

UEF11/ F113

CHIMIE-1 : Structure de la Matière

1 Année (S01)

Domaine

Sciences et Technologies (ST)

Faculté des Sciences

Département de Chimie

UMBB

2016-2017

Version-1 : Mars 2017

Dr. Nadjib BENOSMANE

Ce livre de Chimie Générale s'adresse aux étudiants en Licences L1 de Sciences et Technologies (ST) et Sciences de la Matière (SM) des premières années d'études supérieures. Il traite la structure de la matière (description de l'atome : constituants, stabilité, propriétés, formation de liaison et molécule.....etc). Le cours est présenté selon le socle commun de domaine Sciences et Technologies 2013, il est renforcé avec des exemples d'application afin d'aider l'étudiant à mieux assimiler les nouvelles notions pour mener à bien son examen.

Nadjib BENOSMANE

n.benosmane@univ-boumerdes.dz

Maître de Conférences (A) à l'UMBB

Chapitre I : Notions Fondamentales

Introduction : la matière est de nature discontinue (qui ne se répète pas d'une façon continue). Elle est formée à partir de grains élémentaires : les atomes (la plus petite particule possible d'un élément selon John Dalton 1807). **105 atomes** ou éléments ont été découverts et chacun d'eux est désigné par son nom et son symbole.

Exemple : le carbone C ; l'azote N ; l'hydrogène H ; l'oxygène O

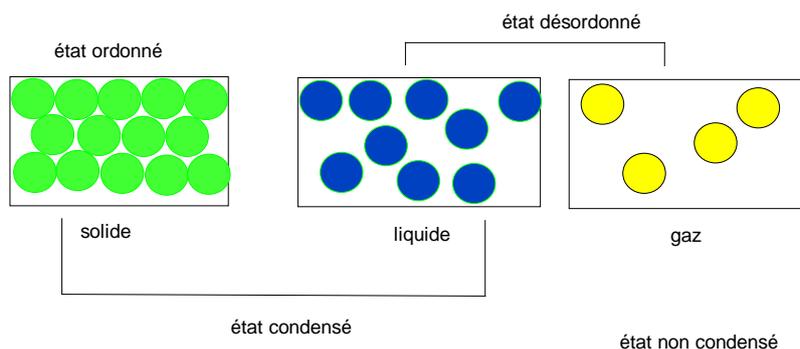
Les atomes différents par leurs structures et leurs masses, ils sont eux-mêmes fragmentés en petites particules : les électrons, les protons et les neutrons, ces derniers sont les mêmes quel que soit la substance ou la matière considérée. En effet l'atome n'existe pas souvent à l'état libre, il s'associe avec d'autres éléments pour former des molécules. On a des molécules : diatomiques (H_2 , O_2 , $NaCl$etc) et des molécules polyatomiques (H_2O , H_2SO_4 ,.....etc)

1) Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière

Etat de la matière :

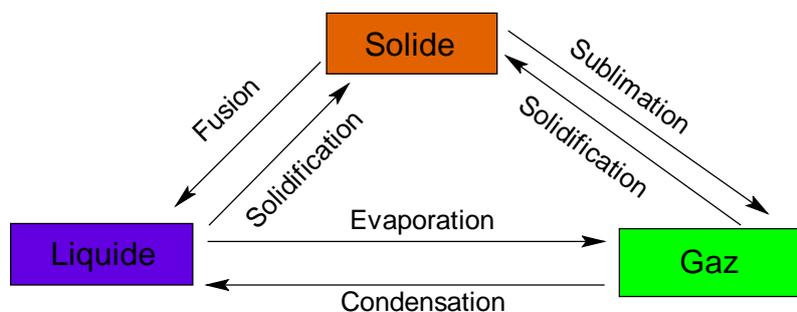
La matière existe sous trois états : solide, liquide et gaz

- Solide : les molécules ont moins de liberté, leurs mouvements se réduisent à de simples oscillations autour de positions de l'équilibre, cet état est condensé qui peut être ordonné (état cristallin) ou désordonné (état amorphe). un solide possède à la fois un volume et une forme propre.
- Liquide : les molécules sont au contact les unes des autres, leurs mouvements sont très limités mais il existe encore une agitation moléculaire et leurs positions relatives se modifient d'une façon continue, ils constituent un état fluide c-à-d déformable. c'est un état condensé et désordonné, un liquide possède un volume propre mais pas de forme propre.
- Gaz : les molécules sont très éloignées les unes des autres, d'autant plus que la pression est plus faible, c'est un état non condensé et totalement désordonné un gaz n'a pas de volume propre, de même les gaz sont doués d'expansibilité : ils occupent tout le volume qui lui est offert.



2) Changement d'état de la matière :

Toute substance pure peut exister sous les trois états fondamentaux de la matière en fonction de la température T et de la pression P : état solide, état liquide et état gazeux. Le passage entre états est représenté dans le schéma ci-dessous :



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

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

Molécule : une molécule est un groupe de plus de deux atomes liés entre eux par des liaisons fortes (liaisons covalentes), c'est la plus petite partie d'un composé qui a les mêmes propriétés. Une molécule est caractérisée par sa formule moléculaire et sa masse molaire moléculaire

La mole, le nombre d'Avogadro (N_A) :

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

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

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

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

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

La définition de la mole permet aussi de déterminer la valeur de la constante universelle qui relie le nombre d'entités à la quantité de matière d'un échantillon.

Cette constante est appelée constante d'Avogadro, symbole N_A . Si $N(X)$ désigne le nombre d'entités X d'un échantillon donné, et si $n(X)$ désigne la quantité de matière d'entités X du même échantillon, on obtient la relation :

$$n(X) = N(X)/N_A.$$

Notons que puisque $N(X)$ est sans dimension, et puisque $n(X)$ est exprimé par l'unité SI mole, la constante d'Avogadro a pour unité dans le système international (SI) : mole^{-1} .

Avogadro démontre que : 1 atome-gramme représente la masse (en gramme) de N atomes et qu'une molécule-gramme représente la masse de N molécule.

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

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

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

Donc dans 12 grammes de carbone-12 on a

$$N_A = (12 \text{ g}) / (1,9926 \cdot 10^{-23} \text{ g}) = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

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

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

Conversion du nombre d'atomes en moles :

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

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

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

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

Masse molaire, masse atomique:

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

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

Calcul de masse molaire :

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

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

Masse molaire de H₂O : $M(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{O}) + 2 \cdot M(\text{H}) = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La masse atomique :

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

Unité de masse atomique (uma, u) :

Elle représente 1/12 éme de la masse d'un atome neutre du l'isotope carbone-12 (¹²C) dans son état fondamental

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

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

Volume molaire :

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

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

Comme $n = \frac{m}{M}$ donc $V_m = \frac{V}{\frac{m}{M}} = \frac{Mv}{m}$ or $\frac{v}{m}$ est l'inverse de la masse volumique ρ donc

$$V_m = M/\rho$$

- cas des liquides : acide sulfurique H₂SO₄ $V_m = 53,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- cas des Gaz : une mole de gaz occupe un volume de 22,414 litre, $V_m = 22,414 \text{ L/mol}$ dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$

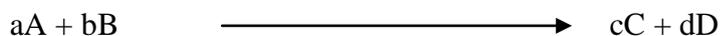
5) Loi pondérale : Conservation de la masse (Lavoisier), réaction chimique

Réaction chimique :

Une réaction chimique est une transformation de composés chimiques (réactifs) en d'autres composés (produits). On présente généralement cette transformation en indiquant les

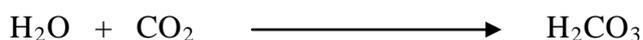
molécules de départ (les réactifs) à gauche et celles obtenues à l'issue de la transformation (les produits) à droite, les deux entités sont séparés par une flèche.

L'écriture d'une réaction chimique n'est que le bilan de cette réaction, comme :



La conservation de la matière (Lavoisier) permet de faire un bilan matière sur chaque élément dans les deux membres de l'équation et par conséquent de déterminer les coefficients stœchiométriques a, b, c et d.

La propriété moléculaire la plus importante pour un chimiste est la facilité qu'a une molécule de se transformer lorsqu'elle est mise en présence d'autres molécules ou ions cette transformation est appelée réaction chimique.



Conséquences :

a) Loi pondérale : Conservation de la masse (Lavoisier)

La loi de conservation de la masse au cours d'une réaction énoncée par Lavoisier est : 'lors d'une réaction chimique, la masse totale des réactifs est égale à la masse totales des produits formés' donc rien ne se perd, rien ne se crée, selon le même principe, il ne peut se créer de charge au cours de la réaction et, en conséquence la charge globale des réactions doit être égale à celle des produits. la réaction est dite équilibrée.

En effet, lors d'une réaction chimique les atomes ne sont ni créés ni détruits, ils se recombinent, ses travaux lui permis d'élaborer une échelle des masses atomiques relatives avec quelques erreurs dues à des mauvaises formulations des composés chimique par exemple : il considère que la formule de la molécule d'eau est OH.

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

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

6) Aspect qualitatif de la matière

a) Corps purs, mélange homogène et hétérogène

Corps pur : possède un seul type de constituant

On distingue deux types de corps :

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

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

Mélange :

La matière se présente en générale sous forme de mélanges : c'est un mélange qui se présente sous plusieurs parties appelées phases. L'état de la phase peut être gaz, liquide ou solide. Une phase est la partie distincte d'un mélange.

On distingue deux types de mélange : homogène et hétérogène

Mélange hétérogène :

Un mélange est hétérogène si, on observe, des variations discontinues de propriétés en passant d'un point à un autre; du sable, un morceau de granit, du chocolat aux noisettes, de la vinaigrette... sont des mélanges hétérogènes.

Exemple :

En phase liquide : mélange d'eau et d'huile (on dit que les deux liquides sont immiscibles)

Mélange eau et le sable

Mélange homogène :

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

Exemple :

1/

- Eau / sucre
- Ethanol/ eau : (on dit que les deux liquides sont miscibles)
- L'air sec : constitué de plusieurs gaz : azote, oxygène, hydrogène, argon .. .etc.

L'air est un mélange homogène de différents gaz: la composition moyenne est :Azote N_2 : 78,05%, oxygène O_2 :20,97%, Dioxyde de carbone CO_2 : 0,03%, gaz rares (He : 0,00046%, Ne : 0,0016%, Ar :0,93270%, Kr :0,0011%, Xe :0,00001%) :0,94, hydrogène H_2 : 0,01%.

2/ Indiquer le type de mélange Eau-Sel (NaCl) : avant la saturation, à la saturation et après saturation

Réponses :

Avant la saturation : le mélange est homogène puisque la totalité de sel est soluble, on observe une seule phase liquide

À la saturation : le mélange est toujours homogène, puisque la précipitation de sel dans la solution n'a pas commencée.

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

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

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

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

Soluté : Toute substance qui peut être dissoute dans le solvant.

Une phase est un milieu (liquide, gaz, ou solide) dont les propriétés varient de façon continue dans l'espace.

Une phase peut être constituée d'un seul corps pur (toutes les molécules constitutives ont la même formule), ou être un mélange homogène de plusieurs corps (plusieurs molécules différentes).

*Lorsque le solvant utilisé est de l'eau, on appelle cette solution une **solution aqueuse**.

Exemple :

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

La solution ainsi formée (eau sucrée) est appelée solution aqueuse, puisque le solvant est l'eau.

La dilution

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

Au cours d'une dilution la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas :

donc : $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$ conservation du masse

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

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

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

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

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

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

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

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

Solution saturée :

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

7) Aspect quantitatif de la matière :

a- Quantité de matière : le nombre de mole

n : quantité de matière en moles est le quotient de la masse de substance et sa masse molaire

$$n \text{ (mol)} = \frac{m \text{ (g)}}{M \text{ (g/mol)}}$$

b- Concentration molaire ou Molarité

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

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

M : équivalente à mol.L^{-1}

c- Molalité

Concentration molale (ou **molalité**) : la molalité C est le rapport de la quantité de soluté exprimée en mole par **masse de solvant** exprimée en kg.

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

d- Concentration pondérale (massique)

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

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

Exemple :

Le sérum physiologique : Un sérum physiologique est une solution composée d'eau stérile (eau traitée dans un autoclave) et de chlorure de sodium. C'est un liquide isotonique du sang. Cette solution est utilisée pour nettoyer le nez, les oreilles ou les yeux des bébés notamment, mais aussi en solutions de réhydratation injectables en perfusion intraveineuse pour des patients déshydratés ne pouvant boire.

Le sérum physiologique à 0,9% (en masse) est une solution de chlorure de sodium qui a une concentration massique de $9,00 \text{ g.L}^{-1}$.

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



$$\text{on à : } C_m = \frac{m \text{ (soluté)}}{V \text{ (solution)}} \Leftrightarrow m = C_m \times V$$

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

e- Fraction pondérale ou massique

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

- La fraction massique est sans unité (g/g; les unités s'annulent)
- La somme des fractions massiques de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1. $\sum_{i=1}^n w_i = 1$
- Le *pourcentage massique* est sa fraction massique multipliée par 100%.

f- Titre

Le titre massique

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

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

La fraction volumique :

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i}$$

- La somme des fractions volumiques de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1. $\sum_{i=1}^n \varphi_i = 1$

g- La fraction molaire

La fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$ en $\left(\frac{mol}{mol}\right)$

- La fraction molaire est sans unité (mol/mol; les unités s'annulent)
- La somme des fractions molaires de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1. $\sum_{i=1}^n x_i = 1$
- Le *pourcentage molaire* est sa fraction molaire multipliée par 100%.

h- Concentration normale ou Normalité

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

Exemple d'application

Quelle est la normalité de chaque solution :

- Solution de HCl 12,1 M, l'acide participe avec un proton donc $n \text{ d'éq}=1$, la normalité de la solution 12,1N
- H_2SO_4 6,1 M, l'acide participe avec deux protons donc $n \text{ d'éq}=2$, la normalité $N= 2 \cdot 6,1 = 12,2 \text{ N}$
- H_3PO_4 6,5 M, l'acide participe avec trois protons donc $n \text{ d'éq}=3$, la normalité $N= 3 \cdot 6,5 = 19,5 \text{ N}$

Parties par million, milliard, billion

Parties par million = ppm

Parties par milliard = ppb

Parties par billion = ppt

- 1 ppm = 1 mg/L (milligramme par litre)
- 1 ppb = 1 $\mu\text{g/L}$ (microgramme par litre)
- 1 ppt = 1 ng/L (nanogramme par litre)

i- Masse volumique et densité

Masse volumique

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

$$\rho \text{ (g/L)} = \frac{\text{masse du solution}}{\text{volume de la solution}}$$

Densité des solides et des liquides par rapport à l'eau

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

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

$$d = \rho / \rho_{\text{eau}}$$

Densité des gaz par rapport à l'air

La densité d'un gaz par rapport à l'air est égale au quotient de la masse m d'un volume v de gaz par la masse m_{air} du même volume d'air (corps de référence), m et m_{air} étant mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression.

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

Si le volume considéré est le volume molaire, alors m = M (masse molaire), sachant que la masse volumique de l'air sec égale à 1,293 g/L

$$m_{\text{air}} = \rho_{\text{air}} \cdot V_{\text{mol}} = 1,293 \times 22,4 = 29 \text{ g}$$

donc :

$$d = \frac{\text{masse du gaz}}{\text{masse de l'air}} = d = \frac{M}{29}$$

La densité n'a pas d'unité

8) Lois des solutions diluées : lois de Raoult

Un liquide pur est caractérisé par les grandeurs suivantes :

- sa température d'ébullition T_e
 - sa température de solidification (congélation) T_f
 - pression de vapeur P₀ à température T donnée
- } à une pression P donnée

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

L'abaissement de la température de congélation (solidification) d'un solvant donné est proportionnelle au nombre de moles de soluté dissous dans ce solvant (exemple mélange $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$). C'est ce qu'on appelle les propriétés "colligatives" du corps dissous. RAOULT a remarqué alors que le même nombre de moles de divers solutés dissous dans la même masse de solvant entraînait le même abaissement de température de congélation.

Les lois de Raoult expriment que les variations ΔT_e , ΔT_f et ΔP_0 sont proportionnelles à m (la molalité de la solution : solvant+soluté). On obtient ainsi trois expressions relatives respectivement à l'ébulliométrie, la cryométrie et la tonométrie.

Ébulliométrie : la température d'ébullition commençante de la solution (solvant + soluté) est supérieure à celle du solvant pur de ΔT_e telle que :

$$\Delta T_e = T_{e1} - T_{e0} = K_e \frac{n}{m'}$$

avec :

T_{e1} : température d'ébullition du mélange (solvant + soluté)

T_{e0} : température d'ébullition du solvant pur

K_e : constante ébulliométrique caractéristique du solvant

n : nombre de moles de soluté

m' : masse de solvant en générale en Kg

Dans le cas où la masse de solvant m' égale à 1 kg le quotient $\frac{n}{m'}$ représente la molalité m_c de soluté (exprimée en mol/Kg) la relation de Raoult peut s'écrire ainsi

$$\Delta T_e = T_{e1} - T_{e0} = K_e m_c$$

De même puisque le nombre de moles n de soluté égale $= \frac{m (\text{masse de soluté})}{M (\text{masse molaire de soluté})}$

La relation de Raoult peut s'écrire :

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

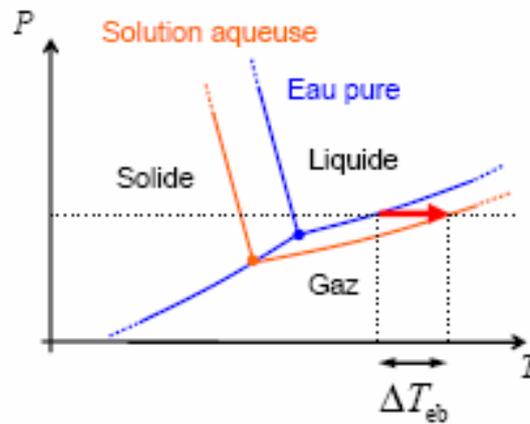
$$\Delta T_e = K_e \frac{m}{Mm'}$$

Avec :

m : masse de soluté

m' : masse de solvant

M : masse moléculaire de soluté



Cryométrie :

La température de congélation de la solution (solvant +soluté) s'abaisse de ΔT_f telle que :

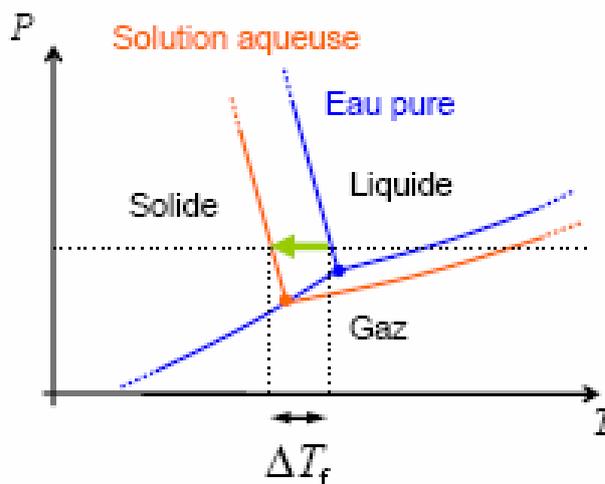
$$\Delta T_f = T_{f0} - T_{f1} = K_f m_c$$

avec :

K_f : la constante cryométrique caractéristique du solvant

m_c : la molalité de soluté exprimée en (mol/Kg) caractéristique du soluté

$$\Delta T_f = K_f \frac{m}{Mm'}$$



Le tableau ci-dessous rassemble les données relatives à un certain nombre de solvants

Données ébulliométriques et cryométrique de certains solvants :

Solvant	Ebulliométrie		Cryométrie	
	K_e	ΔT_e (°C) pour $m_c=0,5$ molalité	K_f	ΔT_f (°C) pour $m_c=0,5$
Acétone	1,71	0,855		
Ethanol	1,22	0,61		
Eau	0,51	0,255	1,86	0,98

Conditions de validité des lois de Raoult :

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

La loi de Raoult s'écrit ainsi :

$$\Delta T_e = K_e \cdot i \cdot m_c$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot i \cdot m_c$$

Le tableau suivant donne une idée sur le calcul de i :

Electrolyte fort/faible	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄
Ions libérés lors de la dissolution	Na ⁺ , Cl ⁻ : $i=2$	K ⁺ , Cl ⁻	2 Na ⁺ , SO ₄ ⁻²
m_c'	$2m_c$	$2m_c$	$3m_c$

Application :

L'utilisation de cette loi physique permet de démontrer que l'acide éthanóique CH₃CO₂H se présente sous la forme de dimères, lorsqu' il est mis en solution dans des solvants polaires aprotiques. C'est l'existence de liaisons intermoléculaires de type hydrogène (interactions fortes de type Van der Waals) qui explique cela. La masse molaire mesurée par cryométrie est égale alors au double de la masse molaire de l'acide éthanóique.

Remarque :

Une propriété colligative d'une solution est une propriété qui dépend uniquement du nombre et non de la nature des particules de solutés en solution. Leur existence est conséquence de la dilution du soluté par le solvant.

Les propriétés colligatives comprennent :

- l'abaissement relatif de la tension de vapeur (ou pression de vapeur saturante) du solvant,
- l'élévation du point d'ébullition,
- l'abaissement du point de solidification ou du point de congélation selon le solvant
- la pression osmotique.

De même si la solution est supposée idéale, qui suit la loi de Raoult, K_e peut être évalué à l'aide de la condition thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur.

$$K_e = \frac{RT_{eb}^2}{\Delta H_{vap}}$$

Où R est la constante universelle des gaz parfaits, M est la masse molaire du solvant et ΔH_{vap} est l'enthalpie de vaporisation molaire du solvant.

CHAPITRE II : PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE LA MATIERE

- 1) Introduction : Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité
- 2) Mise en évidence des constituants de la matière et donc de l'atome et quelques propriétés physiques (masse et charge)
 - 2.1- Electron :
 - a- Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques
 - b- Expérience de J.J.Thomson : Détermination du rapport $|e|/m$
 - c- Expérience de Millikan : Détermination de la charge $|e|$ de l'électron et déduction de sa masse
 - 2.2- Proton : expérience de Goldstein : mise en évidence de la charge positive du noyau
 - 2.3- Neutron : expérience de Chadwick : mise en évidence du neutron existant dans le noyau
- 3) Modèle planétaire de Rutherford
- 4) Présentation et caractéristiques de l'atome (Symbole, numéro atomique Z, numéro de masse A, nombre de proton, neutrons et électron)
- 5) Isotopie et abondance relative des différents isotopes
- 6) Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome : Spectrométrie de masse : spectrographe de Bainbridge
- 7) Energie de liaison et de cohésion des noyaux
- 8) Stabilité des noyaux :
 - a- Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston
 - b- Stabilité et nombre de nucléons : courbe nombre de neutrons = f (Z : nombre de protons)

CHAPITRE II : PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE LA MATIERE

1) Introduction : Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité

Les expériences de Faraday sur l'électrolyse, suggère une relation entre matière et électricité.

Il en résulte deux lois :

a) La masse d'un élément qui apparaît a une électrode est proportionnelle a la quantité d'électricité mise en jeu.

b) Si q est la quantité d'électricité liée a l'apparition d'un atome d'hydrogène, q , $2q$, $3q$,..., nq sont les quantités d'électricité associées respectivement aux atomes qui se combinent a 1, 2, 3,..., n atomes d'hydrogène. Nombres entiers, électricité décomposée en particules élémentaires contenues dans les atomes.

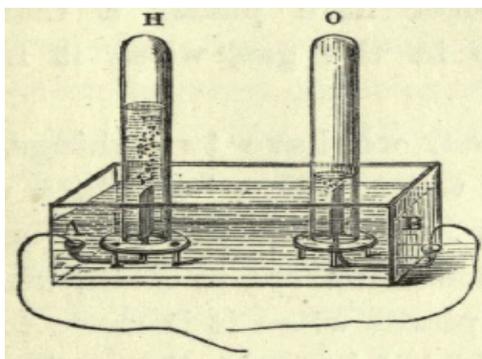


Fig.2. La décomposition de l'eau par le courant, principe du voltamètre.

[Faraday, *On the Various Forces of Matter*, 1860]

2) Mise en évidence des constituants de la matière

2.1- Electron :

a- Expérience de Crooks (1879) et caractéristiques des rayonnements cathodiques :

Cette expérience est réalisée dans un tube à décharge représenté sur la figure ci-dessous

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

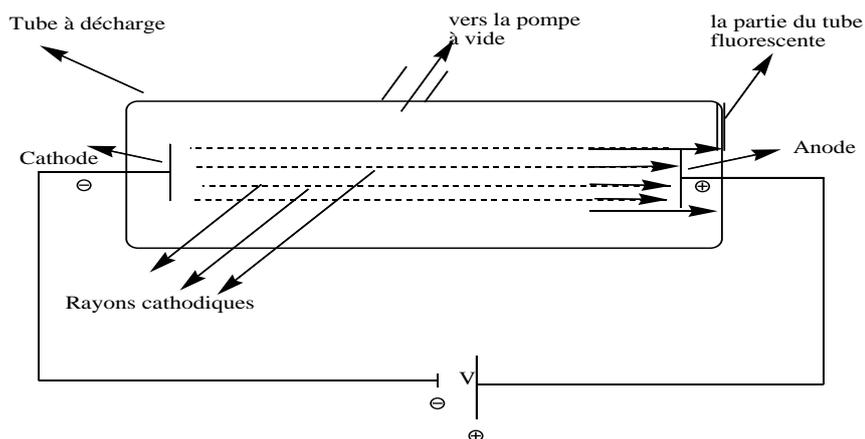


Figure : Expérience de Crookes (1879)

Ces rayons cathodiques sont déviés par un champ électrique vers le pôle positif, ce qui indique que les particules constituant ces rayons sont chargées négativement.

En 1891, Stoney a donné le nom de l'électron aux particules constituant les rayons cathodiques.

b- Expérience de J.J.Thomson (1895) : Détermination du rapport $|e|/m$

J.J Thomson entreprend une étude quantitative des rayons cathodiques il a pu déterminer la valeur du rapport charge/masse des particules issues de la cathode, la valeur de ce rapport ne dépend pas du matériau de la cathode ni du gaz résiduel dans le tube cathodique.

$$\frac{|e|}{m} = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ Coulombs/Kg}$$

b- Expérience de Millikan (1908) : Détermination de la charge $|e|$ de l'électron et déduction de sa masse

Quelques années plus tard, Robert Millikan a pu déterminer la valeur de la charge de l'électron, en étudiant les mouvements d'une gouttelette d'huile électrisée entre les plaques d'un condensateur horizontal. La valeur absolue de cette charge électrique représente la plus petite charge électrique que puisse porter une particule c'est la charge élémentaire de l'électron. Toute charge électrique ne peut être, en valeur absolue, qu'un multiple entier de celle de l'électron, aucune charge plus petite n'a été trouvée jusqu'à présent (c'est la charge élémentaire). $|e|$ Est identifiée à la valeur absolue de la charge de l'électron qui est négative :

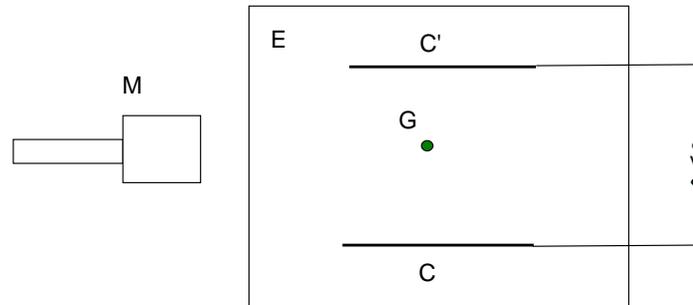
$$|e| = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C (coulombs)}$$

Charge de l'électron = $-e = q = -1,60217733 \cdot 10^{-19}$ Coulomb ou C

Une mole d'électrons à une charge

$$Q = -e \cdot N_A = -1,60217733 \cdot 10^{-19} \cdot 6,0221367 \cdot 10^{23} = -96485,31 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le Faraday = charge par mole, $1F = +96485,31 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$



Expérience de Millikan (1908)

C, C' : plaques métalliques entre lesquelles existe un champ électrique variable

G : gouttelette d'huile électrisée

E : enceinte vidée d'air

M : microscope d'observation

Le mouvement naturel de chute libre de la gouttelette d'huile est modifié.

Connaissant le rapport $\frac{|e|}{m}$ et la charge élémentaire : $|e|$, il est aisé de déduire la masse de l'électron

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

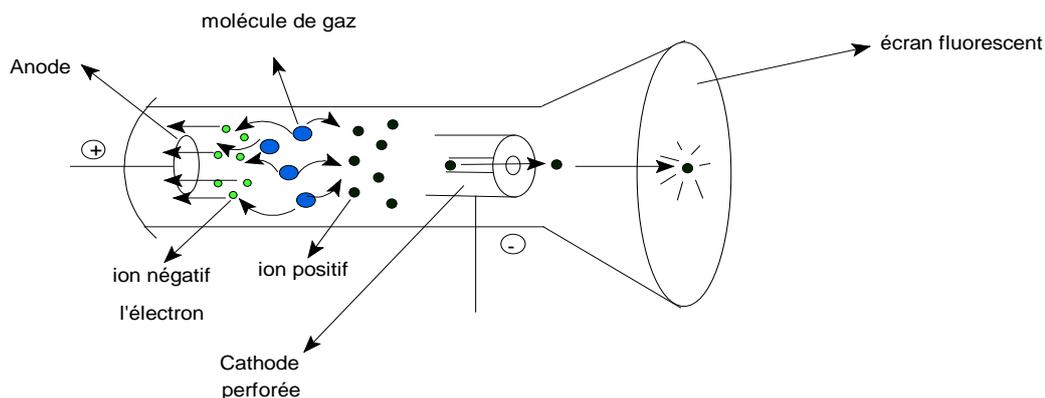
$$|e| = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C} \text{ donc } m = \frac{A}{|e|} = \frac{1,759 \cdot 10^{11}}{1,60217733 \cdot 10^{-19}}$$

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

2.2- Proton : expérience de Goldstein : mise en évidence de la charge positive du

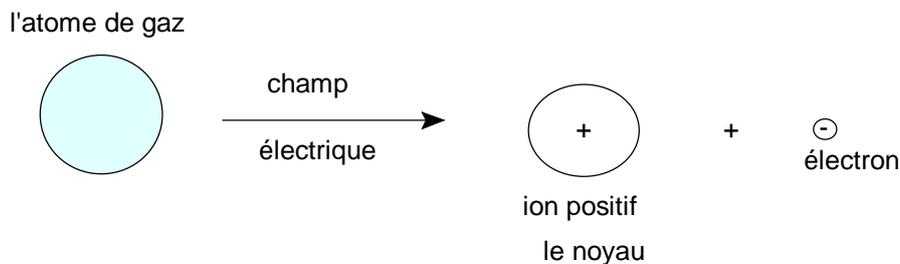
noyau

Si la cathode d'un tube à décharge est perforée, des particules positives la traversent, nommées rayons canaux, ces particules sont, en fait des ions dont la masse varie avec la nature du gaz contenu dans le tube.



Expérience de Goldstein

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



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

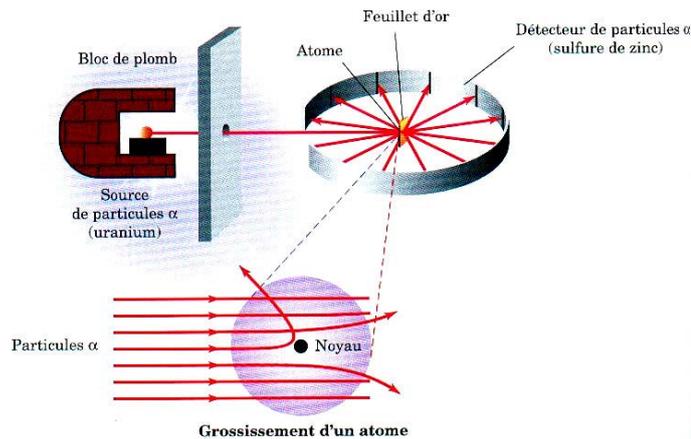
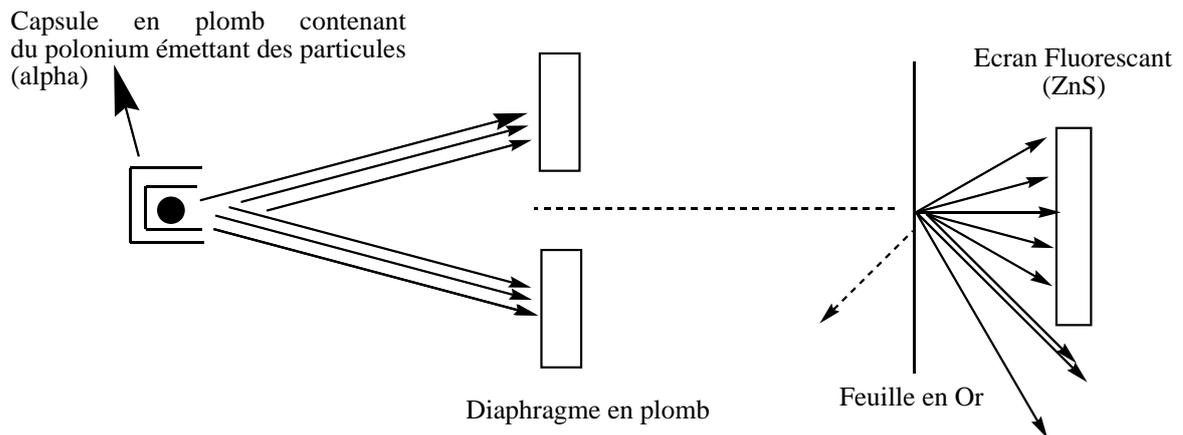
3- Neutron : expérience de Chadwick : mise en évidence du neutron existant dans le noyau

Que contient le noyau ?

Mise en évidence du Noyau (protons et neutrons)

Expérience de Rutherford (1911)

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



Interprétation des résultats de l'expérience :

La quasi-totalité des noyaux He^{+2} (α) provenant de la désintégration de polonium traversent la feuille d'or sans être déviés (99,9%), alors que d'autres particules traversent en étant simplement déviés (1/100). En fin, très peu de noyaux sont repoussés par la feuille en arrière (1/20000).

La feuille mince de l'or est constituée essentiellement du vide. Sa masse se trouve donc concentrée en certains points. Les particules passent dans leur grande majorité, entre ces points de matière condensée qui sont les noyaux atomiques.

Pour expliquer ces résultats observés, Rutherford évolue le rayon du noyau (r_n) assimilé à une sphère rigide et le rayon de l'atome (r_a) : il trouve que :

$$r_n = 10^{-14} \text{ m et } r_a = 10^{-10} \text{ m}$$

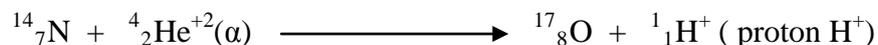
Le rapport $r_a / r_n = 10^4$ ceci montre que le rayon de l'atome est 10000 fois plus grand que le rayon du noyau donc :

- La valeur du rapport r_a / r_n très grande et les dimensions des particules (α) très petites font que la probabilité de rencontre entre particules (α) et noyaux de la feuille d'or est très faible à cause de vide qui existe entre eux.
- Les particules (α) qui ne rencontrent pas les noyaux face à face mais de côté sont déviés
- Une très petite proportion des particules (α) revient en arrière lorsqu'elle frappe de plein fouet le noyau (rencontre face à face)
- La structure de l'atome est dite «*lacunaire*» puisque l'électron est très loin du noyau.

Constitution du noyau atomique

Le noyau est formé de particules élémentaires stables appelées nucléons : neutrons et protons.

- Le proton à été découvert par Rutherford en bombardant des atomes d'azote par des particules (α) selon la réaction nucléaire suivante :



Les protons sont charges positivement

$$q_p = +e = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

de même la masse de proton est 1836 fois supérieure à celle de l'électron

$$m_p = 1,672623 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} = 1836 m_e$$

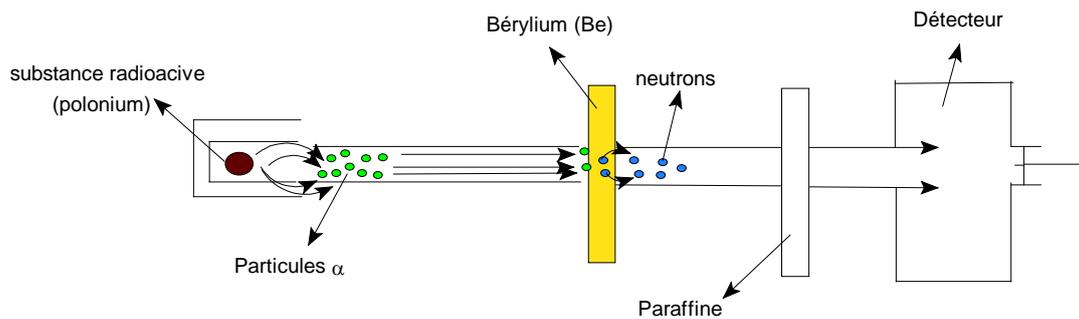
$$m_p = 1,007276470 \text{ u}$$

- Le neutron lui-même à été découvert par Chadwick (1932) en bombardant des atomes légers comme le béryllium, le bore ou le lithium par des particules (α) selon la réaction nucléaire suivante :



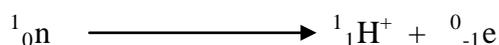
Le neutron est une particule électriquement neutre (les neutrons n'ont pas de charge électrique, on ne peut pas les détecter de la même manière que les protons et les électrons), sa masse est 1838 fois supérieure à celle de l'électron

$$m_n = 1,6747 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} = 1,00866 \text{ u}$$



Expérience de Chadwick (1930)

Remarque : il à été observé qu'à l'état libre le neutron est instable, il se désintègre spontanément en donnant lieu à un proton et un électron

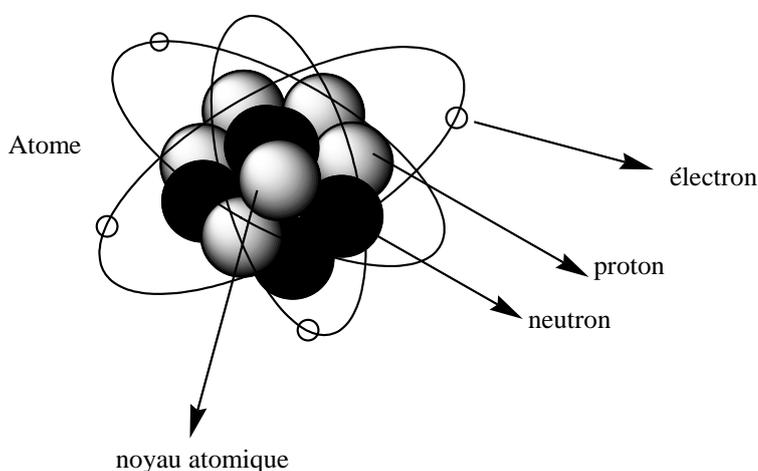


En conclusion : toute la masse de l'atome est concentrée dans son noyau

3) Modèle planétaire de Rutherford

Avec ces trois particules fondamentales : électron, proton et neutron on peut construire un nouveau modèle de l'atome le modèle de Rutherford. dans ce modèle l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement dans lequel est concentré presque toute sa masse il ressemble au soleil, il contient des neutrons en nombre N et des protons en nombre Z, sa charge totale vaut :+Ze le nombre Z est appelé numéro atomique, et la somme Z+N =A est le nombre de masse de l'atome. Alors que les électrons (les planètes) gravitent autour du noyau formant ainsi un nuage électrique.

Un atome contient un noyau situé en son centre, et des électrons qui tournent autour. Le noyau contient des nucléons (protons+ neutrons).



- Les électrons sont des particules très légères et chargées négativement, ils sont notés (é)

Avec e : charge élémentaire

- Les nucléons sont les neutrons (n) neutres électriquement et les protons (p) chargés positivement et portant la charge +e.

Remarque : Dans un atome neutre, il y a exactement le même nombre de protons et d'électrons

4) Présentation et caractéristiques de l'atome (Symbole, numéro atomique Z, numéro de masse A, nombre de proton, neutrons et électron)

Représentation d'un élément chimique :

Un élément A_ZX peut être décrit par deux nombres :

- Z : Le nombre de charge ou numéro atomique : il désigne le nombre de protons ou d'électrons Z, pour un élément quelconque la charge du noyau est +Z.e. De même la charge des électrons sera -Z.e

donc : Z= nombre de protons = nombre d'électrons (à condition que l'élément soit neutre, à l'état fondamental)

- A : le nombre de masse : il désigne le nombre de nucléons (protons + neutrons) avec $A = Z + N$

Ou Z nombre de protons et N nombre de neutrons

Exemple : constituant de quelque élément

Elément	Nombre de protons	Nombre de masse A	Nombre de neutron N	Nombre d'électron
${}^9_4\text{Be}$	4	9	5	4
${}^{16}_8\text{O}$	8	16	8	8
${}^{12}_6\text{C}$	6	12	6	6
${}^{19}_9\text{F}$	9	19	10	9

5) Isotopie et abondance relative des différents isotopes

5.1 Isotopes d'un élément chimique :

Si deux atomes possèdent le même numéro atomique (Z) mais des nombres de neutrons différents (N), on dit alors que l'élément présente des isotopes. En effet les isotopes sont des atomes d'un même élément dont les noyaux présentent le même nombre de proton (Z) et un nombre de neutrons (N) différents.

Exemple :

L'hydrogène naturel est constitué de trois isotopes

^1_1H : hydrogène 1 électron + 1 proton + 0 neutron

^2_1H : deutérium 1 électron + 1 proton + 1 neutron

^3_1H : tritérium 1 électron + 1 proton + 2 neutron

Isotopes du carbone : ^{12}C le carbone-12 présente trois isotopes $^{12}_6\text{C}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{14}_6\text{C}$ contenant respectivement 6, 7 et 8 neutrons, l'abondance dans la nature : 98,9 %, 1,09%, <0,01%.

5.2 Masse atomique moyenne d'un élément chimique

La masse atomique moyenne d'un élément chimique, exprimée en gramme par mol est la masse moyenne pondérale du mélange isotopiques naturels en tenant compte de leur abondance relative (répartition isotopique dans la nature) formule générale :

$$\begin{cases} 100.m(^A_Z\text{X}) = m_1(^{A1}_Z\text{X})Y_1 + m_2(^{A2}_Z\text{X})Y_2 + m_3(^{A3}_Z\text{X})Y_3 + \dots\dots\dots \\ Y_1+Y_2+Y_3 +\dots\dots\dots=100\% \end{cases}$$

Avec

Y_n l'abondance relative

$m(^A_Z\text{X})$: la masse moyenne de l'élément chimique considéré

$m_1(^{A1}_Z\text{X})$: la masse atomique de l'isotope $^{A1}_Z\text{X}$ avec une abondance Y_1

Exercice d'application :

Déterminer la masse atomique moyenne du magnésium (la masse atomique du magnésium naturel) à partir de ses trois isotopes naturels :

Isotopes	Masse atomique (g/mol)	Abondance relative (%)
$^{24}_{12}\text{Mg}$	23,9850	78,99
$^{25}_{12}\text{Mg}$	24,9858	10,00
$^{26}_{12}\text{Mg}$	25,9826	11,01

La masse atomique du magnésium naturel (M) est la moyenne pondérée de celles des trois isotopes elle s'écrit :

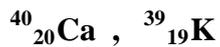
$$100.M = 78,99. 23,9850 + 10,00. 24,9858 + 11,01. 25,9826$$

$$M = 24,3050 \text{ g/mol}$$

Remarque :

Les isotopes possèdent les mêmes propriétés chimiques, mais des propriétés physiques différentes.

- On appelle noyaux isotones des noyaux ayant le même nombre de neutrons (N) :



- On appelle noyaux isobares, des noyaux ayant le même nombre de masse (A) :



- 6) Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome : Spectrométrie de masse : spectrographe de Bainbridge

Pour déterminer la masse d'un atome, la méthode la plus pratique consiste à mesurer le rapport $\frac{q}{M}$ de l'atome ionisé, q étant la charge de l'ion, et M sa masse, les appareils employés sont des spectromètres de masses, ils mesurent le rapport $\frac{q}{M}$, il existe plusieurs types de spectromètre parmi eux : le spectromètre de Bainbridge

Ce spectre comprend :

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

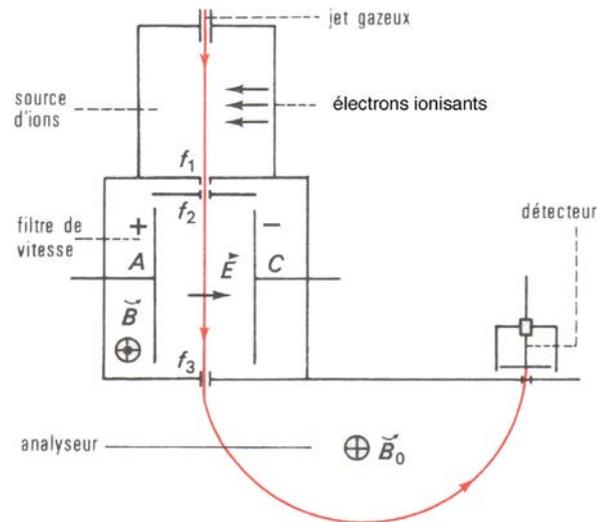
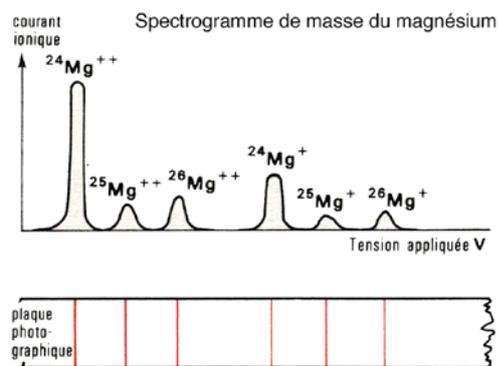


Schéma de principe du spectromètre de BAINBRIDGE

De même ces spectromètres peuvent être séparateurs d'isotopes, en effet l'intensité du courant ionique I de l'isotope, car chaque isotope a une masse atomique différente ($A_1, A_2, A_3, A_4, \dots$) enregistré par le détecteur est proportionnelle à l'abondance relative des différents isotopes.



7) Energie de liaison et de cohésion des noyaux

7.1 Energie de cohésion (liaison) du noyau atomique :

Expérimentalement, on constate que la masse du noyau n'est pas égale, comme on pourrait s'y attendre à la somme des masses des nucléons, c'est-à-dire que l'on a :

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

On sait aujourd'hui que ce défaut de masse (différence de masse Δm) correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour assurer la cohésion du noyau. Cette différence de masse est appelée :

Défaut de masse

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

$[Z.m_p + (A-Z).m_n]$: représente la masse des nucléons

Remarque :

En négligeant la masse des électrons devant la masse des nucléons, on peut assimiler la masse d'un atome à celle de son noyau.

7.1.1 Equivalence : Masse-Energie

En effet, Einstein a établi que le défaut de masse Δm et l'énergie ΔE étaient proportionnelles selon la formule

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

Où C : célérité (vitesse) de la lumière dans le vide $= 3.10^8$ m/s

Selon Einstein, la perte de masse se transforme en énergie permettant de maintenir la cohésion des nucléons dans le noyau.

Exemple 1 :

Déterminer la perte de masse lors de la formation du noyau d'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ à partir de ses nucléons

Données : $m_p = 1,00728$ u ; $m_n = 1,00866$ u , $m_U = 234,9942$ u

Le noyau de l'uranium $^{235}_{92}\text{U}$ est formé de 92 protons et 143 neutrons

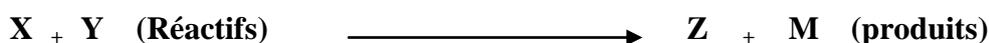


$$\Delta m = (92. 1,00728 + 143. 1,00866) - 234,9942$$

$$\Delta m = 1,91394 \text{ u}$$

Remarque : pour une réaction nucléaire donnée l'énergie est t-elle dégagée ou absorbée ???

Pour savoir en vérifier le signe de ΔE qui dépend uniquement du signe de Δm puisque le C^2 est toujours positif



Le défaut de masse de la réaction nucléaire $\Delta m = \sum m(\text{Produits}) - \sum m(\text{réactifs})$

si $\Delta m < 0$ donc $\Leftrightarrow \Delta E < 0$ l'énergie est dégagée (libérée)

par contre si $\Delta m > 0$ donc $\Leftrightarrow \Delta E > 0$ l'énergie est Absorbée (consommée)

Exemple 2 :

Calcul de défaut de masse pour l'hélium ${}^4_2\text{He}$, sachant que la masse exacte de l'hélium est égale à 4,0026u.

Le noyau d'hélium est formé de deux protons et deux neutrons

d'où $\Delta m = (2 \times 1,0074 + 2 \times 1,0086) - m_{\text{noyau}} (4,0026\text{u})$

$$\Delta m = 0,0294 \text{ u}, \quad 1 \text{ u} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

Maintenant calculons l'énergie pour un noyau d'hélium c-à-d un atome.

$$\Delta m = 0,0294 \times 1,6605 \cdot 10^{-27} = 4,98 \cdot 10^{-29} \text{ Kg}$$

- L'énergie par noyau :

$$\Delta E = \Delta m \cdot C^2 = 4,98 \cdot 10^{-29} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 \Leftrightarrow \Delta E = 4,48 \cdot 10^{-12} \text{ joule par noyau (J/noyau)}$$

- L'énergie par mole :

On multiplie par le nombre d'Avogadro N_A donc $\Delta E = 4,48 \cdot 10^{-12} \times 6,022 \cdot 10^{23}$

$$\Leftrightarrow \Delta E = 2,7 \cdot 10^{12} \text{ J/mol}$$

- l'énergie pour un atome-gramme d'hélium :

$$\Delta m = 0,0294 \text{ u}$$

donc $\Delta m = 0,0294 \text{ g/mol} = 0,0294 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/mol}$

$$\Delta E = \Delta m \cdot C^2 = 0,0294 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 \Leftrightarrow \Delta E = 2,64 \cdot 10^{12} \approx 2,7 \cdot 10^{12} \text{ J}$$

7.2 Energie de liaison (cohésion) par nucléon :

L'équivalence énergétique du défaut de masse, donné par la relation d'Einstein ($\Delta E = \Delta m C^2$), représente l'énergie de liaison (cohésion) des nucléons dans le noyau

Un noyau donné contient A nucléons (protons Z + neutrons $(A-Z)$)

E/A : est l'énergie moyenne de liaison par nucléon

1 eV : énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel (dpp) de 1V sur 1 m avec $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, C= vitesse de la lumière (célérité de la lumière) dans le vide $2,997925 \cdot 10^8 \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

La masse de 1 uma ($1,66056 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$) correspond à une énergie $931,49 \cdot 10^6 \text{ eV} = 931,49 \text{ MeV}$.

8) Stabilité des noyaux :

a- Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston

La stabilité d'un noyau est d'autant plus élevée que l'énergie de liaison par nucléon est grande, elle est voisine de 8 MeV/nucléon pour la plupart des noyaux stables

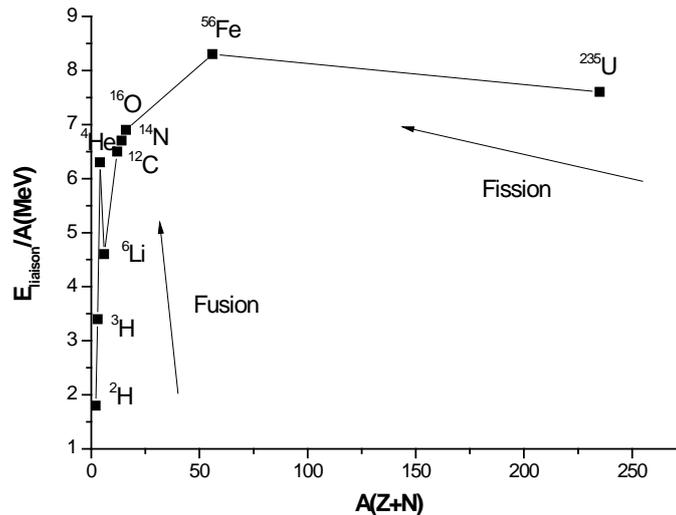
Exemple :

Pour l'uranium ^{235}U :

$$E/A = \frac{(1,91394) \cdot c^2 \cdot 1,66056 \cdot 10^{-27}}{1,6 \cdot 10^{-19}} / 235$$

E/nucléon (l'uranium ^{235}U) = 7,605 MeV

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



Courbe d'Aston

b-Stabilité et nombre de nucléons : courbe nombre de neutrons = f (Z : nombre de protons)

Zone de stabilité

Le diagramme représente la variation du nombre de masse A en fonction du numéro atomique Z dans les noyaux

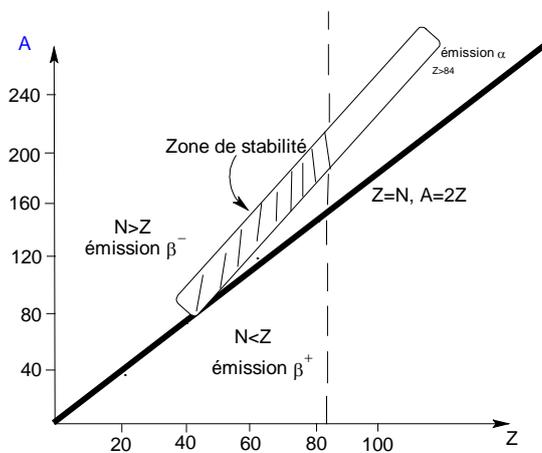


Diagramme de stabilité des isotopes

Entre $1 \leq Z \leq 20$ tous les noyaux sont stables avec $Z \approx N$

Entre $20 \leq Z \leq 84$ les noyaux sont peu stables $N > Z$, il faut plus de neutrons pour compenser la répulsion électrostatique du proton

Tout les noyaux pour les quels $Z \geq 84$ les noyaux sont très instables ils sont radioactifs (émission α)

8.3 Isotopes stables et instables :

Il existe 331 isotopes naturels dont 279 sont instables, et le reste sont radioactifs, l'expérience à montré que la stabilité des nucléides est liée à la parité des deux nombres Z et N ou à l'un des deux, le tableau représente les isotopes naturels stables

Nombre de masse A	Nombre de proton Z	Nombre du nucléide
Pair	Pair	168
	Impair	4*
Impair	Pair	57
	Impair	50

4* : ${}^2_1\text{H}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{14}_7\text{N}$

8.4 Nombres magiques :

Les noyaux qui possèdent 2, 8, 20, 50, 82 et 126 protons ou neutrons sont particulièrement stables, et le nucléide correspondant est abondant dans la nature. Ces nombres sont appelés nombres magiques

Exemple : d'élément chimique stable

Nucléide	${}^{16}_8\text{O}$	${}^{40}_{20}\text{Ca}$	${}^{208}_{82}\text{Pb}$
Numéro atomique Z	8	20	82
Nombre de neutrons N	8	20	126

CHAPITRE III : RADIOACTIVITE – REACTIONS NUCLEAIRES

- 1) Radioactivité naturelle (rayonnements α , β et γ)
- 2) Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires :
 - a- Les transmutations
 - b- Fission nucléaire
 - c- Fusion nucléaire
- 3) Cinétique de la désintégration radioactive :
 - a- Loi de décroissance radioactive
 - b- La constante radioactive λ
 - c- Activité radioactive A
 - d- La période radioactive ou temps de demi vie T (ou $t_{1/2}$)
- 4) Applications de la radioactivité :
 - a- Traceurs
 - b- Armes nucléaires
 - c- Source d'énergie
 - d- Datation d'échantillons anciens
- 5) Dangers de la radioactivité

Chapitre III

Radioactivité – Réactions nucléaires

1) Radioactivité naturelle (rayonnements α , β et γ):

Henri Becquerel a découvert la radioactivité en 1896, il avait rangé un sel d'uranium dans un tiroir sur des plaques photos (une plaque photographique) qui ont été impressionnées comme si elle avait été exposée à la lumière. Il montre que cette faculté d'émettre des rayons est une propriété intrinsèque de l'élément d'uranium. Il les appelle rayons uraniques.



Plaque photographique de Henri Becquerel

Marie Sklodowska Curie, en 1898 découvrit que certains minéraux d'uranium émettaient plus de rayonnements que l'uranium lui-même. En juillet 1898, aidée par son mari, elle découvre le polonium et, en décembre de la même année, le radium. Marie curie montre que les noyaux de tous ces éléments émettent des particules énergétiques et un rayonnement appelé Radioactivité. La radioactivité n'est pas spécifique à l'uranium c'est une propriété des atomes. La radioactivité résulte de l'instabilité des noyaux de certains éléments naturels, c'est la radioactivité naturelle.

La transformation d'un noyau vers un autre noyau s'appelle transmutation radioactive

On distingue deux types de transmutation

Spontanée : désintégration radioactive naturelle (radioactivité manifestée par des nucléides naturels)

Provoquée : radioactivité artificielle

Si l'atome est instable le noyau va se transformer au cours de temps pour acquérir un état plus stable, cette transformation est appelée désintégration, cette désintégration est accompagnée en général par des émissions de rayonnement se processus est appelé radioactivité.

Remarque : lors de la désintégration nucléaire il y a conservation du nombre de charge Z et du nombre de masse A c'est le principe de conservation.



avec:

$$A = A_1 + A_2 \quad \text{et} \quad Z = Z_1 + Z_2$$

Rayonnement nucléaire :

E. Rutherford a identifié trois types de radioactivité :

rayonnement α , β et γ

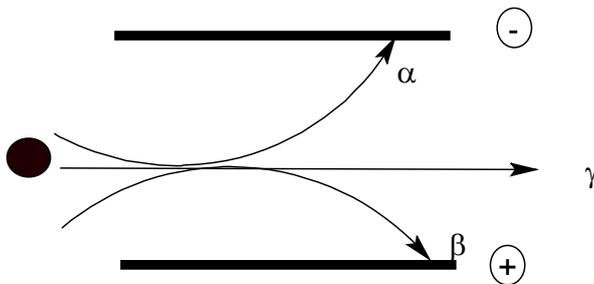
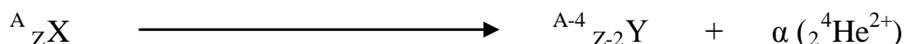


Figure : Influence d'un champ électrique sur la trajectoire des particules radioactives

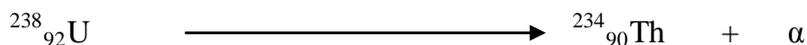
Rayons α :

Constitués de particules α , noyau d'hélium ou hélion (${}_2^4\text{He}^{2+}$) notation ${}_2^4\alpha$ ou α . ils sont émis essentiellement par des noyaux lourds

L'équation nucléaire générale est la suivante :

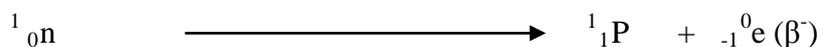


Exemple :



Rayons β :

Constitués d'électrons (${}_{-1}^0\text{e}$) noté (β^-) qui sont formés lors de la transformation dans le noyau d'un neutron en proton selon la réaction nucléaire suivante :



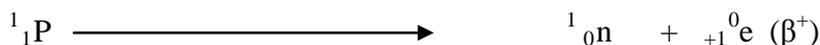
Exemple :



Remarque :

On distingue les (é) négatifs (négatons) β^- les (é) positifs (positons) : $\beta^+ : {}_1^0\beta$

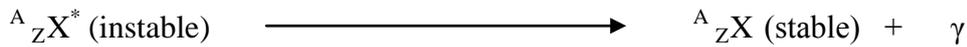
Le positon (positron en anglais) est formé lors de la transformation dans le noyau d'un proton en neutron :



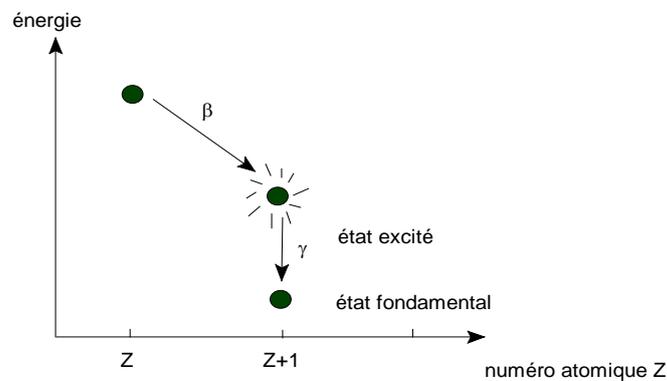
C'est un rayonnement caractéristique des éléments légers

Rayons γ :

Rayonnement électromagnétique de très haute énergie de même nature que la lumière (c'est le photon)



En général lorsqu'un noyau est formé lors d'une désintégration α ou β , il n'atteint pas immédiatement son état fondamental il se trouve dans un état excité. Le passage de l'état excité à l'état fondamental libère un photon γ ou une cascade de photons de grande énergie.



émission γ après un processus de désintégration β

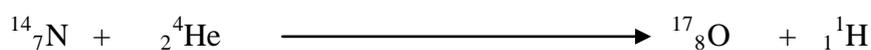
L'émission γ ne modifie ni le numéro atomique, ni le nombre de masse.

2) Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires :

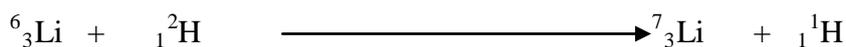
- a- Les transmutations
- b- Fission nucléaire
- c- Fusion nucléaire

a- transmutations nucléaires :

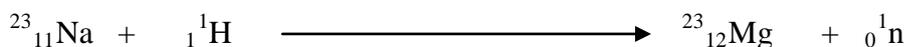
Ces réactions produisent des nucléides de nombre de masse égal ou très voisin de celui du nucléide qui a servi de cible, les nucléides formés sont stables ou radioactifs :



notation abrégée de cette réaction : $^{14}\text{N} (\alpha, \text{P}) ^{17}\text{O}$



notation abrégée de cette réaction : ${}^6\text{Li} (\text{d}, \text{P}) ^7\text{Li}$



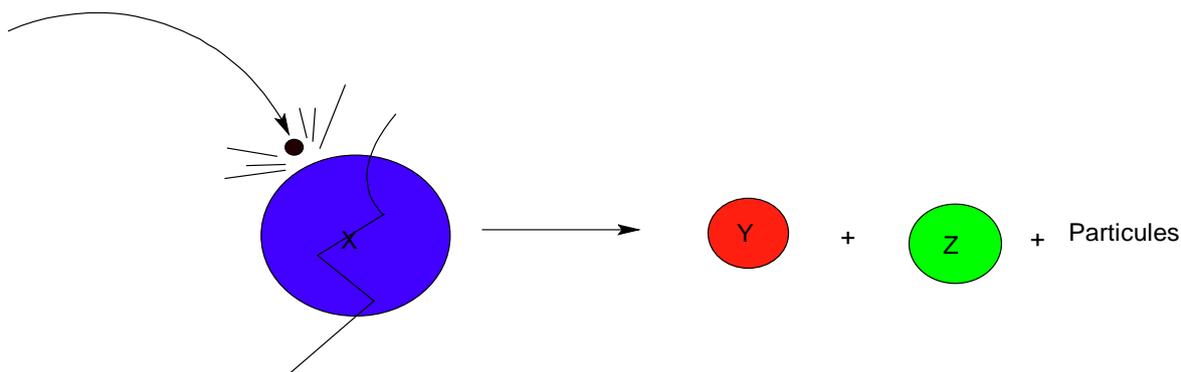
notation abrégée de cette réaction : ${}^{23}\text{Na} (\text{P}, \text{n}) ^{23}\text{Mg}$

Nucléide :

Un type de l'atome est caractérisé par les valeurs des deux nombres Z (protons ou électrons) et N (neutrons). Un couple de ces deux valeurs définit un nucléide, en effet un nucléide est l'ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons donc $N=Z$

b- La fission nucléaire

Rupture d'un noyau en au moins deux noyaux plus légers de masses comparables avec émission de neutrons. Cette réaction nucléaire s'accompagne souvent d'un grand dégagement d'énergie.



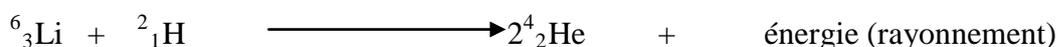
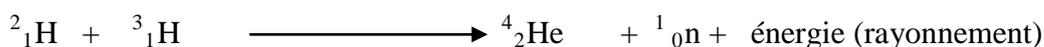
Exemple : fission d'un noyau d'uranium 235 :



Un noyau d'uranium fissionne s'il est heurté par un neutron, il émet alors deux neutrons, si le processus ne cesse pas il donne lieu à une réaction nucléaire en chaîne.

c- La fusion nucléaire

C'est la réunion de deux noyaux légers en un noyau plus lourds avec un dégagement d'une quantité considérable d'énergie, parmi les réactions de fusions connues citons :



3) Cinétique de la désintégration radioactive :

- a- Loi de décroissance radioactive
- b- La constante radioactive λ
- c- Activité radioactive A
- d- La période radioactive ou temps de demi vie T (ou $t_{1/2}$)

a) La loi de désintégration radioactive :

noyau parent instable \longrightarrow noyau fille stable + rayonnement

Par analogie à une réaction chimique, la vitesse de réaction est d'ordre 1

En effet, l'expérience montre que le nombre d'atomes radioactifs qui se désintègrent est proportionnel au nombre d'atomes instables (N) présents à l'instant (t) donnée

La vitesse de désintégration s'écrit :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

avec :

λ : constante de désintégration ou constante radioactive unité de temps (t^{-1}) (s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} , an^{-1} )

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt \quad ; \quad \text{après intégration}$$

$$\int (dN)/N = \int -\lambda dt \quad \Leftrightarrow \quad \ln N = -\lambda t + cte \quad \dots\dots(I),$$

à $t=0$; N_0 nombre de noyau de l'élément à l'instant initial, cette condition permis de trouver la constante cte

$\ln N_0 = -\lambda \cdot 0 + cte$ d'où $cte = \ln N_0$, je remplace la cte par sa valeur dans (I)

$$\ln N = -\lambda t + \ln N_0$$

$$\ln N - \ln N_0 = -\lambda t$$

$\ln (N/N_0) = -\lambda t \quad N/N_0 = e^{-\lambda t}$ la loi de désintégration s'écrit ainsi comme suit :

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

avec :

- N : nombre de noyaux à l'instant (t) (le nombre de noyaux qui reste après un temps (t) donnée)
- N_0 : nombre de noyaux à l'instant ($t=0$)

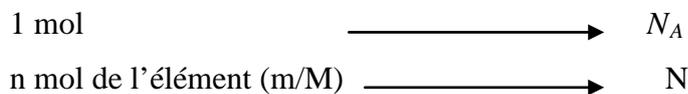
$N-N_0$: représente le nombre de noyaux radioactifs désintégrés au bout d'un temps t donné



à $t \neq 0$ N (nombre de particules restantes après un temps t donné) $N_0 - N$ (désintégrés au bout d'un temps t donné)
 $N = N_0 e^{-\lambda t}$

Cette loi peut être écrite sous une autre forme en fonction de la masse de l'élément radioactif étudié puisque :

Dans 1 mole de l'élément on a N_A le nombre d'Avogadro



Donc $m/M = 1 \text{ mol} \times N/N_A$ donc $N = m \cdot N_A/M$ et de la même façon $N_0 = m_0 \cdot N_A/M$ je remplace N et N_0 par sa formule il en résulte que :

$$m \cdot \cancel{N_A/M} = (m_0 \cdot \cancel{N_A/M}) \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{donc } \mathbf{m = m_0 e^{-\lambda t}} \quad \text{ou } \mathbf{n = n_0 \cdot e^{-\lambda t}}$$

avec :

n : nombre de mole de l'élément

m : la masse de l'élément radioactif à l'instant $t \neq 0$

m_0 : la masse de l'élément radioactif à l'instant $t=0$

b) Période radioactive (T) ou temps de demi-vie ($t_{1/2}$) :

On caractérise généralement un élément radioactif par sa période (T) ou temps de demi-vie :

le temps pour lequel $N = N_0/2$

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Quand $N = N_0/2$ donc on est à $t = t_{1/2}$

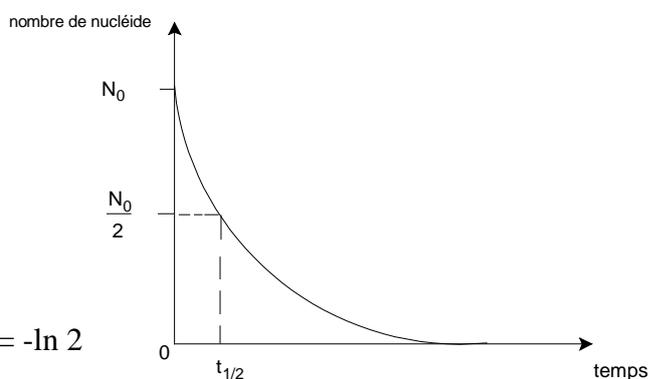
$$N_0/2 = \cancel{N_0} e^{-\lambda t_{1/2}} \quad \text{il convient d'écrire :}$$

$$e^{-\lambda t_{1/2}} = 1/2$$

$$\ln(e^{-\lambda t_{1/2}}) = \ln(1/2)$$

$$-\lambda t_{1/2} = \ln(1/2) \text{ or } \ln(1/2) = -\ln 2 \text{ d'où } -\lambda t_{1/2} = -\ln 2$$

$$\text{donc } t_{1/2} = \ln 2 / \lambda \quad t_{1/2} = T = 0,69 / \lambda \text{ et } \lambda = \ln 2 / t_{1/2}$$



Exemple :

La période de ^{238}U : $4,5 \cdot 10^9$ ans, ^{131}I : 8,1 jours

c) L'Activité :

C'est une vitesse de désintégration, elle représente le nombre de noyaux d'un élément radioactif qui se désintègre par unité du temps et pour une masse donnée.

$$A = - \frac{dN}{dt} = \lambda N$$

où A : représente l'activité qui est le nombre de désintégration par second

Unité de l'activité : désintégration par second dps ou par minute dpm ou par heure donc dph

Le becquerel Bq où **1 Bq = 1. désintégration.s⁻¹ (dps)** autre unité est le curie Ci avec

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

de même comme $A = \lambda N$ qui est l'activité à l'instant $t \neq 0$ mais $N = A/\lambda$

et $A_0 = \lambda N_0$ l'activité à l'instant $t=0$ d'où $N_0 = A_0/\lambda$

la loi de désintégration peut être donnée par la relation suivante :

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{je remplace } N \text{ et } N_0$$

$$A/\lambda = A_0/\lambda \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{d'où } \mathbf{A = A_0 e^{-\lambda t}}$$

Remarque:

Unité de temps (seconde)

La seconde, unité de temps, fut définie à l'origine comme la fraction 1/86 400 du jour solaire moyen. La définition exacte du jour solaire moyen était laissée aux astronomes. Toutefois, les observations ont montré que cette définition n'était pas satisfaisante par suite des irrégularités de la rotation de la Terre. Pour donner plus de précision à la définition de l'unité de temps, la 11e CGPM (1960, Résolution 9 ; CR, 86) approuva une définition, donnée par l'Union astronomique internationale, qui était fondée sur l'année tropique 1900. Cependant, les recherches expérimentales avaient déjà montré qu'un étalon atomique de temps, fondé sur une transition entre deux niveaux d'énergie d'un atome ou d'une molécule, pourrait être réalisé et reproduit avec une exactitude beaucoup plus élevée. Considérant qu'une définition de haute précision de l'unité de temps du Système international était indispensable pour la science et la technologie, la 13e CGPM (1967/68, Resolution 1 ; CR, 103 et Metrologia, 1968, 4, 43) a remplacé la définition de la seconde par la suivante :

La seconde est la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133.

Cette définition se réfère à un atome de césium au repos, à une température de 0 K.

4) Applications de la radioactivité :

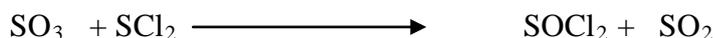
- a- Armes nucléaires
- b- Source d'énergie
- c- Datation d'échantillons anciens

Les applications de la radioactivité sont nombreuses et très variées, citons :

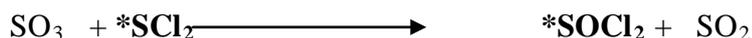
- a- Traceurs en chimie, biologie et médecine

En chimie : certains radio-isotopes (^{14}C , ^3H , ^{18}O ...etc) sont employés comme traceurs introduits dans une molécule à la place d'un atome déterminé de l'isotope naturel (^{12}C , ^1H , ^{16}O ...etc) afin de détailler le mécanisme d'une réaction donnée, ils peuvent être suivis grâce à leur rayonnement

Exemple :



Dans cette réaction le soufre du dioxyde SO_2 provient-il ? De SO_3 ou de SCl_2 pour savoir on emploie la technique de traceur, à l'aide de soufre radioactif ^{35}S .



Le mécanisme principal consiste en un transfert d'oxygène de SO_3 à SCl_2

En biologie :

Dans les réactions biochimiques les plantes absorbent le gaz carbonique CO_2 et l'eau H_2O et rejettent l'oxygène O_2 , la question posée l'oxygène vient-il de l'eau ou du CO_2 ?????

Pour savoir, on emploie la technique en marquant le dioxyde de carbone CO^*O_2 par l'oxygène ^{18}O , on constate que l'oxygène rejeté par les plantes n'est pas marquée, on conclut que l'oxygène provient donc de l'eau et non pas du CO_2 .

En médecine :

On emploie des radioéléments comme traceurs, pour suivre le chemin de circulation dans le corps et les endroits où il se concentre. On peut suivre l'absorption de l'iode ^{131}I , sa concentration dans la glande thyroïde et même son élimination, le ^{131}I diminue l'hyperactivité de la thyroïde et permet ainsi le traitement des goitres exophtalmiques.

Application dans la radiographie, l'arme nucléaire, et la production de l'électricité.

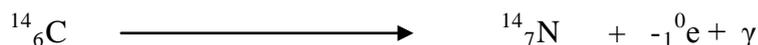
Le rayonnement γ est employé dans la stérilisation de matériel médical, conservation des aliments, préservation des objets archéologique.

Datation des pièces archéologiques :

L'utilisation du ^{14}C radioactif permet de déterminer l'âge des pièces archéologiques qui datent entre 1000 à 30000 ans. En effet le ^{14}C est produit de manière continue dans l'atmosphère par l'action des neutrons provenant des rayons cosmiques sur l'azote ^{14}N suivant la réaction :



Le ^{14}C s'oxyde en CO_2 il est ensuite absorbé par les plantes par photosynthèse. La concentration dans les plantes vivantes est maintenue constante, mais quand la plante meurt la concentration en ^{14}C décroît (elle diminue) à cause de la désintégration, l'activité de C-14 est 15,3 désintégration par minute et par un gramme de C. la période de désintégration est 5730 ans.



Exemple :

Datation d'un site minier ? On a prélevé des échantillons de charbon de bois provenant d'une mine. Le taux de désintégration obtenu est de 9,65 dpm.g⁻¹ (c'est l'activité).

L'âge de ces échantillons ?

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \Leftrightarrow t = - \frac{T}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A}{A_0}$$

Application numérique :

$$t = - \frac{5730(\text{ans})}{\ln 2} \cdot \ln \frac{9,65(\text{dpm})}{15,3(\text{dpm})} = 3810 \text{ ans}$$

5) Dangers de la radioactivité

Les effets des rayonnements nucléaires :

Le rayonnement nucléaire est un rayonnement ionisant il est assez énergétique pour arracher les électrons des atomes, en effet quand une particule nucléaire à travers un rayonnement traverse une substance (la chair) elle entre en collision avec des électrons et ionise ainsi les atomes qu'elles rencontrent. Elle détruit les molécules organiques : tissus, ces effets sont :

- effets pathologiques : lésions, production de cancers et leucémies
- effet génétique : modification des gènes.

De même chaque rayonnement a ces caractéristiques :

- rayonnements α : peu pénétrants stoppés par la peau, très dangereuses en cas d'ingestion
- rayonnements β : plus pénétrants (1 cm dans la chair) stoppés par interaction avec les noyaux
- rayonnements γ : très pénétrants ils traversent le corps humains

Tous ces rayonnements provoquent des cancers

Propriétés de la radiation nucléaire			
Type de rayonnement	Vitesse	Pénétration relative	Protection contre le rayonnement
α	10% C	1	Papier, peau
β	<90% C	100	3 mm d'aluminium
γ	C	100000	Béton, plomb

Particule	Nom	Symbole
α	Alpha	${}^4_2\text{He}^{2+}$, ${}^4_2\alpha$
γ	gamma	${}^0_0\gamma$
β^- , e^-	Electron (rayonnement cathodique)	${}_{-1}^0e$
β^+	Positon	${}_{+1}^0e$
n	neutron	1_0n
p	Proton	1_1p , ${}^1_1\text{H}^+$
d, D	Deuterium	${}^2_1\text{H}$
t, T	Tritium	${}^3_1\text{H}$

CHAPITRE IV : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

- 1) Dualité onde-corpuscule :
 - a- Aspect ondulatoire de la lumière : onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique
 - b- Aspect corpusculaire de la lumière : effet photoélectrique
- 2) Interaction entre la lumière et la matière :
 - a- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène
 - b- Relation empirique de Balmer-Rydberg
 - c- Notion de série de raies
- 3) Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène
 - a- Les postulats de Bohr
 - b- Rayon des orbites stationnaires
 - c- Energie de l'électron sur une orbite stationnaire
 - d- Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie
 - e- Applications aux hydrogénoïdes
 - f- Insuffisance du modèle de Bohr
- 4) L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire :
 - a- Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie
 - b- Principe d'incertitude d'Heisenberg
 - c- Fonction d'onde et équation de Schrödinger
 - d- Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger
 - e- Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique
- 5) Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire :
 - a- Configuration électronique des éléments : règle de Kelechkowsky
 - b- Exceptions à la règle de Klechkowski
 - c- Règles de remplissage des orbitales atomique :
 - b.1- Le principe d'exclusion de Pauli
 - b.2- Règle de Hund
 - d- Effet écran : Approximation de Slater

Chapitre IV

Structure électronique de l'atome

1) Dualité onde-corpuscule :

Un corps noir est un corps qui absorbe intégralement tout rayonnement incident, quelle que soit sa longueur d'onde. Il est aussi l'émetteur idéal car il émet plus d'énergie que tout autre corps à n'importe quelle longueur d'onde. La radiation émise est appelée 'rayonnement du corps noir'. L'étude de ce type de rayonnement a permis au Planck en 1900 de formuler l'hypothèse suivante : l'énergie rayonnante n'est pas émise d'une façon continue, mais seulement par quantités discontinues appelées paquets d'énergie ou quanta d'énergie. En outre l'énergie d'une radiation lumineuse de fréquence ν est un multiple entier du produit $h\nu$ avec h la constante de Planck qui est égale à $6,62559 \cdot 10^{-34}$ J.s

de même $E = h\nu$ est appelée quantum d'énergie, d'où la théorie des quantas

1) a- Principe de la mécanique ondulatoire : la dualité onde-corpuscule

Tout comme la lumière, les particules possèdent à la fois **un caractère corpusculaire** (photon, électron, ...) et **un caractère ondulatoire** (λ , ν).

La lumière (photon) est un rayonnement électromagnétique qui a ces deux caractères.

Caractère corpusculaire

$E_{\text{photon}} = h\nu = mc^2$ Responsable des phénomènes photoélectriques

Caractère ondulatoire

$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda}$ responsable des phénomènes de diffraction et de réflexion

b-Aspect corpusculaire de la lumière : Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique a été découvert en 1887 par Heinrich Hertz

Principe :

Lorsqu'une surface métallique (figure) est soumise à l'action d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , d'énergie supérieure à l'énergie de la liaison électron-métal (à la surface), des électrons sont émis de cette surface, ce phénomène est appelé effet photoélectrique son étude montre que :

- les e^- ne sont émis que si la fréquence de la lumière est supérieure à une valeur ν_0 appelée fréquence seuil caractéristique d'un métal donné, ce phénomène a été interprété plus tard par Einstein en 1905, il supposait que la lumière s'écoule en discontinue, et que l'énergie de rayonnement est transmise à la matière sous forme de grains d'énergie appelé Photons, et l'énergie de chaque photon s'écrit $E = h\nu$

- les e^- sont arrachés et éjectés avec une énergie cinétique E_C :

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

$$E_C = E - E_0 = \frac{1}{2} m_e v^2$$

Où m_e la masse de l'électron arraché et v sa vitesse

La différence $E - E_0$ est appelée U : potentiel retarder ou potentiel retardataire ou encore potentiel d'arrêt

Remarque : si la différence d'énergie $E - E_0$ est exprimée en e.V donc :

$$E - E_0 = U \text{ (eV)}$$

Alors que si cette différence est exprimée en joule on écrit alors :

$$E - E_0 = e \cdot U \quad (e : \text{charge de l'électron } 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})$$

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} m_e v^2 \quad \text{ou} \quad \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda_0} + \frac{1}{2} m_e v^2$$

$E = h\nu$: énergie du photon incident de fréquence ν

$E_0 = h\nu_0$: énergie d'extraction (travail d'extraction W_s) des e^- sans leur donner de vitesse où ν_0 : la fréquence seuil caractéristique de chaque métal

λ_0 la longueur d'onde seuil

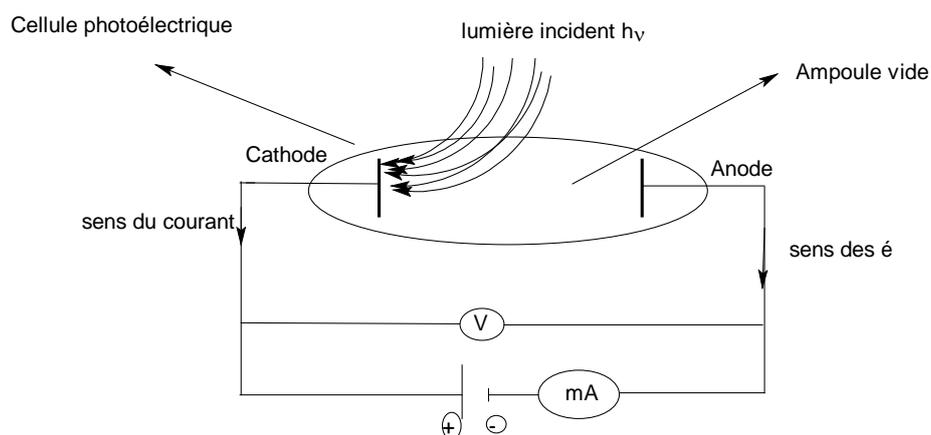


Figure effet photoélectrique

Qu'est ce que la spectroscopie ?

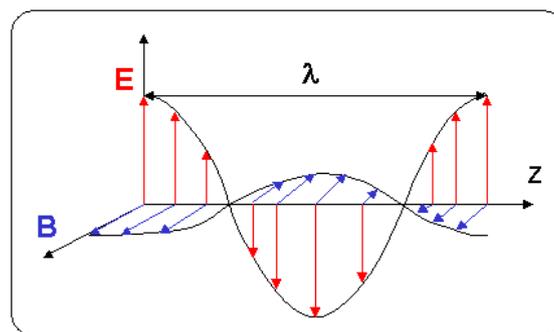
La spectroscopie est l'étude des radiations émises ou absorbées par un échantillon de matière. on distingue :

Spectre continu

Lorsqu'on décompose la lumière blanche (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. Expérimentalement, on constate que tout corps (gazeux ou solide) sous haute pression et à haute température donne naissance à un spectre continu de lumière, c'est-à-dire qu'il émet sur toutes les longueurs d'onde du spectre visible.

2) Le spectre électromagnétique :

Une onde électromagnétique est due à un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires oscillants en phase (figure). Elle se propage dans le vide à la vitesse de la lumière ($c = 299792458$ m/s). Dans le cas d'une onde sinusoïdale ou monochromatique, elle a une fréquence ν définie et une période $T = 1/\nu$. La longueur d'onde λ est la distance parcourue par l'onde en une période, soit $\lambda = c T = c/\nu$.



Structure à un instant donné des champs électriques et magnétiques, E et B, de l'onde se propageant dans la direction z. Le modèle corpusculaire du rayonnement électromagnétique est mieux adapté aux rayonnements de hautes fréquences : on considère qu'un faisceau est constitué de photons, des particules sans masse qui se déplacent à la vitesse de la lumière. Chaque photon transporte une quantité d'énergie E proportionnelle à la fréquence de l'onde $E = h \nu$, où h est la constante de Planck.

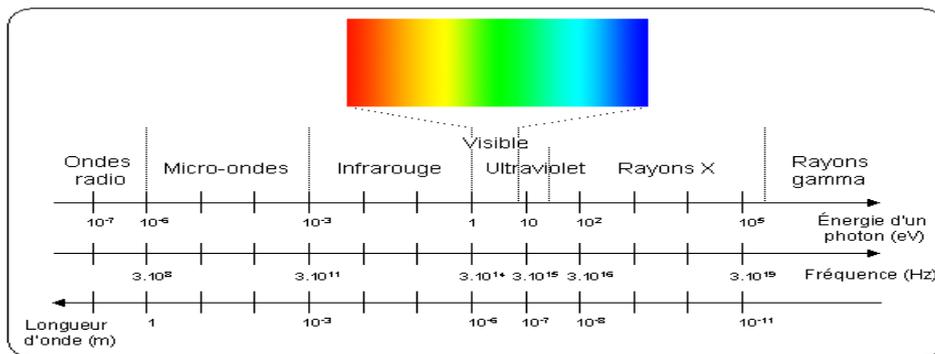
Le modèle corpusculaire de la lumière complète le modèle ondulatoire. Il a été introduit par Planck et Einstein pour interpréter le rayonnement du corps noir et l'effet photoélectrique (1900 et 1906). La dualité onde-corpuscule a été ensuite généralisée à l'ensemble des particules par de Broglie (1923) et constitue un des fondements de la mécanique quantique.

Les ondes électromagnétiques sont caractérisés par un champ électrique et magnétique, couvrant ainsi un large domaine de fréquences ou de longueur d'onde, elles comprennent : les ondes radio, les micro-ondes, l'infrarouge, la lumière visible, l'ultraviolet, les rayons x, et les

rayons gamma et chaque type de rayonnement est caractérisé par sa gamme de fréquence. De même on appelle spectre l'ensemble de radiations monochromatique (une seule couleur et donc λ bien définie) qui composent la lumière visible ou non on distingue deux types de spectre

- spectre continu lumière d'une lampe électrique
- spectre discontinu spectre d'hydrogène

Une onde est caractérisée par sa fréquence ν (s^{-1} ou le Hertz Hz) et sa longueur d'onde (λ) cette onde se déplace à la vitesse de lumière donc $\lambda\nu = C$ d'où $\nu = C/\lambda$ avec C vitesse de la lumière dans le vide qui égale à $3 \cdot 10^8$ m/s



Le spectre électromagnétique

3) Interaction entre la lumière et la matière :

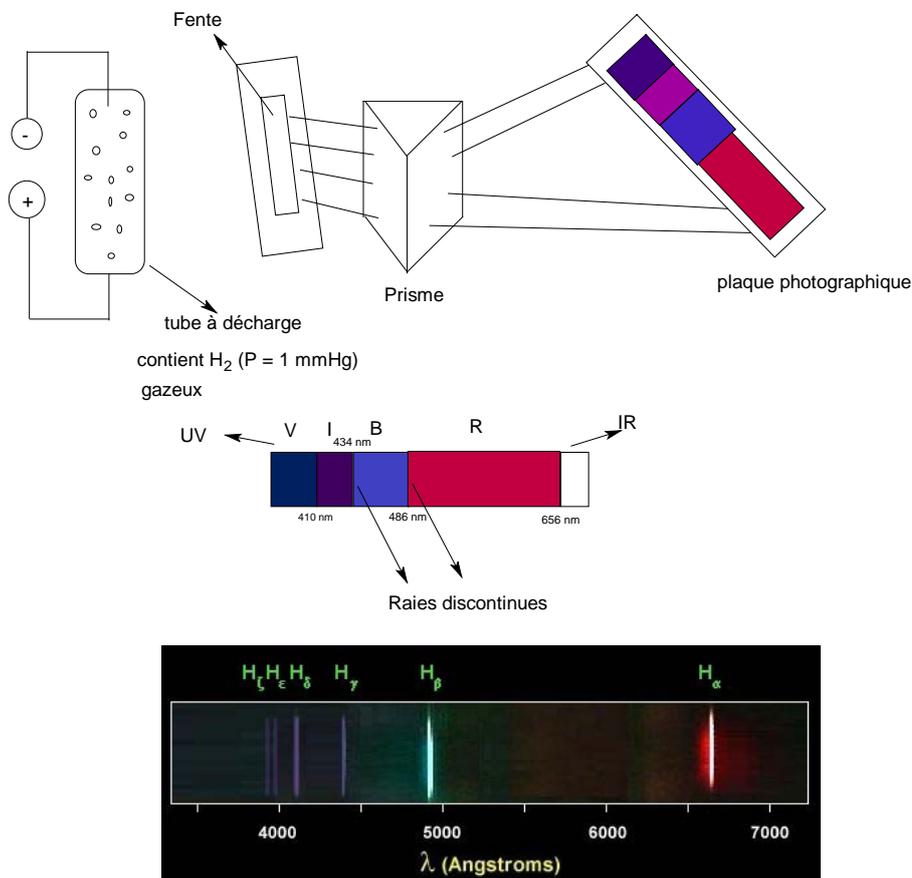
a- Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Principe :

C'est le spectre d'émission atomique le plus simple, il est obtenu par décharge électrique dans un tube contenant le gaz de l'hydrogène sous faible pression (≈ 1 mmHg) voir la figure.



Cette décharge dissocie la liaison H-H dans la molécule de dihydrogène et excite ainsi les atomes d'hydrogènes, les atomes excités possèdent d'énergie qu'ils libèrent en émettant de rayonnement électromagnétique à différentes longueurs d'ondes



b- Spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène :

L'analyse du rayonnement électromagnétique émis par les atomes d'hydrogène excités, montre qu'il est constitué de quatre raies lumineuses, bien séparées rouge (R), bleu (B), indigo (I), et violette (V) appelées respectivement H_α, H_β, H_γ et H_δ : c'est le spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène.

La relation de Balmer permet de retrouver leurs longueurs d'ondes (ou les fréquences) de

$$\text{chaque raie : } \nu = \frac{c}{\lambda} = CR_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Avec n entier : 3, 4, 5

R_H : R avec un H majuscule, constante exprimée en unité de distance déterminée expérimentalement appelée constante de Rydberg, dont la valeur est $R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

c- Autres séries du spectre :

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

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

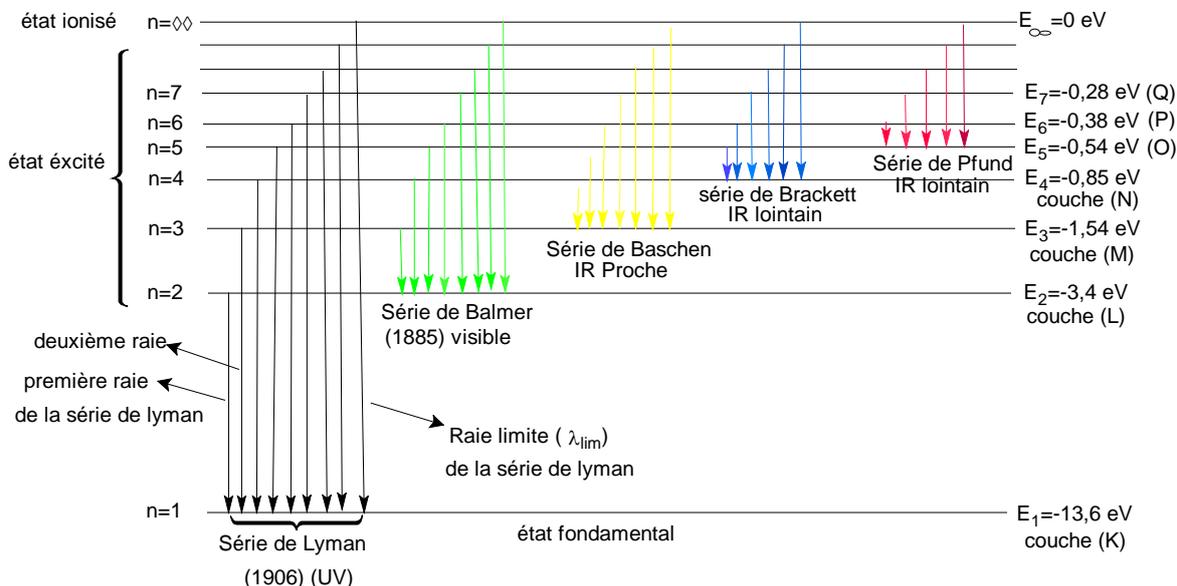
n_1 et n_2 sont des entiers avec $n_1 < n_2$

$\bar{\nu}$: Nombre d'onde (m^{-1})

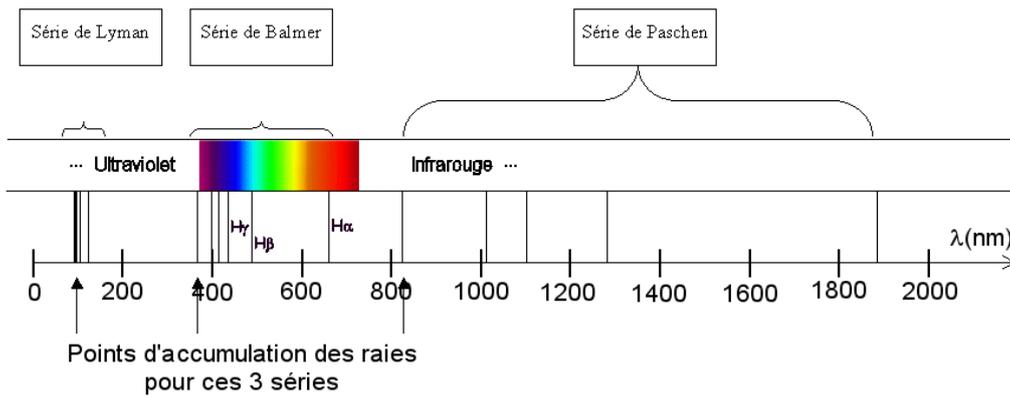
Ces raies sont groupées en séries spectrales, situées dans divers domaines de longueur d'onde, chaque série est distinguée par le nom du savant qu'il a découvert et correspond à la relaxation sur un niveau d'énergie. La première série par exemple, appelée série de Lyman correspond au retour de l'électron excité à l'état fondamental (n_1 et $n_2 \geq 2$)

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

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



Spectre d'émission de l'atome de l'hydrogène (diagramme énergétique)



Remarque : relation entre longueur d'onde (λ), fréquence (ν) et nombre d'onde ($\bar{\nu}$)

Le nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ (m^{-1})

La fréquence ν (s^{-1} , Hz) = $\frac{c}{\lambda}$

4) Interprétation du spectre optique d'émission :

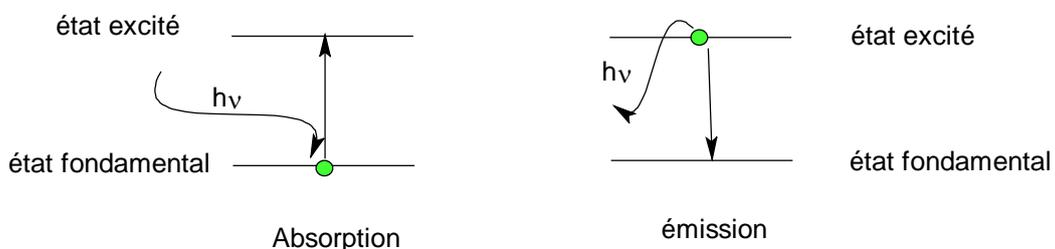
Absorption lumineuse :

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

Émission lumineuse

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

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



Absorption et émission de lumière

D'après l'hypothèse de Planck développée par Einstein (1905) se rayonnement lumineux est constitué d'un flux de particules infiniment petites, sous forme de grains, appelées photons, est chaque photon transporte une énergie égale à

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{cette lumière à deux aspects}$$

- aspect ondulatoire ν, λ
- aspect corpusculaire les photons ont une masse fictive déduite : puisque $E = m_{\text{photon}} C^2$

$$m_{\text{photon}} = \frac{E}{C^2} = \frac{hc}{\lambda C^2} = \frac{h}{\lambda C}$$

5) Modèle de Rutherford :

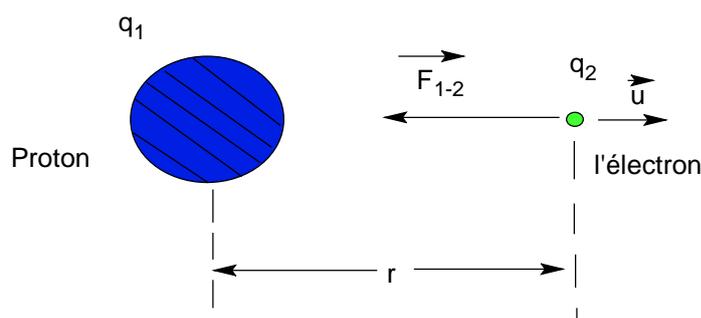
Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons. Il a comparé le système atomique au système planétaire où les électrons \longleftrightarrow noyau et planètes \longleftrightarrow soleil

Étudions ce modèle dans le cas de l'atome d'hydrogène ${}^1_1\text{H}$ celui-ci est constitué d'un proton immobile (lourd) chargé (+e) et d'un électron en mouvement très rapide (léger) de charge (-e) selon une trajectoire circulaire.

La force responsable de ce mini-système planétaire est la force électrique existant entre le noyau et l'électron.

On rappelle que la force électrique exercée par une charge q_1 sur une charge q_2 s'exprime par :

$$\vec{F}_{1-2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u}$$

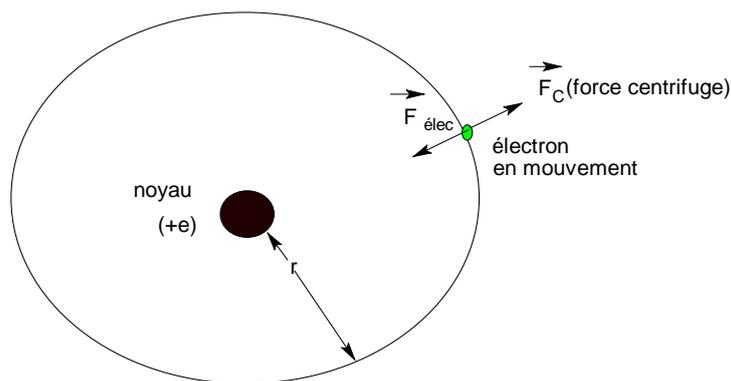


Où

$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.10^9$ SI (système international MKSA) est constante et ϵ_0 : permittivité du vide = $8,854.10^{12} \text{ F.m}^{-1}$

\vec{u} est un vecteur unitaire dirigé de q_1 vers q_2 .

Le modèle d'atome d'hydrogène présente l'allure suivante : on suppose une trajectoire circulaire (de rayon r)



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

$$F_C = -F_e$$

$$m_e \frac{v^2}{r} = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{-e^2}{r^2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

D'après l'équation (1) on a : $m_e v^2 \cancel{= r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\cancel{r^2}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$

Force d'attraction = force centrifuge

D'où on conclut que :

- la vitesse de l'électron est constante d'après l'éq (1)

L'énergie cinétique de cet électron vaut $E_C = \frac{1}{2} m_e v^2$ je remplace $m_e v^2$ par sa formule

$$E_C = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

D'autre part le terme de l'énergie potentielle est d'origine électrostatique on obtient donc:

$$E_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{-e^2}{r}$$

L'énergie totale de l'électron s'écrit :

$$E_T = E_C + E_P = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{-e^2}{r} = - \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

$$E_T = - \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$

L'énergie de l'électron est donc en fonction du rayon de sa trajectoire. Cette trajectoire est circulaire il y a donc une accélération et l'électron rayonne de l'énergie. On conclusion l'atome de Rutherford n'est pas fiable, pour décrire l'atome car l'électron doit rayonner de l'énergie durant son mouvement, si bien qu'après un laps de temps suffisamment court, il finirait par tomber sur le noyau de même l'énergie lumineuse émise varie de façon continue ces deux constatations sont en contradiction avec l'expérience par ce que l'atome de l'hydrogène existe toujours.

Remarque :

Cas général pour un atome hydrogènoïde :

$$E_T = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}$$

6) Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène

a- Les postulats de Bohr

Modèle de Bohr

Description (cas de l'atome d'hydrogène)

Pour pallier les contradictions précédentes Bohr propose quatre hypothèses :

- dans l'atome le noyau est immobile alors que l'électron de masse m se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon (r)
- l'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie on les appelle orbites stationnaires
- lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe d'énergie

$$\Delta E = h\nu$$

- le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières :

$$m_e \cdot V \cdot r = \frac{nh}{2\pi}$$

avec :

V : vitesse de l'électron en mouvement

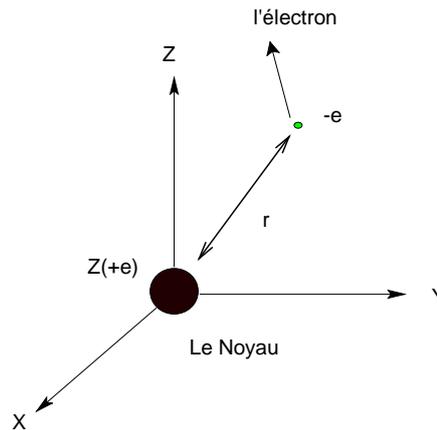
h : constante de Planck

r : rayon de l'atome (distance électron-noyau)

m_e : masse de l'électron

Aspect quantitatif de l'atome de Bohr :

La première approche de la quantification des propriétés électroniques d'un atome est due à Niels Bohr (1885-1962). Le traitement mathématique qu'il a proposé permet de préciser des notions importantes, telles que l'énergie potentielle et l'énergie cinétique. Selon un système constitué par un atome central de charge positive ($+Ze$) et un électron de masse m et charge ($-e$), gravitant à une distance r du noyau selon une orbite circulaire.



Le traitement classique :

L'énergie potentielle :

$$E_P = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}$$

L'énergie cinétique :

La force centrifuge s'exerce sur l'électron est $me \frac{V^2}{r}$ où V est la vitesse de l'é

En effet cette force est opposée à la force électrique donc :

$$me \frac{V^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2}$$

L'énergie cinétique s'écrit ainsi : $E_C = \frac{1}{2} m_e V^2$

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

L'énergie totale $E_T = E_C + E_P$

$$E_T = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}$$

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

La quantification de l'énergie :

Postulats de Bohr :

1^{er} postulat : l'électron décrit autour du noyau des orbites circulaires stationnaires, c-à-d que l'énergie reste constante.

2^{ème} postulat : pour que l'onde associée se retrouve en phase après un tour d'orbite de rayon r, il faut que $n\lambda = 2\pi r$ (n : entier) d'où $V = \frac{nh}{2\pi mr}$ mais $\lambda = \frac{2\pi r}{n}$ donc :

$$V = \frac{h}{m} \cdot \frac{n}{2\pi r} \text{ or } \frac{n}{2\pi r} = \frac{1}{\lambda} \text{ d'où } V = \frac{h}{m} \cdot \frac{1}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{mV} \text{ donc :}$$

$$mV^2 = m \left(\frac{nh}{2\pi mr} \right)^2$$

$$mV^2 = \frac{\cancel{m} n^2 h^2}{4\pi^2 \cancel{m}^2 r^2} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \dots\dots\dots(I)$$

Il en résulte deux résultats fondamentaux le premier : est que le rayon de l'orbite de l'électron est quantifié le rayon est en fonction du nombre n

L'égalité (I) s'écrit :

$$r m\pi Ze^2 = n^2 h^2 \epsilon_0 \text{ donc } r(n) = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{m\pi Ze^2} \dots\dots\dots(II)$$

en outre $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.10^9 \text{ MKSA} \Rightarrow \epsilon_0 = \frac{1}{4\pi K}$ je remplace ϵ_0 par sa formule dans l'éq (II)

$$r(n) = \frac{\frac{1}{4\pi K} n^2 h^2}{m\pi Ze^2} = \frac{n^2 h^2}{K4\pi^2 m Ze^2} = \frac{h^2}{K4\pi^2 m Ze^2} \cdot n^2$$

si on donne la valeur pour l'atome de l'hydrogène où n=1 et Z=1

Application numérique :

$$r(n)= r(1) = \frac{(6,62510^{-34})^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot 9,10^9 \cdot (1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31}} 1^2$$

$$r(1) = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m le rayon de Bohr } r(1) = 0,53 \text{ \AA} \text{ est le } a_0$$

La relation du rayon peut s'écrire ainsi comme suit :

$$r(n) = a_0 \frac{n^2}{Z} \text{ (\AA)} \text{ où } a_0 = \frac{h^2}{K4\pi^2 m e^2}$$

Avec $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$, $K = 9 \cdot 10^9 \text{ MKSA}$

Donc le rayon de la première orbite n=1 est :

$$r = a_0 \cdot (1)^2 = a_0 = 0,53 \text{ \AA} \text{ c'est le rayon de BOHR}$$

Le deuxième résultat concerne bien sur l'énergie on à :

$$\text{L'énergie totale de l'électron est égale à } E_T = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \dots\dots\dots(III)$$

Je remplace r par sa formule l'éq (III) s'écrit ainsi

$$E(n) = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{\frac{n^2 h^2}{K4\pi^2 m Ze^2}} = - \frac{K4mZ\cancel{\lambda}^2 e^2}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{n^2 h^2}$$

$$\text{Or } \epsilon_0 = \frac{1}{4\pi K} \text{ il convient d'écrire } E(n) = - 4\pi K \frac{K4mZ\pi e^2}{8} \cdot \frac{Ze^2}{n^2 h^2} = - \frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{2K^2 \pi^2 e^4 m}{h^2}$$

Application numérique :

Le rapport $\frac{2K^2 \pi^2 e^4 m}{h^2}$ est appelé la constante de Rydberg R_h indice petit h exprimée en unité d'énergie soit le joule ou l'électronvolt

$$R_h = \frac{2K^2\pi^2 e^4 m}{h^2} = \frac{2 \cdot (9.10^9)^2 \pi^2 (1,6^{-19})^4 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31}}{(6,62 \cdot 10^{-34})^2} = 21,8 \cdot 10^{-19} \text{ Joule} = 13,6 \text{ eV}$$

$$E(n) = - \frac{R_h \cdot Z^2}{n^2}$$

L'énergie E(n) est quantifiée, elle dépend d'un entier positif (n) appelé le nombre quantique principal, cette énergie est négative

Pour n=1 et Z=1 (cas de l'atome de l'hydrogène), E(1)=E₁ = -13,6 eV

Il convient d'écrire :

$$E(n) = - \frac{13,6 \cdot Z^2}{n^2} \text{ ou } E(n) = \frac{E_1 \cdot Z^2}{n^2} \text{ avec } E_1 = -13,6 \text{ eV}$$

Remarque :

lorsque $n \longrightarrow \infty$, $r \longrightarrow \infty$ et donc $(\lim_{n \rightarrow \infty} E_n = 0)$ $E(\infty) = 0$

Dans ce cas l'atome a perdu l'électron qui passe de niveau initial vers l'infini, l'atome se trouve à l'état ionisé.

Postulat n°3 :

Quand l'atome passe d'un niveau d'énergie E_n à un niveau d'énergie inférieur E_{n'} (E_n > E_{n'}), il y a émission d'une radiation électromagnétique de fréquence ν

$$\Delta E = h\nu = E_n - E_{n'} \Rightarrow \nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h}$$

h étant la constante de Planck

$$h\nu = - \frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{2K^2\pi^2 e^4 m}{h^2} - \left(- \frac{Z^2}{n'^2} \cdot \frac{2K^2\pi^2 e^4 m}{h^2} \right)$$

$$h\nu = \left(\frac{2K^2\pi^2 e^4 m}{h^2} \right) \left(\frac{Z^2}{n'^2} - \frac{Z^2}{n^2} \right)$$

$$\text{Or } \frac{2K^2\pi^2 e^4 m}{h^2} = R_h$$

Attention : R_h est le R indice petit (h) à ne pas confondre avec la constante de Planck h

~~$$\nu = \frac{R_h}{h} \left(\frac{Z^2}{n'^2} - \frac{Z^2}{n^2} \right)$$~~

C'est complètement faux !!!!!!!!!!!

Donc:

$$h\nu = R_h \left(\frac{Z^2}{n'^2} - \frac{Z^2}{n^2} \right) \text{ avec } n' < n$$

$$\nu = \frac{R_h}{h} \left(\frac{Z^2}{n'^2} - \frac{Z^2}{n^2} \right)$$

Où ν est la fréquence de la radiation émise

Interprétation du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène à l'aide de la théorie de

Bohr :

À partir de l'équation établit par Bohr

$$E(n) = -\frac{13,6.Z^2}{n^2} \quad Z = 1 \text{ on à } E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (eV)}$$

Il est possible de calculer l'énergie des divers états dans lesquels l'atome d'hydrogène peut se trouver, ces valeurs sont représentées dans le diagramme énergétique ci-dessous avec les différentes séries du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. si on reporte les différentes énergie sur un diagramme, on obtient ainsi, le diagramme d'énergie de l'atome de l'hydrogène.

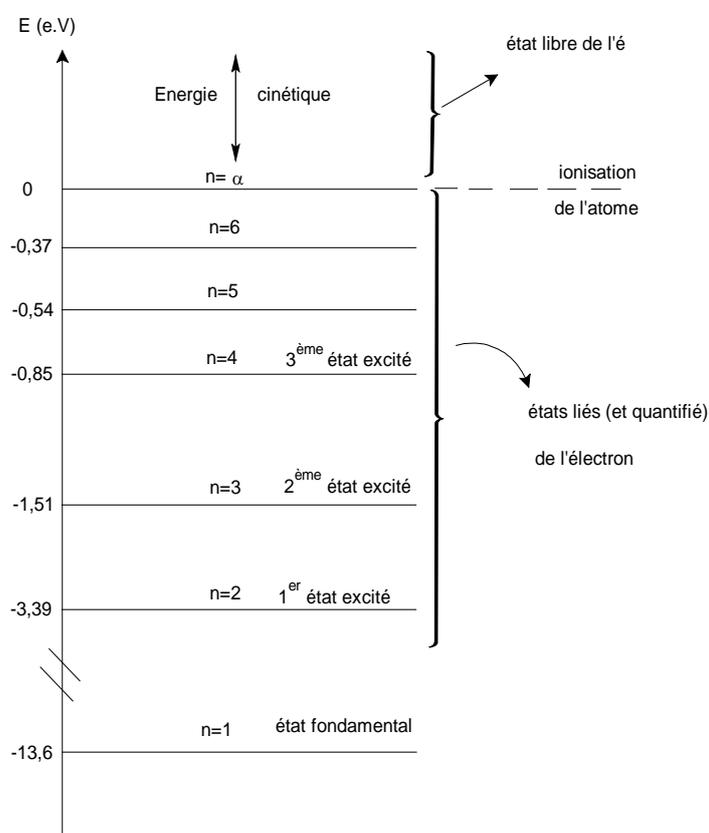


Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

Effectivement la théorie de Bohr permet de retrouver la différence d'énergie ΔE entre les différentes couches 1,2,3,4

Cette variation d'énergie correspond à une radiation lumineuse de fréquence ν

D'après la formule de Bohr l'énergie de chaque couche (niveau n) la fréquence de la radiation émise peut s'écrire :

$$\Delta E = h\nu = \left(\frac{2K^2\pi^2e^4m}{h^2}\right)\left(\frac{Z^2}{n'^2} - \frac{Z^2}{n^2}\right)$$

Cas de l'atome d'hydrogène Z=1 donc :

$$h\nu = \left(\frac{2K^2\pi^2e^4m}{h^2}\right)\left(\frac{1^2}{n'^2} - \frac{1^2}{n^2}\right) = h\nu = \left(\frac{2K^2\pi^2e^4m}{h^2}\right)\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \text{ d'où}$$

$$\nu = \left(\frac{2K^2\pi^2e^4m}{h^3}\right)\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \text{ avec } n > n'$$

On outre Ritz qui à généralisé la formule de Balmer à toutes les raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène avait trouvé que :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \text{ avec } (n_2 \text{ équivalent à } n) > (n_1 \text{ équivalent à } n')$$

et R_H qui est la constante de Rydberg mais avec l'unité m^{-1} $R_H = 1,097.10^7 m^{-1}$

Revenant à la formule trouvée par Bohr :

$$\nu = \left(\frac{2K^2\pi^2e^4m}{h^3}\right)\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \text{ Divisant la fréquence } \nu \text{ par la vitesse de lumière pour trouver le nombre d'onde } \bar{\nu} :$$

$$\frac{\nu}{c} = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{2K^2\pi^2e^4m}{ch^3}\right)\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

$$\text{Calculons le rapport : } \left(\frac{2K^2\pi^2e^4m}{ch^3}\right) = \left(\frac{2 \cdot (9.10^9)^2 \pi^2 (1,6^{-19})^4 \cdot 9,11.10^{-31}}{3.10^8 (6,62.10^{-34})^3}\right) = 10967757,62 = 1,097.10^7 m^{-1}$$

C'est exactement la même valeur que celle trouvée par Ritz et Balmer $R_H = 1,097.10^7 m^{-1}$

Donc la formule de Bohr peut s'écrire ainsi

$$\frac{\nu}{c} = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{2K^2\pi^2e^4m}{ch^3}\right)\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) = 1,097.10^7 (m^{-1}) \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) = R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

La théorie de Bohr interprète avec succès le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène de même la formule permet de trouver la constante de Rydberg dans le cas de l'atome de l'hydrogène mais cependant il existe d'autres atomes ayant plus d'un électron c'est le cas des atomes poly électroniques

La différence $(E_\infty - E_1)$ est égale à $(0 - (-13,6)) = 13,6$ eV, elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'atome dans son état fondamental pour lui arracher l'électron c'est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène



et la fréquence correspondante est : $\Delta E = (E_\infty - E_1) = h\nu$ d'où

$$\nu = \frac{(E_\infty - E_1)}{h}$$

Remarque importante :

- Il ne faut pas confondre entre le R_h , R_H et R_∞ (voir l'annexe), parce que la constante de Rydberg peut s'exprimer avec plusieurs unités à savoir : m^{-1} , m, Joule, eV, et Hz (s^{-1}). logiquement une constante ne doit pas changer parce que tout simplement elle est

constante mais dans, ce cas cette constante possède plusieurs valeurs en fonction de l'unité choisie. en général on symbolise cette constante par : R_{∞}

- La variation de l'énergie d'une radiation émise ou absorbée (la différence) est strictement positive, puisque la longueur de cette onde est toujours positive.

donc : $\Delta E > 0 \Leftrightarrow |\Delta E|$

Cas des hydrogénoïdes :

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

Exemple :

${}^2\text{He}^+$: l'atome d'hélium ${}^2\text{He}$ possède deux électrons, alors que l'ion ${}^2\text{He}^+$ à 1é. De même pour l'atome de lithium ${}^3\text{Li}^{++}$, le lithium ${}^3\text{Li}$ possède trois électrons, alors que l'ions ${}^3\text{Li}^{++}$ à 1 é

Elle existe une relation entre le nombre de charge (Z) et la charge (n) de l'hydrogénoïde en effet, si on considère l'hydrogénoïde ${}_Z\text{X}^{+n}$ sa charge +n doit forcément être égale à Z-1 donc $n=Z-1$

Nous remarquons que l'atome hydrogénoïde ressemble à l'atome d'hydrogène puisque il possède le même nombre d'électron qui est : un donc la théorie de Bohr est applicable à l'atome hydrogénoïde avec ${}_Z\text{X}^{+(Z-1)}$

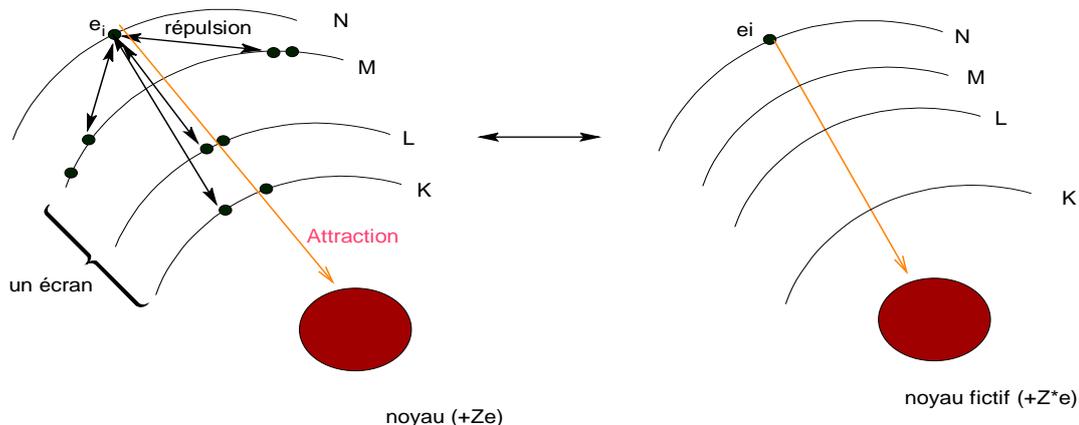
- pour trouver le rayon de la première orbite $r_1' = \frac{r_1(\text{de l'atome d'hydrogène})}{Z}$
- pour trouver l'énergie de premier niveau dans le cas d'un atome hydrogénoïde $E_1' = E_1 \cdot Z^2$ avec E_1 l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène

Atomes poly-électroniques :

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

- une force attractive de la part du noyau de charge +Ze
- une force répulsive de la part des autres électrons

Pour un électron donné il existe des électrons qui font écran entre l'électron considéré e_i et le noyau



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

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

La charge effective nucléaire Z^* ressentie par l'électron i est définie par :

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

Où :

σ_i : représente la constante d'écran ou l'écrantage exercé par les électrons j ($j \neq i$) sur l'électron i , la détermination de Z^* s'effectue grâce à des règles empiriques établies par Slater.

Z^* est le nombre de charge fictive (effective)

On outre l'effet d'écran des e présents va diminuer la force d'attraction du noyau sur l'électron e_i responsable de l'émission du spectre optique de raies, de même l'énergie d'un électron i qui se trouve sur un niveau (n) s'écrit sous la forme :

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

Avec $Z^* = Z - \sigma_i$

Les insuffisances du modèle de Bohr : le modèle

- ne permet pas d'expliquer certaines caractéristiques fines du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, comme par exemple le dédoublement de certaines raies sous l'influence d'un champ magnétique.
- n'est valable que pour les hydrogénoïdes, pas pour les atomes polyélectroniques, car il ne tient pas compte de l'influence d'un électron donné sur ses voisins.
- ne permet pas de décrire la liaison chimique (en particulier la liaison covalente).

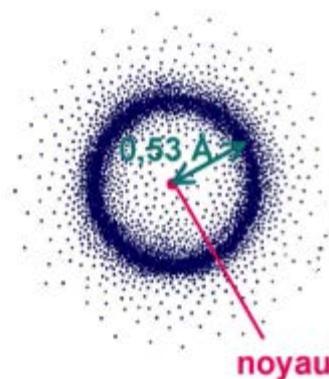
Ces insuffisances ont conduit au développement d'un modèle plus "avancé" : **le modèle quantique de l'atome.**

En conclusion :

La théorie de Bohr a permis d'expliquer avec succès le spectre de l'atome d'hydrogène, cependant, elle s'est avérée très limitée vis-à-vis des systèmes comportant plus d'un électron c'est-à-dire l'atome poly-électronique. D'où la nécessité d'une nouvelle théorie qui s'appelle la théorie quantique

Le modèle quantique de l'atome :

Cette théorie actuelle de l'atome a introduit une différence de conception de l'atome avec l'ancienne théorie classique. Il y a passage de la notion d'orbite circulaire à la notion d'orbite elliptique (forme d'une ellipse). En terme de mécanique le passage de la localisation de l'électron comme point matériel à la perception du nuage électronique et à la notion de la probabilité de présence.



Pour cela il existe un système de quatre grandeurs quantiques caractéristiques à l'électron qui sert à définir l'état de l'électron suivant l'orbitale occupée dans l'atome ces quatre grandeurs sont appelées : nombres quantiques.

Nombres quantiques : n, l, m, et s :

- nombre quantique principal (**n**) : le n représente la couche ou le niveau

$n \in \mathbb{N}^* : 1, 2, 3, 4 \dots \dots \dots n$

n	1	2	3	4	5	6	7
Couche	K	L	M	N	O	P	Q
Sous couche	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 4f ¹⁴			
Max d'électrons	2	8	18	32			

Le nombre maximum d'électron qui peut contenir une couche est $2n^2$

- nombre quantique secondaire ou azimutal (**l**) : (sous couche ou l'orbitale atomique (O.A))

$0 \leq l \leq n-1$

$l = 0, 1, 2, 3, \dots \dots \dots n-1$

$l=0 \Rightarrow$ sous couche ou orbitale *s*

$l=1 \Rightarrow$ sous couche ou orbitale *p*

$l=2 \Rightarrow$ sous couche ou orbitale *d*

$l=3 \Rightarrow$ sous couche ou orbitale *f*

le nombre maximum d'électron qui peut contenir une sous couche est $2(2l+1)$

- le nombre quantique magnétique (**m**) :

Il détermine le nombre d'orbitale de chaque sous-couche ainsi que les orientations spatiales

$-l \leq m \leq +l$

Exemple :

pour $l=0, m=0$ orbitale *s*

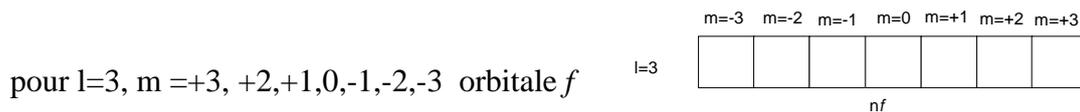
m=0
ns

pour $l=1, m=+1,0,-1$ orbitale *p*

P _x	P _y	P _z
m= - 1	m=0	m=+1
np		

pour $l=2, m=+2,+1,0,-1,-2$ orbitale *d*

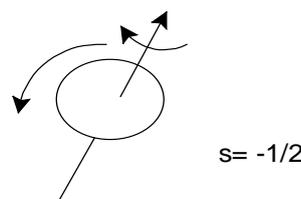
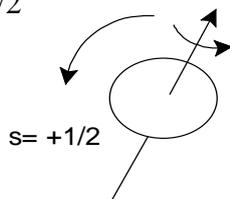
m=-2	m=-1	m=0	m=+1	m=+2
nd				



Le nombre quantique de spin (s) :

L'électron est toujours en rotation autour de lui-même, ce mouvement est dit de spin, il confère à l'électron un 2^{ème} moment cinétique, cette rotation peut avoir lieu dans deux sens opposés, l'énergie associée à ce mouvement est quantifiée.

A ces deux rotations sont associées respectivement les deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$ $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$

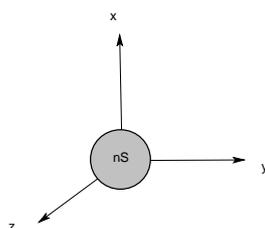


Représentation des orbitales atomiques :

Chaque orbitale représente à la fois la fonction d'onde ψ (psi) et la distribution électronique qui en découle (probabilité de présence)

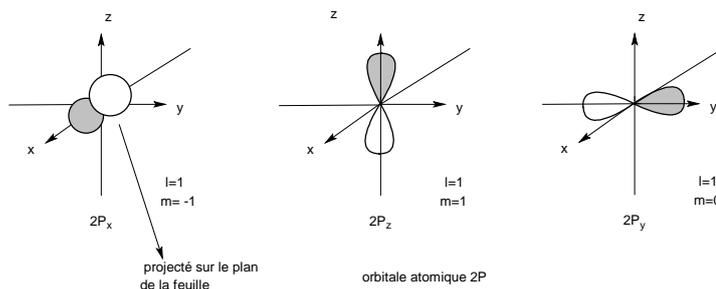
Orbitale S :

Les orbitales (S) sont caractérisées par $l=0$, $m=0$, toutes les orbitales (S) ou (nS) ont une symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varient de la même façon dans toutes les directions autour de noyau



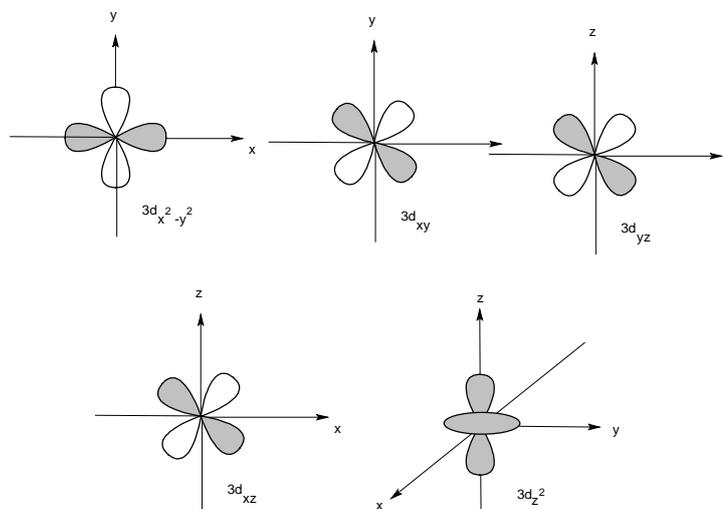
Orbitale P :

pour $l=1$, on a $m=-1, 0, +1$, trois orbitales P on parle des orbitales P_x, P_y, P_z ayant la même forme mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires.



Orbitale d :

si $l=2$, $m=-2,-1,0,+1,+2$:donc on à cinq orbitales d :



Orbitale f :

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

n	Couche	l $0 \leq l \leq (n-1)$	Sous-couche	m_l $-l \leq m_l \leq +l$	Nom de l'orbitale atomique (O.A)
1	K	0	s	0	1s
2	L	0	s	0	2s
		1	p	[-1 ; 0 ; +1]	[$2p_x$; $2p_y$; $2p_z$]
3	M	0	s	0	3s
		1	p	[-1 ; 0 ; +1]	[$3p_x$; $3p_y$; $3p_z$]
		2	d	[-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2]	[$3d_{xy}$; $3d_{xz}$; $3d_{yz}$; $3d_{z^2}$; $3d_{x^2-y^2}$]
4	N				

7) L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire :

- a- Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie
- b- Principe d'incertitude d'Heisenberg
- c- Fonction d'onde et équation de Schrödinger
- d- Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger
- e- Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique

a- La dualité de la matière : onde-corpuscule De Broglie

Après les recherches d'Einstein sur l'effet photoélectrique qui prouve qu'un photon est à la fois une onde et à la fois une particule, De Broglie a émit l'hypothèse suivante : toute

particule (corpuscule) de masse m et de vitesse V est associée une onde de longueur d'onde λ . La relation de De Broglie s'écrit :

$$\lambda = \frac{h}{p \text{ (quantité du mouvement)}} = \frac{h}{mV} \quad \text{où } \lambda : \text{ longueur d'onde}$$

h : cte de Planck

mV : quantité de mouvement p

A l'échelle macroscopique (l'échelle de nos sens) l'aspect ondulatoire pour les corps matériels la plus part du temps est négligeable.

Exemple :

Prenons l'exemple d'une balle de tennis d'une masse de 0,05 Kg et une vitesse de 50 m/s si nous allons déterminer sa longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{mV} = 2,6 \cdot 10^{-34}$ m cette longueur d'onde est complètement négligeable. Alors que dans le cas d'un e^- donné avec une masse de $9,11 \cdot 10^{-31}$ Kg et une vitesse de $7 \cdot 10^6$ m/s la longueur d'onde sera égale à $\lambda = 1 \cdot 10^{-10}$ m (taille des atomes équivalent de 1 Å)

Les conséquences les plus importantes seraient pour les particules microscopiques comme les électrons.

b- Principe d'incertitude d'Heisenberg :

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

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{avec } \Delta p_x \text{ (l'incertitude sur la quantité du mouvement)} = m \Delta V$$

$$\Delta x \cdot m \Delta V \geq \frac{h}{2\pi} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta x \cdot \Delta V \geq \frac{h}{2\pi \cdot m}$$

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

$$\Delta V \geq \frac{h}{2\pi \cdot m \Delta x}$$

Application numérique :

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

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

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

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

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

- $\psi(x, y, z)$: fonction amplitude de l'onde associée
- $\sin 2\pi\nu t$: fonction sinusoïdale du temps

La signification physique d'une fonction d'onde :

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

La dimension d'une fonction d'onde ψ :

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

L'équation de Schrödinger :

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

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

\hat{H} : L'opérateur Hamiltonien

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

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

$$H : \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta^2 + E_p \right)$$

$$\psi \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta^2 + E_p \right) = E \psi$$

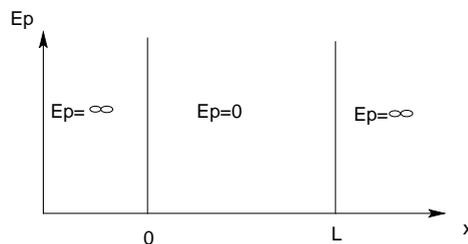
Avec Δ l'opérateur laplacien :

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

E_p : énergie potentielle

Exemple d'application :

La particule dans une boîte (puits) :



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

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

$(-\frac{h^2}{8\pi^2m} \Delta^2 + E_p) \psi = E\psi$ mais E_p à l'intérieur de la boîte égale à 0, et la particule est en mouvement sur un axe (x) donc l'équation

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

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

$$\psi_K = A \sin(Kx) + B \cos(Kx) \dots \dots \dots (IV) \text{ et en déduit que } E_K = \frac{K^2 h^2}{8\pi^2 m}$$

$\psi_K = 0$ quand: $x=0$ et $x=L$

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

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

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

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

$\psi_K = 0$ quand $x=L$ donc

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

$KL = n\pi$ avec n entier différent de zéro

$$K = \frac{n\pi}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

d'où :

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

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

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8L^2 m}$$

d- Solutions de l'équation de Schrödinger

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta^2 + Ep\right) \psi = E\psi$$

avec : $\psi(x, y, z)$ dépend de coordonnées cartésiennes x, y, z.

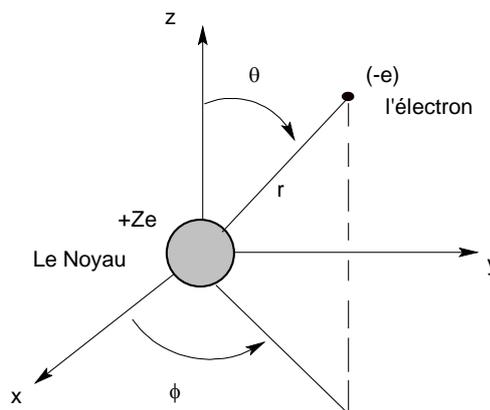
Le système de coordonnées sphériques de la figure est utilisé pour le calcul.

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

$$z = r \cos\theta$$

$$x = r \sin\theta \cos\phi$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$



r varie de 0 à l'infini

$$\theta \in [0, \pi]$$

$$\phi \in [0, 2\pi]$$

Comme $dV = dx dy dz$ donc

$$dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

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

L'énergie potentielle d'un électron en présence d'une charge Ze est égale à $E_P = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r}$

d'où :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta^2 \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \psi = E\psi \quad \dots\dots(V)$$

La fonction d'onde recherchée est de la forme $\psi(r, \theta, \phi)$. La résolution de l'équation (V) permet de constater que les variables r, θ, ϕ sont séparables, la fonction d'onde complète $\psi(r, \theta, \phi)$ peut s'écrire :

$$\psi(r, \theta, \phi) = NR_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi) \quad \dots\dots(VI)$$

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

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

e- Solution de l'équation de Schrödinger :

Les solutions dépendent de trois paramètres n, l, m qui sont des nombres entiers

Les paramètres doivent obéir aux conditions

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

Prenons l'exemple suivant :

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

Nombre quantiques			Fonction $\psi_{n,lm}$	Nom usuel	Expression analytique		Energie
					$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}$	
n=1	l=0	m=0	$\psi_{1,00}$	1s	$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	E1=-13,6eV
n=2	0	0	$\psi_{2,00}$	2s	$\frac{2}{2\sqrt{a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	E2=-3,53 eV
		1	0	ψ_{210}	2p _z	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	
	1	m=±1	ψ_{211}, ψ_{21-1}	2p _x , 2p _y	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-\frac{r}{2a_0}}$		

8) Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire :

a- Configuration électronique des éléments : règle de Kelechkowsky

L'atome polyélectronique:

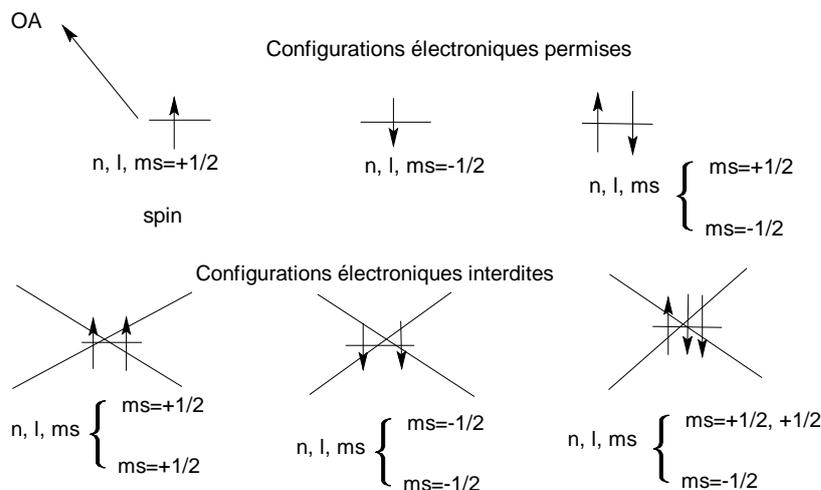
La résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde (un seul électron) fournit les résultats essentiels :

- les orbitale atomique définies par le couple (E_i, ψ_i) s'ordonnent selon la séquence : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d,etc par ordre de stabilité décroissante.
- à ces règles, il convient d'ajouter le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund gouvernant la distribution des spins électronique.

Le spin et la règle d'exclusion de Pauli (principe) :

Dans un atome (système) deux électrons quelconques ne peuvent pas avoir les quatre nombres quantiques identiques.

Par conséquent, une orbitale atomique (OA) définie par (n, l, m) ne peut contenir que deux électrons de spin opposé : +1/2 et -1/2 : spin antiparallèle ou électrons appariés qu'on représente par

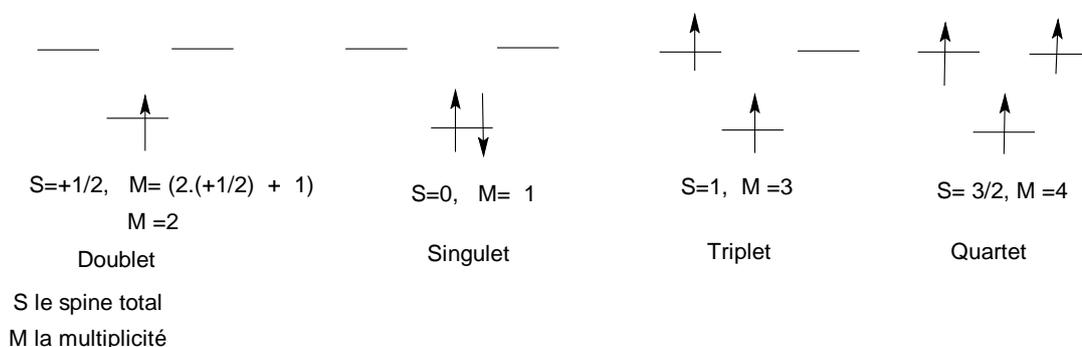


La notion de multiplicité :

Elle permet de caractériser l'ensemble des états pour une répartition électronique donnée, la multiplicité est définie par :

$$M=2S+1 \text{ où } S : \text{ est le spin total de l'atome}$$

On donne l'exemple suivant :



Dans toutes les configurations électroniques où les spins apparaissent par paires, les électrons sont dits appariés, alors que dans le cas d'un seul électron non apparié est appelé électron célibataire.

Règles d'établissement de la configuration électronique

Ces règles nous aident à disposer les électrons sur les différentes couches (niveau d'énergie) et sous-couches

L'atome polyélectronique : règle de Klechkowski (principe de stabilité) :

La règle de **Klechkowski** stipule que l'on doit remplir les OA par valeurs de $(n+l)$ croissantes.

Pour deux valeurs on remplit en premier lieu l'OA de plus petit n .

Exemple :

- entre l'OA : 4s et l'OA : 3d

Dans le cas de l'orbitale s le nombre quantique $l=0$ et dans le cas de l'orbitale (d) on a que $l=2$

$$\text{donc } E(4s) = 4 + 0 = 4$$

$$E(3d) = 3 + 2 = 5 \quad \Rightarrow 4s \text{ sera occupée avant } 3d$$

4p et 3d :

$$E(4p) = 4 + 1 = 5$$

$E(3d) = 3 + 2 = 5$ on remarque qu'on a la même valeur de $(n+l)$ mais comme $n(4p) > n(3d)$ donc 3d sera occupée et remplie avant la 4p

Le schéma ci-dessous illustre l'ordre de remplissage des sous-couches

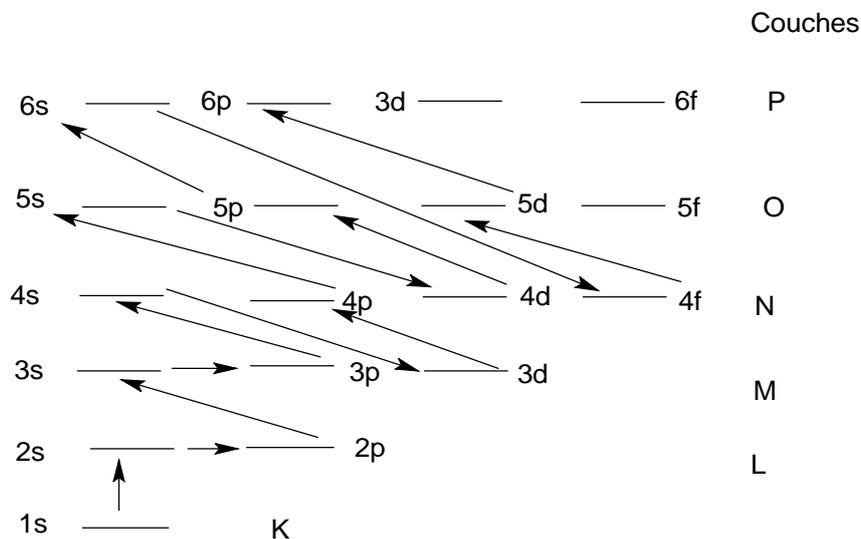


Schéma de règle de Klechkowski

L'ordre de remplissage des sous couches est le suivant :

1s (2s 2p) (3s3p) (4s 3d4p) (5s 4d 5p) (6s 4f 5d6p).....

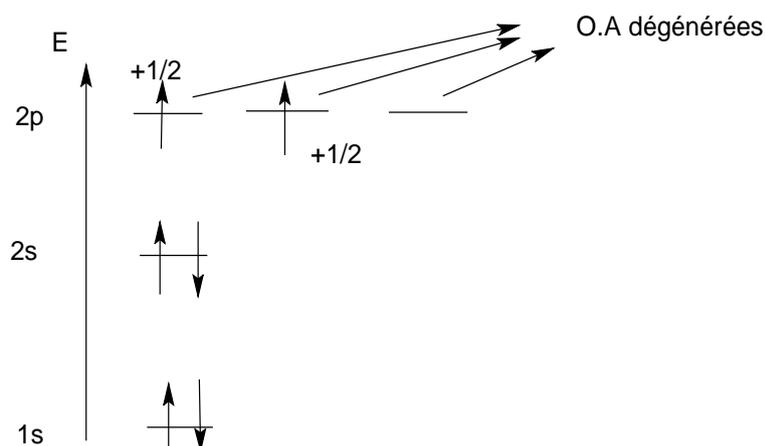
La règle de Hund :

Lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie) la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin M_s est Maximal avec $M_s = \sum ms$ autrement dit à spin parallèle :

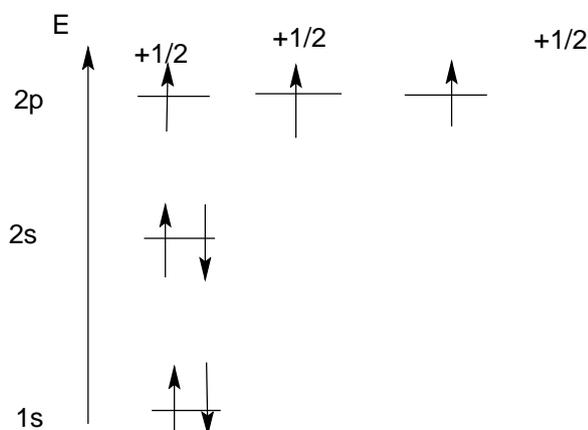
Exemple:



$M_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$



$M_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$



si le M_s de l'atome est >0 l'atome est paramagnétique

si le M_s de l'atome est <0 l'atome est diamagnétique

Exemple :

b- Structure électronique des atomes :

Le remplissage des sous-couches obéit à trois règles fondamentales :

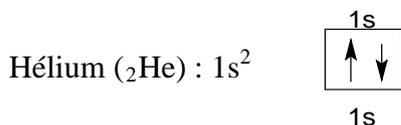
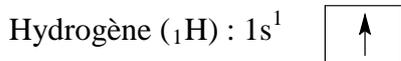
- 1) principe de l'énergie minimale (Klechkowski)
- 2) principe de Pauli

3) principe de Hund

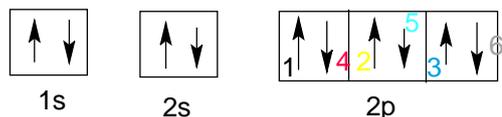
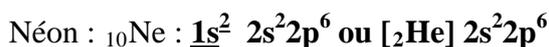
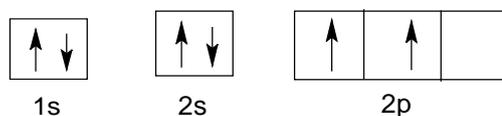
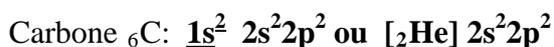
Exemples de configuration électronique :

cas des atomes :

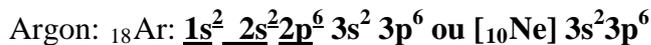
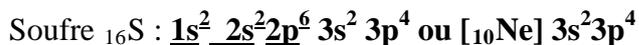
Élément du niveau n=1



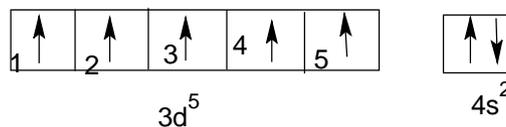
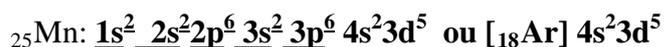
Élément du niveau n=2 :



Élément du niveau n=3 :



Élément du niveau n=4 :



Remarque :

1- Après remplissage on doit toujours écrire la configuration électronique comme suit :

$(n-1)d^x ns^2$ et non ~~$ns^2 (n-1)d^x$~~

2- Au fur et à mesure que le nombre d'électrons augmente, le nombre d'anomalies augmente, les configurations avec orbitale atomique totalement ou demi rempli sont plus stables.

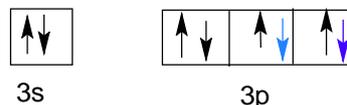
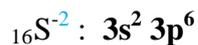
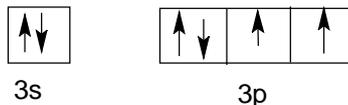
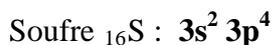
Exemple:



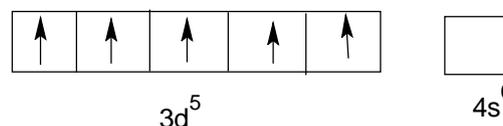
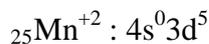
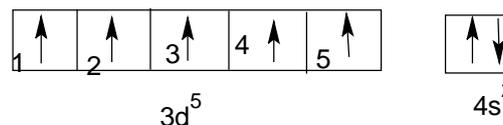
cas des ions :

Anion :

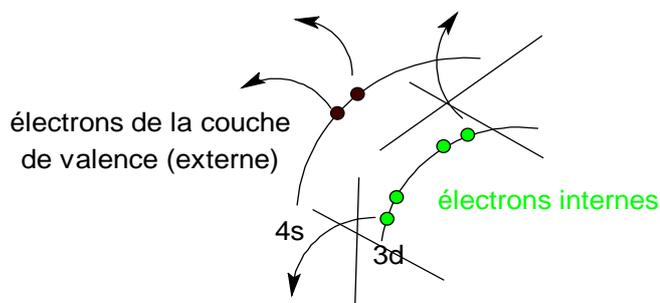
On ajoute à la structure un électron ou plus :



Cations



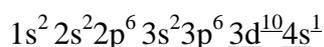
Remarque : l'ionisation s'accompagne du départ des électrons 4s et non pas les électrons de la sous-couche 3d parce que les électrons de l'OA 4s se trouve en périphérie (à l'extérieur)



Exceptions à la règle de Klockowski :

À partir du niveau $n=4$, le remplissage des OA ne respecte pas rigoureusement la règle de Klechkowski

Cas de cuivre ${}_{29}\text{Cu}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ la structure la plus stable est



c- Les règles de Slater pour le calcul de Z^* :

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

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

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

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

		Valeurs de la constante d'écran σ_i					
L'électron e_j L'électron e_i	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f
1s	0,30						
2s2p	0,85	0,35					
3s3p	1	0,85	0,35				
3d	1	1	1	0,35			
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35		
4d	1	1	1	1	1	0,35	
4f	1	1	1	1	1	1	0,35

Exemple d'application :

Soit le carbone de configuration : $1s^2 (2s^2 2p^2)$, la charge nucléaire réelle est $Z=6$, un électron (1s) n'est écranté que par l'autre électron dans l'orbitale atomique (1s), la charge effective qu'il voit est donc :

$$\sigma_i(1s) = 1 \times 0,30 = 0,30$$

$$Z^* = 6 - 0,30 = 5,7$$

Par contre un électron 2s est écranté par les deux électrons de la 1s et par les trois électrons de la couche 2s 2p, la charge effective ressentie par un électron des couches $n=2$ est ainsi :

$$\sigma_i(2s) = 3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$$

$$Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$$

$$\sigma_i(2p) = 3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$$

$$Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$$

Exercice d'application :

Calculez la charge nucléaire effective pour les couches externes de quelques métaux

Fe (Z=26), Co (Z=27), Ni (Z=28)

$1s^2 (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) 3d^y 4s^2$ où y prend la valeur de 6, 7, 8 respectivement pour le Fe, Co et le Ni

Pour un électron de la couche externe 4s :

$\sigma_i(4s)$ cas de Fe :

$$\sigma_i(4s) = 1 \times 0,35 + 6 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 22,25$$

$$Z^* = 26 - 22,25 = 3,75$$

$$\sigma_i(3d) = 5 \times 0,35 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 19,75$$

$$Z^* = 26 - 19,75 = 6,25$$

Calcul de l'énergie d'ionisation

$$E_i = \sum \epsilon_i$$

avec :

L'énergie d'un électron sur une orbitale est donnée par la relation :

$$\epsilon_{ni} = \frac{-13,6 \cdot Z^*^2}{n_i^2}$$

n_i : caractéristique de l'électron i

Z^* : Z effectif

L'énergie totale est égale à la somme des énergies :

$$E = \sum_i \epsilon_{ni}$$

L'énergie d'un électron sur une orbitale est donnée par la relation :

$$\epsilon_{ni} = \frac{-13,6 \cdot Z^*^2}{n_i^2}$$

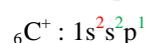
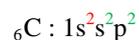
n_i : le nombre quantique caractéristique de l'électron i

Z^* : Z effectif

L'énergie totale est égale à la somme des énergies :

$$E = \sum_i \epsilon_{ni}$$

Exemple d'application : calculez la première énergie d'ionisation de l'atome de carbone



$$E(\text{C}) = 2\epsilon_{1s} + (2+2)\epsilon_{2s2p} \quad E(\text{C}^+) = 2\epsilon_{1s} + (2+1)\epsilon_{2s2p}^+$$

$$E_i = E(\text{C}^+) - E(\text{C})$$

$$E_i = [2\cancel{\epsilon_{1s}} + (2+1)\epsilon_{2s2p}^+] - [2\cancel{\epsilon_{1s}} + (2+2)\epsilon_{2s2p}]$$

$$E_i = 3 \epsilon_{2s2p}^+ - 4 \epsilon_{2s2p}$$

calcul de la constant d'écran

$$\sigma_i (2s^2 2p^2) = 3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$$

$$Z^* = 6 - 2,75$$

$$Z^* = 3,25$$

$$\sigma_i (2s^2 2p^1) = 2 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,4$$

$$Z^* = 6 - 2,4$$

$$Z^* = 3,6$$

$$\epsilon_{2s2p}^+ = \frac{-13,6 \cdot 3,6^2}{2^2} = -44,064 \text{ eV}$$

$$\epsilon_{2s2p} = \frac{-13,6 \cdot 3,25^2}{2^2} = -35,912 \text{ eV}$$

$$E_i = 3 \epsilon_{2s2p}^+ - 4 \epsilon_{2s2p}$$

$$E_i = 3 \times (-44,064) - (-35,912) \times 4$$

$$E_{1i} (\text{C}) = 11,456 \text{ eV}$$

La première énergie d'ionisation de l'atome de carbone $E_{1i} (\text{C}) = 11,456 \text{ eV}$. La valeur expérimentale de la première énergie d'ionisation de l'atome de carbone $E_{1i} = 11,2 \text{ eV}$.

CHAPITRE V: LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

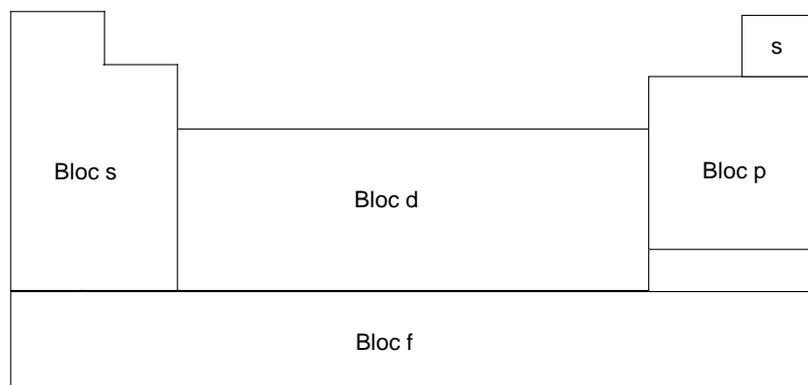
- 1) Classification périodique de D. Mendeleïev
- 2) Classification périodique moderne
- 3) Le tableau périodique est réparti en : ligne (période), colonne (groupe), sous-groupe A et B, blocs (s,p,d et f), familles (alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, chalcogènes, halogènes, gaz rares et les terres rares : lanthanides et les actinides), métaux et les non métaux
- 4) Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments :
 - 4.1 - Le rayon atomique
 - 4.2 - Le rayon ionique
 - 4.3 - Energie d'ionisation
 - 4.5 -Affinité électronique
 - 4.6 - L'électronégativité
 - a- Echelle de Mulliken
 - b- Echelle de Pauling
 - c- Allred et Rochow
- 5) Calcul des rayons (atomique et ionique), les énergies d'ionisation successives, affinité électronique et l'électronégativité (échelle de Mulliken) par les règles de Slater

Groupes (Les colonnes) :

Il y a dix huit groupes dont

Huit en sous groupe A

Dix en sous groupe B



Les éléments de la même famille ont le même nombre d'électrons de valence, le numéro de famille correspond au nombre d'électrons de valence.

Sous groupe A : Les huit familles sont dites principales numérotées de I_A jusqu'à VIII_A, représentées par deux blocs s et p.

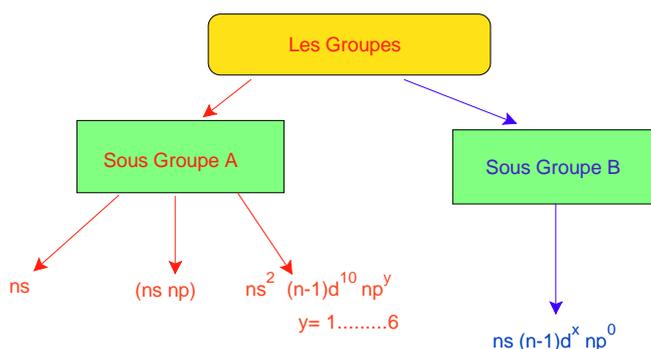
- un élément appartient au **sous groupe A**, si les électrons de valence sont répartis dans la sous couche (ns^x) , $(ns^x np^y)$ ou $ns^x (n-1)d^{10} np^y$. avec x et y différents à 0

Sous groupe B :

Famille situées entre II_A et III_A, représentées par le bloc d (éléments de transition)

- un élément appartient au **sous groupe B**, si ses électrons de valence sont répartis dans la couche $ns^2(n-1)d^x np^0$ avec x allant de 1 à 10 ou encore $ns (n-2)f (n-1)d np^0$. (la sous couche f apparait à partir de n=6)

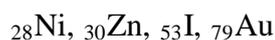
Le schéma suivants donne une idée sur les deux sous groupe A et B.



Exemple :

Numéro de colonne	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sous groupe B	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _B			I _B	II _B
Configuration de la couche de valence	$ns^2(n-1)d^1$	$ns^2(n-1)d^2$	$ns^2(n-1)d^3$	$ns^2(n-1)d^4$	$ns^2(n-1)d^5$	$ns^2(n-1)d^6$	$ns^2(n-1)d^7$	$ns^2(n-1)d^8$	$ns^2(n-1)d^9$	$ns^2(n-1)d^{10}$

Trouver la période le groupe et le sous groupe des éléments suivants :



- ${}_{28}\text{Ni}$: ${}_{18}[\text{Ar}] \underline{4s^2 3d^8} 4p^0$ on écrit donc : ${}_{28}\text{Ni}$: ${}_{18}[\text{Ar}] \underline{3d^8 4s^2} 4p^0$ le nickel appartient à la quatrième période le groupe VIII sous groupe B, colonne 10
- ${}_{30}\text{Zn}$: ${}_{18}[\text{Ar}] \underline{4s^2 3d^{10}} 4p^0$ la configuration s'écrit ainsi de la façon suivante : ${}_{18}[\text{Ar}] \underline{3d^{10} 4s^2} 4p^0$
Le zinc appartient à la quatrième période le groupe (si on dépasse le nombre 10, on compte à partir de 1) II sous groupe B, colonne 12
- ${}_{53}\text{I}$: ${}_{36}[\text{Kr}] \underline{5s^2 4d^{10}} 5p^5$ le iode appartient à la cinquième période, groupe VII, sous groupe A et non pas le B pourquoi ??? parce que la sous couche d est totalement remplie.
- ${}_{79}\text{Au}$: ${}_{54}[\text{Xe}] \underline{6s^2 4f^{14} 5d^9} 6p^0$, on écrit ${}_{54}[\text{Xe}] \underline{4f^{14} 5d^9 6s^2} 6p^0$ cette configuration est instable donc ${}_{54}[\text{Xe}] \underline{4f^{14} 5d^{10} 6s^1} 6p^0$ l'or appartient à la sixième période, groupe I sous groupe B, colonne 11.

Numéro de Colonne	1	2	13	14	15	16	17	18
Sous Groupe A	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII _A
Configuration de la couche de valence	ns^1	ns^2	$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$	$ns^2 np^6$
Exemple d'élément	${}_{3}\text{Li}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{6}\text{C}$	${}_{7}\text{N}$	${}_{8}\text{O}$	${}_{9}\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$

Familles :

Les familles principales du tableau périodique :

- Famille des métaux alcalins (colonne 1) : groupe I_A : configuration électronique de type ns^1 . Li, Na, K, Rb, Cs.
- Famille des alcalino-terreux (colonne 2) : groupe II_A : ns^2 (Ca, Sr, Ba et Ra).
- Famille des halogènes (colonne 18) : groupe VII_A $ns^2 np^5$
- Famille des gaz rares (nobles) groupe VIII_A $ns^2 np^6$

- Famille des éléments de transition (colonne de 3 à 11), ce sont des éléments qui possèdent les orbitales (d) incomplètement remplies
- Eléments des triades, **constituent le VIII**
- Eléments des terres rares, les éléments possèdent les orbitales (f) en cours de remplissage, en effet les orbitales qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f on les appelle les Lanthanides 6^{ème} période $57 \leq Z \leq 71$, ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés les Actinides 7^{ème} périodes $89 \leq Z \leq 103$.

4) Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments :

Propriétés périodiques :

Chaque groupe est caractérisé par des propriétés périodiques telles que :

4.1 - Le Rayon Atomique

Le rayon atomique d'un élément est donné par la relation :

$$r = \frac{n^2}{Z_{eff}} a_0 \quad \text{avec } Z_{eff} : \text{charge effective et } a_0 = 0,53 \text{ \AA} \text{ rayon de Bohr}$$

Il est clair qu'est en fonction de Z et n donc :

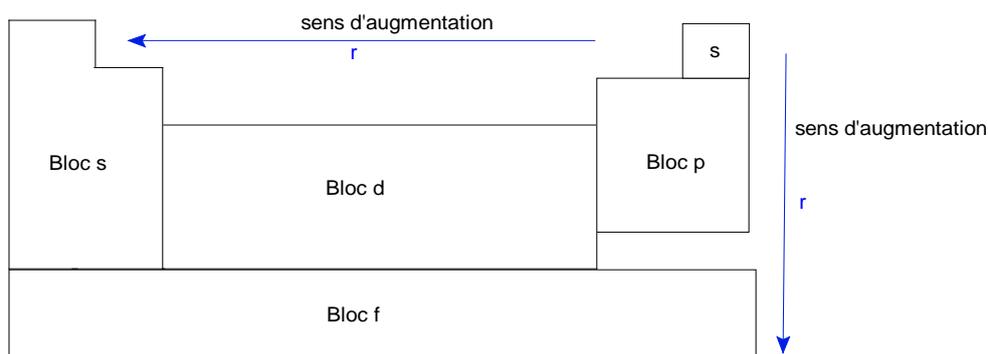
- 1) à l'intérieur de la même période on a le nombre quantique principal qui est (n) fixe (ne varie pas selon la même période) d'où

$$\text{si } Z \nearrow \Rightarrow F_{att} \nearrow \Rightarrow r \searrow$$

Prenons comme exemple les éléments de la même période la troisième période n=3 :

L'élément de la troisième période	Na	Mg	Al	Si	P	S
Z	11	12	13	14	15	16
Le rayon atomique r (Å)	1,90	1,60	1,43	1,32	1,28	1,27

Tout au long d'une colonne Z \nearrow le n \nearrow \Rightarrow volume \nearrow donc nuage électronique augment et r \nearrow



Prenons comme exemple les éléments de la même colonne, la colonne n 14, groupe IV_B :

L'élément	Z	Le rayon atomique (Å)
C	6	0,914
Si	14	1,32
Ge	32	1,37
Sn	50	1,62
Pb	82	1,75

4.2 - Le Rayon Ionique

Variation de rayon ionique :

Un cation est chargé positivement $r_{\text{cation}} < r_{\text{atome}}$

$$r(\text{Ca}^{+2}) < r(\text{Ca})$$

$$r_{\text{Li}} : 0,123 \text{ nm} \quad r_{\text{Li}^+} : 0,060 \text{ nm}$$

$$r_{\text{Al}} : 0,125 \text{ nm} \quad r_{\text{Al}^{3+}} : 0,005 \text{ nm}$$

un anion est chargé négativement donc : $r_{\text{Anion}} > r_{\text{atome}}$

$$r(\text{Cl}^-) > r(\text{Cl})$$

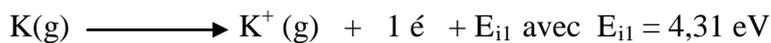
$$r_{\text{S}} : 0,104 \text{ nm} \quad r_{\text{S}^{2-}} : 0,184 \text{ nm}$$

4.3 - Energie d'ionisation

C'est l'énergie minimale à fournir à un atome gazeux X(g) dans son état fondamental pour lui arracher un électron de valence. On parle ainsi de l'énergie :

- 2) la 1^{ère} ionisation : E_{i1} (l'énergie nécessaire pour arracher un électron le moins retenu par le noyau)

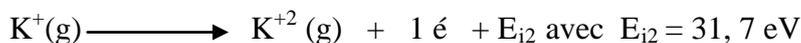
$$E_{i1} = E(\text{A}^+) - E(\text{A})$$



$$E_{i1} = E(K^+) - E(K)$$

3) de 2^{ème} ionisation : E_{i2} énergie nécessaire pour arracher le 2^{ème} électron

$$E_{i1} = E(A^{++}) - E(A^+)$$



$$E_{i1} = E(K^{++}) - E(K^+)$$

4) de n^{ième} ionisation :

Ainsi

$E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < \dots < E_{in}$: plus l'électron est loin du noyau plus il est facile à l'extraire

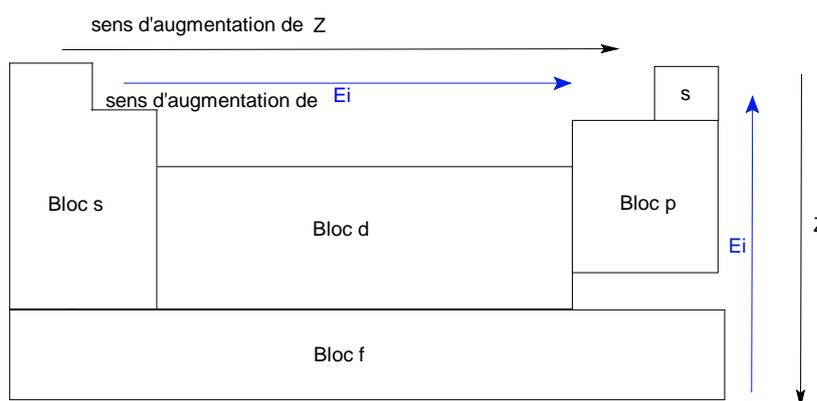
Les é internes possèdent une énergie d'ionisation supérieure à celle des électrons de valence.

$$E_{in} = E(A^{+n}) - E(A^{+(n-1)})$$

$$F_a = K \frac{q_+q_-}{d^2} \text{ (puisque n constante la même ligne donc la distance d sera cte) } = K' \cdot Z \text{ avec } (q_+ = Z(+e))$$

5) dans une même période (ligne) si $Z \nearrow \Rightarrow$ Force d'attraction $F_{att} \nearrow$ donc l'énergie nécessaire pour arracher l'électron sera grande $E_i \nearrow$ avec l'augmentation de Z

6) dans un même groupe (colonne) si $Z \nearrow$ le nombre quantique principal $n \nearrow \Rightarrow r \nearrow$ (rayon atomique) est donc volume de l'atome croit $V \nearrow \Rightarrow$ Force d'attraction $F_{att} \searrow \Rightarrow E_i \searrow$ décroît



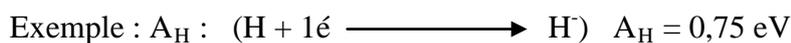
En conclusion :

La valeur de E_i (énergie d'ionisation $E_i = E(x^+) - E(x)$), peut servir du caractère métallique d'un élément, c'est-à-dire plus E_i est bas, plus il est facile d'arracher les électrons à l'atome et plus les propriétés métalliques sont marquées.

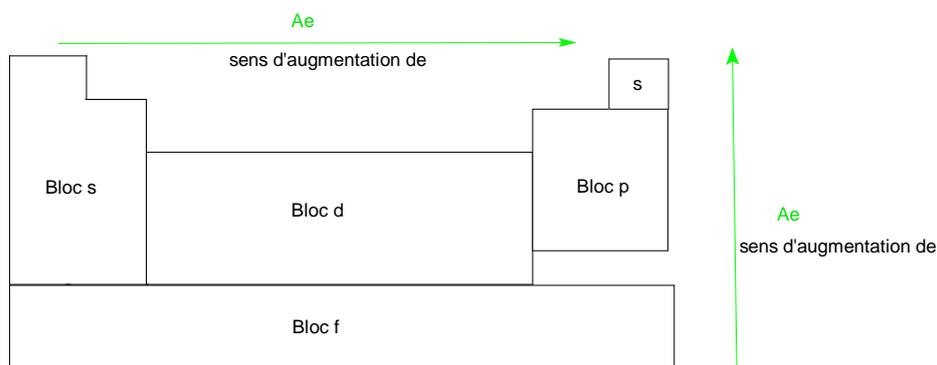
4.4 -Affinité électronique A_e :

C'est l'énergie libérée par un atome quand il capte un électron (c'est une énergie fournie pour oxyder)

$$A_e = E(x) - E(x^-)$$



L'affinité électronique augmente en traversant une période de gauche à droite, par contre l'affinité électronique varie très peu en descendant un groupe



4.6 - L'électronégativité

- a- Echelle de Mulliken
- b- Echelle de Pauling
- c- Allred et Rochow

C'est une grandeur qui caractérise la capacité d'un atome à attirer les électrons vers lui lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément, c'est une grandeur relative.

$A_{(g)} + B_{(g)} \longrightarrow A^+_{(g)} + B^-_{(g)}$, on dit que B est plus électronégative que A le fluor F est l'élément le plus électronégatif avec une valeur de 4,0 selon l'échelle de Pauling alors que le francium Fr est le moins électronégatif avec une valeur de 0,7.

Notation :

l'électronégativité χ_A Avec : A symbole de l'élément considéré, plus χ_A est grand plus l'élément est susceptible d'attirer les électrons en lui.

Définition d'électronégativité :

- a) **Définition de Mulliken** : l'électronégativité d'un élément est la moyenne de son affinité électronique A_e et de son énergie d'ionisation E_i (Mulliken définit l'électronégativité comme la moyenne arithmétique entre E_{I_1} et AE_1)

$$\chi_A (eV) = k \frac{A_e + E_i}{2}$$

avec k : = $0,317 \text{ eV}^{-1}$ pour s'accorder avec l'échelle de Pauling

- b) **Définition de Pauling** : la différence d'électronégativité entre les éléments A et B a pour expression :

$$|\Delta \chi_{AB}^p| = |\chi_A^p - \chi_B^p| = \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}}$$

Où :

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

- c) **Définition d'Allred et Rochow** :

Ils ont réussi à donner une échelle universelle d'électronégativité par la définition :

L'électronégativité est la force d'attraction entre l'atome et un électron, séparé de noyau par une distance égale au rayon covalent de l'atome :

$$\chi = \frac{0,359 Z_{eff}}{r_A^2} + 0,744$$

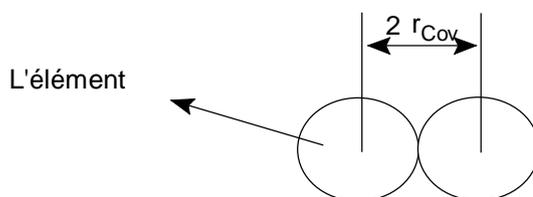
Z_{eff} : charge effective

r_A rayon covalent

Rayon covalent:

Pour déterminer les rayons des atomes, on les assimile à des sphères rigides (solides).

Si dans une molécule deux atomes du même élément sont liés par une liaison covalente on appelle rayon de covalence de l'élément la moitié de la distance entre les atomes



La différence d'électronégativité entre les deux éléments A et B, dans la molécule où la liaison A-B détermine la nature de la liaison chimique entre l'élément A et B.

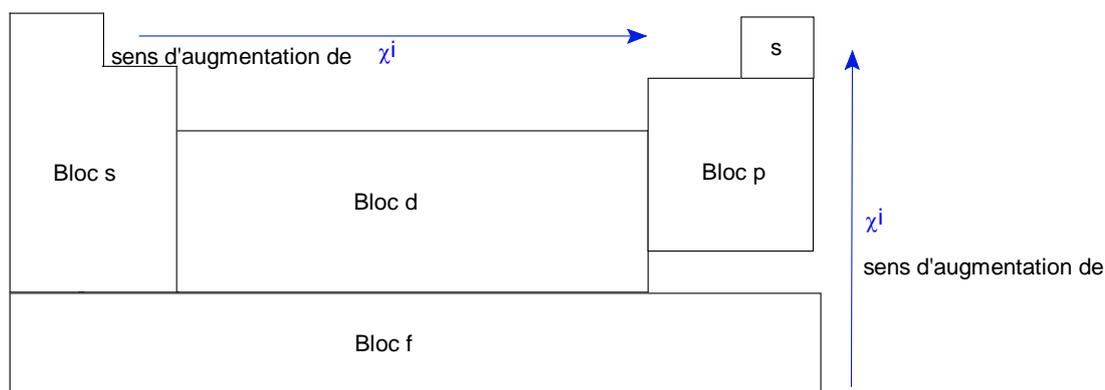
- a) covalente ; si la différence d'électronégativité est faible

b) ionique : si la différence d'électronégativité est importante, on définit ainsi le caractère ionique d'une liaison par la relation suivante :

$$(\% \text{ ionique liaison A-B}) = \left| \frac{\chi_A - \chi_B}{\chi_A + \chi_B} \right| \cdot 100$$

si le pourcentage est faible donc la liaison est covalente entre A et B : dans la liaison entre C-H : 8,69 % alors que dans le cas de NaCl : le pourcentage du caractère ionique est égale à (Na 0,9, Cl :3) est égale à 53,83 %

L'électronégativité varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation c-à-d :

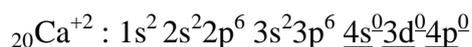
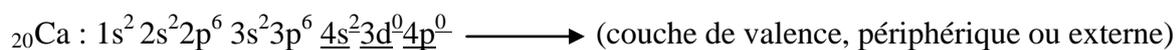


Remarque : les gaz rares n'ont pas d'électronégativité car leur couche de valence est saturée ils sont considérés comme éléments inertes.

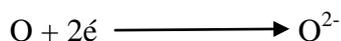
Le Caractère métallique :

C'est la faculté de perdre facilement les électrons externes, en effet l'élément recherche à acquérir la configuration de gaz rare le plus proche à lui.

Exemple :



Les non métaux au contraire tendent à capter des électrons :



5) Calcul des rayons (atomique et ionique), les énergies d'ionisation successives, affinité électronique et l'électronégativité (échelle de Mulliken) par les règles de Slater

Calcul des rayons atomique et ionique :

à partir de la relation de rayon de Bohr, on peut calculer le rayon atomique :

$$r_A = \frac{n^2}{Z_{eff}} a_0 \quad \text{avec } Z^* = Z_{eff} : \text{charge effective déduit à partir des règles de Slater et } a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$

rayon de Bohr

De même le rayon ionique est déterminé à l'aide de la même relation, en effet une fois l'atome est ionisé on recalcule le nouveau Z_{eff} et le nombre quantique n .

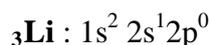
Exemple d'application :

Pour l'atome de ${}_3\text{Li}$:

Calculons le rayon atomique de l'atome Li et le rayon ionique de l'ion Li^+

Atome de Li :

On commence par la configuration électronique du lithium :



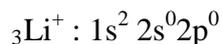
$$n = 2, \quad Z_{eff} = Z - \sigma(2s)$$

$$\sigma(2s) = 0 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 1,7 \Rightarrow Z_{eff} = 3 - 1,7 = 1,3$$

$$r(\text{Li}) = \frac{2^2}{1,3} \cdot 0,53 = 1,630 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Li}) = 1,630 \text{ \AA}$$

Ion de Li^+ :



$$n = 1, \quad Z_{eff} = Z - \sigma(1s)$$

$$\sigma(1s) = 1 \times 0,30 = 0,30 \Rightarrow Z_{eff} = 3 - 0,30 = 2,7$$

$$r(\text{Li}^+) = \frac{1^2}{2,7} \cdot 0,53 = 0,196 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Li}^+) = 0,196 \text{ \AA}$$

Calcul de l'Énergie d'ionisation :

L'énergie d'un électron sur une orbitale est donnée par la relation :

$$\epsilon_{ni} = \frac{-13,6Z^{*2}}{n_i^2}$$

n_i : caractéristique de l'électron i

Z^* : Z effectif

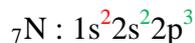
L'énergie totale est égale à la somme des énergies :

$$E = \sum_i \epsilon_{ni}$$

avec :

$$\epsilon_{1s} < \epsilon_{2s} < \epsilon_{2p} < \epsilon_{3s} < \epsilon_{3p} \dots \dots \dots$$

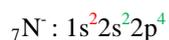
Exemple de calcul :



$$E(\text{N}) = 2\epsilon_{1s} + (2+3) \epsilon_{2s2p} \quad \text{donc } E(\text{N}) = 2\epsilon_{1s} + (5) \epsilon_{2s2p}$$



$$E(\text{N}^+) = 2\epsilon_{1s} + (2+2) \epsilon_{2s2p}^+ \quad \text{donc } E(\text{N}^+) = 2\epsilon_{1s} + (4) \epsilon_{2s2p}^+$$



$$E(\text{N}^-) = 2\epsilon_{1s} + (2+4) \epsilon_{2s2p}^- \quad \text{donc } E(\text{N}^-) = 2\epsilon_{1s} + (6) \epsilon_{2s2p}^-$$

Énergie d'ionisation successive :

On peut arracher successivement plusieurs électrons à un atome donné, il se forme ainsi des ions portant des charges positives de plus en plus grandes : A^+ , A^{2+} , A^{3+} ,etc

Exemple :

Pour l'atome de lithium Li :

$$A \longrightarrow A^+ \quad E_{i1} = E(A^+) - E(A) = 5,39 \text{ eV}$$

$$A^+ \longrightarrow A^{2+} \quad E_{i2} = E(A^{2+}) - E(A^+) = 75,64 \text{ eV}$$

$$A^{2+} \longrightarrow A^{3+} \quad E_{i3} = E(A^{3+}) - E(A^{2+}) = 122,45 \text{ eV}$$

Affinité électronique :

Est calculée à partir de la relation :

$$A_e = E(x) - E(x^-)$$

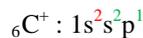
Exemple :

$$A_e = E(\text{N}) - E(\text{N}^-)$$

$$E(\text{N}) = 2\epsilon_{1s} + (5) \epsilon_{2s2p}$$

$$E(\text{N}^-) = 2\epsilon_{1s} + (6) \epsilon_{2s2p}^-$$

Exemple d'application : calculez la première énergie d'ionisation de l'atome de carbone



$$E(\text{C}) = 2\epsilon_{1s} + (2+2) \epsilon_{2s2p} \quad E(\text{C}^+) = 2\epsilon_{1s} + (2+1) \epsilon_{2s2p}^+$$

$$E_i = E(\text{C}^+) - E(\text{C})$$

$$E_i = [2\cancel{\epsilon_{1s}} + (2+1) \epsilon_{2s2p}^+] - [2\cancel{\epsilon_{1s}} + (2+2) \epsilon_{2s2p}]$$

$$E_i = 3 \epsilon_{2s2p}^+ - 4 \epsilon_{2s2p}$$

calcul de la constant d'écran

$$\sigma_i (2s^2 2p^2) = 3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$$

$$Z^* = 6 - 2,75$$

$$Z^* = 3,25$$

$$\sigma_i (2s^2 2p^1) = 2 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,4$$

$$Z^* = 6 - 2,4$$

$$Z^* = 3,6$$

$$\epsilon_{2s2p}^+ = \frac{-13,6 \cdot 3,6^2}{2^2} = -44,064 \text{ eV}$$

$$\epsilon_{2s2p} = \frac{-13,6 \cdot 3,25^2}{2^2} = -35,912 \text{ eV}$$

$$E_i = 3 \epsilon_{2s2p}^+ - 4 \epsilon_{2s2p}$$

$$E_i = 3 \times (-44,064) - (-35,912) \times 4$$

$$E_{1i}(\text{C}) = 11,456 \text{ eV}$$

La première énergie d'ionisation de l'atome de carbone $E_{1i}(\text{C}) = 11,456 \text{ eV}$. La valeur expérimentale de la première énergie d'ionisation de l'atome de carbone $E_{1i} = 11,2 \text{ eV}$.

CHAPITRE VI : LIAISONS CHIMIQUES

- 1) La liaison covalente dans la théorie de Lewis :
 - a- couche de valence
 - b- Les différents types de liaisons : la liaison covalente, la liaison dative, la liaison ionique et la liaison polarisée
 - c- diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires
- 2) La Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison
- 3) Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR
- 4) La liaison chimique dans le modèle quantique :
 - 4.1- Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO) :
 - a- Formation et nature des liaisons :
 - recouvrement axial : liaison σ
 - recouvrement latéral : liaison Π
 - b- Aspect énergétique
 - 4.2- Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires :
 - a- Diagramme énergétique des molécules
 - b- Ordre de liaison
 - c- propriétés magnétiques
 - d- Stabilité des molécules : longueur de liaison, énergie de dissociation et énergie de liaison
 - 4.3- Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques :
 - a- Hybridation sp
 - b- Hybridation sp^2
 - c- Hybridation sp^3

1) La liaison covalente dans la théorie de Lewis :

a- couche de valence

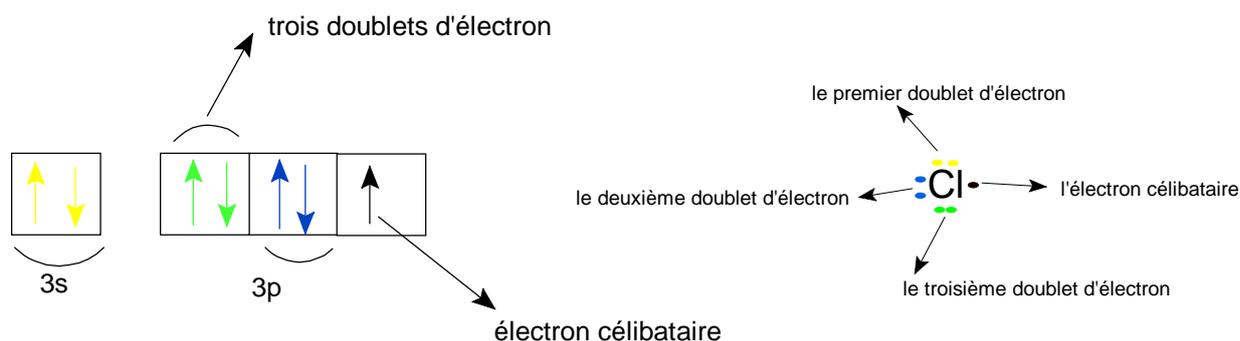
À l'état fondamental, les électrons de la couche dont le nombre quantique principal n est le nombre le plus élevé jouent le rôle principal dans les réactions, ce sont eux, en particulier qui participent à la formation des liaisons entre atomes. On appelle cette couche : la couche de valence ou couche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

Exemple :

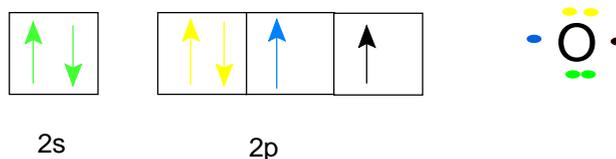
${}_6\text{C} : 1s^2 (2s^2 2p^2)$: le nombre maximum de nombre quantique principal n est 2 donc la couche périphérique est la $(2s^2 2p^2)$

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

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

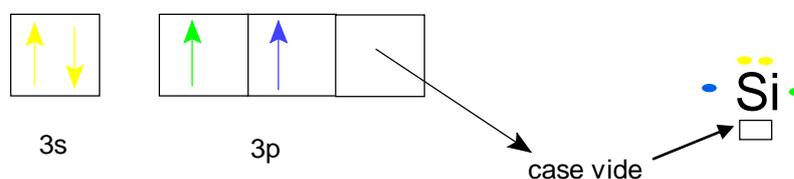


${}_8\text{O} : 1s^2 (2s^2 2p^4)$



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

${}_{14}\text{Si} : 1s^2 2s^2 2p^6 (3s^2 3p^2)$



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

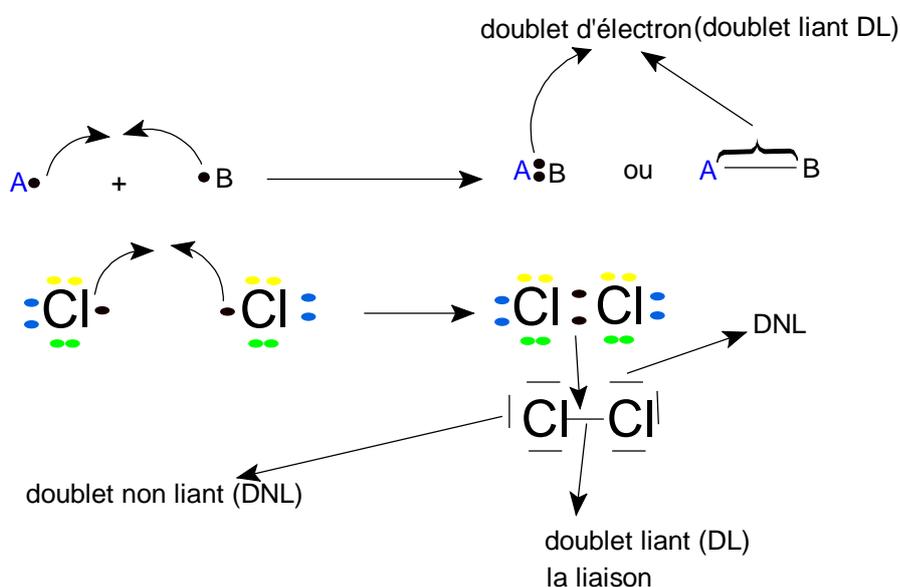
- On peut généralement utiliser la représentation de Lewis, elle consiste à matérialiser les électrons de la couche de valence (externes) par des points disposés autour du symbole de l'élément et la case vide par un rectangle.

Il convient donc :

b- Les différents types de liaisons : la liaison covalente, la liaison dative, la liaison ionique et la liaison polarisée

La liaison covalente :

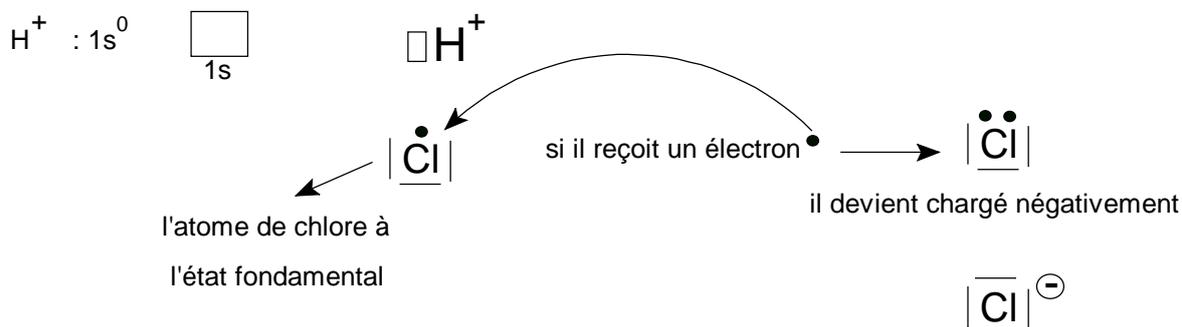
Quand deux atomes se trouvent en contact, ils peuvent mettre en commun leurs électrons de valence et former ainsi une liaison. Chacun des deux atomes fournit l'un de ses électrons célibataires de la couche de valence occupant seul une case quantique (c'est-à-dire électron célibataire) ces deux électrons s'apparient pour former une liaison entre l'atome A et B. la liaison covalente est une liaison forte de type σ .



Remarque : les doublets assurant des liaisons sont dits liants, ceux qui n'assurent pas de liaisons sont dits non-liants, on les appelle aussi doublets libres ou encore paires libres.

La liaison dative (coordination) :

Elle se forme entre deux atomes, l'un des deux atomes (atome B) (le donneur) fournit un doublet de sa couche externe, l'autre atome (l'atome A) (accepteur) qui comporte une lacune électronique (case vide) dans sa couche de valence (rectangle) reçoit ce doublet.



La liaison ionique :

Si les deux atomes A et B de la molécule A-B ont une différence importante d'électronégativité, l'élément le plus électronégatif accapare (prend) un électron de l'autre élément le moins électronégatif. La molécule est constituée de deux ions A^+ et B^- .

Il n'y a plus une mise en commun d'électrons entre les deux atomes qui forment la liaison, mais transfert d'électron d'un atome à un autre. C'est la liaison ionique.

Ex :



Polarisation des liaisons :

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

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

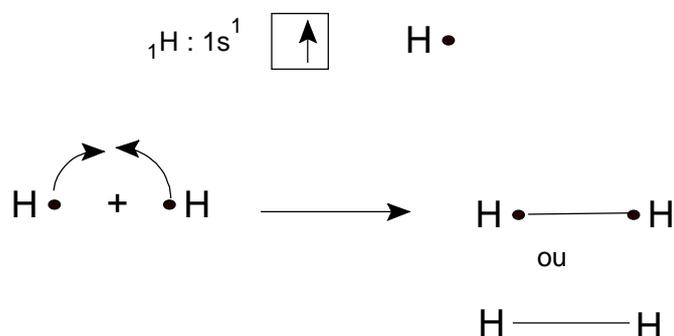


c- diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires

Lewis a proposé en 1919, un modèle auquel il définit la liaison covalente comme étant le résultat d'un partage d'électrons : entre deux atomes les schémas de Lewis permet de représenter la liaison, en visualisant la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres et les ions. Les électrons célibataires sont représentés par des points, les doublets (paires) d'électrons sont désignés par des tirets, on distingue des doublets liants (DL) et les doublets non liants (DNL).

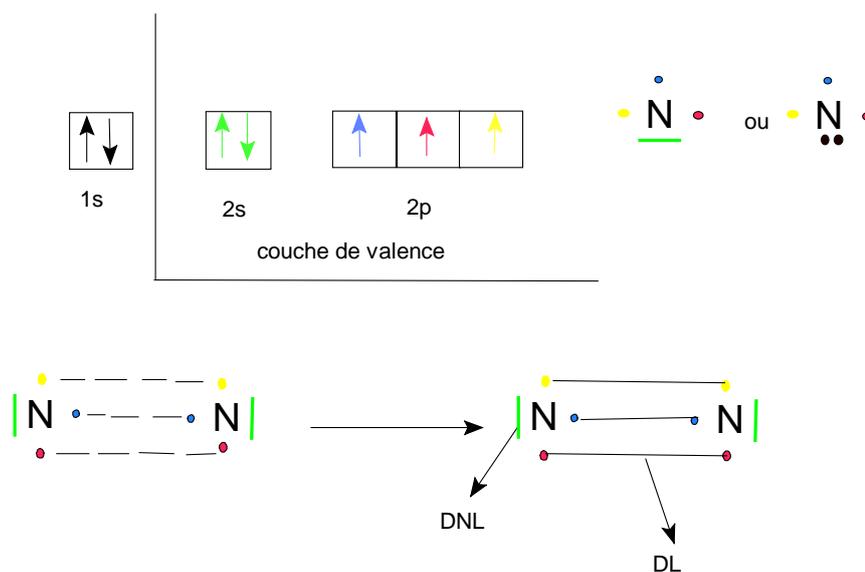
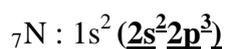
Exemple d'application :

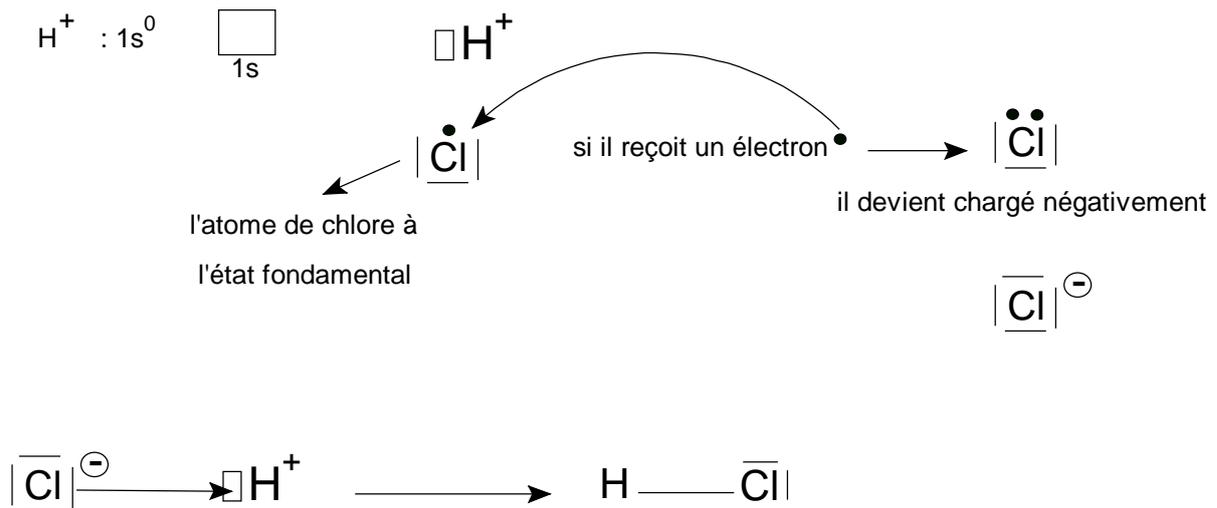
Formation de la liaison covalente au sein du la molécule de dihydrogène H₂



Formation de la liaison covalente au sein du la molécule de dihydrogène N₂

Lewis s'intéresse aux électrons de la couche de valence





2) La Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison

Si la molécule est constituée de deux atomes A et B, la différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une polarisation, le plus électronégatif attire plus les électrons qui se rapprochent de lui il se forme un dipôle, un pôle chargé négativement riche en électrons et un pôle chargé positivement pauvre en électrons à une distance d l'un de l'autre.

c) moment dipolaire :

Soit une molécule diatomique A-B, où A est plus électronégatif que B. la délocalisation de la paire liante σ vers A polarise la liaison A-B :



Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire μ (mu) :

$$\mu = q \cdot d_{A-B}$$

δ : la charge partielle elle mesure le caractère ionique partiel de la liaison, δ est compris entre 0 liaison apolaire et 1 atomes ionisés $A^- B^+$

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

Les charges partielles effectives sont :

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

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

le moment dipolaire électrique permanent de la molécule A-B est le vecteur $\vec{\mu}$, dirigé de l'extrémité négative (A) vers l'extrémité positive (B)

La longueur de la liaison d_{A-B} est la distance internucléaire correspondant à la position moyenne des atomes à l'équilibre du système constitué des deux atomes A et B

L'unité de moment dipolaire dans le système international (SI) est : (le coulomb. mètre) (C.m), l'unité utilisée couramment est le Debye (D) :

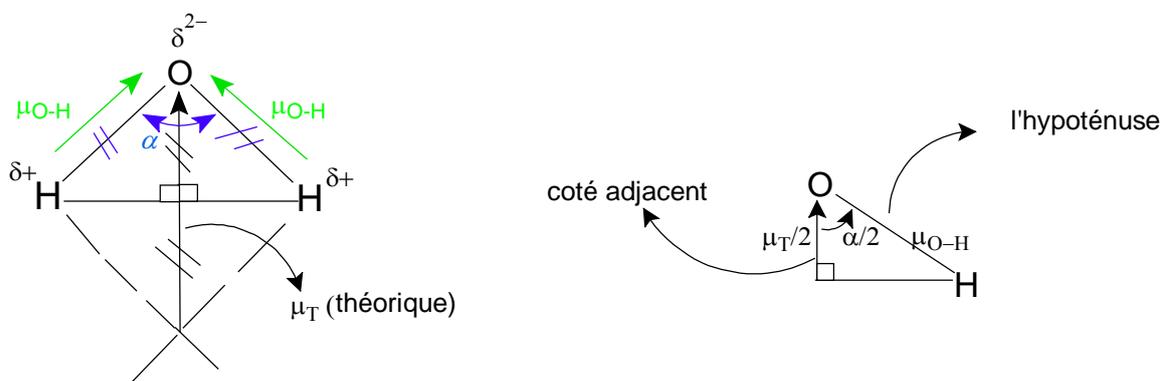
$$1D = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Remarque :

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

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

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



Puisque la bissectrice forme un triangle rectangle donc :

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

Application numérique : μ_T (théorique ou calculé) = $2 \cdot 1,51 \cos (52,5^\circ) = 1,838 \text{ D}$

Le moment dipolaire total théorique (calculé) μ_T (théorique) = $1,838 \text{ D}$

Le moment dipolaire total expérimental μ_T (expérimental) = $1,85 \text{ D}$

Le caractère ionique partiel de la liaison

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

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

Prenons l'exemple suivant : le moment dipolaire de la liaison C-O vaut $\mu_{C-O} = 1,2 \text{ D}$, $d_{C-O} = 143 \text{ pm} = 143 \text{ pico mètre} = 143 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

$$\mu_{C-O} = q.d = \delta.e.d \Leftrightarrow \delta = \frac{\mu_{C-O}}{e.d}$$

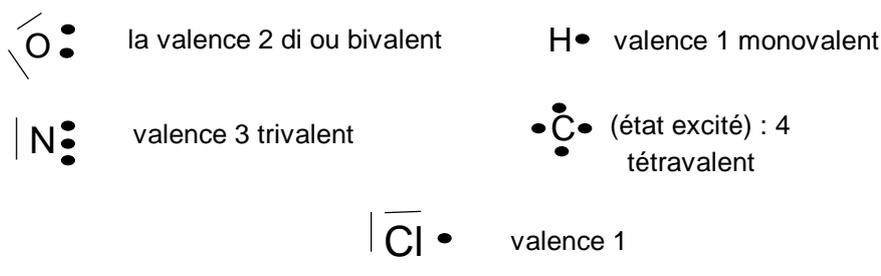
A.N :

$$\delta = \frac{1,2,3,336.10^{-30}}{1,6.10^{-19}143.10^{-12}} = 0,174 \text{ équivalent à } 17,4 \% \text{ comme pourcentage ionique}$$



La valence de l'atome :

Par définition, la valence d'un élément chimique est le nombre maximal de liaisons chimiques (doublets liants) qu'il peut former. Cette notion est directement liée à la configuration électronique des électrons de valence de l'élément chimique considéré (état fondamental ou état excité). Elle est égale au nombre d'électrons célibataires situés dans la couche externe (de valence)



Remarque :

Les gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), ont une couche de valence naturellement complète, et ne s'unissent donc pas à d'autres atomes : leur valence est de 0. Pour cette raison, on les trouve dans la nature sous la forme de gaz monoatomiques.

Règle de l'octet

Combien de doublets un atome peut-il mettre en commun? Pour répondre à cette question, Lewis a proposé la règle de l'octet : *les atomes partagent autant de doublets d'électrons qu'il faut pour s'entourer de quatre doublets d'électrons, c'est-à-dire d'un octet.* Cette règle n'est pas valable pour les atomes d'hydrogène et d'hélium (1^{ère} période) qui s'entourent d'un seul doublet pour réaliser la configuration $1s^2$ de l'atome d'hélium.

La règle de l'octet permet d'expliquer, par exemple, la formation du fluorure D'hydrogène HF, de l'eau H₂O, de l'ammoniac NH₃ et du méthane CH₄, ou du diazote N₂ :

Charge formelle

Pour certaines applications il est intéressant d'affecter une **charge formelle** à chaque atome à partir de la définition suivante :

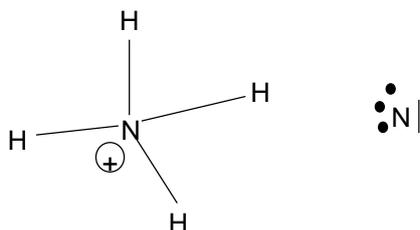
$$\text{Charge formelle} = n_V - (n_{\text{DNL}} + n_{\text{DL}}/2)$$

n_V : nombre d'électrons de valence de l'atome tout seul

n_{DNL} : nombre d'électrons non liants de paires libres (DNL) après formation de la molécule

n_{DL} : nombre d'électrons liants partagés

Prenons l'exemple suivant :



$$\text{Charge formelle sur l'atome d'azote} = 5 - (0 + 8/2) = +1$$

La charge formelle indique donc le nombre d'électrons que l'atome a gagné ou perdu lors de la formation des liaisons covalentes.

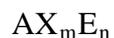
3) Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR

La géométrie d'une molécule est déterminée par la définition de la position relative de la molécule dans l'espace, ces positions relatives dépendent de deux paramètres :

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

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

géométrie rigoureuse d'où la notion importante de figure de répulsion une fois la représentation de Lewis est établi, on note cette dernière comme suit :



Où :

A : l'atome central

X : tout atome lié à A (m : nombre de liaison)

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

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

Nombre total de doublets (n+m)	Hybridation	Valeurs des angles entre doublets (α)	Arrangement spatial (figure de répulsion)	Type (forme des molécules)		Nombre de liaison (n)	Géométrie des molécules	Représentation
				AX _m	Exemples			
2	sp	180°	Droite	AX ₂	HCN CO ₂	2	Linéaire	
		Pas d'angle		AXE	N ₂ CO	1		
3	sp ²	120°	Triangle équilatéral	AX ₃	BF ₃ CO ₂	3	Triangle équilatéral	
				AX ₂ E	O ₃	2	En V	
4	sp ³	109,48°	Tétraèdre	AX ₄	CH ₄	4	Tétraèdre	
				AX ₃ E	NH ₃	3	Pyramide à base triangulaire	
				AX ₂ E ₂	H ₂ O	2	En V	
5	sp ³ d Ou dsp ³	120° dans le plan équatorial	Bipyramide trigonal	AX ₅	PCl ₅	5	Bipyramide à base triangulaire	

		90° entre les doublets perpendiculaires au plan					e	
				AX ₄ E ₁	SF ₄	4	Tétraèdre déformé	
				AX ₃ E ₂	ClF ₃	3	En T	
				AX ₂ E ₃	XeF ₂	2	Linéaire	
6	sp ³ d ² Ou d ² sp ³	90°		AX ₆	SF ₆	6	Bipyramide à base carrée (octaèdre)	
				AX ₅ E ₁	BrF ₅	5	Pyramide à base carrée	
				AX ₄ E ₂	XeF ₄	4	Carrée plane	

Exemple d'application :

Prenons les molécules : CO₂, N₃⁻, I₃⁻, O₃

Pour déterminer la géométrie des molécules il faut :

- déterminer le nombre d'atome liés à l'atome central
- puis déterminer la charge formelle sur l'atome central et le nombre de doublet non liant (DNL) :

Essayons de déterminer la charge de l'atome central dans la molécule N_3^- et O_3

$$\text{Charge formelle} = n_V - (n_{DNL} + n_{DL}/2)$$

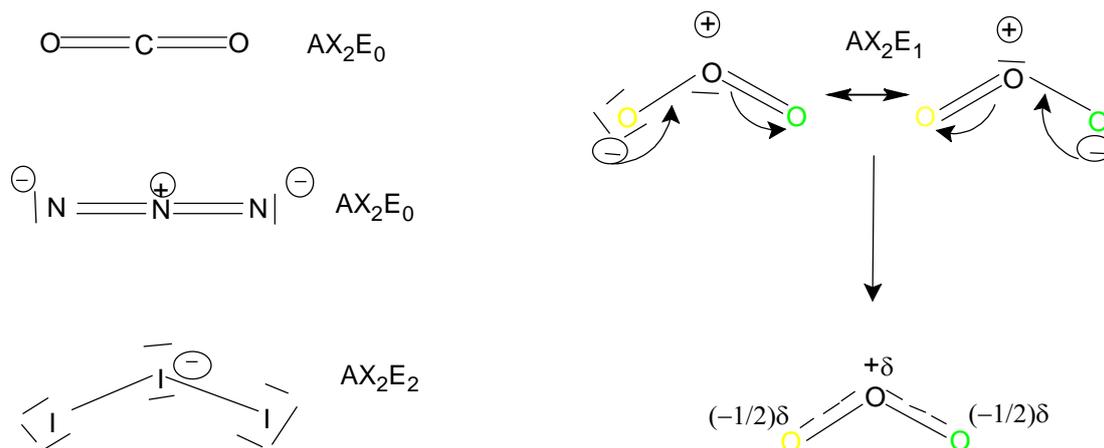
n_V : nombre d'électrons de valence de l'atome tout seul

n_{DNL} : nombre d'électrons de paires libres (DNL) après formation de la molécule

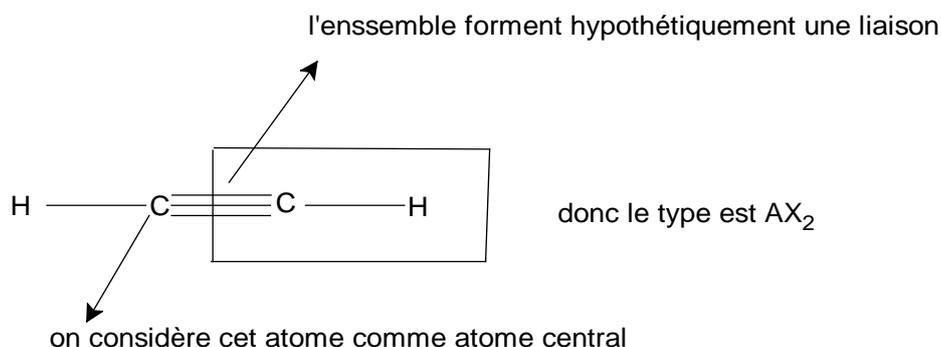
n_{DL} : nombre d'électrons liants partagés

$$\text{Charge formelle sur l'azote (atome centrale) dans la molécule } N_3^- = 5 - (0 + 8/2) = +1$$

$$\text{Charge formelle sur l'oxygène (atome centrale) dans la molécule } O_3 = 6 - (2 + 6/2) = +1$$



Remarque : prenons le cas de cette molécule C_2H_2

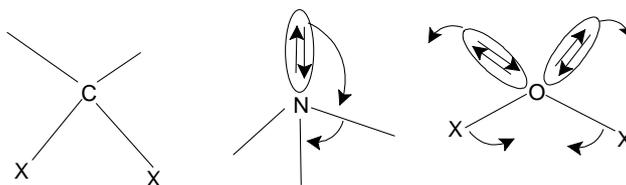


Distorsions angulaires :

Influence du doublet non-liant sur l'angle de liaison X-A-X :

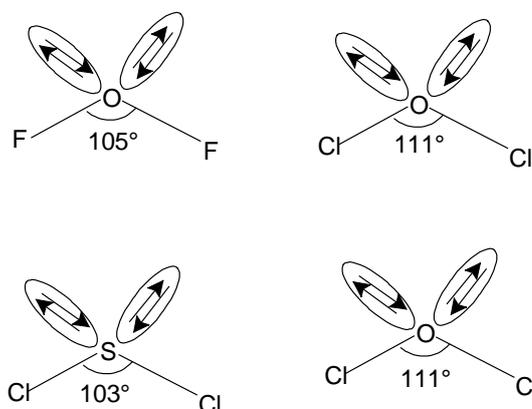
Les molécules CH_4 , NH_3 et H_2O ont la même figure de répulsion, à savoir le tétraèdre. Les angles X-A-X des liaisons sont par contre différents dans ces trois molécules : $109,5^\circ$ pour la liaison H-C-H, 107° pour H-N-H et $104,5^\circ$ pour H-O-H (voir figure). On remarque donc que

l'atome central est lié avec le même atome qui est l'hydrogène, de même la répulsion entre doublet non-liant (DNL) provoque l'ouverture de l'angle X-A-X.



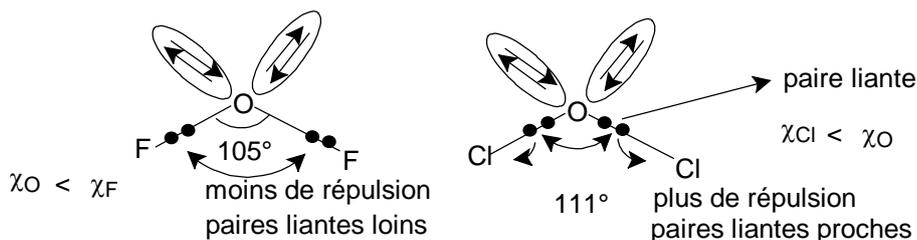
Influence de l'électronégativité

Comment peut-on expliquer la différence de l'angle des liaisons dans les molécules suivantes de même géométrie :



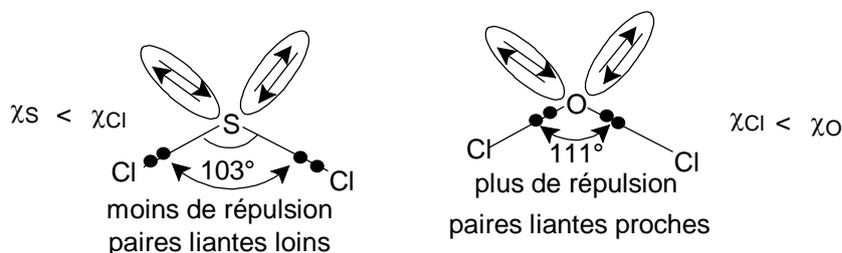
Nous remarquons que : l'ensemble de molécules proposés ont la configuration AX_2E_2 selon VSEPR. Donc la géométrie de base est un tétraèdre, l'angle théorique dans le tétraèdre est $109,5^\circ$, mais à cause de la présence des doublets non liants libres (DNL) comme nous avons vu auparavant l'angle est réduit il y'a **distorsions angulaires**.

- comparons les liaisons F-O-F et Cl-O-Cl : l'atome lié est différent Cl, F. le fluore est plus électronégatif que l'oxygène, il va attirer vers lui la paire liante. les paires liantes sont plus proche de atome lié le fluore (différence importante d'électronégativité) donc on a moins de répulsion, alors que dans le cas de la liaison Cl-O-Cl les paires liantes sont plus proche de l'atome central, il y'a répulsion mutuelle qui tend à écarter les liaisons



- comparons les liaisons Cl-S-Cl et Cl-O-Cl :

Le soufre est moins électronégatif (2,5) que le chlore (3) les paires liantes sont plus proches des atomes liés, donc moins de répulsion (les paires liantes sont loin)



l'atome le plus électronégatif attire vers
lui le plus les doublets (paires) liantes

4) La liaison chimique dans le modèle quantique :

4.1- Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO) :

Cette méthode appelée : Linear Combination of Atomic Orbitals (LCOA) proposée par Mulliken en 1932, consiste à admettre pour une molécule diatomique que l'orbitale moléculaire ψ , fonction d'onde décrivent les (ϵ) de la liaison dans la molécule AB, peut être présentée sous forme d'une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomique ψ_A et ψ_B mises en commun par les deux atomes A et B. donc lors de la formation de liaison entre l'atome A et B on à une fusion (recouvrement) des deux orbitales atomiques (O.A) en orbitales moléculaire (O.M). Selon cette méthode les O.M ont la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques ψ_i .

$\psi = \sum_i C_i \psi_i$ Dans le cas d'une molécule : A-B

$$\psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B$$

La combinaison de N orbitales atomiques donne N orbitales moléculaires, la moitié N/2 sont des O.M liantes : c'est des combinaisons linéaires d'O.A de même signe dans la région de recouvrement, c'est un recouvrement positif.

Le reste N/2 des O.M est antiliantes c'est des O.M relatives à des O.A de signe opposé soit un recouvrement négatif. Les O.M Antiliante sont représentées par une étoile *

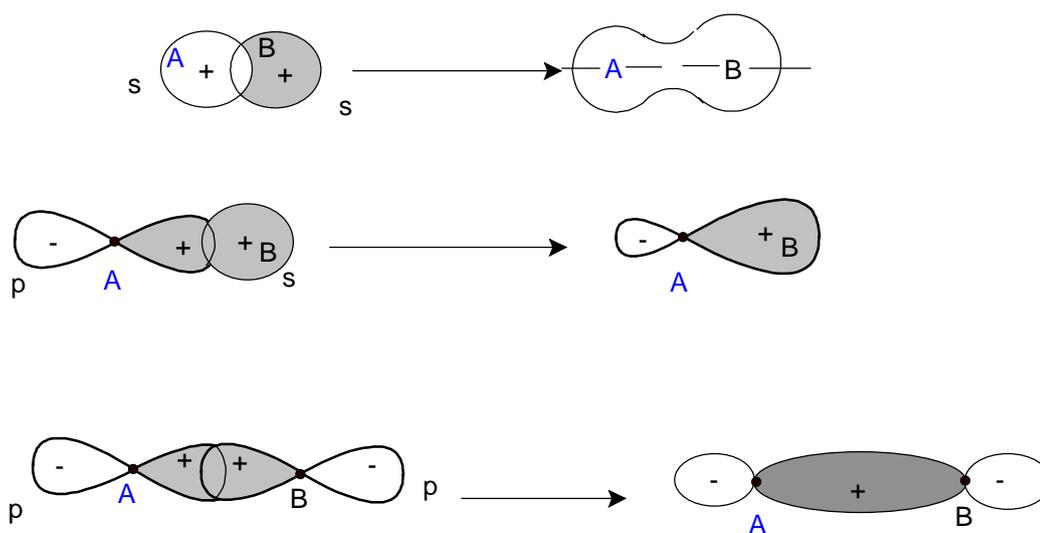
Remarque :

Une orbitale est un volume dans l'espace où la probabilité de trouver un électron est de 95%.

a- Formation et nature des liaisons :

- recouvrement axial : liaison σ

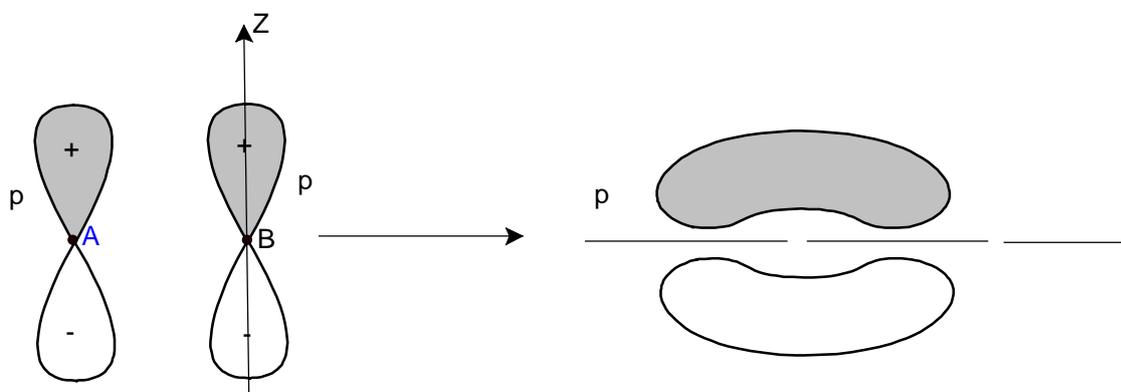
c'est un recouvrement de deux orbitales s, ou d'une orbitale s et d'une orbitale p, ou encore de deux orbitales p coaxiales, les O.M ainsi formées sont appelées orbitales σ , le recouvrement axial donne naissance de deux O.M sigma (σ , σ^*) il y a une libre rotation autour de la liaison σ .



Recouvrement Axial formation de la liaison σ

- Recouvrement Latéral : liaison π

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

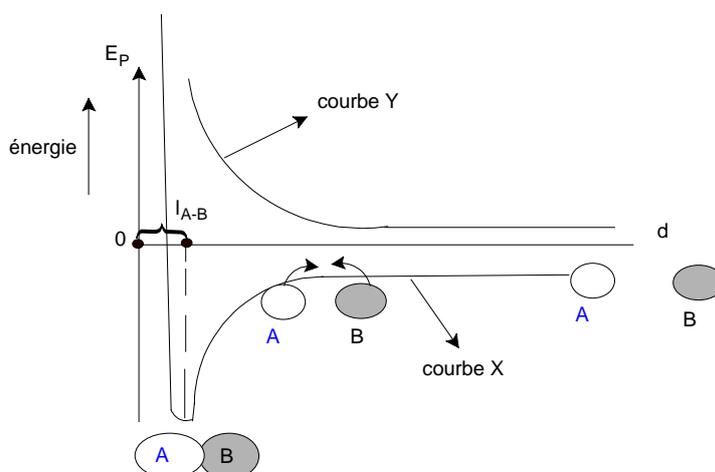


Recouvrement Latéral formation de la liaison π

b- Aspect énergétique

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

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



Énergie du système constitué de deux atomes A et B en fonction de la distance d internucléaire

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

Si le doublet d'é commun entre les deux atomes A et B de la liaison A-B occupe l'orbitale moléculaire liante ou O.M : σ la molécule est plus stable c'est le cas de la courbe (X), par contre la courbe Y correspond à l'énergie de l'orbitale moléculaire σ^* , plus les deux atomes sont proches plus l'énergie est grande, mais elle n'existe pas de position d'équilibre stable, la molécule serait moins stable que les deux atomes séparés.

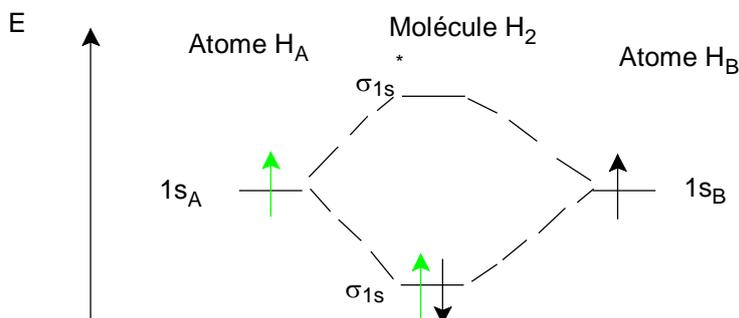
Tableau 6.2- Les différents type d'orbitales moléculaires.

Type d'orbitale moléculaire	Symbole	Orbitales atomiques	Schéma d'orbitale moléculaire
Sigma liante	σ	$ns+ns$	
		$ns+np_z$	
		np_z+np_z	
Sigma antiliante	σ^*	$ns+ns$	
		$ns-np_z$	
		np_z-np_z	
Pi liante	π_x	$np_x + np_x$	
	π_y	$np_y + np_y$	
Pi antiliante	π_x^*	$np_x - np_x$	
	π_y^*	$np_y - np_y$	
Non-liante	NL	$ns+np_{x,y}$	

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

Exemple :

Molécule de H₂



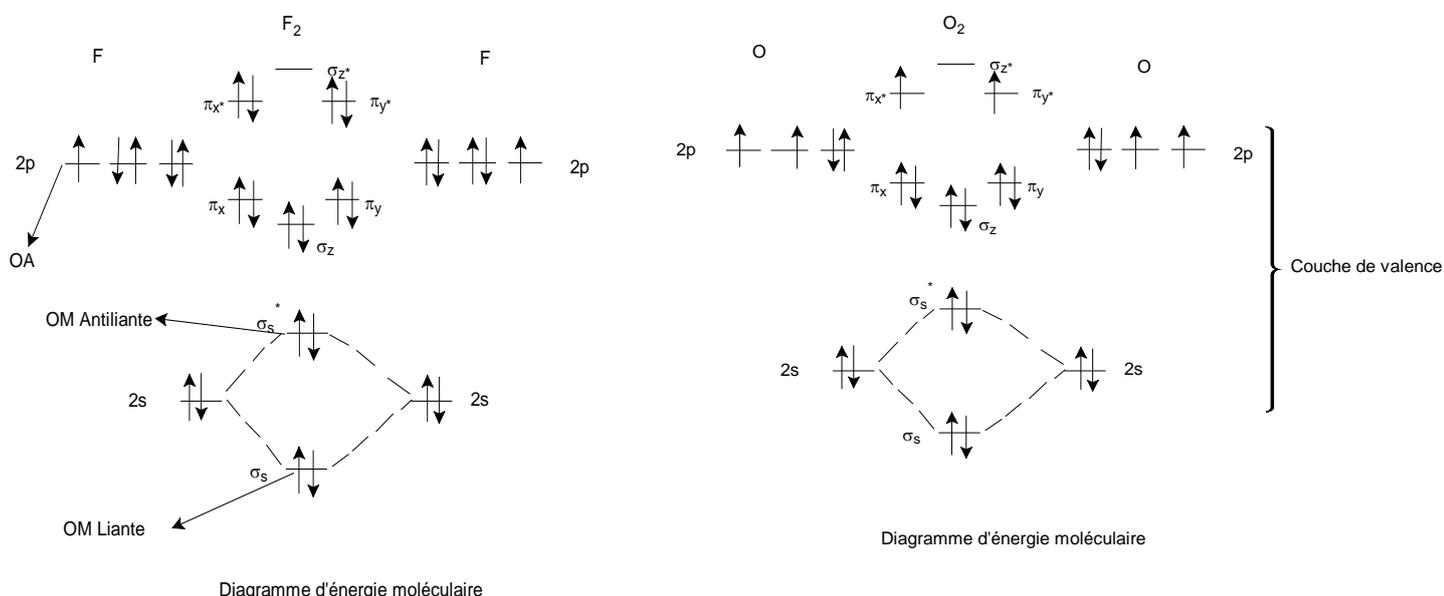
4.2- Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires :

a- Diagramme énergétique des molécules

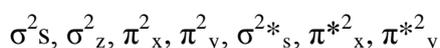
Diagramme énergétique des molécules diatomiques homo-nucléaires :

C'est des molécules composés de deux atomes identiques A₂ prenons le cas

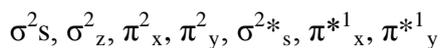
Des molécules F₂, O₂, et N₂ dans ces trois molécules diatomiques homo-nucléaires, une simple liaison F-F, double liaison O=O et triple liaison N≡N, notons qu'on s'intéresse uniquement aux électrons de valence car les électrons interne n'intervienne pas dans la formation des liaisons entre atomes.



La distribution des électrons entre les O.M peut se résumer dans la configuration électronique moléculaire pour la molécule de F₂ :

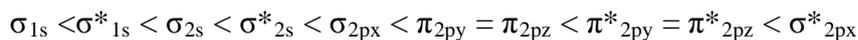


De même pour la molécule de l'O₂



Remarque :

Dans le cas des molécules diatomique homo-nucléaire A₂, l'ordre des niveaux d'énergie est le suivant :



Mais, dans les molécules légères telles que : (N₂, C₂, B₂...etc) la différence d'énergie des orbitales σ_{2s} et σ_{2px} est faible, il y'a interaction (corrélacion) entre σ^*_{2s} - σ_{2px} , ce qui rend l'énergie de l'orbitale σ_{2px} supérieure à celle de l'orbitale π_{2py} et π_{2pz} .

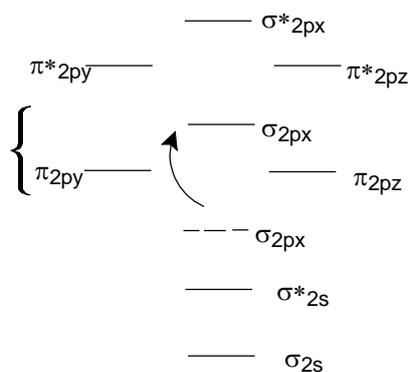
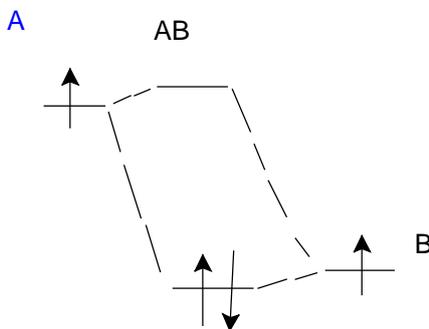


Diagramme énergétique des molécules diatomiques hétéro-nucléaires :

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



Prenons comme exemple le cas de la molécule de HF :

Dans le cas de cette molécule, seule les niveaux 1s de H et 2p de F dont les énergies sont voisines participent à la formation de la liaison l'orbitale atomique de l'H ne peut recouvrir d'une façon co-axiale qu'une seule orbitale 2p de l'atome de fluore F qui est 2p_z

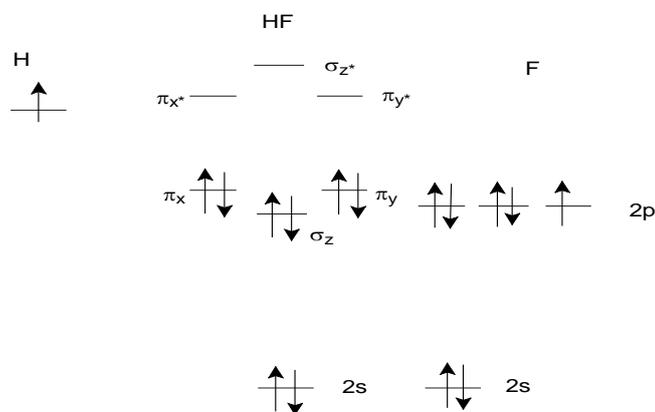


Diagramme d'énergie moléculaire

b- Ordre de liaison OL

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

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

$$\text{F}_2 : \text{O.L} = \frac{1}{2} (8 - 6) = 1$$

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

Nature de liaison : cet ordre est général, il contient à la fois le nombre de liaison σ et π

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

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

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

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

- **pour les liaisons σ :**

$$\text{O.L} = \frac{1}{2} [n(\sigma) - n^*(\sigma^*)]$$

- **pour les liaisons π :**

$$\text{O.L} = \frac{1}{2} [n(\pi) - n^*(\pi^*)]$$

Stabilité de liaison et de molécules :

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

Exemple :

Pour les trois molécules suivantes on a :

- O.L (O₂) = $\frac{1}{2} [(8)-(4)] = 2$
- O.L (O₂⁺) = $\frac{1}{2} [(8)-(3)] = 2,5$
- O.L (O₂⁻) = $\frac{1}{2} [(8)-(5)] = 1,5$

Donc d'après les valeurs de l'O.L, on classe la stabilité des molécules selon l'ordre croissant suivant :



c- Propriétés magnétiques

L'existence d'interactions entre une molécule donnée et un champ magnétique est liée au mouvement d'é dans les atomes, ces électrons en mouvement sont assimilables à un aimant qui interagit avec le champ magnétique existant.

Diamagnétisme :

Lorsqu'une molécule comporte un nombre pair d'électrons on dit qu'ils sont appariés en doublets associant deux électrons dont le nombre de spin est opposé (pas d'électron célibataire) il en résulte un moment magnétique global (total) nul exemple : H₂, Cl₂, F₂, H₂O...etc. ($M_s = \sum m_s < 0$ avec Ms le nombre total de spin

Paramagnétisme :

Si par contre une molécule possède un nombre d'électrons impair (c-à-d des électrons célibataires) le moment magnétique total de la molécule n'est pas nul la matière ainsi est paramagnétique. ($M_s = \sum m_s > 0$)

4.3- Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales

atomiques :

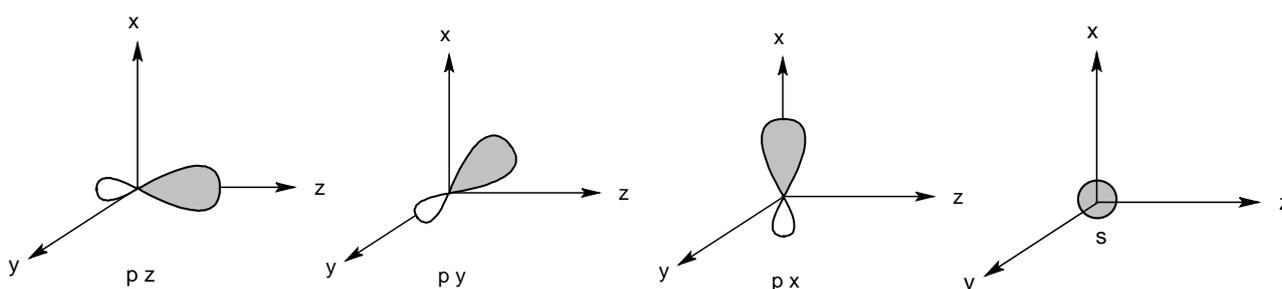
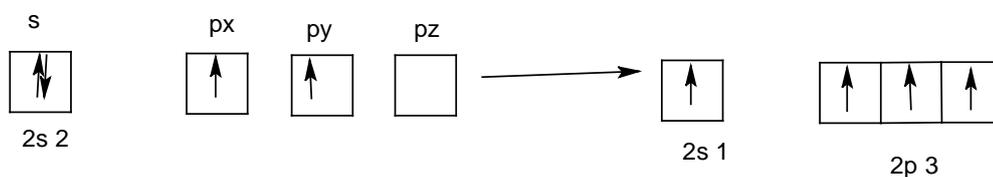
- a- Hybridation sp
- b- Hybridation sp²
- c- Hybridation sp³

Nous avons abordé auparavant la méthode CLOA. Elle permet de déterminer les structures électroniques des molécules (orbitales moléculaires) à partir des orbitales atomiques des

atomes les formant, quelle que soit la géométrie du système étudié. Dans certains cas, le choix des orbitales traditionnelles (s , p_x , p_y et p_z) est peu approprié pour la description d'une géométrie donnée, par exemple linéaire, trigonale ou tétraédrique. Des systèmes différents sont alors souvent préférés comme **la méthode dite d'hybridation**. Cette démarche simplifie l'étude des molécules organiques, entre autre. L'hybridation est une **précombinaison** d'orbitales atomiques, pour un atome donné, permettant ainsi l'obtention de nouvelles orbitales atomiques (dites orbitales hybrides sp , sp^2 et sp^3) présentant une forme plus adéquate pour la description des liaisons associées à une géométrie de l'édifice moléculaire étudié (figure 7.2). L'hybridation permet alors d'obtenir rapidement un aperçu des liaisons σ (et uniquement σ), sans se préoccuper de la molécule dans son ensemble.

4.3.1 Valence et hybridation du carbone

La configuration électronique de la couche de valence du carbone à l'état fondamental est $2s^2 2p^2$ dans cette configuration les quatre électrons externes ne sont pas tous situés dans le même type d'orbitale atomique, ce qui ne permet pas d'expliquer la tétravalence de carbone, le carbone doit désappairier un électron de $2s$ et le promouvoir dans l'orbitale vide de $2p$

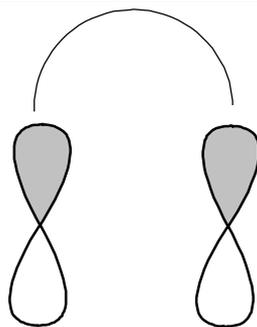


Remarque : Le carbone est tétravalent c'est-à-dire susceptible de créer quatre liaisons

Recouvrement axial : Formation de la liaison σ



Recouvrement latéral : Formation d'une orbitale de type π



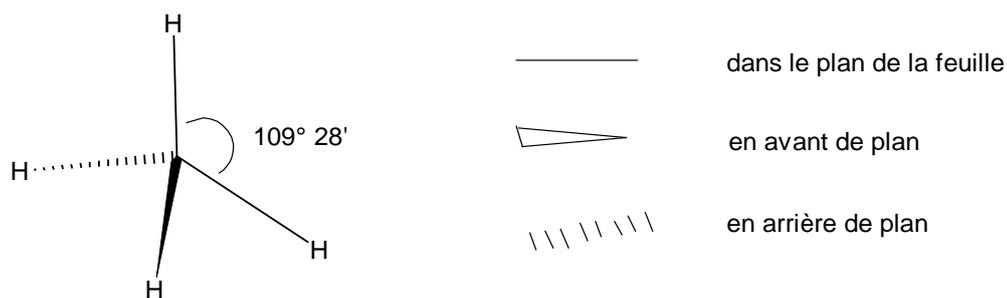
Pour expliquer le tétravalence du carbone et l'orientation des liaisons formées par cet élément avec d'autres atomes, on a introduit le concept d'hybridation des orbitales.

Une orbitale hybride résulte de la combinaison linéaire de deux ou plusieurs orbitales atomiques.

A partir de là on peut concevoir trois types d'hybridations pour un atome de carbone

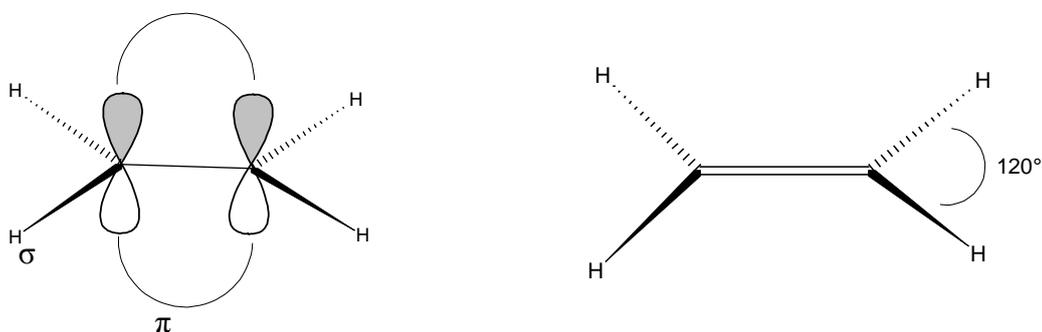
L'hybridation sp^3 : La combinaison de l'orbitale 2s avec chacune des trois orbitales de 2p, aboutissant à la création de quatre orbitales équivalentes sp^3 ; un carbone de ce type permet par recouvrement axial la formation de quatre liaisons σ avec quatre atomes, Ex atome d'hydrogène.

Ces liaisons symétriquement orientées en vue de minimiser les répulsions électroniques, pointent vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier



L'hybridation sp^2 : La combinaison de l'orbitale 2s avec deux orbitales 2p, aboutissant à la création de trois orbitales équivalentes sp^2 , un carbone de ce type permet par recouvrement axial à la formation de trois liaisons σ avec trois atomes, Ex : deux hydrogènes et un carbone cas d'éthylène ; elles sont coplanaires à 120° , l'une de l'autres, perpendiculairement à ce plan subsiste une orbitale atomique 2p qui n'a pas participé à l'hybridation laquelle donne naissance par recouvrement latéral avec une autre orbitale P,

celle d'un autre carbone sp^2 à une liaison π , il en résulte donc la formation de double liaison.



L'hybridation sp : La combinaison de l'orbitale 2s avec une seule des orbitales 2p, aboutissant à la création de deux orbitales équivalentes sp , un carbone de ce type permet par recouvrement axial la formation de deux liaisons σ avec deux atomes, hydrogènes et carbone, ces liaisons toujours symétriquement disposées en vue de minimiser les répulsions électroniques, sont colinéaires, formant entre elles un angle de 180° , perpendiculairement à cet enchaînement linéaire d'atomes, subsistent deux orbitales atomiques 2p qui vont donner naissance par recouvrement latéral avec deux orbitales p, celles d'un autre carbone sp à deux liaisons π , il en résulte la formation d'une triple liaison.



Annexes

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

Grandeur de base		Unité SI de base	
Nom	Symbole	Nom	Symbole
Longueur	l, x, r, etc.	mètre	m
Masse	m	Kilogramme	Kg
Temps, durée	t	seconde	s
Courant électrique	I, i	ampère	A
Température thermodynamique	T	Kelvin	K
Quantité de matière	n	mole	mol
Intensité-lumineuse	I _v	Candela	cd

Tableau-2 Préfixes

Facteur	nom	Symbole		Facteur	Nom	Symbole
10 ¹	Déca	da		10 ⁻¹	Déci	d
10 ²	Hecto	h		10 ⁻²	Centi	c
10 ³	Kilo	K		10 ⁻³	Milli	m
10 ⁶	Méga	M		10 ⁻⁶	Micro	μ
10 ⁹	Giga	G		10 ⁻⁹	Nano	n
10 ¹²	Téra	T		10 ⁻¹²	Pico	p
10 ¹⁵	Péta	P		10 ⁻¹⁵	Femto	f
10 ¹⁸	Exa	E		10 ⁻¹⁸	Atto	a
10 ²¹	Zetta	Z		10 ⁻²¹	Zepto	z
10 ²⁴	Yotta	Y		10 ⁻²⁴	yocto	y

Tableau-3 Constantes générales

Grandeur	Symbole	Valeur
Vitesse de la lumière dans le vide	C	299792458 m/s
Permittivité du vide	ϵ_0	$8,854187817 \dots 10^{-12}$ F/m
Constante de Planck	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J.s
Constante réduite de Planck (h/2 π)	\hbar	$1,05457266 \cdot 10^{-34}$ J.s
Charge élémentaire	e	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$ C
Constante de Faraday ($N_A \cdot e$)	F	96485,309 C/mol
Constante de Rydberg (en m ⁻¹) (en hertz) (En joules énergie de Rydberg) (en eV)	R_∞, R_H R_h	$10973731,534$ m ⁻¹ $3,2898419499 \cdot 10^{15}$ Hz $2,1798741 \cdot 10^{-18}$ J 13,6 eV
Energie de Hartree	E_h	$4,3597482 \cdot 10^{-18}$ J
Rayon de Bohr	a_0	$0,529177249 \cdot 10^{-10}$ m
Constante d'Avogadro	N_A	$6,0221367 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
Unité de masse atomique (en électronvolts)	u	$1,6605402 \cdot 10^{-27}$ Kg $931,49432 \cdot 10^6$ eV
Constante molaire des gaz	R	8,314510 J/(mol.K)
Constante de Boltzman (R/ N_A)	k	$1,380658 \cdot 10^{-23}$ J/K
Masse de l'électron	m_e	$9,1093897 \cdot 10^{-31}$ Kg
Masse de proton	m_p	$1,6726231 \cdot 10^{-27}$ Kg
Masse de neutron	m_n	$1,6749286 \cdot 10^{-27}$ Kg
Constante de pesanteur	G	$6,67259 \cdot 10^{-11}$ m ³ Kg ⁻¹
Accélération de la pesanteur	g	$9,80665$ m.s ⁻²
Volume molaire du gaz parfait (sous 1 bar et à 273,15K)	V_0	22,41108 L.mol ⁻¹

Tableau-4 Périodes radioactives de quelques radioéléments

Nucléide	Période*	Emission
²³⁸ U	4,5.10 ⁹ a	α, γ
⁴⁰ K	1,3.10 ⁹ a	β
²³⁵ U	7,1.10 ⁸ a	α
¹⁴ C	5,7.10 ³ a	β
²²⁶ Ra	1,6.10 ³ a	α, γ
⁹⁰ Sr	29 a	β
³ H	12,3 a	β
⁶⁰ Co	5,3 a	β, γ
²¹⁰ Po	138 j	α, γ
¹³¹ I	8j	β, γ
⁴⁹ Ca	2,5 h	β, γ
²¹⁸ Po	3 min	β
⁹² Kr	2,4 s	β

*a : ans, j : jours, h : heures, min : minutes, s : secondes