\Delta x. \Delta P \geq \frac{h}{2\pi} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta x = \Delta \lambda = \frac{h}{m.v} \\ \Delta P = \Delta m.v \end{array} \right.$$

Dans le monde microscopique, soit à l'échelle des atomes et des électrons, plus l'expérience tend à déterminer x avec précision plus la précision sur P devient grand.

Remarque :

Le postulat de DE BROGLIETOUT comme le principe d'incertitude d'HEISENBERG n'ont de suite. La théorie de quanta de PLANCK a permis à ALBERT EINSTEIN d'expliquer l'effet photoélectrique.

I.6 Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique désigne l'émission des électrons par un métal soumis à l'action de la lumière, des électrons sont arrachés du métal ce la n'est possible que si l'énergie des photons (incidente) est supérieure ou égale au travail d'extraction. Ce travail correspond au seuil photoélectrique de fréquence ν_0 et longueur d'onde λ_0 et dépend du métal.

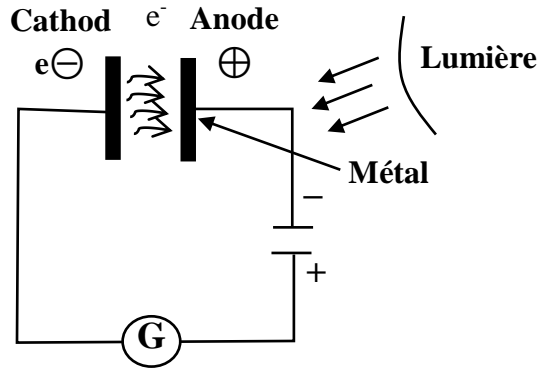


Figure 3-6 : Effet photoélectrique

- Si $E < E_0$ donc : $h.\nu < h.\nu_0 \Rightarrow$ pas de photoémission.
- Si $E = E_0$ donc : $h.\nu = h.\nu_0 \Rightarrow$ arrachement d'électrons et photoémission.
- Si $E > E_0$ donc : $h.\nu > h.\nu_0 \Rightarrow h.\nu = h.\nu_0 + E_0$.
- $E_c = h.\nu - h.\nu_0 = h. C \left[\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right]$

$E = h.\nu$: Energie des photons incidents.

$E_0 = h.\nu_0$: Travail d'extraction (énergie nécessaire pour arracher des électrons).

Dans ce cas $E > E_0$ il y'a un excès d'énergie peut être communiqué aux électrons sous forme d'énergie cinétique tel que :

$$E_c = \frac{1}{2}m.v^2 = E - E_0$$

2. Notion de niveau d'énergie de l'électron

Si l'atome n'absorbe pas l'énergie, l'atome se trouve à l'état fondamental, si l'atome reçoit de l'énergie l'électron peut occuper certain niveau d'énergie permis.

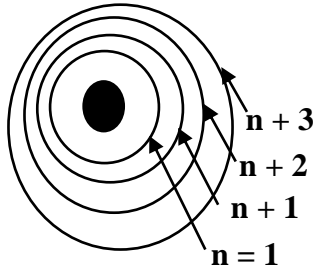


Figure 3-7: Niveau d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Etat fondamentale $\Rightarrow n = 1$

Etat excité $\Rightarrow n = 2, 3, 4, \dots$

n : Nombre entier.

$n = \infty$: extraction d'électron.

- Tout niveau intermédiaire entre n et $n+1$ n'est pas permis est interdit.
- Puisque le niveau d'énergie ne peut prendre que des valeurs entières, les valeurs des énergies correspondantes de ces niveaux sont discontinues, on dit que l'énergie est quantifiée et (n) appelé nombre quantique.
- Dans le cas de l'atome d'Hydrogène les différents niveaux permis à l'électron sont donnés par la relation :

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2} \text{ (eV)}$$

2.1 Le modèle atomique de BOHR

En 1911, RUTHERFORD décrit l'atome comme étant constitué d'un noyau dense autour duquel tournent les électrons.

La trajectoire des électrons autour du noyau serait donc circulaire, le physicien britannique JAMES MAXWELL montre selon l'électrodynamique que l'électron devait émettre un rayonnement électromagnétique en tournant autour du noyau.

Ceci aura pour conséquence la diminution progressive de l'énergie de l'électron qui se rapprochera peu à peu du noyau pour à la fin tomber sur ce dernier. Une contradiction est là car l'électron ne tombe pas, l'atome existe en réalité.

Pour lever la contradiction, BOHR postule en 1913 que :

- ❖ L'électron se déplace sur des orbites circulaires placées à distances bien déterminées du noyau.
- ❖ L'électron ne peut se trouver que sur des orbites permises sans émettre de l'énergie, on les appelle des orbites stationnaires.
- ❖ Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie

$$\Delta E = h \cdot J$$

- ❖ Les seules trajectoires permises sont celles pour lesquelles :

$$m \cdot v \cdot r = \frac{nh}{2\pi}$$

et

$$2 \cdot \pi \cdot r = \lambda \cdot n$$

C'est la quantification du moment cinétique

$$\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{2.\pi.r}{n}$$

et

$$m.v.r = \frac{nh}{2\pi}$$

2.1.1 Le rayon de l'orbite de l'électron

Pour que l'électron ne tombe pas sur le noyau il faut que $\|\vec{F}_c\| = \|\vec{F}_a\|$

$$F_c : \text{force centrifuge } \|\vec{F}_c\| = \frac{m.v^2}{r}$$

$$F_a : \text{force d'attraction } \|\vec{F}_a\| = \frac{k|qq'|}{r^2}$$

r : rayon

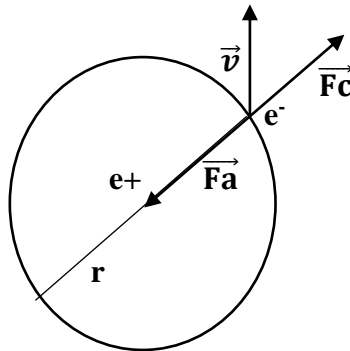


Figure 3-8: Les forces qui s'exercent sur l'électron.

$$\|\vec{F}_c\| = \|\vec{F}_a\| \Rightarrow \frac{m.v^2}{r} = \frac{k|qq'|}{r^2}$$

$$r = \frac{k|qq'|}{m.v^2} \text{ (1)} \quad / \quad |qq'| = e^2$$

On a :

$$m.v.r = \frac{nh}{2\pi}$$

Donc

$$m^2.v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2}$$

On devise sur /m

$$m.v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m} \textcircled{2},$$

On remplace $\textcircled{2}$ dans $\textcircled{1}$

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

$$r = \frac{n^2 h^2}{k.e^2 4\pi^2 m} \textcircled{3}$$

$$r = 0.53.n^2$$

$$K: 9.10^9(\text{SI}) \quad m_e : 9.109.10^{-34}\text{Kg}$$

$$h : 6,6.10^{-34}\text{J.S} \quad e : 1.6.10^{-19}\text{C}$$

$$C: 2.998.10^8\text{m/S}$$

$$q : \text{Charge d'électron} = -1,6.10^{-19}\text{C}$$

$$q' : \text{Charge de proton} = +1,6.10^{-19}\text{C}$$

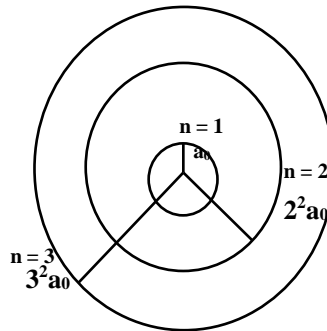


Figure 3-9: Rayon de BOHR

$$\text{Pour } n = 1 \quad r = 5,3.10^{-11}\text{m}$$

$$1\text{m} = 10^{-10} \text{ \AA}$$

$$r = 0.53\text{\AA} = a_0 \text{ est le rayon de Bohr}$$

2.1.2 L'énergie de l'électron

$$E_T = E_C + E_P$$

De l'équation ①
$$E_C = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} k \frac{e^2}{r}$$

On a
$$E_P = - \int_{\infty}^r F_a \, dr$$

Et
$$F_a = \frac{+k \cdot (-e)(+e)}{r^2}$$

$$E_P = - \int_{\infty}^r - k e^2 \, dr = + k e^2 \left[\frac{1}{r} \right] r^2$$

Donc
$$E_P = \frac{-k \cdot e^2}{r}$$

L'énergie potentielle c'est l'énergie nécessaire pour ramener l'électron de l'infini à r, et E_C due au mouvement d'électron autour du noyau.

De l'équation :

$$r = \frac{k \cdot e^2}{m \cdot v^2} \text{ ①}$$

On aura:
$$m \cdot v^2 = \frac{k \cdot e^2}{r}$$

Donc ;
$$\frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} k \frac{e^2}{r} = E_C$$

Et
$$E_T = E_C + E_P = \frac{k \cdot e^2}{2r} - \frac{k \cdot e^2}{r} = \frac{k \cdot e^2}{r} \left(\frac{1}{2} - 1 \right) = -$$

$$\frac{k \cdot e^2}{2r}$$

Donc :
$$E_T = - \frac{k \cdot e^2}{2r}$$

En remplaçant r par son expression ③ :

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

On obtient l'expression suivante :

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

L'expression de l'énergie de l'électron sur un niveau

$$E_T = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi.k^2.m_e.e^4}{h^2} \quad \text{On aura donc :} \quad E_T = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

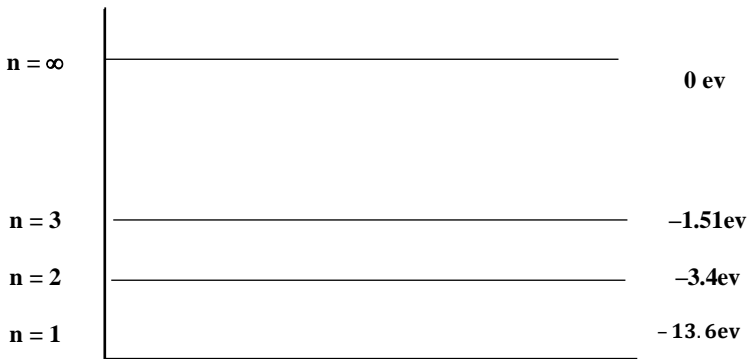


Figure 3-10: Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Lorsque $n = 1$, on dit que l'atome est à l'état fondamental.

- ❖ $n > 1$: on dit que l'électron est dans un état excité.
- ❖ $n = \infty$: l'électron a quitté l'atome, on dit que l'électron est ionisé.

Tout niveau intermédiaire entre n et $n+1$ n'est pas permis est interdit.

Conclusion

Puisque le niveau d'énergie ne peut prendre que des valeurs entières, les valeurs des énergies correspondant de ces niveaux sont discontinus, on dit que l'énergie est quantifiée et « n » le nombre quantique principal, les différents niveaux permis à l'électron donné par :

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

2.2 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Lorsqu'on excite de l'hydrogène, il émet un rayonnement rouge que l'on peut analyser à l'aide d'un prisme.

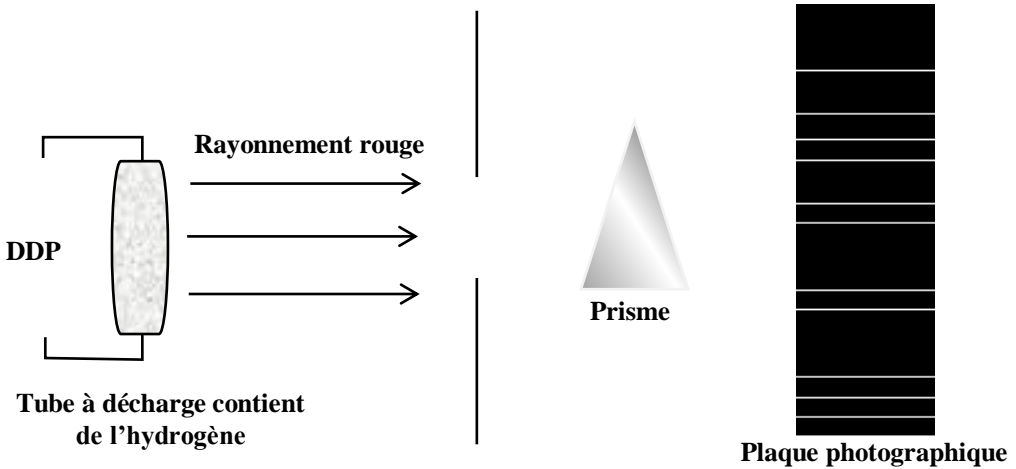


Figure 3-11: Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

$\text{H} + \text{Energie} \rightarrow \text{H}^* \text{ excitation}$

Son retour à l'état fondamental recède au milieu extérieur l'énergie absorbée pour atteindre le niveau excité, cette énergie est cédée sous forme d'énergie lumineuse.

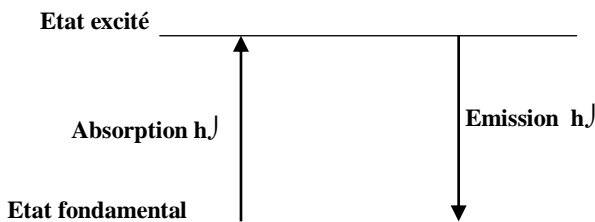


Figure 3-12: Absorption et émission d'énergie.

La plaque photographique montre un spectre de raies discontinus, et chaque raie correspond à une longueur d'onde λ . Chaque groupe de raies est appelé une série et porte le nom de chercheur qui la découverte :

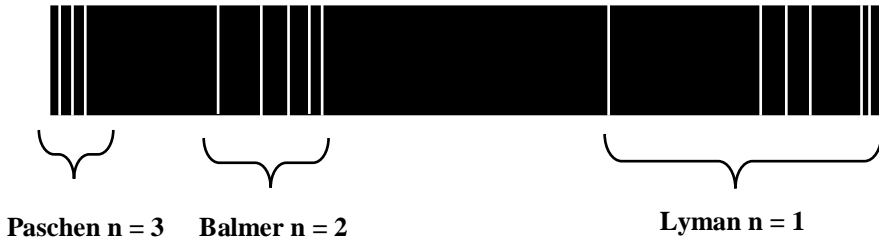


Figure 3-13: Les séries de rayonnement.

Ω	Région du spectre	Nom de la série	Domaine A°
1	Ultrat- violet	Lyman	$\lambda < 4000$
2	Visible	Balmer	$4000 < \lambda < 7000$
3	Infra-rouge	Paschen	$\lambda > 7000$
4	Proche infra-rouge	Brackett	
5	Infra-rouge lointain	PFund	

Tableau 3-1 : Les différents types de série.

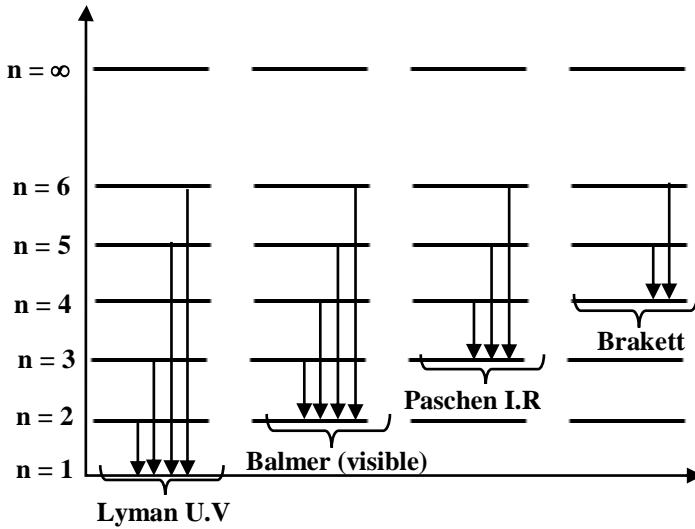


Figure 3-14 : Présentation des différentes séries spectrales de l'atome d'Hydrogène.

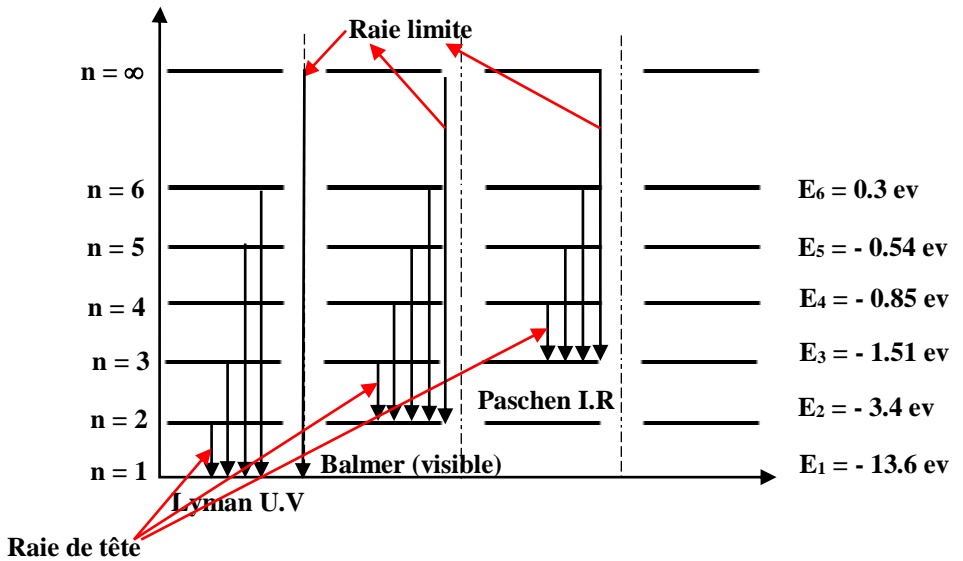


Figure 3-15 : Diagramme énergétique de l'atome d'Hydrogène.

- **Une raie**

Une raie correspond à une transition de niveau vers un autre chaque série est caractérisée par une raie limite et une raie de tête (chaque raie du spectre correspond à un changement de niveau d'énergie qu'on l'appelle transitionnel électronique).

- Raie limite : transition de $n_i \rightarrow n_\infty$
- Raie de tête : 1^{er} raie $n_i \rightarrow n_{i+1}$

La position de chaque raie dans le spectre est donnée par la relation RITZ :

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

- ❖ $n = 1$: état fondamental.
- ❖ $n > 1$: état excité.
- ❖ $\frac{1}{\lambda}$: Nombre d'onde.
- ❖ R_H : Constant de Rydberg = $1.09 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$ Relative à l'Hydrogène.

➤ Raie limite : $\frac{1}{\lambda_\infty} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_\infty^2} \right)$

➤ Raie de tête : $\frac{1}{\lambda_{\text{tête}}} = R_H \left(\frac{1}{n_n^2} - \frac{1}{n_{n+1}^2} \right)$

- **Energie d'ionisation de l'atome d'Hydrogène**

Correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'atome dans son état fondamental pour lui arracher un électron.

$$(E_\infty - E_1) = + 13.6 \text{ eV}$$

2.3 Spectre d'absorption de l'atome d'Hydrogène

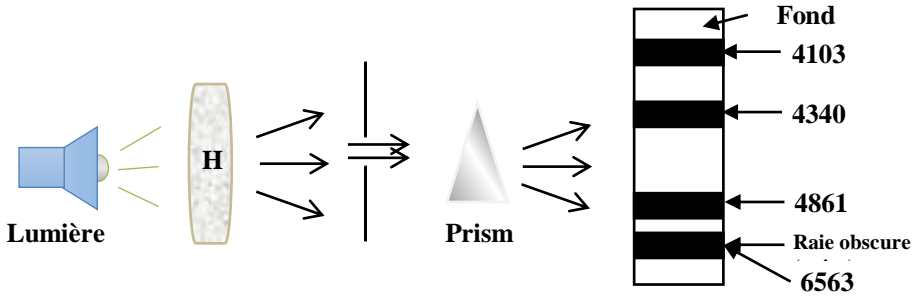


Figure 3-16 : Spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène.

Si on envoie sur l'atome d'hydrogène une lumière, le spectre transmis fait apparaître des raies noires sur un fond lumineux, c'est le spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène de même longueur d'onde de l'émission et même énergie. Cette radiation sur le fond coloré disparu, des raies noires apparaissent sur le fond coloré, montrent que c'est les mêmes radiations que celle de l'émission d'hydrogène, couleur noire remplace les couleurs d'émission).

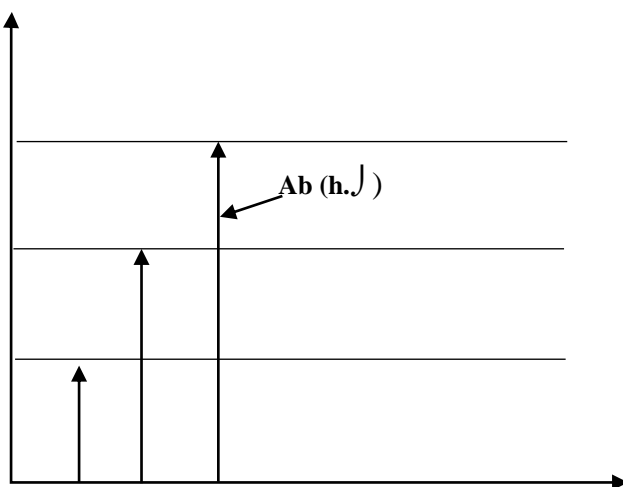


Figure 3-17 : Spectre d'absorption de l'atome d'hydrogène.

2.4 Application du modèle de BOHR aux hydrogénoïdes

Un ion hydrogénoïde est atome polyélectronique, auquel on a arraché des électrons on n'en laissant qu'un seul dans la couche externe. Son noyau possédant toujours Z protons.

Exemple :

He ($Z=2$) donne hydrogénoïde He^+

Li ($Z=3$) donne hydrogénoïde Li^{+3}

Pour un ion hydrogénoïde on a:

$$\mathbf{F_a} = \mathbf{F_c}$$

$$\frac{K}{r^2} q_1 \cdot q_2 = \frac{m \cdot v^2}{r} \mathbf{h}$$

q_1 : charge de l'électron

q_2 : charge du noyau

$$\frac{K}{r^2} \cdot Z e^2 = m \cdot v^2$$

$$r = \frac{n^2 \cdot h^2}{K \cdot Z \cdot e^2 \cdot 4\pi^2 m} \textcircled{3} \text{ de l'H}_2$$

On obtient l'expression :

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

$$E_T = \frac{-13.6}{n^2} Z^2 eV \textcircled{4}$$

Et:

$$r = \frac{0.53 n^2}{Z} \text{ \AA}$$

Et:


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

2.5 Modèle de probabilité de l'atome : Equation de SCHRÖDINGER (1887 – 1961)

Si la mécanique classique (modèle de Bohr) ne donne aucune indication sur la trajectoire de l'électron, selon le principe d'HEISENBERG, la mécanique quantique permet de calculer la probabilité de présence de l'électron, se trouve aux différents points de l'espace entourant le noyau. C'est un modèle type « nuage » proposé pour traduire la probabilité de présence de l'électron, c'est aux endroits où les points sont les plus rapprochées que l'on a le plus de chance de rencontrer l'électron.

La délocalisation de l'électron dans l'espace est donnée par des coordonnées de l'électron appelé fonction d'onde ψ (orbitale).

La probabilité de présence est donnée par la relation :

$$dP = |\psi|^2 dv$$


La probabilité de présence de l'électron fonction d'onde volume de l'espace de l'électron

Équation de Schrödinger :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Ψ : Fonction d'onde.

V : Energie potentiel de l'électron E_p

m : Masse de l'électron.

h : Constate de PLANK

Ecriture de l'équation de façon plus condensé :

$$\mathbf{H} \psi = \mathbf{E} \psi$$

$$H = \frac{-h^2}{8\pi m} (\Delta) + v \text{ Opérateur Hamiltonien.}$$

$$\Delta : \text{Laplacien} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

E : Energie

ψ : partie radiale : fonction du rayon

ψ : Partie angulaire : fonctions des angles

La résolution de cette équation conduit à différentes valeurs de E et ψ tel que :

$$E_n = \frac{-m \cdot e^4}{8\pi^2 h^2 n^2}$$

C'est la même expression trouvée par BOHR, la résolution nous permettra la connaissance aussi de la fonction d'onde ou orbitale $\psi(x, y, z)$ ces orbitales sont caractérisées par nombres quantiques orbitaux qui caractérisent l'état d'un électron, ces nombres sont : n, l, m.

2.6 Etat quantiques et nombres quantiques n, l, m

2.6.1 Les nombres quantiques n, l, m

Ils s'appellent nombre quantiques parce qu'ils peuvent prendre qu'un certain nombre de valeurs permises.

- **Le nombre quantique principale n**

Le nombre quantique n définit et quantifier l'énergie tel que:

$$E_n = \frac{-13.6}{n^2}$$

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ qui correspondent aux couches : K, L, M, N, O, P, Q.

• Le nombre quantique secondaire l

Il définit la forme générale des orbitales décrites par l'électron définit aussi un sous niveau (sous couche) (S, P, d, f ...)

$$0 \leq l \leq n-1$$

- ✓ Si $n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow$ orbitale 1S (une valeur de $l \Rightarrow$ une orbitale \Rightarrow une couche)
- ✓ Si $n = 2 \Rightarrow l = 0, 1$ (2 valeurs de $l = 2$ orbitales)
 - $l = 0 \Rightarrow$ orbitale 2S
 - $l = 1 \Rightarrow$ orbitale 2P
- ✓ si $n = 3 \Rightarrow l = 0, 1, 2$ (3 orbitales 3S, 3P, 3d)
 - $l = 0 \Rightarrow$ 3S
 - $l = 1 \Rightarrow$ 3P
 - $l = 2 \Rightarrow$ 3d

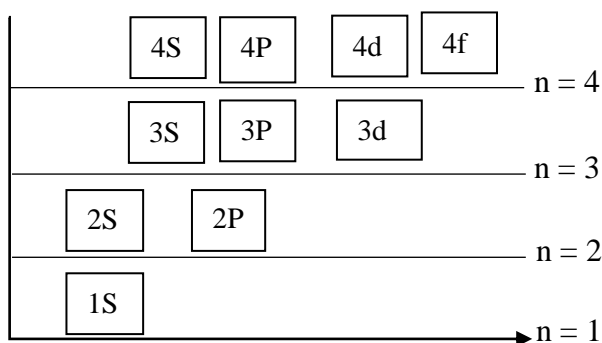


Figure 3-18 : Les orbitales atomique.

• Le nombre quantique magnétique m

Le nombre quantique magnétique m définit l'orientation des orbitales et le nombre de case.

$$-\ell \leq m \leq +\ell$$

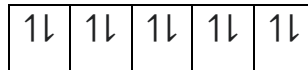
✓ Si $\ell = 0, m = 0$ sous couche S \Rightarrow une case (un orbitale)

↑↓

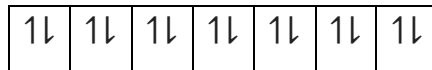
✓ Si $\ell = 1, m = -1, 0, 1$ sous couche P \Rightarrow 3 cases

↑↓	↑↓	↑↓
----	----	----

✓ Si $\ell = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2$ sous couche d \Rightarrow 5 cases



✓ Si $\ell = 3, m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ sous couche f \Rightarrow 7 cases



• Le nombre quantique de spins s

Le nombre quantique définit l'orientation de l'électron sur lui-même, il prend les valeurs :

$$+\frac{1}{2} \text{ ou } -\frac{1}{2}.$$

L'électron tourne sur lui-même dans 2 sens :

$+\frac{1}{2}$ Symbolisé par \uparrow } **Remarque** : spins : l'expérience montre que
l'électron possède un moment cinétique de spin $\frac{1}{2}$

$-\frac{1}{2}$ Symbolisé par \downarrow

2.6.2 Les cases quantiques

Les orbitales (S, P, d, F) sont représentés par la notation dite des cases quantiques soit :

- Orbitales S : $\ell = 0, m = 0$

1↓

- Orbitales P : $\ell = 1, m = -1, 0, 1$

1↓	1↓	1↓
----	----	----

- Orbitales d : $\ell = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2$

1↓	1↓	1↓	1↓	1↓
----	----	----	----	----

- Orbitales f : $\ell = 3, m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓	1↓
----	----	----	----	----	----	----

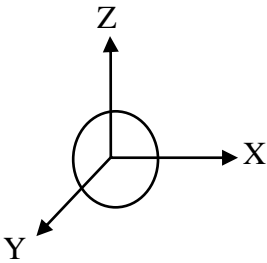
Chaque orbitale peut contenir au maximum deux électrons de spins opposés.

Remarque :

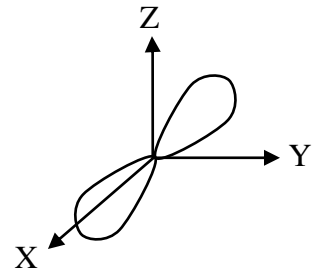
Chaque valeur de (n) on a (n^2) orbitales (cases quantiques), pour une valeur de ℓ on a $(m = 2\ell + 1)$.

- Si $\ell = 1 \Rightarrow m = 2\ell + 1 = 3 \Rightarrow 3$ cases
- Si $n = 1 \Rightarrow n^2$ orbitale $\Rightarrow 1$ orbitale « S »
- Si $n = 2 \Rightarrow n^2$ orbitale $\Rightarrow 4$ orbitales.

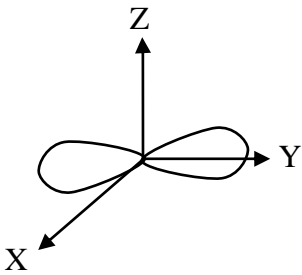
2.7 Représentation graphique ou spatiale des orbitales atomiques



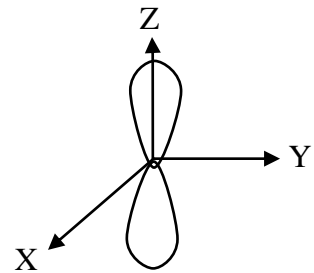
Orbitale « S » est sphérique



Orbitale « Px » est bilobée



Orbitale « y » est bilobée

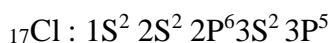
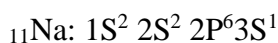
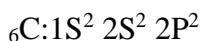


Orbitale « z » est bilobée

Figure 3-19 : Formes des orbitales atomique.

2.8 La configuration électronique

C'est la répartition des électrons d'un atome sur les orbitales atomiques en respectant les trois règles de stabilité (KLECHKOWSKI, PAULI, HUND)



2.9 Remplissage des orbitales des atomes polyélectroniques

Dans le cas des atomes polyélectroniques l'ordre de remplissage des orbitales se fait selon l'énergie E croissante c'est-à-dire que l'énergie augmente avec $(n + l)$.

Si deux orbitales ont la même valeur de $(n + l)$ le classement suit la valeur de (n) croissant.

Exemple : l'ordre de remplissage des orbitales respecte l'ordre $n + l$.

$$4\text{S} : n + l = 4 + 0 = 4$$

$$3\text{d} : n + l = 3 + 2 = 5$$

Donc remplir la sous couche 4S avant la 3d.

Si $n + l$ est le même, l'ordre de remplissage des orbitales respecte l'ordre des (n) croissants :

Remplissage de sous couche 4d après puis 5P puis 6S

$$4\text{d}: n + l = 4 + 2 = 6 \quad n = 4$$

$$5\text{P}: n + l = 5 + 1 = 6 \quad n = 5 \quad 4\text{d} _ 5\text{P} _ 6\text{S}$$

$$6S : n + l = 6 + 0 = 6 \quad n = 6$$

Les niveaux d'énergie sont classés comme suit :

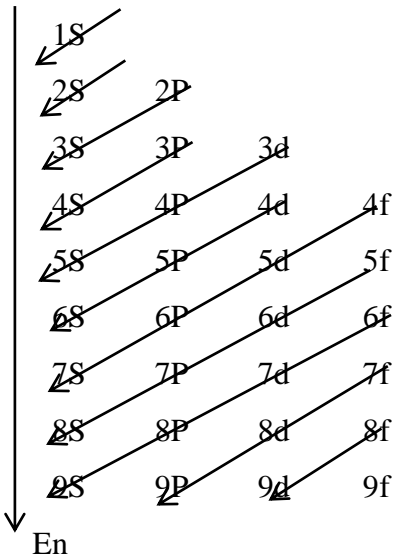
$$1S < 2S < 2P < 3S < 3P < 4S < 3d < 4P < 5S < 4d < 5P < 6S \dots \text{etc.}$$

Le remplissage des orbitales par les électrons suit les règles suivantes :

2.9.1 Principe de stabilité (Règle de KLECHKOWSKI)

A l'état fondamental, les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas, ce qui confère à l'atome une stabilité maximale.

- Règle de KLECHKOWSKI



2.9.2 Principe d'exclusion de PAULI

Deux électrons d'un atome ne peuvent avoir les mêmes quatre nombres quantiques n, l, m, s .

2.9.3 Règle de HUND

Quand des électrons se placent dans une sous-couche multiple ils occupent le maximum d'orbitales.

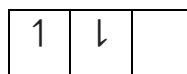
Exemple: ${}_6\text{C}: 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^3$



Dans une même sous couche, des électrons célibataires ont des spins parallèles.



Vrai



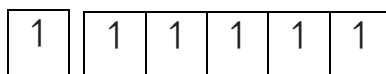
Faux

2.9.4 Exceptions aux règles de remplissage

Certains éléments n'obéissent pas la règle de KLECHKOWSKI surtout, les éléments de la 4^{ème} période.

${}_{24}\text{Cr}: 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6 4\text{S}^2 3\text{d}^4$

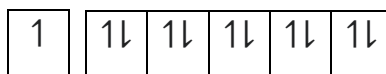
${}_{24}\text{Cr}: 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6 4\text{S}^1 3\text{d}^5$



Cette forme est plus stable (demi-saturation)

${}_{29}\text{Cu}: 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6 4\text{S}^2 3\text{d}^9$

${}_{29}\text{Cu}: 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6 4\text{S}^1 3\text{d}^{10}$



Cette forme est plus stable (saturation)

2.10 Propriétés diamagnétiques et paramagnétiques

- **Propriété diamagnétique**

Si les électrons de la couche externe de l'atome sont appariés (en paire).

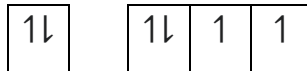
Exemple : ${}_{4}\text{Be} : 1S^2 2S^2$

- **Propriété diamagnétique**

C'est le cas où il y aurait présence des électrons célibataires.

Exemple : l'oxygène et le soufre ont des électrons célibataires donc ils sont paramagnétiques :

${}_{8}\text{O} : 1S^2 2S^2 2P^4$



${}_{16}\text{S} : 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$

2.11 Structure électronique des gaz rares

Leur structure externe est de type $nS^2 nP^2$ ces éléments présentent une grande stabilité. Les atomes qui ne possèdent pas une configuration électronique stable désirent perdre ou gagner des électrons afin de ressembler au gaz rares (couche externe saturée), Pour y arriver un atome peut partager des électrons avec un autre atome au moyen d'une liaison chimique.

Exemple: gaze rare

${}_{10}\text{Ne} : 1S^2 2S^2 2P^6$

${}_{18}\text{Ar} : 1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6$

2.12 Electron de cœur et de valence

2.12.1 Les électrons de cœur

Sont des électrons dont on considère qu'ils sont très fortement liés à leurs atomes et ne contribuent pas à la liaison chimique, ils correspondent à la configuration du gaz rare qui précède cet élément dans la classification.

2.12.2 Les électrons de valence

Sont des électrons qui occupent les orbitales des couches périphériques.

Exemple : pour l'atome d'aluminium (13 électrons)



Les dix premiers électrons forment la configuration électronique du Néon ($_{10}\text{Ne}$), on peut réécrire la configuration électronique de l'Al.

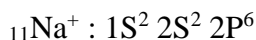
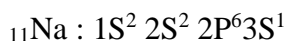


Les dix premiers électrons sont des électrons de cœur.

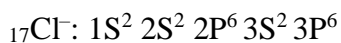
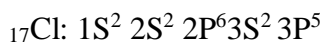
Les trois électrons de la couche de valence sont des électrons de valence.

2.13 Structure électronique des ions

Un atome peut perdre ou capter un électron pour avoir la structure d'un gaz rare le plus proche.



} Na a cédé un électron



} Cl a capté un électron

Tableau périodique

Dans ce chapitre

1. Tableau périodique
 2. Principe de classification
 3. Principales familles
 4. Propriétés périodiques
 5. Règle de SLATER
-

1. Le tableau périodique

Le tableau périodique (Tableau de MENDELEEV) représente tous les éléments chimiques ordonnés par numéro atomique Z croissant est organisés en fonction de leurs structures électroniques.

2. Principe de classification

La structure électronique détermine les propriétés chimiques des éléments, ce sont surtout les électrons externes (électrons de valences) qui interviennent dans les interactions entre les atomes. La connaissance de la structure électronique permet alors de classer logiquement les éléments dans le tableau périodique. Chaque ligne du tableau correspond à une période, on classe les éléments appartenant à la même couche dans une colonne : les éléments ayant la même structure électronique externe ou même nombre d'électrons de valence.

2.1 Les périodes

Une période est définie par la valeur de la dernière couche dans la configuration électronique (nombre quantique principal n) il y'a 7 lignes \rightarrow 7 périodes \rightarrow 7 couches de 1 à 7 (K, L, M, N, O, P, Q).

- 1^{er} période : correspond au remplissage de la sous couche $1S^{1\rightarrow 2}$ (2 éléments).
- 2^{ème} période : correspond au remplissage de la sous couche $2S^{1\rightarrow 2}2P^{1\rightarrow 6}$ (8 éléments).

- 3^{ème} période : correspond au remplissage de la sous couche $3S^{1 \rightarrow 2} 3P^{1 \rightarrow 6}$ (8 éléments).
- 4^{ème} période : correspond au remplissage de la sous couche $4S^{1 \rightarrow 2} 3d^{1 \rightarrow 10} 4P^{1 \rightarrow 6}$ (18 éléments).
- 5^{ème} période : correspond au remplissage de la sous couche $5S^{1 \rightarrow 2} 4d^{1 \rightarrow 10} 5P^{1 \rightarrow 6}$ (18 éléments).
- 6^{ème} période : correspond au remplissage de la sous couche $6S^{1 \rightarrow 2} 4f^{1 \rightarrow 16} 5d^{1 \rightarrow 10} 6P^{1 \rightarrow 6}$ (32 éléments).
- 7^{ème} période : correspond au remplissage de la sous couche $7S^{1 \rightarrow 2} 5f^{1 \rightarrow 16} 6d^{1 \rightarrow 10} 7P^{1 \rightarrow 6}$ (jusqu'à 118 éléments, incomplète).

La plupart des éléments des périodes 6 et 7 sont radioactifs.

2.2 Les colonnes

Les colonnes représentent les groupes, il existe 18 groupes, chaque groupe ou colonne du tableau périodique contient des éléments ayant même structure électronique externe, les éléments du même groupe ont des propriétés physico-chimiques très voisines, ces propriétés étant liées aux nombres d'électrons de valence.

Dans le tableau périodique on distingue 4 blocs S, P, d, f basés sur la configuration externe des éléments :

- Bloc S : métaux ;
- Bloc P : non-métaux ;

- Bloc d : métaux de transitions ;
- Bloc f : lanthanides.

	I _A	II _A	III _B	I _B	II _B	III _A	VII A	VIII _A
K 1								
L 2								
M 3								
N 4		S					P	
O 5		(A)					(A)	
P 6				d				
Q 7				(B)				
6	f							
7	(B) ← sous G							

Figure 4-1 : Les blocs du tableau périodique

- Les éléments des blocs S et P appartiennent au sous-groupe A.
- Les éléments des blocs d et f appartiennent au sous-groupe B.

2.3 Procédure de détermination du groupe et de sous-groupe

Il suffit de faire la somme des électrons de la dernière couche (couche de valence).

Exemple :

${}_{20}\text{Ca} : 1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6 4\text{S}^2 : 2 \text{ électrons de valence.}$

Ca : appartient au groupe II et sous-groupe A \Rightarrow II_A la période de Ca c'est 4.

${}_{33}\text{As}$: $1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6 4\text{S}^2 3\text{d}^{10}4\text{P}^3$: $(2+3) = 5$ électrons de valence.

As : appartient au groupe V et sous-groupe A \Rightarrow II_A la période d'As c'est 4.

2.3.1 Procédure de détermination du groupe et de sous-groupe B

Pour les éléments appartenant au sous-groupe B, la couche de valence sera de la forme : $ns^x (n-1) d^y$, la somme $(x + y)$ des électrons renseignera sur le groupe de l'élément :

- $(x + y) = 3 \Rightarrow$ Groupe III_B
- $(x + y) = 4 \Rightarrow$ Groupe IV_B
- $(x + y) = 5 \Rightarrow$ Groupe V_B
- $(x + y) = 6 \Rightarrow$ Groupe VI_B
- $(x + y) = 7 \Rightarrow$ Groupe VII_B

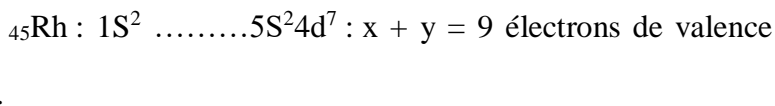
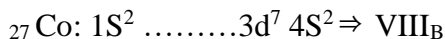
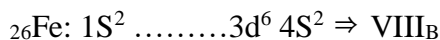
Exemple :

${}_{40}\text{Zr}$: $1\text{S}^2 \dots\dots\dots 5\text{S}^2 4\text{d}^2$: $(x + y) = 4 \Rightarrow 4$ électrons de valence,

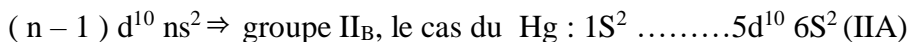
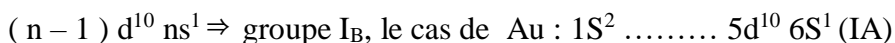
Zr : appartient au groupe IV et sous-groupe B \Rightarrow IV_B la période d'As c'est 5.

- Quand $8 \leq x + y \leq 10$ les éléments correspondant appartiendront au groupe VIII_B (les triades).

Exemple:



- Quand $(x + y) > 10$



3. Principales familles

3.1 Famille des alcalins : groupe I_A

Leur configuration électronique ns^1 , les éléments de cette famille donnent des cations monovalents :



3.2 Famille des alcalino-terreux : groupe II_A

Leur structure externe de type ns^2 , (colonne 2), les éléments de cette famille donnent des cations bivalents :





3.3 Famille des métaux de transition

Ce sont les éléments qui possèdent les orbitales d.

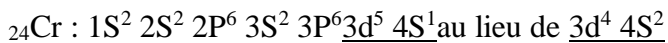
Le groupe des triades : est un groupe de trois éléments ayant des propriétés similaires et constitue le groupe VIII., on distingue trois types de triades :

- Triade de fer (Fe, Co, Ni)
- Triade de palladium (Ru, Rh, Pd)
- Triade de platine (Os, Ir, Pt) radioactifs artificiel

Remarque :

Certain élément dans la série de transition fond $ns^1 (n-1) d^x$.

Dans le cas où $x = 5$ (sous niveau d partiellement) ou 10 (sous niveau d complètement rempli) cette structure leur confère une plus grande stabilité, exemple :

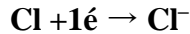


Ainsi on tout rigueur Cr et Cu ne sont pas des éléments de transitions car le d est partiellement ou complètement remplie.

Les éléments de cette famille donnent des cations à valeurs multiples (polyvalents).

3.4 Famille de l'oxygène

Leur structure externe est de type $ns^2 np^4$, les éléments de cette famille donnent des anions monovalents groupe VII_A, colonne 17.



3.5 Famille des gaz rares (nobles)

Leur structure externe est de type ns^2np^6 , groupe VIII_A colonne 18, ces éléments présentant une grande stabilité.

3.6 Les éléments des terres rares

Leur structure externe possède l'orbitale f, les orbitales qui correspondent au remplissage 4f on les appelés les lanthanides, 6^{ème} période $57 \leq Z \leq 71$.

Ceux qui correspondent aux remplissages de 5f appelé les actinides : 7^{ème} période.

Les sous couches ont des énergies très voisines et la règle de KLECHKOWSKI devient peu fiable (éléments radioactifs).

$$89 \leq Z \leq 103$$

Si : $87 \leq Z \leq 92$ radioactifs naturels

Si : $Z > 92$ radioactifs artificiels

4. Propriétés périodiques

Les éléments du tableau périodique sont répartis selon leurs propriétés physico-chimiques.

4.1 Le rayon atomique

Le rayon atomique est la moitié de la distance séparant le centre de deux atomes identiques d'une molécule.

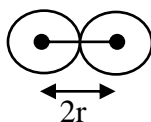


Figure 4-2 : Le rayon atomique

- **Dans un même période (n est constant)** : lorsque Z augmente la force d'attraction noyau-électron augmente, alors la distance noyau-électron périphérique diminue ($Z \nearrow, r \searrow$)
- **Dans une même colonne** : le Z augmente avec n par conséquent la distance noyau-électron périphérique augmente alors le rayon atomique augmente ($Z \nearrow, n \nearrow, r \nearrow$) effet de distance.
- Le rayon des orbitales augmente suivant n , par exemple pour arracher un électron de 1S plus facile qu'arracher un électron de 3S \Rightarrow le rayon augmente quand le Z augmente, ici l'effet de distance annule l'effet de charge.

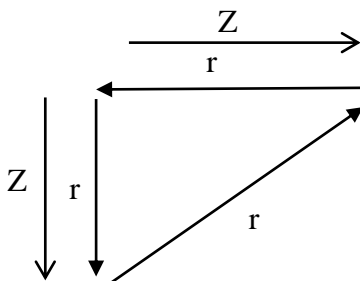


Figure 4-3 : l'évolution du rayon atomique dans le tableau périodique

4.2 Energie d'ionisation $E(I)$

L'énergie d'ionisation de l'atome est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome gazeux dans son état fondamental, lorsque l'énergie d'ionisation est élevée, l'atome retient fortement des électrons de valences.

Lorsque l'énergie d'ionisation est faible, l'atome perd facilement des électrons.

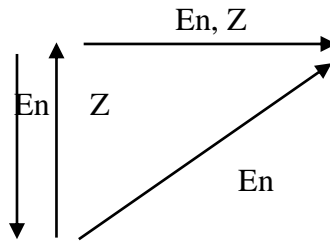
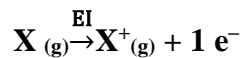


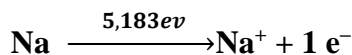
Figure 4-4 : L'évolution de l'Énergie d'ionisation dans le tableau périodique

4.2.1 Énergie de la 1^{ère} ionisation

On parle de l'énergie de la 1^{ère} ionisation lorsqu'on arrache le dernier électron de l'atome :

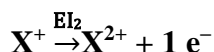


Exemple :

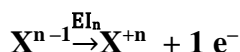


4.2.2 Energie de la 2^{ème} ionisation

On parle d'énergie de la 2^{ème} ionisation lorsqu'on arrache le dernier électron du cation :



Cas général :



$$\text{EI}_n > \text{EI}_{n-1}$$

- **Dans la même période** : E(I) augmente lorsque Z augmente (effet de charge).
- **Dans une même colonne** : E(I) diminue lorsque n augmente (effet de distance). Exemple : Plus facile d'arracher un électron de 2S que 3S.

4.3 Electronégativité En

L'électronégativité est la capacité que possède un atome à attirer vers lui un ou plusieurs électrons.

- **Dans une même période** : l'électronégativité augmente avec Z (effet de charge). $Z \nearrow \Rightarrow E_n \nearrow$ Charge du noyau $\nearrow \Rightarrow$ tendance à attirer plus les électrons d'un autre atome.

- **Dans une même colonne** : l'électronégativité augmente quand Z diminue (effet de distance). $Z \nearrow \Rightarrow E_n \searrow$ plus le noyau est loin \Rightarrow tendance à attirer des électrons d'un autre atome diminue.

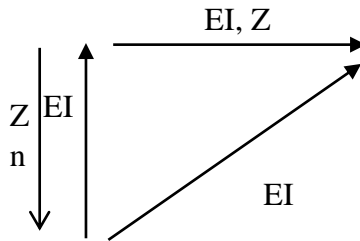


Figure 4-5 : L'évolution de l'Electronegativité dans le tableau périodique

4.3.1 Calcul de l'électronégativité E_n

- **Echelle de Mulliken**

L'électronégativité d'un élément est égale à la moyenne de l'énergie de 1^{er} ionisation $E(I)$ et l'affinité électronique AE .

$$E_n = \left(EI_1 + \frac{AE}{2} \right) eV$$

- **Échelle de PAULING**

La différence d'électronégativité entre 2 éléments A et B à pour expression :

$$|\chi_A - \chi_B| = \lambda \left[D_{A-B} = (D_{A-A} \times D_{B-B})^{\frac{1}{2}} \right]$$

D_{A-A}, D_{B-B}, D_{AB} : Energies de dissociation.

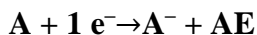
$\lambda = 1(\text{ev}), \lambda = 0,107\text{KJ/mol}, \lambda = 0,208\text{Kcal}$

- **Échelle d'ALLRED et ROCHOW**

$$X = (3590Z / r^2) + 0,744$$

4.4 Affinité électronique (tendance à capter des électrons)

C'est l'énergie libérée lorsqu'un électron est capté par un atome :



AE est plus grand lorsque l'attachement de l'électron est plus facile.

EI = \oplus

AE = \ominus libéré.

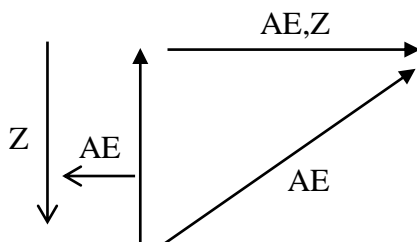


Figure 4-6 : L'évolution de l'Affinité électronique dans le tableau périodique

- **Dans une même période** : l'AE augmente lorsque Z augmente (effet de charge) (l'électron capté ne sera pas bien retenu par le noyau).
- **Dans une même colonne** : La distance et la charge augmentent par conséquent l'attachement plus difficile et l'AE plus petite.
Exemple : les halogènes ont une AE élevée (tendance facile à donner des ions) (capte facilement des électrons \Rightarrow AE \nearrow).

5. Calcule du rayon, E_n , AE, $E(I)$: (Règle de SLATER)

Dans l'atome d'Hydrogène et les ions Hydrogénoides qui ont un seul électron dans la couche externe, il existe une force d'attraction entre le noyau et l'électron.

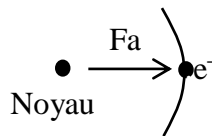


Figure 4-7 : La force d'attraction qui s'exerce entre l'électrons et le noyau

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

Pour les atomes polyélectroniques il y'a une deuxième force qui s'exerce entre les électrons : c'est la force de répulsion.

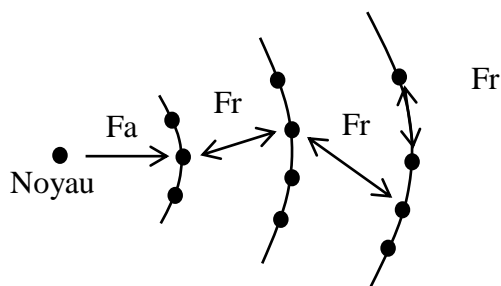


Figure 4.8 : Les forces de répulsion qui s'exercent entre les électrons

Donc chaque électron est attiré par le noyau et repoussé par les autres électrons (considérons un électron de la couche de valence), les électrons font écran entre le noyau et cet électron.

La charge réelle Z est remplacée par une charge Z^* effective qui tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron (effet d'écran).

$$Z^* = Z_{\text{eff}} = Z - \sum \sigma_{ij}$$

σ_{ij} : Représente l'effet d'écran exercé par les autres électrons.

5.1 Calcul de Z^*

Pour calculer σ :

- Il faut regrouper les électrons selon la séquence suivante :
(1S) (2S2P) (3S3P) (3d) (4S4P) (4d) 4f (5S5P) 5d.....
- Choisir l'électron pour lequel on calcule Z^* suivant le tableau :

	1S	2S2P	3S3P	3d	4S4P	4d
1S	0,3					
2S2P	0,85	0,35				
3S3P	$1_{(n-2)}$	$0,85_{(n-1)}$	$0,35_n$			
3d	1	1	1	0,35		
4S4P	1	1	0,85	0,85	0,35	
4d	1	1	1	1	1	0,35

Tableau 4-1 : Règle de SLATER

- Tous les électrons apportent une contribution à constante d'écran totale σ . Cette contribution dépend de type d'orbitale S, P, d, f et de l'électron de la couche électronique n.

Exemple :

Calculer la charge effective d'un électron de la couche de valence de l'atome d'azote.

${}^7\text{N}$: $1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^3$ donc un électron de la couche externe 2S2P a donc comme électron d'écran : 4 électrons (S,P) de la couche 2 et 2 électrons de la couche (1), donc :

$$\sigma_{ij} = 2 \times 0,85 + 4 \times 0,35 = 3,10$$

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

Calcule Z^* d'un électron de 1S :

$$Z^* = Z - 6_{ij} = 7 - (1 \times 0,35) = 6,65$$

5.2 Calcule l'énergie d'un niveau selon Slater :

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

Exemple ;



L'énergie du niveau 1S est : $E_{2\text{S}2\text{P}(n)} = \left(-\frac{13,6}{1^2} \times Z^{*2}_{1\text{S}}\right) \times 2$

L'énergie du niveau 2S2P est : $E_{2\text{S}2\text{P}(n)} = \left(-\frac{13,6}{2^2} \times Z^{*2}_{2\text{S}2\text{P}}\right) \times 5$

5.3 Calcule l'énergie d'un atome

C'est l'énergie de tous ces électrons, soit un atome X de $Z=8$



$$E_X = 2E_{1\text{S}} + 8E_{2\text{S}2\text{P}} + 2E_{3\text{S}3\text{P}}$$

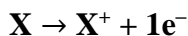
Exemple:



$$E_N = E_{2\text{S}2\text{P}} \times 5 + E_{1\text{S}} \times 2$$

$$E_N = \left(-\frac{13,6}{2^2} \times Z^{*2}_{1\text{S}}\right) \times 5 + \left(-\frac{13,6}{1^2} \times Z^{*2}_{2\text{S}2\text{P}}\right) \times 2$$

5.4 Calcule l'énergie d'ionisation



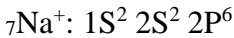
$$E_i = E_{\text{X}^+} - E_{\text{X}}$$

E_{X^+} , E_{X} les énergies des atomes X, X^+ respectivement

Exemple :



$$E_i = E_{\text{Na}^+} - E_{\text{Na}}$$



$$E_{\text{Na}} = 2E_{1S} + 8E_{2S2P} + 1E_{3S}$$

$$E_{\text{Na}^+} = 2E_{1S} + 8E_{2S2P}$$

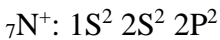
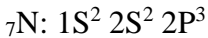
$$E(I) = 2E_{1S} + 8E_{2S2P} - 2E_{1S} - 8E_{2S2P} - 1E_{3S}$$

$$E(I) = -1E_{3S}$$

$$E_{3S} = -\frac{13,6}{3^2} \times Z^{*2}_{3S}$$

$$Z^{*2}_{3S} = 7 - (8 \times 0,85) + (2 \times 1) = -1,8$$

Remarque:



$$E(I) = E_{\text{N}^+} - E_{\text{N}}$$

$$E_{\text{N}} = 2E_{1S} + 5E_{2S2P}$$

$$E_{\text{N}^+} = 2E_{1S} + 4E'_{2S2P}$$

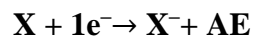
$$E(I) \approx E_{2S2P}$$

$$E(I) = 2E_{1S} - 2E_{1S} + 4E'_{2S2P} - 5E_{2S2P}$$

$$E_{2S2P} = -\frac{13,6}{n^2} \times Z^{*2} \quad : Z^* = 7 - (4 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 3,9$$

$$E'_{2S2P} = -\frac{13,6}{n^2} \times Z^{*2} \quad : Z^* = 7 - (3 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 4,25$$

5.5 Calcule de l'affinité électronique



$$\text{AE} = \text{E}_\text{X} - \text{E}_\text{X}^-$$

$$\text{E}_\text{att} = \text{E}_\text{X}^- - \text{E}_\text{X}$$

$$\text{AE} = - \text{E}_\text{att}$$

5.6 Calcule du rayon

$$r = \frac{0,53n^2}{Z_\text{eff}}$$

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

PÉRIODE	GROUPE																		18	
	1	IIA												IIIA		14	15	16	VIA	17
1	1, 0.079	H												He		2	4, 0.026			
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
	LITHIUM	BÉRYLLIUM											BORE	CARBONE	AZOTE	OXYGÈNE	FLUOR	NÉON		
3	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28		
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
	SODIUM	MAGNÉSIMUM											ALUMINIUM	SILICIUM	PHOSPHORE	SOUFRE	CHLORE	ARGON		
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
	POTASSIUM	CALCIUM	SCANDIUM	TITANE	VANADIUM	CHROME	MANGANESE	FER	COBALT	NICKEL	CUVRE	ZINC	GALLIUM	GERMANIUM	ARSENIC	SÉLÉNIUM	BROME	KRYPTON		
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
	RUBIDIUM	STRONTIUM	YTTRIUM	ZIRCONIUM	NIOBIUM	MOLYBDÈNE	TECHNÉTUM	RUTHÉNIUM	RHODIUM	PALLADIUM	ARGENT	CADMIUM	INDIUM	ÉTAIN	ANTIMOINE	TÉLURE	IODÉ	XÉNON		
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
	CÉSURIUM	BARYUM	Lanthanides	HAFNIUM	TANTALE	TUNGSTÈNE	RHÉNIUM	OSMIUM	IRIDIUM	PLATINE	OR	MERCURE	THALLIUM	PLOMB	BISMUTH	POLONIUM	ASTATE	RADON		
7	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118		
	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uuq	Uuq	Uuq	Uuq	Uuq	Uuq		
	FRANCIUM	RADIUM	Actinides	RUTHÉRFORDIUM	DUBNIUM	SEABORGIUM	BOHRRIUM	HASSIUM	MEITNERIUM	UNUNNIUM	UNUNNIUM	UNUNNIUM	UNUNNIUM	UNUNNIUM	UNUNNIUM	UNUNNIUM	UNUNNIUM	UNUNNIUM		

Lanthanides																		
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
LANTHANE	CÉRIUM	PRASEODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTÉRIUM	LUTÉTIUM				

Actinides																		
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BÉRKÉLIUM	CALIFORNIUM	ENSTÉINIUM	FÉRMIUM	MÉNDELÉVIUM	NOBELIUM	LAWRENCIUM				

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse du nucléide de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.

Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique naturelle commune, une masse atomique est indiquée.

Figure 4-9 : Tableau périodique des éléments

Liaison chimique

Dans ce chapitre

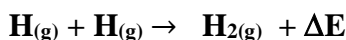
1. Liaison chimique
 2. Orbitale moléculaire et diagramme énergétique
 3. Méthode « LCAO » La combinaison linéaire des orbitales atomiques
 4. Hybridation des orbitales atomiques
-

1. Liaison chimique

Les atomes qui ne possèdent pas une configuration électronique stable, désirent perdre ou gagner des électrons afin de ressembler au gaz inerte le plus proche, (gaz inerte, couche externe saturée, exemple : $nS^2 nP^6$), pour y arriver un atome peut échanger ou partager des électrons avec un autre atome au moyen d'une liaison chimique pour former des molécules.

Toute liaison chimique satisfait la tendance à tout système à atteindre l'état d'énergie le plus bas. Quand deux atomes s'unissent le système résultant (molécule) se trouve à un niveau d'énergie inférieur à celui formé des deux atomes isolés, la formation d'une liaison chimique dégage donc de l'énergie.

Exemple :



ΔE : La différence des niveaux d'énergie des deux atomes isolés et la molécule.

ΔE : L'énergie de la liaison.

On distingue plusieurs types de liaisons chimiques à savoir : liaison ionique, liaison covalente liaison métallique, liaison hydrogène.

1.1 Théorie des différents types de liaisons

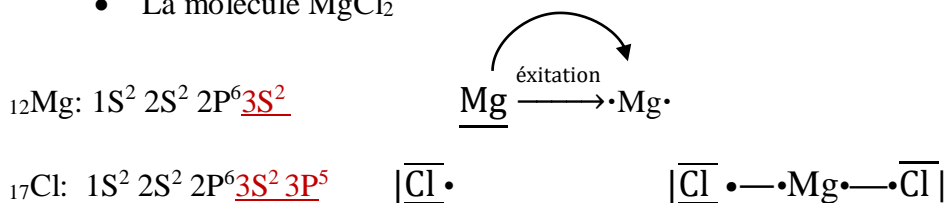
1.1.1 Règle de l'octet

Un atome est stable chimiquement s'il possède 8 électrons de valence tend à réagir avec un autre atome pour obtenir une couche externe de 8 électrons. C'est la règle de l'octet. Cette règle n'est pas applicable pour tous les éléments du tableau périodique, à partir de la troisième période la règle

de l'octet n'est pas applicable pour la plupart des éléments, exemple : H, Be, B, Mg...

Exemple :

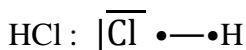
- La molécule MgCl_2



Dans cette molécule le Mg ne respecte pas la règle de l'octet.

Mais le chlore est entouré par 8 électrons, donc il respecte la règle de l'octet

- La molécule HCl



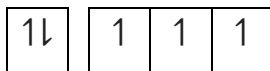
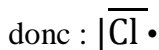
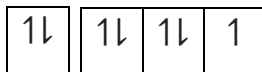
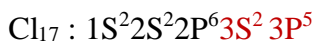
Dans cette molécule le Cl respecte la règle de l'octet, mais l'atome d'hydrogène ne respecte pas la règle de l'octet.

1.1.2 Présentation des éléments selon la notation de LEWIS

On représente les molécules par un diagramme où une notation dite notation de Lewis.

- Chaque trait représente un doublet des électrons.
- Chaque point ou petite croix représente l'électron.

Exemple :



donc : $\cdot\bar{\text{N}}\cdot$

1.1.3 Les différents types de liaisons : (liaison covalente)

- **La liaison covalente non polaire**

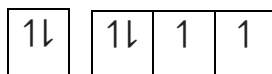
Une liaison covalente s'établit à la suite d'un partage d'électrons entre deux atomes, ces atomes peuvent être identiques, la molécule formée sera homonucléaire (H_2 , O_2 , $\text{Cl}_2\dots$) La liaison est dite non polaires (même polarité).

- **Exemple 1 : liaison simple : H_2**

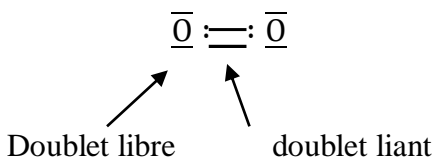
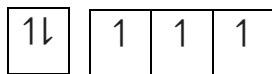


H_2 liaison covalente apolaire (non polaire)

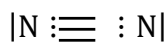
- **Exemple 2 : liaison double : O_2**



Représentation de LEWIS: $:\underline{\bar{\text{O}}}$

**Exemple 3 : liaison triple : N₂**

Représentation de LEWIS: : N|



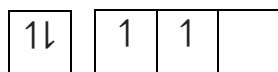
- **Liaison dative ou de coordinance**

Elle ne peut être formée que si :

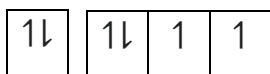
- Un atome possède une case vaquant (vide).
- Le 2ème atome possède un doublet libre.

Exemple 1 :

- **La molécule CO**



Représentation de LEWIS : |C :
□

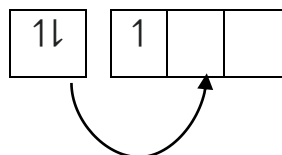


Représentation de LEWIS: $:\ddot{\text{O}}:$



Exemple 2 :

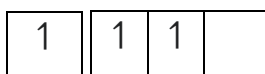
- La molécule $:\text{BF}_4^-$



Représentation de LEWIS



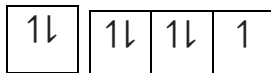
A l'état fondamental le Bore ne peut former 4 liaisons avec 4 atomes de F, il faut exciter le Bore (Faire passer l'électron de 2S à 2P)



Représentation de LEWIS:



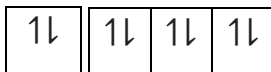
${}_9\text{F} : 1\text{S}^2 \underline{2\text{S}^2} \underline{2\text{P}^5}$



Représentation de LEWIS :



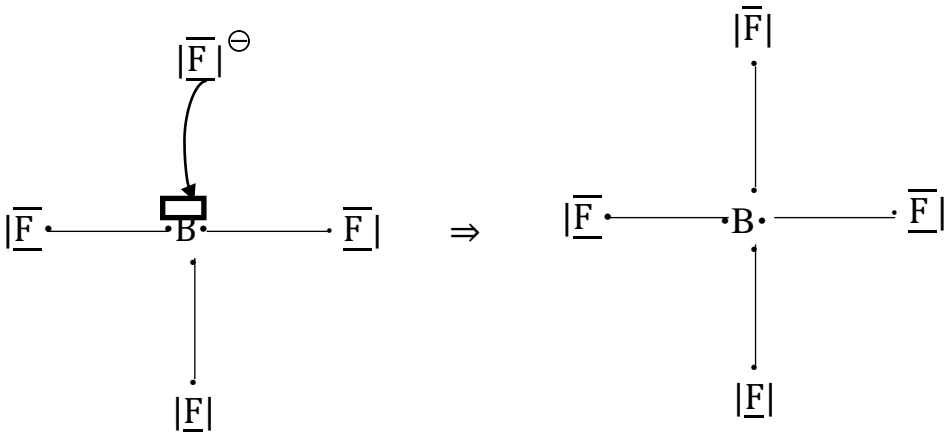
${}_9\text{F}^- : 1\text{S}^2 \underline{2\text{S}^2} \underline{2\text{P}^6}$



Représentation de LEWIS:



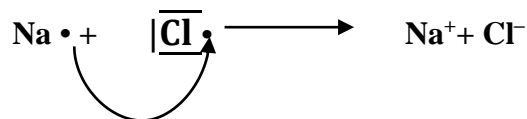
Dans l'état excité le « B » peut former 4 liaisons avec 4F (il y a 3 électrons et une case vide)

Figure 5-1 : Liaison dative de la molécule BF_4^-

- **La liaison covalente polaire et liaison ionique**

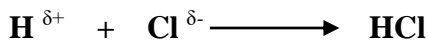
La molécule formée sera hétéronucléaire, (NH_3 , CH_4 , C_2H_4) Il existe une différence d'électronégativité entre les atomes la liaison covalente est polarisée.

Dans la molécule de NaCl , la liaison se fait par transfert de l'électron du Na vers le Cl c'est une liaison ionique.



La liaison dans la molécule HCl est intermédiaire entre la liaison covalente et la liaison ionique, dans HCl , l'hydrogène moins électronégative que Cl ne cède pas son électron entièrement au Cl, il

n'engagera qu'une partie (δe) de la charge de son électron. On dira que cette liaison est polaire.



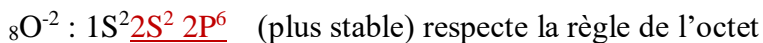
1.1.4 Les ions les plus stables des éléments

Les atomes qui ne possèdent pas une configuration électronique stable désirent perdre ou gagner des électrons pour qu'ils respectent la règle de l'octet.

Exemple 1 :

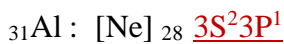


ne respecte pas la règle de l'octet



Exemple 2 :

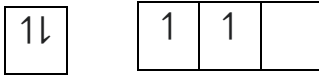
- Molécule AlCl_4^-



EF

1↓	1		
----	---	--	--

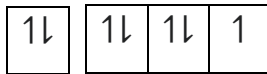
EE



Représentation de LEWIS:

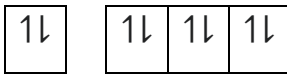


^{35}Cl : $[\text{Ne}]_{28} \underline{3\text{S}^2 3\text{P}^6}$



Représentation de LEWIS: $|\overline{\text{Cl}} \cdot$

$^{35}\text{Cl}^-$



Représentation de LEWIS: $|\overline{\text{Cl}}|^-$

AlCl_4^- plus stable que AlCl_4

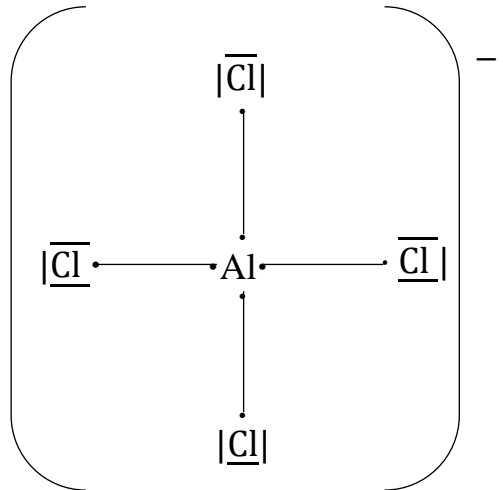
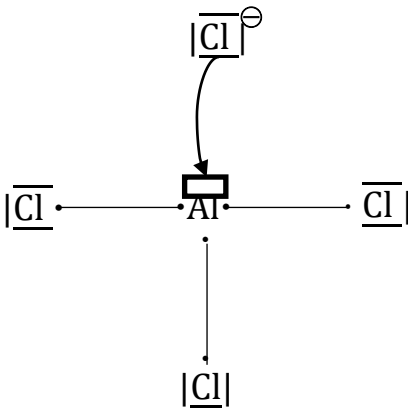


Figure 5-2: Molécule AlCl_4^-

Pour la 4^{ème} liaison le 4^{ème} F à un électron célibataire, il ne peut pas former une liaison dative, il faut qu'il capte un électron. F⁻ il doit posséder un doublet libre supplémentaire.

1.1.6 Le moment dipolaire d'une molécule

Le moment dipolaire mesure le caractère polaire d'une molécule.

$$\mu = \delta \cdot d$$

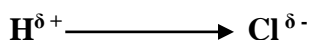
μ : Moment dipolaire en Debye(D)

δ : Charge électrique partielle partagée entre les deux atomes ($\delta < e$) en Coulomb (C)

d : Distance entre les deux noyaux (Å)

$$1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ m.C}$$

Le vecteur du moment dipolaire est orienté de la charge positive vers la charge négative(donneur vers récepteur).



Une molécule à 100% ionique met en jeu une charge entière (e),

$$\mu_{\text{ionique}} = e \cdot d$$

$$\mu_{\text{ionique}} = 4,8D$$

Le moment dipolaire créé entre deux charges positives et négatives en Coulomb de distance 1Å égale à 4,8D.

On mesure le pourcentage de caractère ionique partiel (CIP) d'une molécule en comparant son moment dipolaire (μ_{exp}) à celui qu'elle aurait si elle était une molécule 100% ionique

(μ_{ionique}).

$$\text{CIP} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{ionique}}} = \frac{q}{e} \times 100$$

Exemple :

Pour la molécule HCl le PCI = 17% \Rightarrow HCl est ionique à 17% et covalente à 83%, HCl est plus covalente que ionique.

- **Cas d'une molécule polyatomique**

Les moments dipolaires de chaque liaison s'ajoutent vectoriellement.

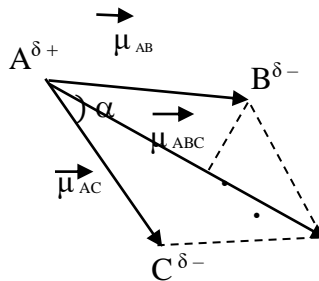


Figure 5-3 : Moment dipolaire d'une molécule polyatomique

$$\mu_{\text{ABC}}^2 = \mu_{\text{AB}}^2 + \mu_{\text{AC}}^2 + 2 \mu_{\text{AB}} \mu_{\text{AC}} \cos \alpha$$

A , B ont des électronégativités différents \Rightarrow Déplacement de nuage électronique de A vers l'élément le plus électronégative B par donc, apparition de charge partielle δ^+ sur A, et δ^- sur B.

2 Orbitale moléculaire et diagramme énergétique

2.1 Recouvrement des orbitales atomiques

Une liaison est formée par deux électrons. Ces deux électrons vont occuper un domaine de l'espace obtenu par combinaison linéaire des deux orbitales atomiques créant ainsi un orbitale moléculaire.

Deux orbitales atomiques ne peuvent pas se combiner que si :

- Leurs énergies sont voisines ;
- Ont la même symétrie par rapport à l'axe de combinaison ;
- Le nombre d'orbitales atomiques combinés = nombre d'orbitales moléculaires formés.

On à deux types de recouvrement (combinaison) :

2.1.1 Recouvrement axial des orbitales atomiques de type S

La combinaison des deux orbitales atomiques conduit à la formation de deux orbitales moléculaires : une liante σ_s et une antiliante σ_s^* . Le recouvrement conduit à une liaison σ .



Orbitale moléculaire σ_s liante type s-s

Orbitale moléculaire σ_s antiliante

Figure 5-4 : Recouvrement axial des orbitales atomiques

Le signe \ominus correspond a la fonction $(-\psi_{1s})$

2.1.2 Recouvrement axial des orbitales atomiques nP_z

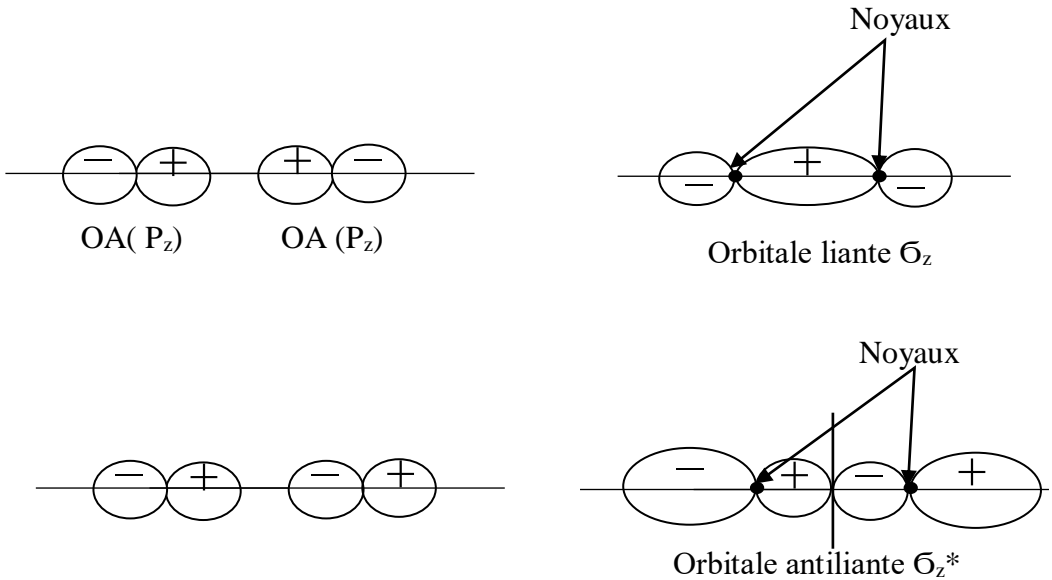
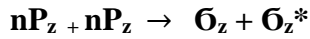


Figure 5-6 : Recouvrement axial des orbitales atomiques nP_z

Les OM liantes

Sont caractérisés par une concentration électronique élevée entre les noyaux (probabilité de présence d'électron), ils ont un niveau énergétique très bas.

- **Les OM antiliantes**

Sont caractérisés par une concentration électronique réduite entre les noyaux (faible densité) et un niveau énergétique très élevé.

2.1.3 Recouvrement axial des orbitales atomiques ns – nPz

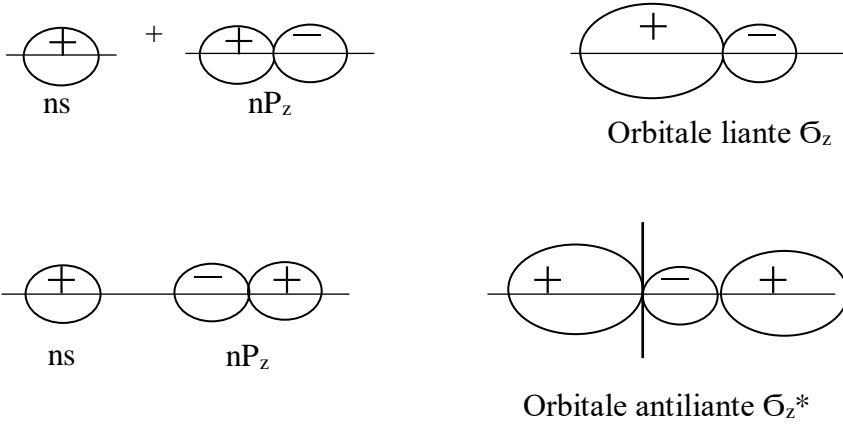
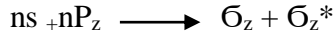


Figure 5-7 : Recouvrement axial des orbitales atomiques ns – nPz

2.1.3 Recouvrement latéral des orbitales atomiques Px ou Py

Les deux orbitales P_x ou P_y appartenant à deux atomes A et B qui conduit à un orbitale π_x ou π_y, π_x^* ou π_y^* .

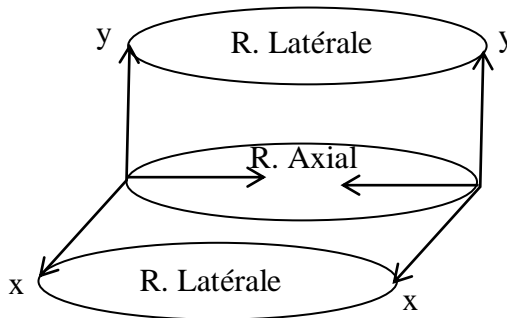


Figure 5-8 : Recouvrement latéral et axial des orbitales atomiques

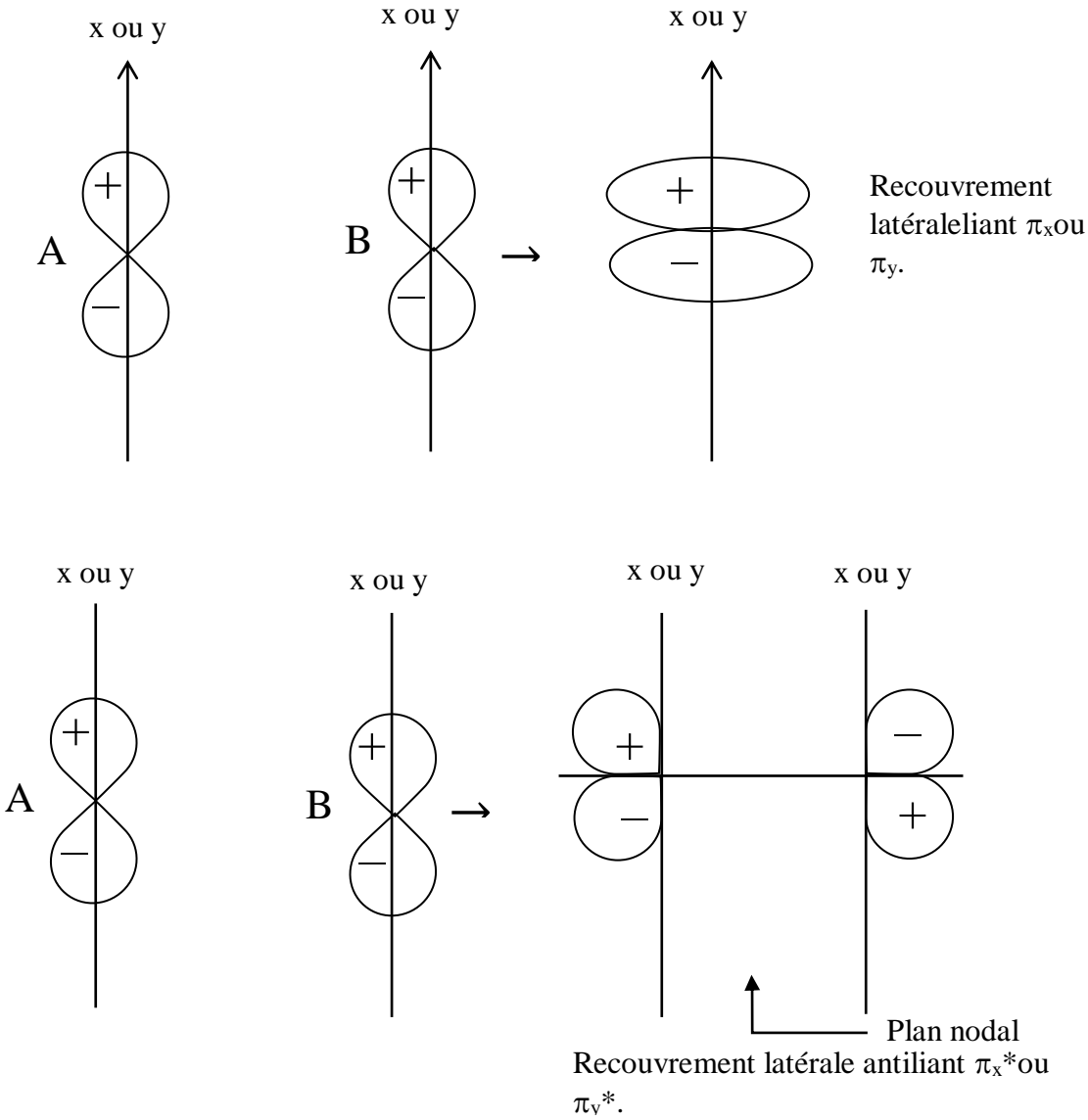


Figure 5-9: Recouvrement latéral des orbitales atomiques Px ou Py

3. Méthode « LCAO » La combinaison linéaire des orbitales atomiques

3.1 Diagramme d'énergie des orbitales moléculaire

A partir de deux orbitales atomiques de même énergie on construit deux orbitales moléculaires, un OM liante et un OM antiliante, le principe de PAULI, le principe de stabilité, ainsi que la règle de HUND sont applicables aux orbitales moléculaires.

3.1.1 Règle générale

La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour des orbitales atomiques.

- ❖ Remplissage prioritaire des niveaux d'énergie le plus bas (Remplissage par énergie croissante).
- ❖ Sur un même niveau de remplissage de plusieurs grands nombres possibles avec des spins parallèles (règle de Hund)

Le diagramme est représenté par deux flèches parallèles qui représentent les niveaux d'énergie des OA et des OM, entre les deux flèches.

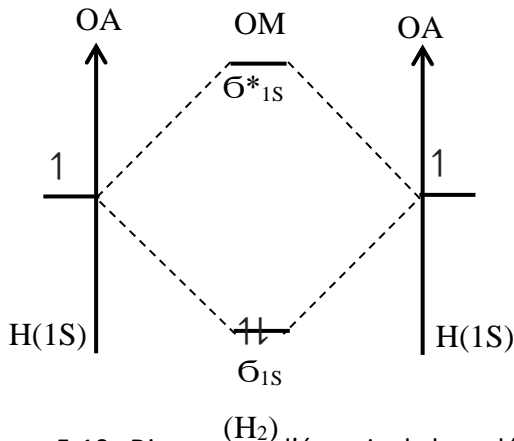


Figure 5-10 : Diagramme d'énergie de la molécule H₂

Configuration électronique : $\text{H}_2: \sigma_{1s}^2$

- **Indice de liaison I**

Indice de liaison donne le nombre de liaison si $I = 1$ donc il y'a une seule liaison,

$$I = \frac{1}{2}(\text{nombre des électrons liantes} - \text{nombre des électrons antiliantes})$$

$I = 2$ (deux liaisons $\sigma + \pi$)

$I = 3$ (trois liaisons $\sigma + 2\pi$)

$I = 0$ (pas de liaison)

$$I_{\text{H}_2} = \frac{1}{2}(2 - 1) = 1 \text{ liaison}$$

Exemple 1 :

- **La molécule $(\text{He})_2$**

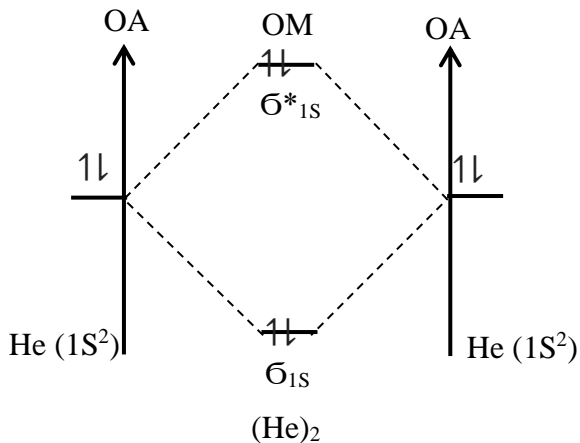


Figure 5-11 : Diagramme d'énergie de la molécule $(\text{He})_2$

$$I_{(\text{He})_2} = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0 \text{ Pas de liaison}$$

Configuration électronique : $Z \leq 7$: $(\text{He})_2: \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$

Exemple 2:

- La molécule B_2

${}_5\text{B}: 1s^2 2s^2 2p^1$

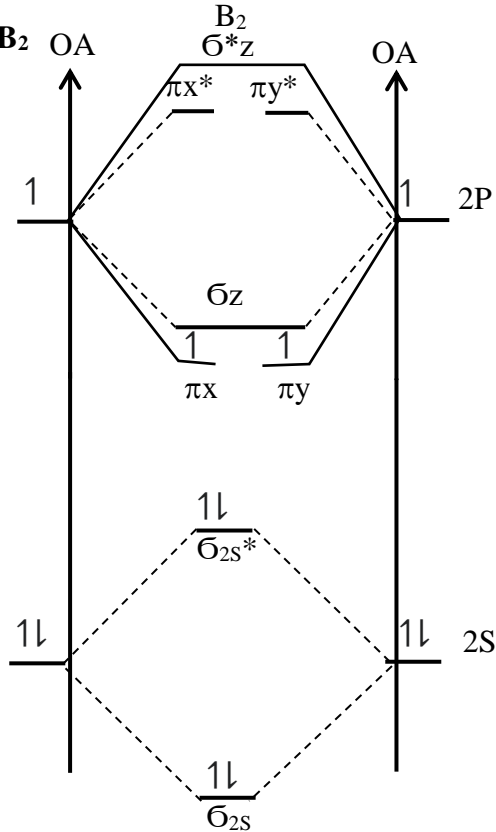


Figure 5-12 : Diagramme d'énergie de la molécule B_2

Configuration électronique : $Z \leq 7$

${}_2\text{B}: \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_z^2 \sigma_z^{*2} \pi_x^1 \pi_y^1$

$$I_{B5} = \frac{1}{2}(2-0) = 1 \quad \text{Une liaison}$$

Plus l'indice de liaison est grand plus l'énergie de dissociation est grande, plus la molécule est stable donc la longueur de liaison est petite.

3.2 Les orbitales moléculaires liantes et antiliantes

À partir des orbitales atomiques S et P les orbitales moléculaires liantes et antiliantes formées $\sigma_{PZ}, \sigma_{2PZ}^*, \pi_x, \pi_x^*, \pi_y, \pi_y^*$

On obtient la succession suivante des niveaux d'énergies :

$$\sigma_{1S} < \sigma_{1S}^* < \sigma_{2S} < \sigma_{2S}^* < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_Z^*$$

3.3 Les molécules paramagnétiques

Sont des molécules qui possèdent les électrons célibataires.

3.4 Les molécules diamagnétiques

Sont des molécules qui ne possèdent pas des électrons célibataires.

3.5 Les molécules hétéronucléaires

Sont des atomes de natures différentes.

Exemple : NO et CO

3.6 Les molécules homonucléaires

Sont des atomes de même nature.

Exemple : H₂ et O₂

Remarque :

- Si $Z > 7$: la position de π et σ en premier
- Si $Z \leq 7$: la position de π en premier.
- Si $Z \leq 7$ l'écart énergétique entre S et P diminue, on aura une inversion entre σ et π (π en premier)

- Pour les atomes hétéronucléaires (la position de π toujours en premier).

Exemple 1 :

- **La molécule N_2** : $Z = 7 : 1S^2 2S^2 2P^3 : Z(N) \leq 7$ on a une inversion des OM σ_z et π_x, π_y

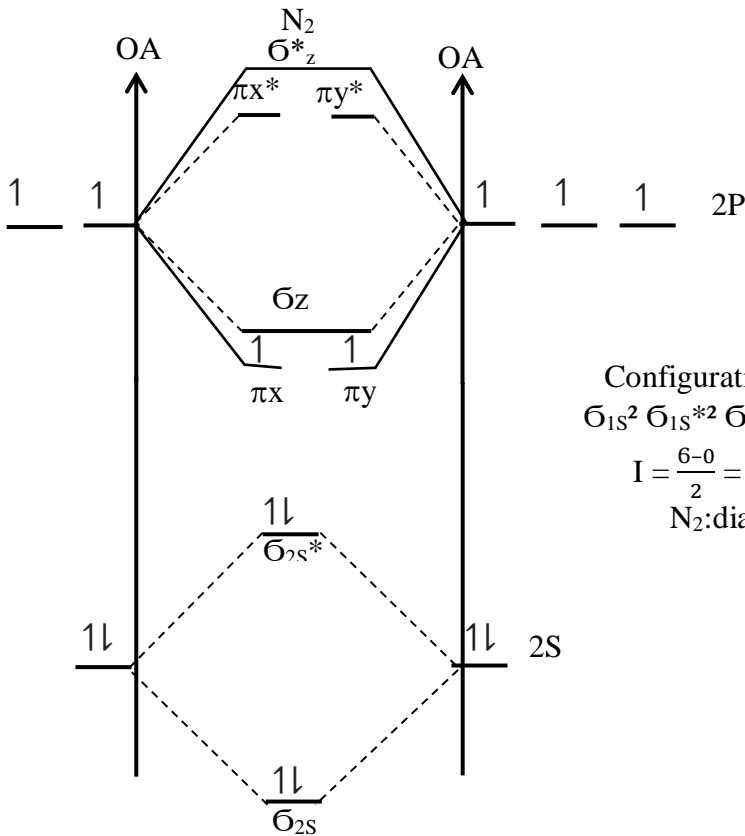
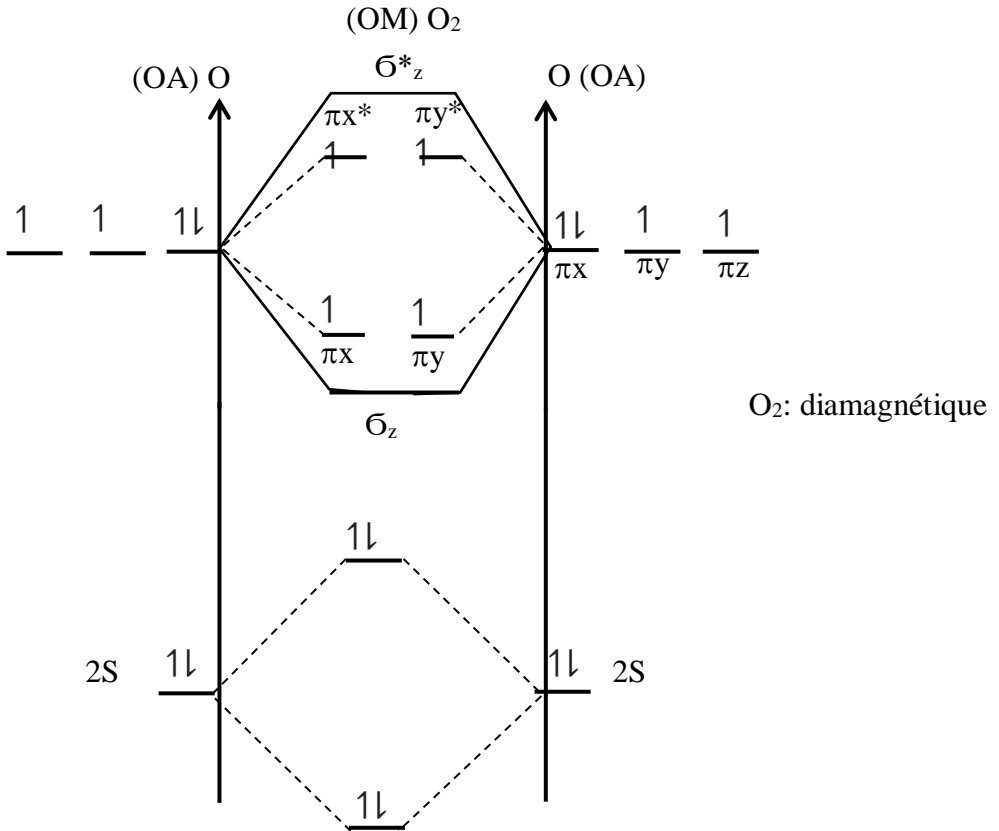


Figure 5-13: Diagramme d'énergie de la molécule N_2

Exemple 2 :

- La molécule O_2 : $Z = 8 : 1S^2 2S^2 2P^4$ $Z > 7$ pas d'inversion des OM.

Figure 5-14: Diagramme d'énergie de la molécule O_2

$$I = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2 \text{ liaisons pour « } O_2 \text{ » (} 1\sigma + 1\pi \text{)}$$

La structure électronique de l'oxygène O_2 : $\sigma 1S^2 \sigma 1S^{*2} \sigma 2S^2 \sigma 2S^{*2} \sigma 2Z^2$
 $\pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$

Exemple 3 :

- **La molécule HF :** $2S^2 \sigma_z^2 P_x^2 P_y^2$ ou $HF: \sigma_z^2$

$H_1 : 1S^1$

$F_9 : 1S^2 2S^2 2P^5$

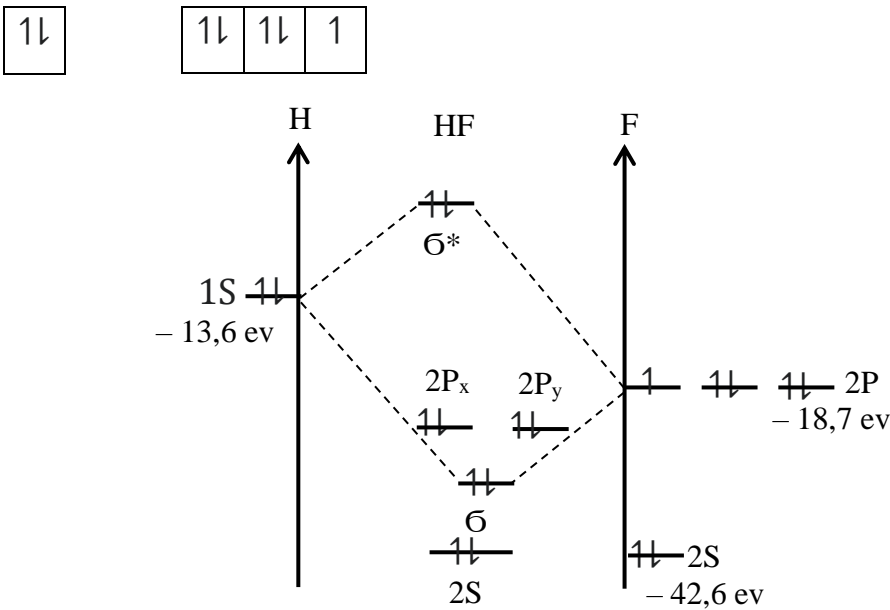


Figure 5-15: Diagramme d'énergie de la molécule HF

L'orbitale S de H et l'orbitale ($2P_z$) de F, dont les énergies sont voisines, participent à la formation de la liaison par recouvrement axial des OA qui donnent σ . Les P_x et P_y de F ne participent pas à la liaison constituant des doublets non liantes c'est-à-dire ni liantes ni antiliantes et $2S$ de F forme aussi un doublet non liante.

Exemple 4 :

- La molécule HCl

H₁: $1S^1$

F₉: $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^5$

HCl : $3S^2 \sigma_z^2 P_x^2 P_y^2$

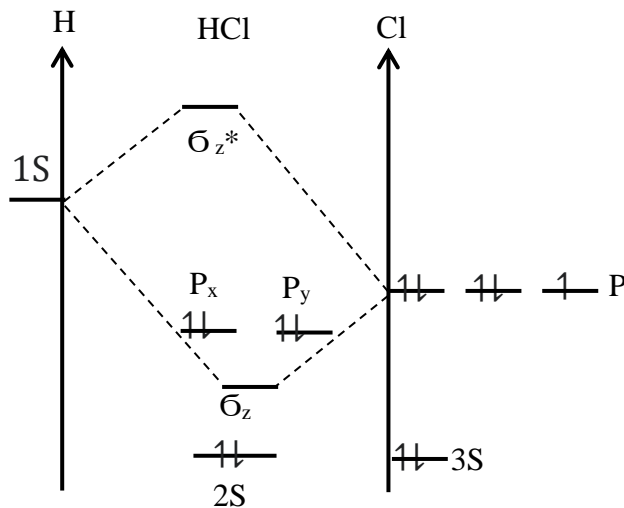


Figure 5-16: Diagramme d'énergie de la molécule HCl

4. Hybridation des orbitales atomiques

La méthode LCAO n'a pas expliqué l'établissement des liaisons dans les molécules polyatomiques.

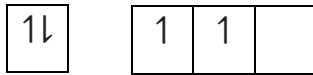
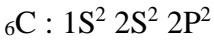
Exemple : LCAO n'explique pas l'existence de la molécule de méthane (CH_4) dans laquelle les quatre liaisons C — H sont identiques, chaque atome H forme un angle de $109^\circ 28'$ avec l'atome central C donnant à la molécule CH_4 une géométrie tétraédrique.

On dira que le Carbone est tétragonal.

4.1 Hybridation linéaire SP³

Exemple 1 :

- Comment le C qui n'a que deux électrons célibataires peut-il former quatre liaisons ?



Excitation



SP³ SP³ SP³ SP³

Pour avoir quatre liaisons identiques les orbitales atomiques de C subissent un arrangement qui consiste à mélanger (hybrider) l'orbitale S avec trois orbitales atomiques P en créant 4 OAH de type SP³, l'angle $\alpha = 109^\circ, 28'$ de type AX₄.

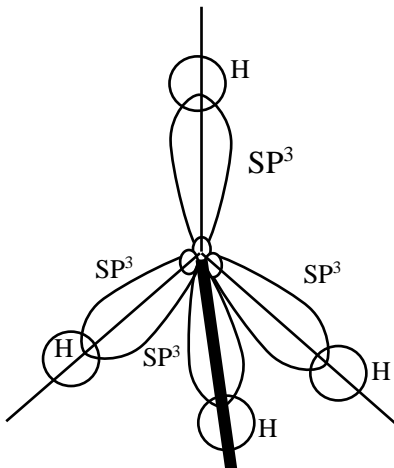
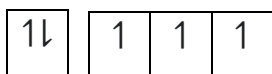
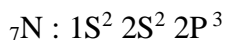
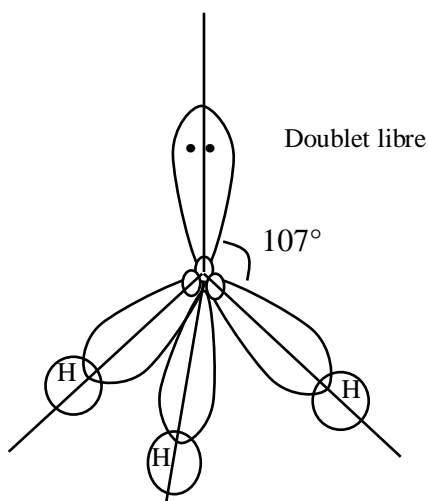


Figure 5-16: Hybridation tétragonale SP^3 de la molécule CH_4 **Exemple 2 :**

- La molécule NH_3



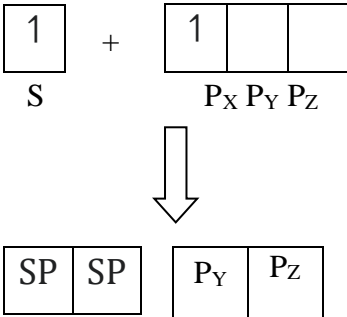
SP^3 SP^3 SP^3 SP^3

Figure 5-17: Hybridation SP^3 de la molécule NH_3

Pyramide trigonale, 4 liaisons σ type AX_3E , l'angle $\alpha=107^\circ$

4.2 Hybridation linéaire SP (diagonale)

Ce type d'hybridation consiste à mélanger un orbitale S avec un orbitale P.

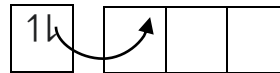
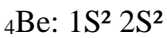


Exemple 1:

- **La molécule BeH₂**

Dans ce composé, le Be forme 2 liaisons σ donne 2 orbitales hybrides (un 1 orbitale : OAS + OAP) qui subissent une hybridation de type SP.

A l'état fondamental le Be ne peut pas former une liaison avec 2 atomes H, donc il faut exciter le Be comme suite :



Passage d'électron de l'orbital 2S à l'orbitale 2P_X

Avant la formation de BeH₂ l'OA 2S et 2P de Be subissent un changement de forme : Hybridation SP.

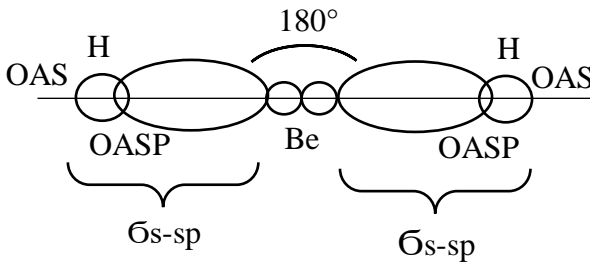
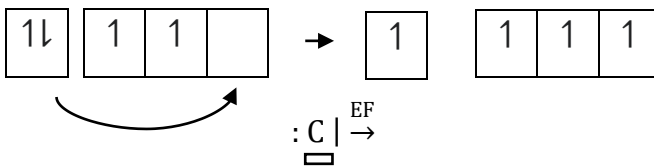


Figure 5-18: Hybridation SP molécule BeH₂

Exemple 2 :

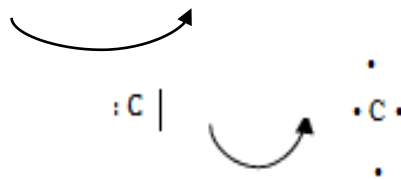
- **La molécule C₂H₂**

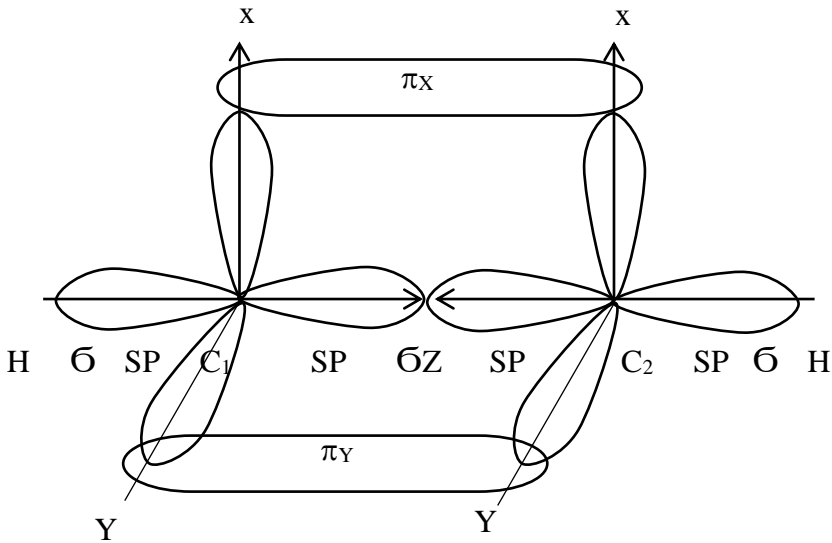
${}_6\text{C}$: 1S² 2S² 2P²



C_6 : 2S² 2P²

2S¹ 2P³



Figure 5-19: Hybridation SP molécule C_2H_2

Le nombre de liaisons σ indique le type d'hybridation :

La liaison (C — C) : SP—SP } sont des liaisons σ
 La liaison (C — H) : SP—S }

La molécule est linéaire, il reste sur chaque atome de Carbone deux orbitales P non hybridés, ces orbitales forment deux liaisons π dans deux plans perpendiculaires.

Exemple : autre molécule de type SP : $MgCl_2$, CO, CO_2 .

4.3 Hybridation SP^2 (120°) Trigonal

C'est un mélange $1OAS + 3OAP \rightarrow$ trois orbitales hybridées SP^2 dans ses composés l'atome centrale est entouré de trois liaisons σ .

Exemple : BH_3 , BCl_3 .

Hybridation SP^2 présente un maximum de stabilité lorsque les électrons soient les plus éloignées les unes des autres en forme un Angle de 120° et par raison de symétrie les trois axes forment des Angles de 120° .

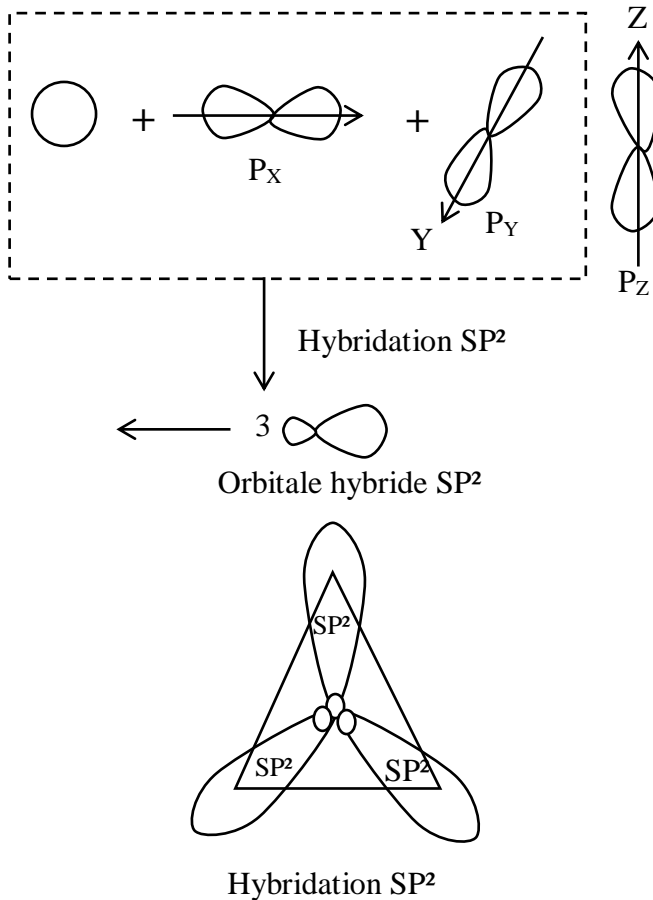
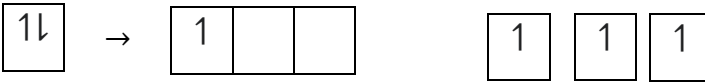


Figure 5-20:Hybridation SP^2

Dans son état normal l'atome de Bore ne possède qu'un seul électron célibataire :



3 orbitales hybrides SP^2 .

La prévalence de Bore dans $B(CH_3)_3$ nécessite l'hypothèse d'un état de valence intermédiaire d'énergie supérieure à celle de l'état normal ou un électron $2S$ migre dans une orbitale $2P$, en mélangeant les orbitales $2S$ $2P_x$ $2P_y$ on peut alors former les trois orbitales hybrides SP^2 .

Chaque liaison σ_{B-C} est formée par recouvrement d'une orbitale SP^2 du Bore et d'une orbitale SP^3 du C.

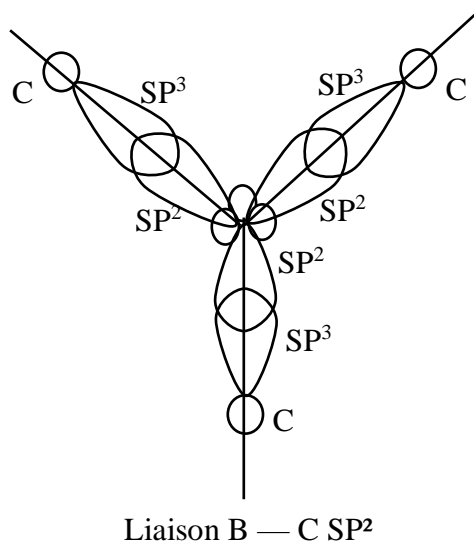


Figure 5-21: Hybridation SP^2 de la molécule $(CH_3)_3$

References

Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] ADDOUN FATIMA, *Constituant de l'atome liaison chimique première année*, Office des publications universitaires. Algérie ,2016.
- [2] OUABDI SAKHRANE NADIA, *Précis de structure de la matière*, Office des publications universitaires .Algérie ,2014.
- [3] SEKKAL ZOHIR, *Atomes et liaisons chimiques*, Office des publications universitaires. Algérie ,1986.
- [4] OUAHES.R; DEVALIER.B, *Chimie générale*, SNED ALGER ,1974.
-