

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université A. Mira - Bejaia
Faculté De Technologie
Département De Technologie

Polycopié de Cours
-Structure de la matière -

Niveau : **LMD - 1^{ère} Année ST**

Présenté par : **Naima BRINIS - CHILLA**

2017/2018

AVANT-PROPOS

Ce polycopié de cours, conforme au programme enseigné, s'adresse aux étudiants de 1^{ère} année Sciences Techniques (ST), Sciences de la matière (SM) et Sciences de la Nature et de la vie (SNV). C'est un travail personnel qui émane de ma propre expérience lors de mes activités pédagogiques dans le module de structure de la matière.

Afin que les étudiants comprennent et suivent le programme du premier cycle universitaire, qui est souvent nouveau pour eux, il est indispensable de faire un rappel des notions fondamentales de structure de la matière (les états de la matière, les mélanges et les méthodes de séparation, la notion d'atomes et molécules, les solutions, ..ect).

Ce polycopié de cours s'articule autour de sept chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux rappels des principaux constituants de la matière.

Le deuxième chapitre aborde la définition des différentes particules fondamentales qui constituent la matière à savoir le proton, le neutron et l'électron. Nous allons voir comment ces dernières peuvent s'agencer pour former les atomes des divers éléments. La représentation symbolique du noyau d'un atome sera aussi détaillée dans ce chapitre.

Le troisième chapitre se rapporte à la radioactivité (naturelle et artificielle) et la stabilité des noyaux d'éléments. On verra en détail les différentes types de radioactivités (α , β et γ) illustrées par des exemples.

Le quatrième et le cinquième chapitre traitent les deux modèles de l'atome : modèles classiques et modèles quantiques ou ondulatoires. Dans les premiers modèles, on verra l'aspect de la lumière (continu et discontinu), l'effet photoélectrique ou photoémission, le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, le modèle de Rutherford et le modèle de Bohr. Dans le second modèle, on abordera la dualité onde-corpuscule et l'hypothèse de De Broglie, le principe d'incertitude d'Heisenberg, modèle de Schrödinger, les nombres quantiques ainsi que la règle de Klechkowski.

Le sixième chapitre est dédié aux principes de la classification périodique des éléments chimiques. Plusieurs points seront traités dans ce chapitre : les familles d'éléments, les blocs, les propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments,..ect.

Le dernier chapitre est réservé aux liaisons chimiques : liaison covalente et modèle de Lewis, liaison covalente dative ou de coordination, liaison ionique, liaison covalente polarisée et moment dipolaire, liaison métallique et les liaisons faibles (liaison hydrogène et liaisons de Van Der Waals).

Sommaire

Chapitre I : Notions fondamentales

I. Les changements d'état de la matière	1
➤ Corps purs simples	2
➤ Corps purs composés	2
➤ Mélanges hétérogènes	2
➤ Mélanges homogènes	2
I.1. Méthodes de séparation des constituants d'un mélange et des corps purs composés	2
1. Corps purs composés	2
2. Mélanges	2
➤ Mélanges hétérogènes	2
a. Mélange de solides	2
b. Mélange constitué de solide et de liquide	3
c. Mélange de liquides	3
➤ Mélanges homogènes	3
a. Mélange de liquides	3
b. Mélange solide-liquide	3
c. Mélange gazeux	3
II. Notions d'atomes et molécules	4
II.1. Atome	4
➤ La Mole (unité de quantité de matière)	4
➤ Masse molaire atomique	4
➤ Atome gramme	5
II.2. Molécules	5
➤ Masse molaire moléculaire	5
III. Solutions en chimie	5
➤ Concentration molaire ou molarité	5
➤ Concentration massique	5
➤ Molalité	6
➤ Concentration normale ou normalité	6
➤ Les fractions molaires et massiques	7
➤ Dilution d'une solution ou facteur de dilution	8
IV. Volume molaire	8
Masse volumique d'un corps ou masse spécifique	9
V. Densité	9
➤ Cas d'un solide ou liquide	9
➤ Cas d'un gaz	9

Chapitre II : Principaux constituants de la matière

Théorie atomique – Historique	11
I. L'atome et ses constituants	11
1. L'électron	12
a. Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques	12
b. Expérience de J.J. Thomson : Détermination du rapport $ e /m_e$	12

c. Expérience de Millikan : Détermination de la charge $ e $ de l'électron et déduction de sa masse	13
2. Le noyau	13
a. Le proton : expérience de E. Rutherford : mise en évidence de la charge positive du noyau	13
b. Le neutron: expérience de Chadwick	14
II. Unité de masse atomique (u.m.a)	15
III. Représentation symbolique du noyau d'un atome	15
IV. Les ions monoatomiques et polyatomiques	16
1. Les anions	16
2. Les cations	16
V. Les isotopes	16
VI. Energie de liaison et énergie de cohésion	17
1. L'énergie de liaison (E)	17
2. L'énergie de cohésion (E_{coh})	18

Chapitre III : Radioactivité

Introduction	19
➤ Stabilité des noyaux et courbe d'Aston	19
➤ Loi de conservation de Soddy et Fajans	20
I. Radioactivité naturelle	21
I.1. Différent type de radioactivités naturelles ou rayonnements	21
a) Radioactivité α	21
b) Radioactivité β	21
➤ Radioactivité β^-	21
➤ Radioactivité β^+	22
c) Radioactivité γ	22
I.2. Les familles radioactives naturelles	23
I.3. Loi de la désintégration radioactive	24
➤ Période radioactive ou demi-vie T	24
➤ Activité radioactive A	25
II. Radioactivité artificielle et réactions nucléaires	25
II.1. Transmutation nucléaire	25
II.2. La fission nucléaire	26
II.3. La fusion nucléaire	26
III. Application : La Datation au carbone 14	27

Chapitre IV : Les modèles de l'atome - Modèles classiques-

Introduction	28
I. Rayonnement électromagnétique et énergie	28
I.1. Onde électromagnétique	28
I.2. Spectre de la lumière	30
I.2.1. Spectre continu	30
I.2.2. Spectre discontinu	31
I.3. Aspect de la lumière	31
II. Effet photoélectrique ou photoémission	32
III. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	33
➤ Interprétation du spectre d'émission d'hydrogène	35

IV. Modèles classiques de l'atome	36
IV.1. Modèle planétaire de Rutherford	36
IV.2. Modèle de Bohr	38
IV.2.1. Hypothèses de Bohr	38
IV.2.2. Calcul de quelques grandeurs de l'atome d'hydrogène	39
➤ Calcul du rayon du Bohr	39
➤ Calcul de l'énergie	39
→ Dans le cas des hydrogénoïdes	40
➤ Transition électronique du niveau n_i (initial) vers le niveau n_f (final)	40
➤ Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène	41
Conclusion	42

Chapitre V : Les modèles de l'atome -Modèles quantiques ou ondulatoires-

I. Dualité onde-corpuscule, Hypothèse de De Broglie	43
II. Principe d'incertitude d'Heisenberg (1927)	44
III. Modèle de Schrödinger et probabilité de présence	44
1. Principe de la mécanique ondulatoire, la dualité onde-corpuscule	44
2. Fonction d'onde	45
3. Equation de Schrödinger	46
4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger	47
➤ Atome d'hydrogène en mécanique quantique	47
IV. Les nombres quantiques	48
1. Nombre quantique principal : n	48
2. Nombre quantique secondaire ou azimutal : l	49
3. Nombre quantique magnétique : m	49
4. Nombre quantique de Spin : m_s ou S	50
• Forme géométrique des différentes orbitales atomiques	50
V. Configuration électronique des atomes et ions	51
1. Principe d'exclusion de Pauli	52
2. Principe de stabilité ou règle de Klechkowski	52
➤ Classement énergétique des orbitales	53
➤ Etat fondamental	53
3. Règle de Hund (règle de spin maximal)	54
➤ Exceptions à la règle de Klechkowski concernant le remplissage des orbitales d et f ...54	
VI. Méthode de Slater pour les atomes polyélectroniques	55
➤ Méthode de calcul de la charge effective	55
➤ Coefficient d'écran σ	56

Chapitre VI : Classification périodique des éléments

Historique	58
I. La Classification périodique moderne des éléments	59
➤ Présentation	59
I.1. Les Familles d'éléments	60
I.2. Structure en Blocs	62
I.3. Métaux et non métaux	62
II. Evolution des propriétés dans le tableau périodique	63
II.1. Energie d'ionisation d'un atome (EI)	63

II.2. Affinité électronique (AE)	64
II.3. Rayon atomique	65
II.4. Électronégativité (χ)	66

Chapitre VII : Les Liaisons Chimiques

Introduction	68
I. Énergies de liaison et de dissociation	69
II. Les liaisons fortes	69
II.1. Liaison covalente. Modèle de Lewis	70
II.1.1. Représentation de Lewis d'un atome ou molécule	70
1) Règle de l'Octet	70
2) Règle du Duet	71
➤ Méthode générale de la construction du diagramme de Lewis	71
II.1.2. Liaison covalente dative ou de coordination	72
➤ Exceptions à la règle de l'octet	73
II.2. Liaison ionique	74
II.3. Liaison covalente polarisée ou iono-covalente. Moment dipolaire électrique	75
➤ Le moment dipolaire électrique	75
➤ Pourcentage ionique des liaisons	76
II.4. Liaison métallique	77
III. Les liaisons faibles	77
III.1. La liaison hydrogène	77
III.2. Les liaisons de Van Der Waals	78
IV. Géométrie des molécules. Théorie VSEPR	79
➤ Principe de la méthode VSEPR	79
➤ Différents types de géométries	81
V. La liaison chimique dans le modèle quantique	82
1. Aspect physique de la liaison	82
➤ Recouvrement axial	82
➤ Recouvrement latéral	82
2. Aspect mathématique : La méthode C.L.O.A	82
3. Aspect énergétique	84
4. Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires	86
❖ Interactions entre orbitales atomiques s et p	88
❖ Diamagnétisme et paramagnétisme	89
❖ Ionisation des molécules	93
5. Extension aux molécules hétéro-nucléaires A-B	94
VI. Molécules polyatomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques	96
1. Hybridation sp	96
2. Hybridation sp^2	96
3. Hybridation sp^3	97
4. Hybridations faisant intervenir les orbitales d	98
➤ Orbitales hybrides sp^3d	98
➤ Orbitales hybrides sp^3d^2	98

Références bibliographiques

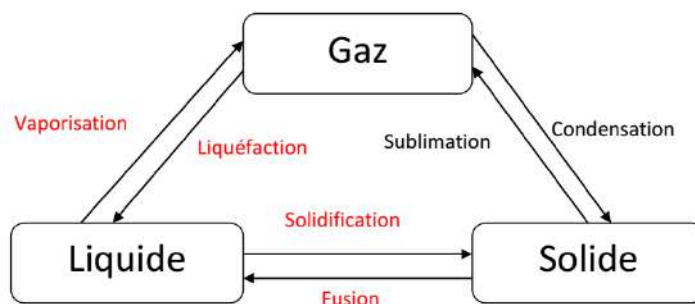
Chapitre I

Notions fondamentales

La matière est tout ce qui compose un corps ou un objet ayant une réalité physique. Elle est composée d'entités microscopiques appelées *atomes* et *molécules*, les molécules étant des édifices formés d'au moins deux atomes. C'est l'assemblage de ces atomes et molécules qui définit la nature d'un échantillon de matière. L'air, l'eau, le sable, le bois et les organismes vivants sont des exemples de matière.

I. Les changements d'état de la matière

En fonction des conditions extérieures (température et pression), une même substance peut se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse. En effet, le passage de la matière de l'état solide à l'état liquide se fait par fusion, de l'état liquide à l'état gazeux par vaporisation et de l'état solide à l'état gazeux par sublimation. Ces transformations sont illustrées par la figure suivante:



Les différents changements d'états de la matière.

La matière se trouve sous forme de **corps purs** (simples ou composés) et de **mélanges** (homogènes ou hétérogènes). Les corps purs sont caractérisés par leurs propriétés physiques (température de fusion, température d'ébullition, masse volumique, indice de réfraction, etc...) ou chimiques. Ils se subdivisent en deux espèces :

- **Corps purs simples** : constitués de molécule composés d'un seul type d'atome (H_2 , O_2 , Fe, etc...).
- **Corps purs composés** : constitués de molécule dont les atomes sont différents (H_2O , NaCl, CO_2 , etc...).

Les mélanges sont des composés dont les molécules sont différentes (corps simples ou composés). Ils se classent en deux catégories :

- **Mélanges hétérogènes** : au sein desquels, on peut distinguer, à l'œil ou à l'aide d'un microscope, des parties ayant des aspects différents (deux ou plusieurs phases). Exemple : mélange eau-huile, sable, eau naturelle non filtrée, etc...
- **Mélanges homogènes** : qui ont le même aspect (mêmes propriétés) en tous leurs points et au sein desquels, il est impossible de discerner plusieurs constituants. Ils forment une seule phase. Exemples : eau salée ou sucrée (solutions), air, acier (alliages), etc...

I.1. Méthodes de séparation des constituants d'un mélange et des corps purs composés

1. Corps purs composés : les procédés utilisés pour séparer les corps purs composés sont de nature chimique, on cite essentiellement :

- La thermolyse ou pyrolyse : qui est la décomposition d'une substance par la chaleur.
- La radiolyse : décomposition d'une substance par des radiations lumineuses (UV, visibles ou IR).
- L'électrolyse : décomposition d'une substance par l'électricité ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$).

2. Mélanges : la séparation des mélanges se base sur les différentes propriétés physiques de chaque constituant. Les méthodes utilisées dans ce cas permettent de séparer les mélanges en corps purs.

- **Mélanges hétérogènes** : les procédés utilisés varient suivant les cas :

a. Mélange de solides : on utilise principalement :

- *Tamissage* : si les particules sont de dimensions différentes.
- *Lévigation* : si les particules ont des masses volumiques différentes, on utilise des courants d'eau (séparation de l'or du sable).
- *Dissolution* : si l'un des constituants est soluble dans l'eau ou un autre liquide.
- *Triage magnétique* : Si l'un des solides est magnétique (fer, nickel ou cobalt), on pourra le séparer à l'aide d'un aimant.

b. Mélange constitué de solide et de liquide

- *Filtration* : permet la séparation des constituants d'une suspension (suspension de sable dans l'eau).
- *Centrifugation*

c. Mélange de liquides

- *Décantation* : se base sur la masse volumique des différents liquides non miscibles (eau + huile).

➤ **Mélanges homogènes**

a. Mélange de liquides : distillation : se base sur la différence de températures d'ébullition des liquides (séparation du pétrole brut : essence – mazout).

b. Mélange solide-liquide : cristallisation (l'eau de mer : eau + sel)

Principe : solide → dissolution → évaporation → solide.

c. Mélange gazeux : liquéfaction puis distillation, adsorption.

II. Notions d'atomes et molécules

II.1. Atome

Le corps simple est constitué d'atomes identiques. On peut considérer que l'atome est la plus petite particule d'un corps simple que l'on peut concevoir sans détruire ce corps simple. Il existe plus d'une centaine d'atomes. Ceux-ci sont construits sur le même modèle et diffèrent par leurs propriétés physico-chimiques.

Chaque élément ou atome est représenté par un symbole. Le symbole est constitué soit d'une seule lettre qui est une majuscule soit de deux lettres, une majuscule suivie d'une minuscule. Ce formalisme doit être strictement respecté sous peine de mélanger les éléments entre eux (exemple : Co = cobalt, alors que CO = carbone + oxygène).

Exemple : Carbone (C), Oxygène (O), Cuivre (Cu), Aluminium (Al).

La taille de l'atome est très petite de l'ordre de l'Angstrom ($1^{\circ}\text{A}=10^{-10}\text{m}$) et sa masse est de l'ordre de 10^{-26}Kg .

La Mole (unité de quantité de matière) : La mole est la quantité de matière d'un système contenant N entités identiques. En pratique ce nombre N (noté aussi : N_A) est appelé nombre d'*Avogadro* et vaut environ **$6,023.10^{23}\text{ mol}^{-1}$** .

La mole est aussi définie comme le nombre d'atomes de carbone 12 contenu dans 12 g de carbone 12. Elle s'applique à toute espèce élémentaire : atomes, particules (électrons, protons, etc...), molécules, ions.

Exemple :

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

Masse molaire atomique : La masse atomique d'un élément est la masse d'une mole d'atomes appelée aussi la masse molaire atomique, soit la masse de N_A atomes.

Exemple : 1mole d'atomes de Na $\rightarrow N_A$ atomes de Na $\rightarrow 23\text{g}$

La masse d'un atome de Na est : 1 atome de Na $\rightarrow m_{\text{Na}}$

Donc : $m_{\text{Na}} = 23 / N_A = 3,8.10^{-23}\text{ g}$

Atome gramme: L'atome-gramme d'un élément est la masse atomique de cet élément exprimée en gramme (g).

Exemple : L'atome-gramme de fer représente 56g de Fe et l'atome-gramme de l'oxygène représente 16g d'O.

II.2. Molécules : La molécule est l'association de deux ou plusieurs atomes : NaCl, O₃, H₂SO₄, etc...

Masse molaire moléculaire : C'est la masse d'une mole de molécules. Elle est égale à la somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule.

Exemple: La masse molaire d'une mole de molécule de l'eau H₂O est :

$$M_{H_2O} = 2 \times M_H + M_O = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g}$$

III. Solutions en chimie

Une solution est obtenue par dissolution d'une espèce chimique dans un liquide nommé *solvant*. L'espèce dissoute, nommée le *soluté*, peut être ionique (cation, anion) ou moléculaire.

Concentration molaire ou molarité : La concentration molaire d'une espèce chimique présente en solution est la quantité de matière de cette espèce par litre de solution. Pour une espèce *i*, elle se note *C* ou [*i*] et son unité est la mole par litre (mol.L⁻¹).

$$C_i = \frac{n_i}{V} = [i]$$

Avec : *n_i* nombre de mole (mol), *V* : volume en litres (L), *C_i* ou concentration en mole par litre (mol.L⁻¹).

Concentration massique : La concentration massique, notée *C_m*, correspond à la masse de soluté dissous dans un litre de solution. Elle s'exprime en grammes par litre (g.L⁻¹).

$$C_m = \frac{m_i}{V}$$

Avec : m_i masse du soluté i (g), V : volume en litres (L), C_m concentration massique.

Cependant, ces deux expressions de la concentration sont liées entre elles : connaissant l'une, il est possible d'en déduire l'autre.

En effet, $m_i = M_i \times n_i \Leftrightarrow C_m = \frac{m_i}{V} = \frac{M_i \times n_i}{V}$. On retrouve alors l'expression de la concentration molaire C du soluté « i ». Ainsi, $C_m = C \times M_i$.

Exemple : Sur l'étiquette d'une eau minérale, on peut lire « calcium 486 mg.L⁻¹ ». Cette information correspond à la concentration massique des ions calcium dans l'eau. Calculons la quantité d'ions calcium contenue dans un verre d'eau d'une contenance égale à 150 mL.

La concentration molaire des ions calcium dans cette eau vaut:

$$[Ca^{2+}] = \frac{C_m}{M_{Ca^{2+}}} = \frac{486.10^{-3}}{40,1} = 1,21.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La quantité d'ions calcium se déduit du résultat précédent, connaissant le volume de la solution :

$$[Ca^{2+}] = \frac{n_{Ca^{2+}}}{V_{solution}} \Leftrightarrow n_{Ca^{2+}} = [Ca^{2+}] \times V_{solution}$$

$$n_{Ca^{2+}} = 1,21.10^{-2} \times 150.10^{-3} = 1,82.10^{-3} \text{ moles}$$

Molalité : La molalité d'un constituant i est définie comme la quantité de matière de i rapportée à la masse de solvant. Son unité est la mole par kilogramme (mol.Kg⁻¹) et elle se note normalement m_i . Cependant, la confusion évidente que l'on peut avoir avec la masse entraîne l'utilisation d'autres notations pas toujours universelles. On l'a notera ici par b_i suggérée par l'IUPAC.

$$b_i = \frac{n_i}{m_{solvant}}$$

Avec n_i : quantité de matière du soluté i et $m_{solvant}$: la masse du solvant (Kg).

Concentration normale ou normalité : La normalité N exprime le nombre d'équivalents-grammes de soluté par litre de solution. L'équivalent-gramme est la quantité de substance

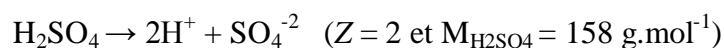
comprenant une mole des particules considérées (H^+ , OH^- , e^- , etc...). L'unité de la normalité est eq/L ou eq/mL.

$$N = \frac{n_{eq\text{-gramme de soluté}}}{V_{\text{solvant}}} \quad \text{avec :} \quad n_{eq\text{-gramme de soluté}} = \frac{m}{M_{eq\text{-gramme}}}$$

Et : $M_{eq\text{-gramme}} = \frac{M}{Z}$; $M_{eq\text{-gramme}}$: masse équivalente et M est la masse moléculaire du soluté.

Z représente le nombre de protons H^+ dans le cas d'un soluté acide et le nombre d'hydroxyde OH^- dans le cas d'un soluté basique.

Exemple : Calcul de la normalité d'une solution H_2SO_4 1M.



$$n_{eq\text{-gramme}} = \frac{m.Z}{M} \quad \text{et} \quad N = \frac{m.Z}{M.V_{\text{solvant}}} = C.Z$$

Donc : $N = 1 \times 2 = 2 \text{ eq/L}$

Les fractions molaires et massiques : Lorsqu'une phase (liquide, solide ou gaz) contient plusieurs espèces chimiques, il peut être pratique d'exprimer la proportion de chaque entité au sein de la phase. On fait alors appel aux notions de fractions massique ou molaire.

La **fraction molaire** x d'un composé (A) au sein d'un mélange contenant (A) et (B) s'exprime

par rapport à sa quantité de matière :
$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

En généralisant pour un mélange contenant « i » composés :
$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

On notera que pour des mélanges gazeux, la fraction molaire se note y .

La ***fraction massique*** du composé (A) au sein du mélange (A) et (B) s'exprime par la relation

suivante :
$$\bar{x}_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

On peut généraliser cette formule pour un mélange contenant « i » composés :
$$\bar{x}_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}$$

Dilution d'une solution ou facteur de dilution : noté F , le facteur de dilution permet d'établir une relation de concentration entre la solution initiale (appelée solution *mère*) et la solution préparée (appelée solution *filles*).

On dit que l'on fait une dilution au $\frac{1}{F}$ ($F^{ième}$), ou que l'on dilue F fois la solution.

Lors d'une dilution, la quantité de matière prélevée dans la solution *mère* est égale à la quantité de matière introduite dans la solution *filles* : $n_{mère} = n_{filles}$

Donc : $C_{mère} \times V_{prélevé} = C_{filles} \times V_{filles}$

De plus, le facteur de dilution est défini tel que : $C_{mère} = F \times C_{filles}$

Ainsi :
$$F = \frac{C_{mère}}{C_{filles}} = \frac{V_{filles}}{V_{prélevé}}$$

IV. Volume molaire

C'est le volume qu'occupe une mole de substance à l'état gazeux. Dans les conditions normales de pression et de température (CNPT) : $P = 1 \text{ atm}$, $T = 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$, une mole de substance gazeuse occupe un volume de 22,4 L noté V_m .

Pour un nombre de moles n , le volume est :

$$V = V_m \times n$$

Avec : V est le volume de la substance (L), n est la quantité de matière (mole) et V_m le volume molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Exemple : Combien de molécules de butane C_4H_{10} y a-t-il dans un flacon de 25 mL dans les conditions normales de température et de pression ($V_m(\text{gaz}) = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$) ?

On a : 1 mole de molécules de $C_4H_{10} \rightarrow N_A$ molécules de C_4H_{10}

n molécules de $C_4H_{10} \rightarrow N$ molécules

Donc : $N = n \times N_A$

Or, $n = \frac{V}{V_m}$ donc $N = \frac{V}{V_m} \times N_A$

Ainsi, $N = \frac{25.10^{-3}}{22.4} \times 6.023.10^{23} = 6,7.10^{20} \text{ molécules}$

Masse volumique d'un corps ou masse spécifique : La masse volumique d'un corps est la masse par unité de volume de ce corps.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Exprimée en } g.cm^{-3} \text{ ou } Kg.m^{-3}$$

Exemple : Déterminer la masse volumique de l'eau sachant que 1 cm^3 de ce dernier pèse 1 g.

$$\rho_{eau} = \frac{m}{V} = \frac{1}{1} = 1g.cm^{-3} = 1000Kg.m^{-3} = 1Kg.L^{-1}$$

V. Densité

➤ **Cas d'un solide ou liquide :** La densité d'un corps solide ou liquide par rapport à l'eau est le rapport de la masse d'un certain volume de ce corps sur la masse volumique de l'eau.

$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}} = \frac{m/V}{m'/V} = \frac{m}{m'} \quad m : \text{masse du corps et } m' : \text{masse de l'eau}$$

➤ **Cas d'un gaz :** La densité d'un gaz par rapport à l'air est le rapport de la masse d'un certain volume de ce gaz sur la masse du même volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression ($P = 1 \text{ atm}$ et $T = 0^\circ C$).

Exemple : Calculer la masse molaire de l'air dans les conditions normales ($P=1 \text{ atm}$ et $T=0^\circ\text{C}$ et $n = 1 \text{ mol}$).

La masse volumique de l'air à $P = 1 \text{ atm}$ et $T=0^\circ\text{C}$ est : $\rho_{\text{air}} = 1,293 \text{ g.L}^{-1}$

Dans les conditions normales, une mole d'air occupe un volume V_m qui est de $22,4 \text{ L}$. Donc, la masse d'air correspondante à $22,4 \text{ L}$ correspond à la masse molaire (M_{air}) de l'air:

On sait que : $1 \text{ L d'air} \rightarrow 1,293 \text{ g}$

1 mole d'air, soit $22,4 \text{ L} \rightarrow x$

Donc : $x = (22,4 \times 1,293)/1 = 29 \text{ g}$, c'est-à-dire $22,4 \text{ L d'air}$ pèse 29 g .

$$d = \frac{M}{M_{\text{air}}} = \frac{M}{29} \Rightarrow M = 29.d \text{ qui est la masse moléculaire du gaz.}$$

Chapitre II

Principaux constituants de la matière

Théorie atomique – Historique

Dès 400 ans av. J.-C., le philosophe grec **Démocrite** a l'intuition que la matière est constituée de petits « grains » indivisibles qu'il appelle atomes (du grec atomos littéralement insécable). Il imagine les atomes éternels, pleins et immuables. Selon lui, ils ont une infinité de formes qui permettent d'expliquer, par leur assemblage, la diversité des matières qui nous entourent.

Le philosophe grec **Aristote** (384-322 av. J.-C.) conteste l'existence des atomes. Pour lui, la matière est constituée de quatre « éléments » : le feu, l'air, la terre et l'eau. Son prestige est tel que l'intuition de Démocrite est abandonnée.

En 1805, l'Anglais **J. Dalton** reprend l'hypothèse atomique de Démocrite. Selon lui, l'atome est une sphère pleine de matière. Son modèle permet d'expliquer les réactions chimiques par assemblage ou séparation des atomes selon des proportions simples.

En 1897, le physicien anglais **J. J. Thomson** découvre l'un des composants de l'atome: l'**électron**, particule chargée négativement. En 1904, il propose un modèle dans lequel l'atome est constitué d'une sphère chargée positivement parsemée d'électrons en mouvement. L'ensemble est électriquement neutre.

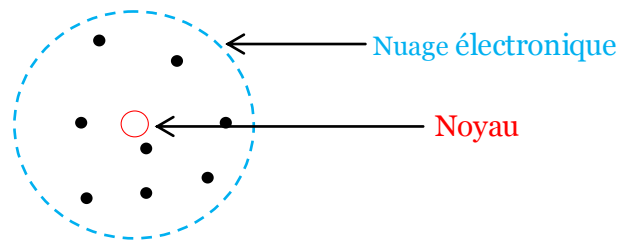
En 1911, le physicien anglais **E. Rutherford** propose un modèle précisant la répartition des charges positives et négatives dans l'atome. L'atome est constitué d'un **noyau** chargé positivement autour duquel les électrons sont en mouvement.

I. L'atome et ses constituants

L'atome est le constituant fondamental de la matière. C'est la plus petite particule d'un élément déterminé qui puisse exister. L'étymologie grecque du mot « atome » souligne le

caractère *indivisible* de cette « particule fondamentale », qui était considérée comme *indestructible*.

Un atome est constitué d'un *noyau* sphérique central, autour duquel gravitent des *électrons* (modèle de Rutherford).

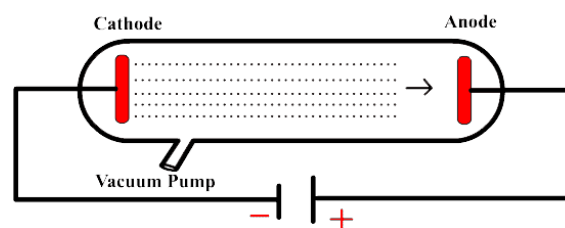


1. **L'électron** : c'est une particule matérielle stable de charge électrique négative: $q_e = -e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb (C) et de masse : $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31}$ kg.

a. Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques

En 1895, le Britannique W. Crookes réalise une expérience importante sur les atomes où il utilise un tube en verre (appelé aujourd'hui tube de Crookes) dans lequel l'air est raréfié. Il place dans ce tube 2 électrodes, entre lesquelles il applique une tension d'environ 10 000 volts.

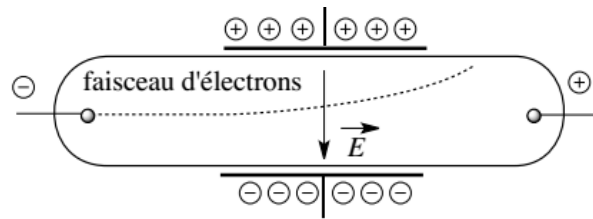
Il observe alors que pour une pression faible, un rayonnement provoque une luminescence sur les parois du tube. Il donne à ces rayonnements le nom de « rayonnements cathodiques ». Il montre que ces rayons sont électriquement chargés car ils sont déviés par le champ magnétique d'un aimant.



Expérience de Crookes

b. Expérience de J.J.Thomson : Détermination du rapport e/m_e

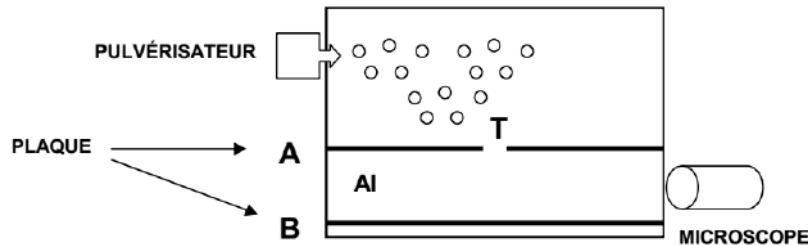
En 1897, le Britannique Joseph John Thomson prouve que ces " rayons cathodiques " sont des courants de particules portant une charge négative. En effet, Thomson crée un dispositif dans lequel un faisceau d'électrons est dévié lors de son passage entre deux plaques où règne un champ électrique. La mesure de la déviation du faisceau d'électrons lui permet alors de déterminer le rapport e/m_e .



Expérience de J. J. THOMSON

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

L'Américain R. Millikan qui, réalisant de multiples expériences entre 1906 et 1913 sur des gouttelettes d'huile, détermina la valeur de la charge de l'électron. Il pulvérise des gouttelettes d'huile chargées par irradiation entre deux plaques planes où règne un champ électrique et les observe à l'aide d'un microscope. Sa méthode consiste à immobiliser les gouttelettes en augmentant le champ électrique jusqu'à ce que le poids de la gouttelette soit compensé par la force électrostatique. Millikan parvint ainsi à obtenir une valeur approchée de la charge élémentaire $e = 1,591 \times 10^{-19}$ C, très proche de la valeur admise aujourd'hui.



Dispositif expérimental mené de nos jours en laboratoire

2. **Le noyau** : il est constitué de **protons** de charge électrique positive, et de **neutrons** de charge électrique nulle. Ces particules qui constituent le noyau sont également appelées **nucléons**.

a. Le proton : expérience de E. Rutherford : mise en évidence de la charge positive du noyau

L'expérience du physicien anglais Ernest Rutherford réalisée en 1911, permis d'aller plus loin dans la connaissance de la structure de l'atome. En effet, Rutherford eut l'idée d'envoyer des

particules α produites par une source radioactive sur une feuille d'or extrêmement mince. Il constata que la majorité des particules traversaient la feuille, mais que certaines se trouvaient déviées de façon importante. Il interpréta l'expérience en imaginant l'atome comme un volume essentiellement vide, l'ensemble des charges positives et toute la masse étant concentrées dans un petit volume situé au centre de l'atome et appelé noyau. En comptant le nombre de particules déviées dans les différentes directions, Rutherford estima le diamètre d'un noyau 100000 fois plus petit que celui d'un atome. Il découvrit par la suite que la charge positive présente dans l'atome était due à des particules qu'il nomma protons.

Le proton a une charge positive et égale en valeur absolue à celle de l'électron soit : $q_p = -q_e = e = +1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb et sa masse est: $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27}$ kg.

b. Le neutron: expérience de Chadwick

Il a été découvert en 1932 par Chadwick lors d'une réaction nucléaire (bombardement du Be, B et Li par des particules α). Lors de ce bombardement on obtient un rayonnement pénétrant constitué de particules électriquement neutres qui sont des neutrons.

Le neutron est une particule neutre ($q_n = 0$) et sa masse est à peu près égale à celle du proton soit: $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ Kg.

L'atome est toujours **électriquement neutre** car il contient autant d'électrons que de protons (la charge positive du noyau est compensée par la charge négative des électrons qui gravitent autour).

La masse du proton est égale à 1836 fois celle de l'électron, et celle du noyau est égale à 1839 fois la masse de l'électron :

$$\frac{m_p}{m_{e-}} = \frac{1,6726 \cdot 10^{-27}}{9,110 \cdot 10^{-31}} = 0,1836 \cdot 10^4$$

$$\frac{m_n}{m_{e-}} = \frac{1,6754 \cdot 10^{-27}}{9,110 \cdot 10^{-31}} = 0,1839 \cdot 10^4$$

La masse de l'atome est concentrée dans son noyau car la masse de l'électron est négligeable devant celles du proton et du neutron.

La taille d'un atome est de l'ordre de 10^{-10} m et celle du noyau est de l'ordre de 10^{-15} m. Le volume d'un atome est donc principalement le volume occupé par son cortège électronique.

L'association de deux ou plusieurs atomes forment une **molécule** : un atome de sodium et un atome de chlore forment la molécule de chlorure de sodium NaCl.

II. Unité de masse atomique (u.m.a)

Cette convention est établie afin d'éviter, dans les calculs et les raisonnements, les valeurs très faibles concernant les masses des particules microscopiques.

L'u.m.a est définie comme étant la masse de 1/12 de l'atome de carbone 12 : $^{12}_6\text{C}$.

$$1u.m.a = \frac{1}{12} \times (\text{la masse d'un atome de } ^{12}_6\text{C})$$

→ **Calcule de la masse d'un atome de $^{12}_6\text{C}$:**

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole d'atomes de } ^{12}_6\text{C} \rightarrow N \text{ atomes } ^{12}_6\text{C} \rightarrow 12\text{g} \\ 1 \text{ atome de } ^{12}_6\text{C} \rightarrow m_{\text{atome}} \end{array} \right\} \text{Donc : } m_{\text{atomes}} = 12/N$$

$$\text{Et : } 1u.m.a = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N} = \frac{1}{N} = \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} \quad (\text{g})$$

$$1 \text{ u.m.a} = 1.66030 \times 10^{-24} \text{ g} = 1.66030 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

Remarque : La masse molaire (M) d'un élément en grammes par mole est numériquement égale à la masse atomique de l'élément en unités de masse atomique.

III.Représentation symbolique du noyau d'un atome

Le noyau d'un élément X peut être représenté symboliquement par : $^A_Z X$

Où : X représente le symbole d'une espèce atomique ou de l'élément,
 Z est le nombre de protons, appelé aussi le **numéro atomique**.

A est le nombre de nucléons, c'est à dire le nombre de protons Z + nombre de neutrons N du noyau. Appelé aussi le **nombre de masse** :

$$A = Z + N$$

Cette représentation symbolique A_ZX est appelée aussi : **Nucléide** ou **Nuclide**.

Exemple : L'atome de fer ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ contient :

$Z = 26$ (26 protons dans le noyau donc 26 électrons).

$A = 56$ (56 nucléons, donc $N = 56 - 26 = 30$ neutrons dans le noyau).

IV. Les ions monoatomiques et polyatomiques

Les ions monoatomiques sont formés à partir de l'atome par **perte** ou **gain** d'un ou plusieurs électrons. Au cours du passage de l'atome à l'ion, le noyau n'est pas modifié (Z n'est pas modifié) mais l'aspect de la matière change comme, par exemple, le cuivre qui est un métal rouge mais l'ion cuivre a une couleur bleu.

1. **Les anions** : l'atome a gagné un ou plusieurs électrons, les ions sont chargés négativement.
2. **Les cations** : l'atome a perdu un ou plusieurs électrons, les ions sont chargés positivement.

Exemple :

- L'ion cuivre ${}^{63}_{29}\text{Cu}^{+2}$ contient: $Z = 29$ (29 protons et $29 - 2 = 27$ électrons car il a perdu 2 électrons) et $A = 63$ (63 nucléons, donc $N = 63 - 29 = 34$ neutrons).
- L'ion chlore ${}^{35}_{17}\text{Cl}^{-}$ contient : $Z = 17$ (17 protons et $17 + 1 = 18$ électrons car il a gagné 1 électrons) et $A = 35$ (35 nucléons, donc $N = 35 - 17 = 18$ neutrons).

Les ions se regroupent entre eux pour former des composés ioniques qui sont électriquement neutre : NaCl solide dissout dans l'eau donne une solution ionique de (Na^{+} et Cl^{-}).

Les ions **polyatomiques** sont constitués de plusieurs atomes, le tout ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons (exemple : l'anion sulfate SO_4^{2-} et le cation ammonium NH_4^{+}).

V. Les isotopes

Les isotopes sont des atomes d'un même élément chimique dont les noyaux possèdent le même nombre de protons (Z) et d'électrons, mais des nombres de neutrons (N) différents.

Exemple : Isotopes de l'Uranium : ${}_{92}^{234}\text{U}$, ${}_{92}^{235}\text{U}$ et ${}_{92}^{238}\text{U}$

Isotopes de l'hydrogène : ${}_1^1\text{H}$, ${}_1^2\text{H}$ appelé aussi **deutérium** ${}_1^2\text{D}$, ${}_1^3\text{H}$ appelé aussi **tritium** ${}_1^3\text{T}$

Les isotopes ont des propriétés chimiques identiques car ils possèdent le même nombre d'électrons. En revanche, le noyau des isotopes d'un même élément ne contient pas le même nombre de neutrons. La proportion de neutrons dans un noyau peut le rendre instable, donc radioactif. La proportion des isotopes stables par rapport aux instables varie donc au cours du temps. C'est sur cette variation que se basent les méthodes de datation (la plus connue est la datation dite "au carbone 14"). Il existe 1200 isotopes dont 300 stables.

La **masse atomique** d'un élément chimique qui possède plusieurs isotopes est la moyenne

pondérée de la masse atomique de ses différents isotopes : $M = \sum \frac{a_i \times M_i}{100}$

M_i : masse de l'isotope i , $M_i \approx A_i$: nombre de masse de l'isotope i .

a_i : abondance relative de l'isotope i (%), ou coefficient de pondération.

Exemple : Le magnésium naturel comprend 3 isotopes

${}_{12}^{24}\text{Mg}$: $a_i = 78,60\%$ et $m = 23,9850$ uma

${}_{12}^{25}\text{Mg}$: $a_i = 10,10\%$ et $m = 24,9858$ uma

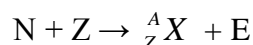
${}_{12}^{26}\text{Mg}$: $a_i = 11,30\%$ et $m = 25,9826$ uma

Donc la masse atomique relative est :

$$(23,9850 \times 78,60) + (24,9858 \times 10,10) + (25,9826 \times 11,30) / 100 = 24,312 \text{ uma}$$

VI. Energie de liaison et énergie de cohésion

1. L'énergie de liaison (E) est définie comme étant l'énergie libérée lors de la formation d'un noyau atomique à partir de particules élémentaires : protons et neutrons.



Cette énergie E , qui est **négative**, est exprimée par la relation d'Albert Einstein (équivalence énergie-masse) : $E = \Delta m \times C^2$

Où : C : est la célérité ou la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/s),

Δm : défaut de masse qui est la différence entre la masse des nucléons et celle du noyau formé :

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

2. L'énergie de cohésion (E_{coh}) est l'énergie qu'il faudrait apporter au noyau pour le dissocier en ses nucléons. C'est une énergie *positive*.



Unité de l'énergie : l'énergie exprimée en joule pour les réactions nucléaires est très élevée. Il est donc préférable d'utiliser une unité plus petite que le joule : il s'agit de l'électron-volt.

Un électron-volt (eV) : est l'énergie d'un électron dans un champ de 1 volt :

$$1 \text{ eV} = (1 \text{ e}) \times (1 \text{ V}) = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 1 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J (MeV: Méga électron-volt)}$$

En générale, l'énergie de cohésion par nucléon A est donnée par : E/A . E est l'énergie dégagée lors de la formation du noyau et aussi, l'énergie à fournir pour détruire le noyau en ses nucléons.

E/A permet de mesurer la stabilité des noyaux. Un noyau est d'autant plus stable que E/A est élevé.

Chapitre III

Radioactivité

Introduction

La radioactivité naturelle a été découverte pour la première fois par le physicien français **Antoine Henri Becquerel (1852-1908)** par hasard. Il remarqua que le sulfate d'uranium et de potassium émettait des rayonnements invisibles capables de traverser un cache opaque à la lumière et d'impressionner une plaque photographique. **Ernest Rutherford** découvre la nature du rayonnement : la radiation émise est de nature différente, on y trouve deux sortes (α et β) influencées par les champs magnétique et électrique et une troisième (γ) insensible aux champs précédents.

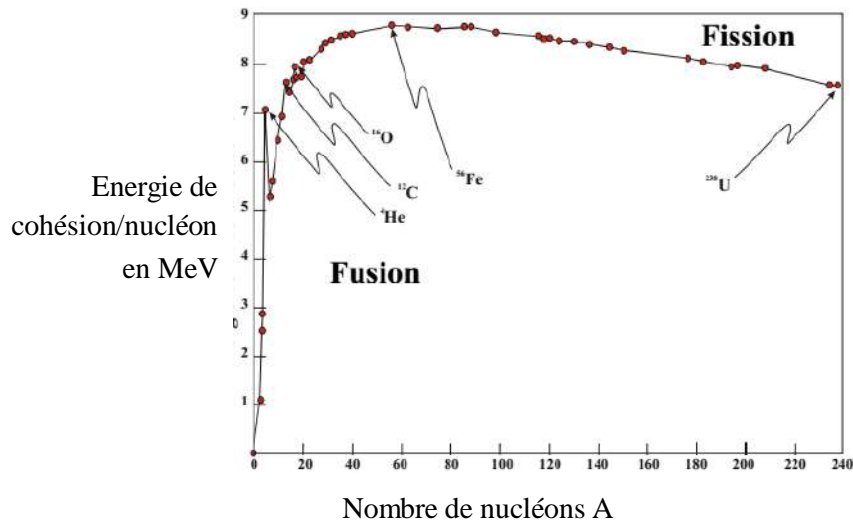
➤ **Stabilité des noyaux et courbe d'Aston**

Soit le noyau de l'élément suivant ${}_Z^AX$ et $A = Z + N$:

Si le rapport $\frac{A-Z}{Z} = 1$, on dit que le noyau de l'élément est **stable**. Un noyau stable est un noyau qui garde indéfiniment la même composition.

Si le rapport $\frac{A-Z}{Z} \geq 1,5$, on dit que le noyau est **instable**. Un noyau instable, ou radioactif, est un noyau qui se désintègre en émettant spontanément des particules α ou β souvent accompagnée d'un rayonnement γ .

Un noyau atomique est d'autant plus stable que son énergie de liaison par nucléon est grande. On peut porter sur un diagramme appelé **courbe d'Aston** la représentation graphique de cette énergie moyenne de cohésion en fonction du nombre A de nucléons. Cette courbe est un étalon de la stabilité d'un noyau.



La courbe présente un maximum vers $A = 60$, les atomes correspondant étant les atomes les plus stables qui existent. La pente de la courbe d'Aston est très importante pour la zone des atomes "légers" de $A < 15$. Du côté des atomes "lourds" de $Z > 15$ cette pente est beaucoup plus douce. Les atomes dont l'énergie de liaison moyenne est faible (de $E_{\text{coh}} / Z < 7,5 \text{ MeV} / \text{nucleon}$) vont chercher à se stabiliser et à se rapprocher de la zone de stabilité maximale vers $Z = 60$. Deux processus différents sont possibles : soit la fusion pour les atomes légers et la fission pour les atomes lourds.

➤ Loi de conservation de Soddy et Fajans

Soit la réaction suivante : ${}^A_Z X \rightarrow {}^{A_1}_{Z_1} Y + {}^{A_2}_{Z_2} P$

Où X est le noyau père, Y est le noyau fils et P est une particule éjectée. Au cours d'une transformation nucléaire naturelle ou artificielle, il y a :

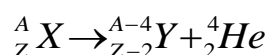
- Conservation du nombre total de nucléons ou du nombre de masse : $A = A_1 + A_2$
- Conservation du nombre de charge : $Z = Z_1 + Z_2$
- Conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie totale.

I. Radioactivité naturelle

On appelle radioactivité naturelle la propriété de certains noyaux à se désintégrer spontanément en émettant divers rayonnements: une particule α , un électron ${}_{-1}^0e$ ou un positon ou positron ${}_{+1}^0e$; et parfois un rayonnement électromagnétique très énergétique appelé rayonnement γ . Le noyau qui se désintègre est appelé noyau *père* et le noyau qui apparaît est appelé noyau *fil*.

I.1. Différent type de radioactivités naturelles ou rayonnements

- a) **Radioactivité α** : elle concerne essentiellement les éléments lourds dont le numéro atomique $Z > 83$, c'est-à-dire le noyau père est très massif, son instabilité est due à un excès de nucléons : excès de protons ou de neutrons. La particule émise dans ce cas est le noyau d'hélium ${}_2^4He$ comme le montre la réaction générale suivante:

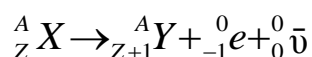


Exemple : ${}_{92}^{238}U \rightarrow {}_{90}^{234}Th + \alpha({}_2^4He)$

Les particules alpha sont facilement arrêtées par quelque centimètre d'air ou de feuille de papier, elles ont un pouvoir de pénétration faible. Le rayonnement α est le plus ionisant et il n'existe pas d'application médicale pour la radioactivité α .

- b) **Radioactivité β** : ce type de radioactivité concerne les noyaux légers instables.

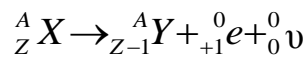
➤ **radioactivité β^-** : La radioactivité β^- affecte les nucléides présentant un excès de neutrons $N > Z$. Lors de cette désintégration, il y a émission d'un électron ${}_{-1}^0e$, et d'un antineutrino $\bar{\nu}$ (particule sans charge et sans masse, nécessaire pour assurer le principe de conservation de l'énergie).



Exemple : la transformation du carbone 14 en azote 14 est suivie d'une émission d'une particule β^- : ${}^{14}_6\text{C} \rightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}e + {}^0_0\bar{\nu}$

Le rayonnement β^- est moyennement pénétrant, il est arrêté par une feuille d'aluminium de quelques millimètres d'épaisseur. Son pouvoir d'ionisation est moyen et il a plusieurs applications médicales surtout pour la mise en évidence de métastase (exemple : cancer thyroïdien).

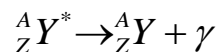
- **radioactivité β^+** : La radioactivité β^+ affecte les nucléides présentant un excès de protons $Z > N$. Lors de cette désintégration, il y a émission d'un positon ou positron ${}^0_{+1}e$ (antiparticule associée à l'électron), et d'un neutrino ν .



Exemple : ${}^{30}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{30}_{14}\text{Si} + {}^0_{+1}e + {}^0_0\nu$

Les rayonnements β^+ sont des particules à durée de vie très courte, ils sont moyennement pénétrant comme dans le cas des rayonnements β^- , ils ne concernent que les noyaux artificiels.

- c) **Radioactivité γ** : Chaque noyau est caractérisé par un état énergétique fondamental. Lors d'une désintégration α ou β , le noyau fils formé n'atteint pas immédiatement son état fondamental, il se trouve dans un état excité. La désexcitation de ce noyau libère une grande énergie sous forme de rayonnement électromagnétique, correspondant à l'émission de photons de très haute fréquence : c'est donc un rayonnement très énergétique :



${}^A_Z\text{Y}^*$ noyau fils émis dans l'état excité et ${}^A_Z\text{Y}$ noyau fils désexcité.

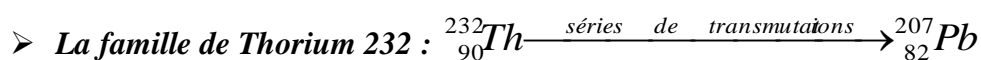
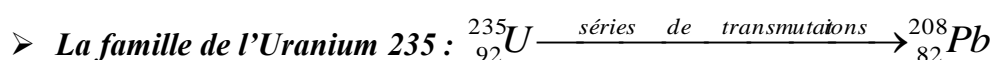
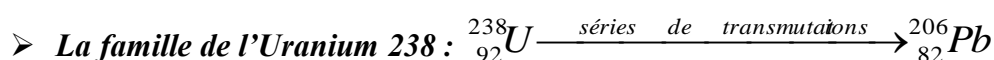
Exemple : Réaction du dysprosium : ${}^{152}_{66}\text{Dy}^* \rightarrow {}^{152}_{66}\text{Dy} + \gamma$

Remarque : Ce type de rayonnement est très pénétrant, il faut une forte épaisseur de béton ou de plomb pour s'en protéger. Bien qu'il soit moins ionisant que les rayonnements β , son très fort pouvoir de pénétration le rend particulièrement dangereux pour les organismes vivants.

Le rayonnement γ est très utilisé dans le domaine médical (la scintigraphie) pour l'exploration de l'organisme humain. Les isotopes utilisés sont l'iode ^{131}I pour l'exploration fonctionnelle de la thyroïde et surtout le technétium ^{99}Tc dont l'intérêt est sa courte période ($T = 6,02 \text{ h}$), ce qui minimise les équivalents de dose administrée.

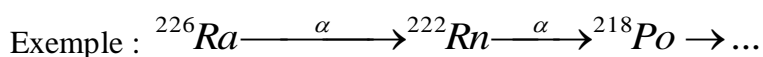
I.2. Les familles radioactives naturelles

Lors d'une désintégration, le noyau formé peut être radioactif, engendrant lui-même un autre noyau instable et ainsi de suite. Il y a alors toute une série de nucléides qui apparaissent l'un après l'autre et l'ensemble constitue une famille radioactive. Il existe trois familles de nucléides radioactives naturelles lourds:



Dans ces trois familles radioactives, la désintégration conduit à la formation d'isotopes stables du plomb.

Une substance radioactive, se transforme donc, par désintégration simple, ou bien par filiation, pour donner une autre substance parfois d'état différent.



Solide

gaz

solide

Le radium 226, solide, se transforme par désintégration alpha, en radon 222 à l'état gazeux ; le radon 222 donne par désintégration alpha du polonium 218 à l'état solide.

I.3. Loi de la désintégration radioactive

Soit la désintégration du corps A en corps B qui est non radioactif (stable) :



L'expérience montre que le nombre d'atomes (dN/dt) qui se désintègrent entre t et $t+dt$ est proportionnel au nombre d'atomes N présent à l'instant t :

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

dN : représente la variation du nombre de noyau radioactifs A pendant le temps dt .

N : désigne le nombre de noyaux présents à l'instant t ;

λ : constante radioactive ou de désintégration (s^{-1} , h^{-1} , année $^{-1}$)

L'intégration de l'équation entre le temps $t = 0$ jusqu'à un temps t donné :

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda dt$$

Où N_0 représente le nombre de noyau A présents dans l'échantillon à $t = 0$.

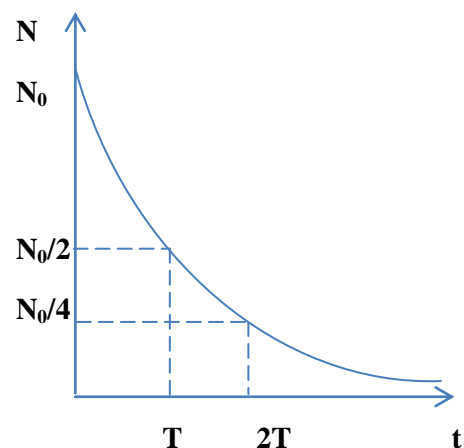
$$\Rightarrow \ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \Rightarrow N = N_0 e^{-\lambda t}$$

➤ Période radioactive ou demi-vie T

La période T (notée aussi $t_{1/2}$) est le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux d'une substance radioactive se désintègrent.

$$\begin{cases} t = 0, N = N_0 \\ t = T, N = \frac{N_0}{2} \end{cases} \Rightarrow \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T} \Rightarrow -\lambda T = \ln \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$



➤ **Activité radioactive A**

L'activité radioactive A d'un échantillon radioactif est le nombre de désintégrations qui se produisent par seconde à un instant donné:

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

Unité : le **Becquerel** : 1 Bq = 1 dps (désintégration par seconde)

le **Curie** : 1Ci = $3,7 \cdot 10^{10}$ dps = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq

Nous avons aussi la loi de l'activité qui s'exprime par la relation suivante :

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

Dans le cas où B est radioactif, il se forme autant d'atomes de B qu'ils en disparaissent de A au moment d'équilibre par unité de temps:

d'où $A_A = A_B \Rightarrow \lambda_A \cdot N_A = \lambda_B \cdot N_B$

II. Radioactivité artificielle et réactions nucléaires

En 1934, **Frédéric Joliot-Curie** et **Irène Joliot-Curie** ont été les premiers à découvrir le phénomène. Ils ont bombardé de l'aluminium 27 avec des particules α pour produire du phosphore 30.

La radioactivité artificielle est créée artificiellement en bombardant des éléments stables avec divers faisceaux de particules : neutron, proton, particule α , électron.

On distingue trois types de réactions nucléaires : la transmutation nucléaire, la fission nucléaire et la fusion nucléaire.

II.1. Transmutation nucléaire

Le nucléide formé par cette réaction (noyau fils) a un nombre de masse égal ou très voisin de celui qui a servi de cible (noyau père).

Exemple : La première transmutation artificielle réalisée par Rutherford en 1919, lors de la mise en évidence du proton est: ${}^{14}_7N + {}^4_2He \rightarrow {}^1_1H + {}^{17}_8O$

II.2. La fission nucléaire

Est le processus qui conduit un noyau lourd (nombre de masse $A > 200$) à se fragmenter en deux ou plusieurs noyaux plus légers ($72 < A < 162$) que le noyau qui a servi de cible et à des neutrons. Ces derniers possédant une très grande vitesse, peuvent provoquer à leur tour une nouvelle réaction de fission sur les noyaux produits : c'est une réaction en chaîne. Ce phénomène est le principe des bombes à fissions ou atomiques (bombes A).

Exemple : ${}^{235}_{92}U + {}^1_0n \rightarrow {}^{95}_{38}Sr + {}^{139}_{54}Xe + 2{}^1_0n + \gamma$

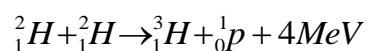
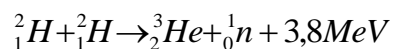
Pour chaque fission, l'énergie libérée est sous forme d'énergie cinétique qui est de l'ordre de 200MeV et de rayonnement γ .

Le numéro atomique Z des noyaux formés est compris entre 35 et 60, par contre le nombre de masse A est compris entre 72 et 162. Le nombre de masse des noyaux cibles est supérieur à 200.

II.3. La fusion nucléaire

Est une réaction au cours de laquelle deux noyaux légers s'unissent pour former un élément plus lourd avec émission d'une particule (proton ou neutron).

Exemple : La fusion de deux noyaux de deutérium 2_1H en hélium 3_2He ou en tritium 3_1H :



Suivie de : ${}^2_1H + {}^3_1H \rightarrow {}^4_2He + {}^1_0n + 17,6MeV$

La fusion nucléaire est le principe des bombes thermonucléaires (bombes H ou bombes hydrogène).

III. Application : La Datation au carbone 14

La proportion de carbone 14 par rapport à l'isotope 12 abondant est de l'ordre de 10^{-12} , elle est à peu près constante car il est régénéré dans l'atmosphère. Il en est de même dans le dioxyde de carbone de l'atmosphère CO_2 . Or tous les organismes vivants échangent du CO_2 avec l'atmosphère soit par la photosynthèse, soit par l'alimentation. Les tissus fixent l'élément carbone. La proportion de carbone 14 dans les tissus est donc identique à celle de l'atmosphère tant que l'organisme est en vie.

A leur mort, la quantité de carbone 14 diminue (par désintégration) selon la loi de décroissance radioactive, d'où il suffit de comparer l'activité du carbone 14 dans l'atmosphère (ou dans un objet vivant à celle de l'objet à dater).

Connaissant un radioélément contenu dans l'objet à dater, on détermine sa constante radioactive. On peut mesurer A , si l'on connaît l'activité A_0 de l'échantillon, alors on peut connaître la date d'origine t de l'objet.

Exemple : Un morceau de bois provenant d'un char égyptien présente, à cause du carbone 14, une activité valant le 60 % de l'activité d'un échantillon actuel similaire. Quel est l'âge de ce char égyptien ?

Données : $A/A_0 = 0.6$ (activité de 60 % de l'activité initiale) et sachant que la période radioactive du carbone 14 est $T = 5730$ ans.

On a :

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \Rightarrow \frac{A}{A_0} = e^{-\lambda t} \Rightarrow t = \frac{\ln(A/A_0)T}{-\ln 2} = \frac{\ln(0,6) \cdot 5730}{-0,693} = 4223,7 \text{ ans}$$

Chapitre IV

Les modèles de l'atome

- Modèles classiques-

Introduction

On imagine actuellement l'atome comme étant constitué d'un noyau très petit et très dense, contenant des protons et des neutrons et autour duquel se trouvent les électrons. Comment les électrons sont-ils arrangés dans les atomes et comment les atomes peuvent-ils absorber et réémettre de l'énergie, sous forme lumineuse ou particules ? Ces questions feront l'objet de ce chapitre.

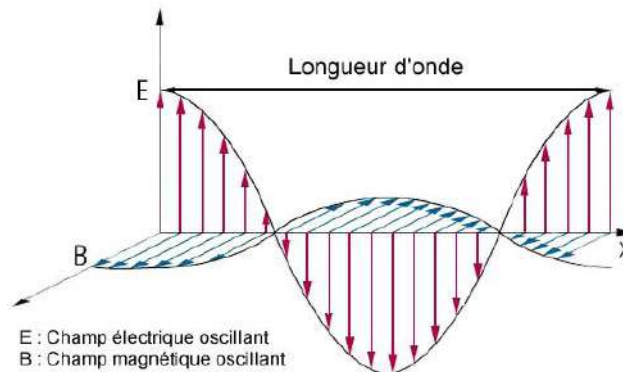
Lorsque **Rutherford** propose le modèle atomique, il pense pouvoir décrire le mouvement des électrons autour du noyau grâce aux lois de la mécanique classique énoncé par **I. Newton**. Très rapidement cependant, il s'aperçoit qu'elles ne s'appliquent pas aux électrons des atomes. Le début du 20^{ème} siècle a vu la naissance d'une nouvelle mécanique adaptée aux objets minuscules. Cette mécanique est appelée mécanique quantique ou ondulatoire. Nous indiquerons les principes de base et nous montrons comment elle a permis d'élucider la structure électronique des atomes.

I. Rayonnement électromagnétique et énergie

I.1. Onde électromagnétique

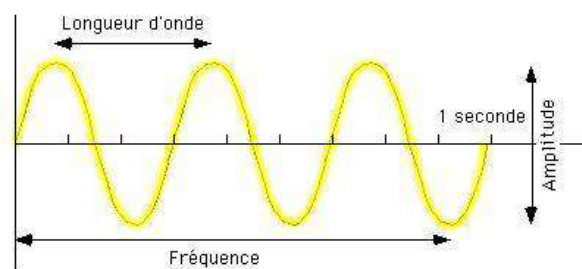
La forme et le déplacement d'un rayonnement électromagnétique (**radiation**) sont analogues à ceux d'une onde formée par l'impact d'un caillou à la surface d'un lac: des vagues (crêtes et creux), dont l'origine est le point de chute, se forment et se déplacent à la surface en cercles concentriques. Selon la théorie électromagnétique de la lumière développée par **James Clerk Maxwell**, une onde électromagnétique se caractérise par le déplacement simultané de champs électrique (\vec{E}) et magnétique (\vec{B}) oscillants et perpendiculaires.

Donc la lumière a une nature ondulatoire, on parle d'onde lumineuse ou onde électromagnétique. Elle se propage dans toutes les directions plutôt que dans un seul plan, comme c'est le cas à la surface d'un lac.



Quatre paramètres en déterminent les propriétés d'une onde:

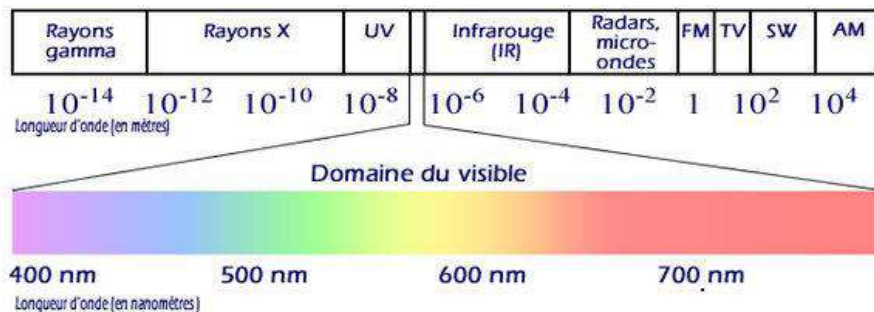
- La **longueur d'onde**, λ (lambda) : représente la distance entre deux crêtes (ou deux creux) consécutifs; elle s'exprime en mètre (m) et en ses sous-multiples les plus usuels, c'est-à-dire le micromètre (μm) et le nanomètre (nm);
- La **fréquence**, ν (nu) : correspond au nombre de longueurs d'onde passant chaque seconde en un point repère; l'unité de fréquence du SI est le hertz (Hz), qui vaut une longueur d'onde par seconde (s^{-1});
- L'**amplitude** : représente l'intensité du rayonnement;
- La **période** de l'onde, T : est le temps correspondant au parcours d'une longueur d'onde λ , elle s'exprime en seconde (s) ;
- La **vitesse de propagation** dans le vide, C : une onde se déplace à la vitesse de la lumière, soit $3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.



La fréquence et la longueur d'onde d'une onde électromagnétique sont reliées à sa vitesse de déplacement par l'expression suivante :

$$\lambda = c.T = \frac{c}{\nu}$$

Les rayonnements électromagnétiques occupent un champ très large, appelé **spectre électromagnétique**. Ce spectre va de rayonnements de longueurs d'onde très courtes et très pénétrantes, tels les rayons γ produits par les désintégrations nucléaires, jusqu'à ceux de longueurs d'onde pouvant atteindre près de 1 km, comme les ondes radio.



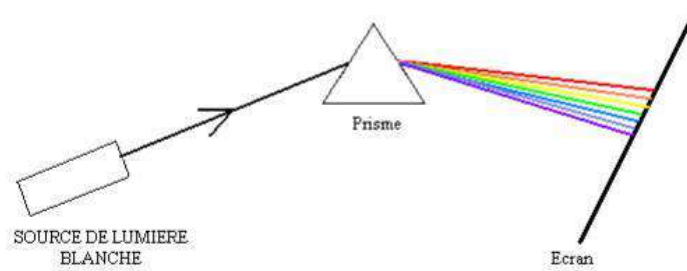
La portion dite du **visible** s'étend du violet ($4,0 \cdot 10^{-7}$ m) au rouge ($7,0 \cdot 10^{-7}$ m) et ne couvre qu'une très faible portion de tout le spectre.

I.2.Spectre de la lumière

Il existe une méthode simple pour analyser une source de rayonnement: on lui fait traverser un prisme transparent, ce qui a pour effet de séparer la source de rayonnement en ses longueurs d'onde caractéristiques en formant un spectre.

I.2.1.Spectre continu

Lorsque la source de rayonnement est de la lumière blanche, comme la lumière solaire ou celle provenant de solides incandescents (ampoules au tungstène), la dispersion par le prisme forme un **spectre continu**, il comporte toutes les fréquences ou longueurs d'onde.

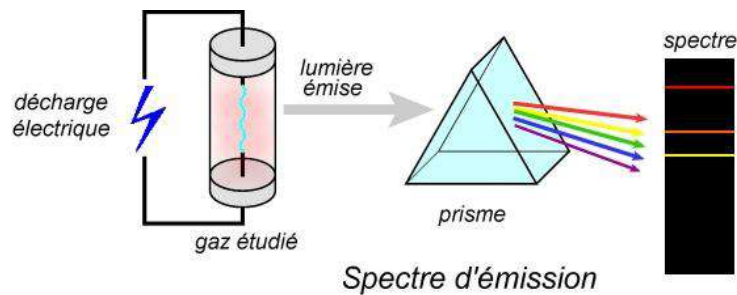


La lumière blanche est une lumière **polychromatique**, c-à-d constituée de plusieurs radiations de fréquences différentes.

La couleur de la lumière est liée à la valeur de la fréquence ν (ou longueur d'onde λ).

I.2.2.Spectre discontinu

Lorsqu'une source émet un rayonnement qui ne comporte que certaines fréquences, on dit qu'il présente un spectre discontinu appelé aussi **spectre de raies**.



Quand un spectre ne comporte qu'une seule raie, la lumière analysée est appelée **lumière monochromatique**, elle ne peut être décomposée par un prisme.

I.3.Aspect de la lumière

La lumière ou radiation électromagnétique présente deux aspects :

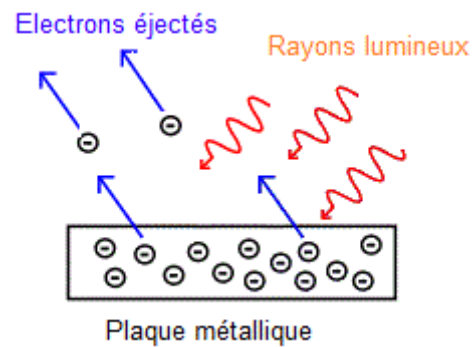
- Un aspect **ondulatoire** : résultant de la propagation d'une onde de longueur d'onde λ .
- Un aspect **corpusculaire** : correspond à un flux de particules appelé **photons**. Chaque photon est un porteur de **grain d'énergie** ou **quantum d'énergie** : $E = h \cdot \nu$ qui est considérée comme étant la plus petite énergie transportée par une radiation ;

E : énergie de la radiation lumineuse et h : la constante de Planck vaut $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s

II. Effet photoélectrique ou photoémission

En 1886, le physicien allemand **Heinrich Rudolf Hertz** réalisa expérimentalement qu'un matériau métallique exposé à la lumière pouvait émettre des particules chargées négativement (électron). Cette découverte fut baptisée au nom de l'effet photoélectrique.

Lorsque on éclaire une plaque métallique et qu'on procède à un balayage en fréquence pour la lumière on obtient une émission d'électrons à partir d'une fréquence seuil ν_0 qui est caractéristique du métal utilisé. C'est **Albert Einstein** qui a apporté cette explication à l'expérience de **Hertz**.



Pour arracher les électrons d'une surface métallique soumise à un rayonnement électromagnétique, il faut fournir une énergie E_0 , appelée énergie d'extraction ou énergie de seuil photoélectrique : $E_0 = h \cdot \nu_0$

Pour que l'effet photoélectrique se produise, il faut que : $E > E_0$

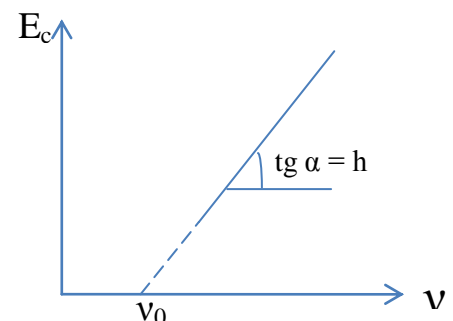
$$\Rightarrow h \cdot \nu > h \cdot \nu_0 \Rightarrow \nu > \nu_0 \Rightarrow c/\lambda > c/\lambda_0 \Rightarrow \lambda < \lambda_0$$

Remarque :

- Seule la lumière de fréquence $\nu > \nu_0$ détermine une photoémission,
- Le surcroît d'énergie par apport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h \cdot \nu_0$ est dissipé sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons :

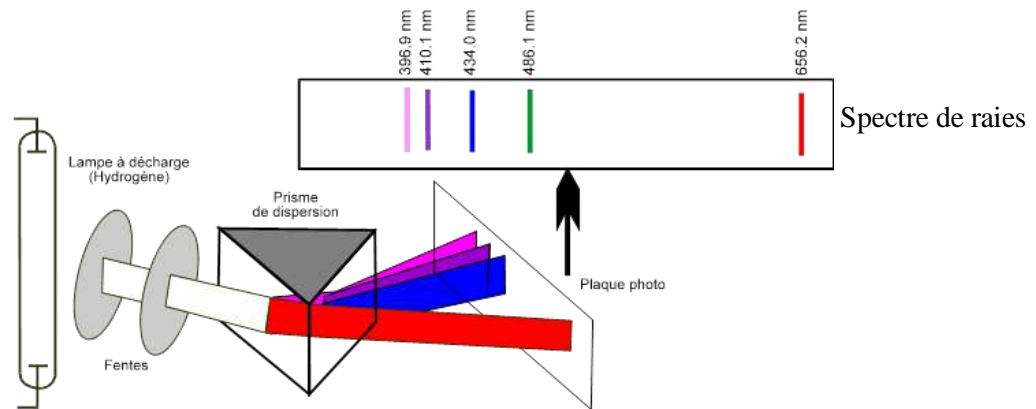
$$E_c = E - E_0 = h \cdot \nu - h \cdot \nu_0 = h(\nu - \nu_0) = \frac{1}{2} m v^2$$

Cette équation montre que la courbe représentant l'énergie en fonction de la fréquence est une droite de pente h .



III. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Principe de l'expérience :



C'est le spectre d'émission le plus simple. Chaque élément ou atome a son propre spectre spécifique, cela constitue une véritable empreinte digitale de cet atome. Il est obtenu par décharge électrique dans un tube contenant de l'hydrogène sous faible pression (1mm Hg). Les atomes d'hydrogène ainsi excités émettent une lumière rosée. À l'aide d'un prisme, cette lumière est décomposée en quatre bandes de lumière ou quatre raies lumineuses dans le domaine du visible :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Violet : } \lambda = 410 \text{ nm} \\ \text{Indigo : } \lambda = 434 \text{ nm} \\ \text{Turquoise (bleu-vert) : } \lambda = 486 \text{ nm} \\ \text{Rouge : } \lambda = 656 \text{ nm} \end{array} \right.$$

Ces quatre raies visibles du spectre d'hydrogène ont été observées par Balmer en 1855. Rydberg (1889) a trouvé une relation simple entre la longueur d'onde λ des raies du spectre de l'hydrogène :

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

$\wp, \bar{\nu}, 1/\lambda$: nombres d'onde (cm^{-1}) ;

R_H : constante de Rydberg, $R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$ et n : un nombre entier.

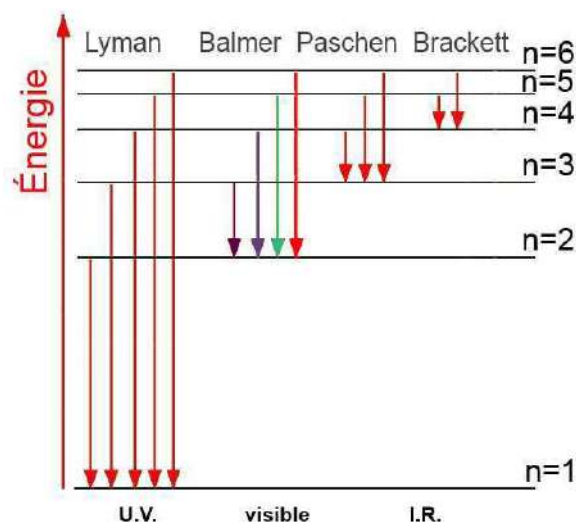
Des radiations UV (ultraviolet) et IR (infrarouge) sont aussi émises par l'hydrogène. Ces raies de spectre ont été découvertes par Lyman (UV), Paschen (IR), Brackett (IR) et Pfund (IR).

Pour trouver la position de toutes les raies du spectre de l'hydrogène, la formule de Balmer-Rydberg a été généralisée :

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

n et m étant des nombres entiers avec $n < m$. ils représentent des niveaux d'énergie.

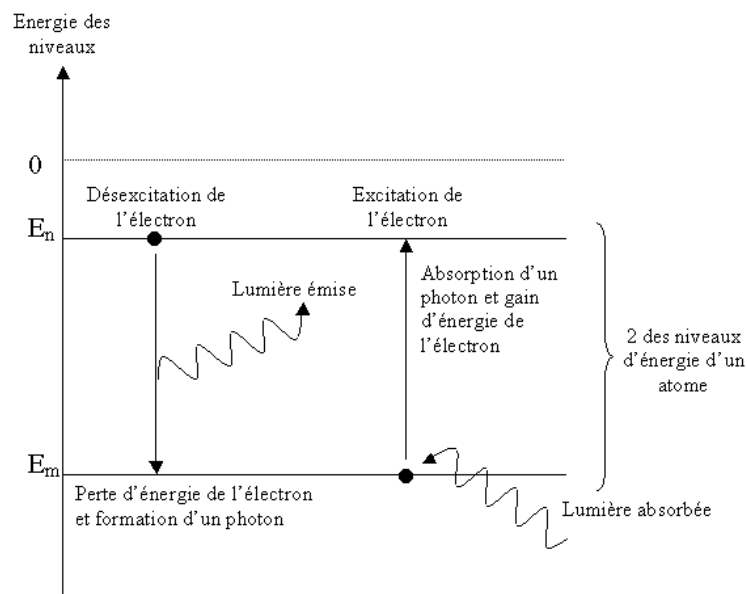
Série	n	M	Domaine
Lyman	1	2, 3, 4, 5, 6,∞	UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$)
Balmer	2	3, 4, 5, 6, 7,∞	Visible ($400\text{nm} \leq \lambda \leq 780\text{nm}$)
Paschen	3	4, 5, 6, 7, 8,∞	IR ($\lambda > 780 \text{ nm}$)
Brackett	4	5, 6, 7, 8,∞	
Pfund	5	6, 7, 8,∞	



➤ Interprétation du spectre d'émission d'hydrogène

Partant du modèle atomique du Rutherford (l'électron de l'atome d'hydrogène forme autour du noyau une orbite circulaire), Bohr (physicien Danois, 1913) explique le spectre d'hydrogène comme suit :

- Lorsque l'atome n'est pas excité, l'électron se trouve sur une orbite de faible énergie, il est à l'état fondamental (au repos) ;
- Quand cet atome est excité, c'est-à-dire qu'il absorbe de l'énergie qui se traduit par une transition électronique du niveau fondamental à un niveau permis de plus haute énergie, l'électron passe sur une orbite plus loin ;
- L'électron de l'atome excité ne reste pas longtemps sur cette orbite, puisqu'il se retrouve dans un état instable, il revient à son niveau d'énergie inférieur (état fondamental) en libérant l'énergie qu'il a reçu. Cette énergie émise sous forme de photons (lumière) correspond à la différence d'énergie des deux orbites.



- Seuls certains niveaux de l'atome sont permis : les niveaux d'énergie sont quantifiés,

→ L'énergie lumineuse d'une raie de fréquence ν correspond à l'émission d'un quantum d'énergie :

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = h.c.R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

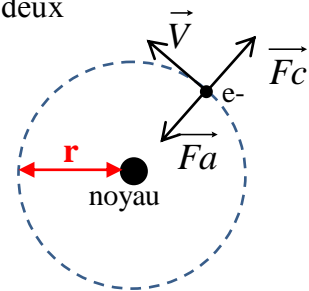
IV. Modèles classiques de l'atome

IV.1. Modèle planétaire de Rutherford

D'après Rutherford, l'atome est constitué d'un ensemble d'électrons au nombre de Z et d'un noyau au centre. Ces électrons tournent autour du noyau en décrivant des orbites circulaires de rayon r et de vitesse uniforme v . A chaque instant ces électrons sont soumis à deux forces F_a et F_c .

- \vec{F}_a : Force d'attraction électrostatique qui s'exerce entre les deux charges (+e) et (-e).

$$F_a = -Z^2 k \frac{e^2}{r^2} \begin{cases} k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.10^9 & \text{dans le système SI} \\ \epsilon_0 = 8,85.10^{-12} & \text{est la permittivité du vide} \end{cases}$$



Dans le cas de l'atome d'hydrogène $Z = 1$:

$$F_a = -k \frac{e^2}{r^2}$$

- \vec{F}_c : Force centrifuge qui tend à tirer l'électron vers l'extérieur

D'après la deuxième loi de Newton, si une particule de masse m , animée d'une vitesse v , tourne autour du noyau, on a :

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

Pour que l'électron soit stable sur une orbite circulaire, il faut que $\vec{F}_a = -\vec{F}_c$:

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

D'un autre côté, l'énergie mécanique de l'électron sur une orbite donnée peut être calculée par la somme de l'énergie cinétique E_c et de l'énergie potentielle E_p , soit $E = E_c + E_p$

Or $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ et $E_p = \int_r^\infty F_a.dr = -\int_r^\infty k \frac{e^2}{r^2} dr = k \frac{e^2}{r} \Big|_r^\infty$

$\Rightarrow E_p = -k \frac{e^2}{r}$ (on pose $E_p = 0$ quand r tend vers ∞)

Donc $E = E_c + E_p = \frac{1}{2}mv^2 - k \frac{e^2}{r}$

On remplaçant l'expression de v^2 dans cette dernière, on aura :

$$E = \frac{1}{2}m \frac{k.e^2}{m.r} - k \frac{e^2}{r} = \frac{1}{2}k \frac{e^2}{r} - k \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}k \frac{e^2}{r}$$

Remarques :

- L'énergie totale de l'électron est une fonction continue de r puisque le rayon r varie d'une manière continue, ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales (le spectre de l'atome d'hydrogène est un spectre de raies discontinues).
- Quand E augmente, la valeur absolue $|E|$ augmente, donc r diminue, l'électron finirait par s'écraser sur le noyau ; ce qui n'est pas le cas.

Le modèle de Rutherford n'est pas compatible avec la réalité, ce qui amena Bohr à proposer un autre modèle.

IV.2. Modèle de Bohr

Le modèle de Bohr est basé sur les principes de la mécanique classique et apporte une amélioration au modèle de Rutherford. Il repose sur trois postulats à partir de la théorie des quanta.

IV.2.1. Hypothèses de Bohr

- **Premier postulat** : l'énergie de l'électron est quantifiée, c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs, appelées aussi niveaux d'énergie. A chaque valeur de l'énergie lui correspond une trajectoire circulaire stable.
- **Deuxième postulat** : Bohr admet que l'orbite de l'électron est circulaire et que le moment cinétique de l'électron ($m_e \cdot v \cdot r$) était quantifié :

$$m_e \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi}$$

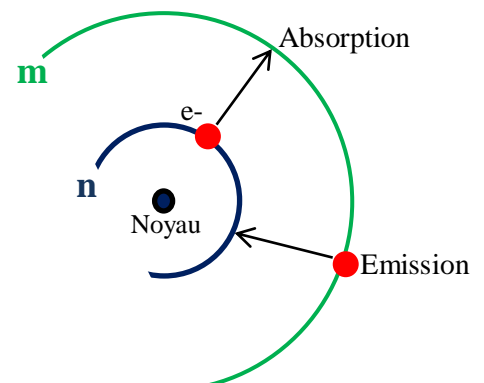
n : nombre entier naturel supérieur à zéro.

- **Troisième postulat** : un atome n'émet ou n'absorbe des rayonnements lumineux que lorsque l'électron saute d'une orbite à une autre. La fréquence ν du rayonnement est donnée par la relation :

$$\Delta E = h \cdot \nu = E_m - E_n$$

soit $n < m$

- Quand l'électron passe du niveau n au niveau m , c'est une **absorption** et l'énergie : $\Delta E = h \cdot \nu = E_m - E_n$
- Quand l'électron passe du niveau m au niveau n , c'est une **émission** et l'énergie : $\Delta E = h \cdot \nu = E_n - E_m$



On se basant sur ces hypothèses, Bohr a pu retrouver toutes les raies du spectre de l'atome d'hydrogène.

IV.2.2. Calcul de quelques grandeurs de l'atome d'hydrogène

➤ Calcul du rayon de l'atome de Bohr

D'après les deux premiers postulats de Bohr, seules les orbites dont les rayons sont définies par $m_e \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi}$ permettent à l'électron de graviter sans émission de rayonnement autour du proton.

Les vitesses possibles sont données par : $v = \frac{n \cdot h}{2\pi m_e \cdot r} \Rightarrow v^2 = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 m_e^2 \cdot r^2}$

Par ailleurs, on a : $|\vec{F}_a| = |\vec{F}_c| \Rightarrow \frac{k \cdot e^2}{r^2} = \frac{m \cdot v^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{k \cdot e^2}{m \cdot r}$

Donc : $v^2 = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 m_e^2 \cdot r^2} = \frac{k \cdot e^2}{m \cdot r} \Rightarrow r = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot k \cdot m_e \cdot e^2}$

Pour $n = 1$, qui correspond à l'état fondamental, on a :

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot k \cdot m_e \cdot e^2} = a_0 \approx 0,53 \text{ Å} : \text{appelé } \textbf{rayon de Bohr}$$

Pour $n > 1$, on a : $r = a_0 \cdot n^2 = 0,53 \cdot n^2 \text{ Å}$; Le rayon dépend de n et il est quantifié.

➤ Calcul de l'énergie

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, et en reprenant l'expression de l'énergie de Rutherford :

$$E_n = -k \frac{e^2}{2r}$$

On remplaçant l'expression de r dans l'énergie, on aura :

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

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} \quad \text{avec} \quad E_1 = \frac{-2m_e \cdot k^2 \cdot \pi^2 \cdot e^4}{h^2}$$

$E_1 = - 21,74.10^{-19} \text{ J} \Rightarrow E_1 = - 13,6 \text{ eV}$: est l'énergie la plus basse correspondant à l'état fondamental.

Pour $n > 1$: $E_n = \frac{-13,6}{n^2} (\text{eV})$

L'énergie totale est quantifiée, elle dépend de n . Ce dernier est le premier nombre quantique appelé nombre quantique principal.

→ **Dans le cas des hydrogénoïdes**

Un hydrogénoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un, comme ${}_2\text{He}^+$ et ${}_3\text{Li}^{+2}$

L'expression de l'énergie est donnée par : $E_n = E_1 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$

Et celle du rayon est donnée par : $r_n = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z} (\text{\AA})$

➤ **Transition électronique du niveau n_i (initial) vers le niveau n_f (final)**

D'après le principe de la conservation de l'énergie, il faut que, en valeur absolue la variation d'énergie entre les deux états atomiques initial et final soit égale à l'énergie du photon émis ou absorbé.

$$\text{D'où : } E = |\Delta E_{n_i \rightarrow n_f}| = |E_{n_f} - E_{n_i}| = |E_1| \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right| = h\nu$$

n_i et n_f : nombres entiers naturels supérieur à zéro.

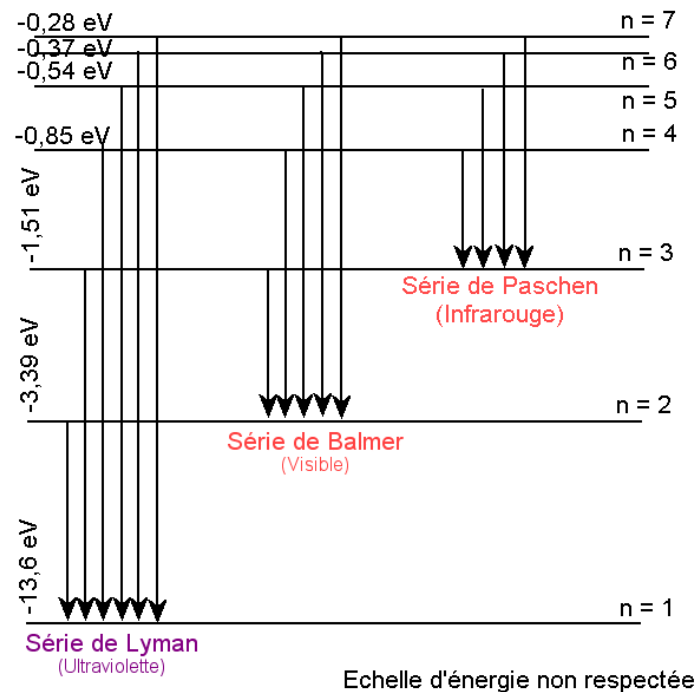
$$\Rightarrow \frac{-2m_e \cdot k^2 \cdot \pi^2 \cdot e^4}{h^2} \cdot \left| \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right| = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{2m_e \cdot k^2 \cdot \pi^2 \cdot e^4}{h^3 \cdot c} \cdot \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Avec $R_H = 1,097.10^7 \text{ m}^{-1}$ proche de la valeur expérimentale.

La théorie de Bohr explique d'une façon satisfaisante le spectre quantique de l'atome d'hydrogène et permet de calculer R_H .

➤ **Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène**



Pour chaque série de raies, il existe une raie limite qui correspond à la transition électronique du niveau $n \rightarrow \infty$ au niveau n_1 de chaque série.

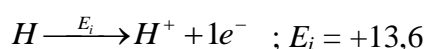
La différence d'énergie qui accompagne cette transition est :

$$\Delta E_{n_1 \rightarrow \infty} = E_{\infty} - E_{n_1} = h\nu_{\text{limite}}$$

ν_{limite} : est la fréquence de la raie limite et $E_{\infty} = 0$ par convention

Dans le cas de la série de Lyman : $\Delta E = 0 - E_{n_1} = +13,6 \text{ eV}$

C'est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron du niveau $n_1 = 1$ au niveau $n = \infty$. Autrement dit, c'est l'énergie nécessaire pour arracher l'électron de l'atome d'hydrogène. Cette énergie est appelée **énergie d'ionisation** E_i de l'atome hydrogène.



Conclusion

Le modèle de Bohr permet de retrouver simplement les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. L'application de ce modèle aux atomes polyélectroniques révèle des problèmes car il ne permet pas de décrire avec succès leurs spectres. On chercha donc à l'améliorer. Sommerfield proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu des simples orbites circulaires de Bohr. Cette modification entraîne l'apparition de deux autres nombres quantiques (l et m), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle quantique ou ondulatoire.

Chapitre V

Les modèles de l'atome

-Modèles quantiques ou ondulatoires-

I. Dualité onde-corpuscule, Hypothèse de De Broglie

Il postule que la matière comme la lumière possède un double aspect : ondulatoire et corpusculaire. Toute particule en mouvement avec une vitesse v (notamment les électrons) de masse m , peut être associée à une onde dont la longueur d'onde λ est reliée à la quantité de mouvement par la relation suivante : $\lambda = \frac{h}{mv}$ où h est la constante de Planck.

Selon **De Broglie**, même les gros objets (macroscopiques) ont des propriétés ondulatoires, mais il est impossible d'observer les ondes qui leur sont associées à cause de leurs longueurs d'onde λ qui est très petite.

La longueur d'onde n'a pas de signification physique que si elle est appliquée à l'échelle microscopique.

Exemple : Considérant une balle de tennis (échelle macroscopique) de masse 114g qui se déplace à une vitesse v de 175 km/h.

La longueur d'onde associée à cette balle est : $\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{(114 \cdot 10^{-3}) \cdot (175 \cdot 10^3 / 3600)} = 1,2 \cdot 10^{-34} m$

elle est très petite qu'elle ne peut être mesurée par aucun instrument existant.

Dans le cas d'un électron (échelle atomique ou microscopique) qui se déplace à une vitesse v de $2,2 \cdot 10^6$ m/s, la longueur d'onde est : $\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{(9,1 \cdot 10^{-31}) \cdot (2,2 \cdot 10^6)} = 3,31 \cdot 10^{-10} m$

II. Principe d'incertitude d'Heisenberg (1927)

Le principe d'**Heisenberg** affirme qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position x et la quantité de mouvement (mv) d'un corpuscule. Il se traduit par l'inégalité suivante :

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

P est la quantité de mouvement : $m \cdot v \Rightarrow \Delta p = m \cdot \Delta v$

$$\text{On aura donc : } \Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi \cdot m} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta x \text{ est l'incertitude ou l'erreur sur la position} \\ \Delta v \text{ est l'incertitude ou l'erreur sur la vitesse} \end{array} \right.$$

Exemple : Appliquant le principe d'**Heisenberg** aux deux systèmes suivants pour calculer Δv :

Un électron se déplaçant en ligne droite ($\Delta x = 1 \text{ \AA}$),

Une bille de masse 10g se déplaçant en ligne droite ($\Delta x = 1 \mu\text{m}$).

Echelle macroscopique

Une bille

Masse : $10\text{g} = 10^{-2} \text{ Kg}$

$\Delta x = 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$

échelle microscopique

un électron

masse : $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$

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

$$\Delta v \geq \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{2(3,14)(10^{-2})(10^{-6})} = 1,05 \cdot 10^{-26} \text{ ms}^{-1} \quad \Delta v \geq \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{2(3,14)(9,11 \cdot 10^{-31})(10^{-10})} = 1,16 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$$

A l'échelle atomique, l'incertitude sur la vitesse (Δv) est très importante. Ainsi, la position d'un électron, possédant une quantité de mouvement bien déterminée, ne sera définie qu'avec une certaine incertitude. On décrira donc sa présence dans un domaine de probabilité de présence et non pas par sa position sur une orbite.

III. Modèle de Schrödinger et probabilité de présence

1. Principe de la mécanique ondulatoire, dualité onde-corpuscule

Tout comme la lumière, les particules possèdent à la fois un caractère corpusculaire (photon, électron, ...) et un caractère ondulatoire (λ , v). La lumière (photon) est un rayonnement électromagnétique qui a ces deux caractères.

Caractère corpusculaire

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Responsable des phénomènes
photoélectriques

Caractère ondulatoire

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Responsable des phénomènes
de diffraction et de réflexion

Comme l'énergie du photon est $E = m.c^2$, on en déduit que $\lambda_{\text{photon}} = \frac{hc}{E} = \frac{hc}{mc^2} = \frac{h}{mc}$

Par analogie, pour l'électron qui est en mouvement autour du noyau de l'hydrogène (proton), on associe une onde telle que $\lambda = \frac{h}{mv}$ (mv est la quantité de mvt).

2. Fonction d'onde

Dans un atome, pour un électron, il est impossible de connaître simultanément sa position et sa vitesse (*Heisenberg*). Tout ce qu'on peut savoir sur l'état de mouvement de l'électron se ramène à la connaissance d'une fonction mathématique $\psi(x,y,z)$, où x, y et z sont les coordonnées cartésiennes de l'électron dans un repère lié au noyau en un point M(x,y,z).

ψ est appelée fonction d'onde, ou orbitale atomique dans le langage courant. Elle n'a pas de signification physique, sa seule signification est mathématique.

Par contre, le carré de la fonction $|\psi|^2$ en un point de l'espace, détermine la probabilité de trouver l'électron décrit par $\psi(x, y, z)$ dans le volume défini par $(x + dx)$, $(y + dy)$ et $(z + dz)$.

Dans un volume dV on aura : $dP = |\psi|^2 dx dy dz = |\psi|^2 dV$, dP étant la probabilité de présence de l'électron dans le volume dV, autour du point de coordonnées x, y, z. De façon simpliste, on parlera de *densité électronique*, ou de *nuage électronique*.

Pour tous l'espace : $p = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dv = 1$; on a la certitude de trouver l'électron, la fonction ψ est alors normée.

On ne pourra jamais définir une trajectoire ou une orbite pour l'électron, comme le proposait le modèle de Bohr. On ne pourra fournir qu'une distribution de probabilités de présence de

l'électron autour du noyau, ou de la densité électronique. L'électron est "quelque part" dans une orbitale.

3. Equation de Schrödinger

La fonction d'onde $\psi(x,y,z)$ n'est ni observable, ni mesurable. Elle s'obtient par la résolution d'une équation différentielle dite équation de **Schrödinger** (la fonction d'onde est la solution de cette équation), qui dans le cas de l'atome d'hydrogène peut s'écrire sous la forme :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_p \psi = E \psi$$

C'est une équation aux dérivées partielles où m_e est la masse de l'électron et $E_p = -Z \frac{Ke^2}{r}$ son énergie potentielle. Cette équation traduit la conservation de l'énergie totale E .

Si on note : $H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + E_p$ où $H \equiv$ opérateur Hamiltonien

L'équation de Schrödinger s'écrit de façon plus condensée : $H\psi = E \psi$

$$\text{Avec : } H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \Delta + E_p = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + E_p$$

$$\text{Et : } \hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ et } E_p = -Z \frac{Ke^2}{r}$$

L'équation de Schrödinger effectue la synthèse des aspects corpusculaire et ondulatoire de la particule microscopique.

➤ **Aspect ondulatoire :** On part d'une onde stationnaire dont l'amplitude est indépendant du temps pour un système unidimensionnel : $\psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$

➤ **Aspect corpusculaire :** D'après De Broglie : $mv = p = \frac{h}{\lambda}$

➤ **Conservation d'énergie : $E = E_c + E_p(x)$**

La combinaison de ces trois relations conduit à l'équation de Schrödinger. Considérons le cas simple d'une particule se déplaçant sur un axe des x dans un potentiel $E_p(x)$ indépendant du temps.

$$\psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \Rightarrow -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + E_p(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (\text{Equation de Schrödinger})$$

La fonction d'onde ψ satisfait à l'équation, dite de Schrödinger. Dans cette équation les inconnus sont E et $\psi(x)$.

Propriétés de la fonction ψ : ψ doit être continue, uniforme et finie en tout point. Elle doit

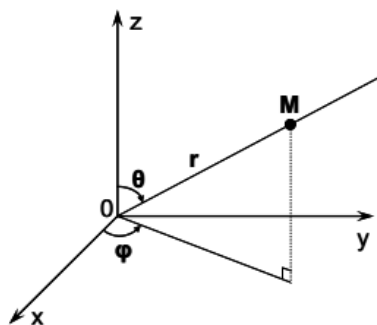
satisfaire la condition de normalisation $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dv = 1$. Il en résulte que l'équation de

Schrödinger n'a de solution que pour certaines valeurs de l'énergie appelée valeurs propres.

4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger

➤ **Atome d'hydrogène en mécanique quantique**

Dans l'atome d'hydrogène, il y'a symétrie sphérique, on utilise donc les coordonnées sphériques pour résoudre l'équation de Schrödinger. On peut repérer tout point dans l'espace à l'aide des 3 coordonnées r , θ et φ :



$$r = OM \quad (0 \leq r \leq +\infty)$$

$$\theta = \text{angle } \vec{OM} \text{ avec axe des } z \quad (0 \leq \theta \leq \pi)$$

$$\varphi = \text{angle de projection de } \vec{OM} \text{ sur le plan } xy \text{ avec l'axe des } x \quad (0 \leq \varphi \leq 2\pi).$$

On a les relations :

$$\begin{cases} x = r \sin\theta \cos\varphi ; \\ y = r \sin\theta \sin\varphi ; \\ z = r \cos\theta ; \end{cases} \quad \begin{cases} r^2 = x^2 + y^2 + z^2 ; \\ dV = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \end{cases}$$

Si on exprime comme un produit des variables r , θ et φ , la probabilité de trouver l'électron dans un volume s'exprime sous la forme du produit d'une fonction radiale $R(r)$ et d'une fonction angulaire $A(\theta, \varphi)$:

$$|\psi(r, \theta, \varphi)|^2 dV = |R^2(r)A^2(\theta, \varphi)|dV$$

La résolution de $H \psi = E \psi$ ne conduira à des solutions physiquement acceptables que pour certaines valeurs de l'énergie. Pour l'atome de l'hydrogène, les valeurs propres de l'énergie

sont données par la relation : $E_n = \frac{-m_e e^4}{8\epsilon_0 n^2 h^2}$ avec : m_e la masse de l'électron et e sa charge.

ϵ_0 est la permittivité du vide et h la constante de Planck, n est un nombre pouvant prendre les valeurs 1, 2, 3, 4, etc. Ce nombre s'identifie donc au *nombre quantique principal*, déjà présent dans le modèle de Bohr. En outre, pour $n=1$, on retrouve exactement la valeur de l'énergie du niveau fondamental de l'hydrogène: $E_1 = -13.6$ eV. On retrouve également, dans la détermination mathématique des fonctions d'onde, deux autres nombres quantique l et m .

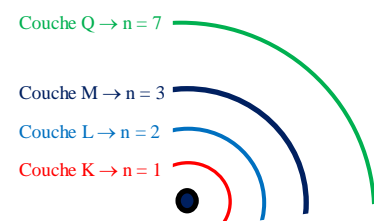
IV. Les nombres quantiques

L'état d'un électron dans un atome (son énergie, ses mouvements autour du noyau, la forme de l'orbite) est défini par quatre paramètres appelés : *nombres quantiques*.

Un modèle simple consiste à considérer le cortège électronique des atomes poly-électronique comme étant constitué de couches concentriques caractérisées chacune par un nombre *quantique principal* n (identique à celui du modèle de Bohr); on l'appelle modèle en couches concentriques. Chaque couche est-elle même constituée de plusieurs sous-couches caractérisées par un deuxième *nombre quantique* l . Enfin chaque sous-couche est composée de plusieurs cases quantiques, chaque case étant caractérisée par un troisième *nombre quantique* m .

1. Nombre quantique principal : n

Ce premier nombre quantique provient directement du modèle de Bohr, Il s'agit d'un nombre entier non nul ($n \geq 1$). Il caractérise le niveau occupé par l'électron ou niveau



d'énergie. Il définit une couche électronique. Ce nombre détermine aussi la taille de l'orbitale, celle-ci augmente avec n .

La couche électronique est parfois indiquée par une lettre en majuscule au lieu de la valeur numérique de n :

Valeur de n	1	2	3	4	5	6	7
Symbole de la couche	K	L	M	N	O	P	Q

2. Nombre quantique secondaire ou azimutal : l

Chaque couche se subdivise en une ou plusieurs sous-couches, dont la forme est caractérisée par le nombre quantique secondaire l . Ce dernier est un entier tel que : $0 \leq l \leq n-1$

- $l = 0$: sous-couche de type s ;
- $l = 1$: sous-couche de type p ;
- $l = 2$: sous-couche de type d ;
- $l = 3$: sous-couche de type f.

Exemple : Soit la couche $n = 3$

On a : $l = 0$ ou $l = 1$ ou $l = 2$. La couche $n = 3$ est donc constituée de trois sous-couches notées (3s), (3p) et (3d)

3. Nombre quantique magnétique : m

Ce nombre définit le nombre d'orientations dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la **case quantique** occupée par l'électron. Le nombre quantique magnétique m est un entier tel que : $-l \leq m \leq +l$

On peut associer à chaque orbitale une case quantique, cette dernière est représentée par des carrés :

<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: inline-block;"></div>	<div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div>	<div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div>	<div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div> <div style="display: inline-block; width: 20px; height: 20px; border: 1px solid black;"></div>
Type s	type p	type d	type f
$m = 0$	$m = -1; 0 \text{ ou } 1$	$m = -2; -1; 0; 1 \text{ ou } 2$	$m = -3; -2; -1; 0; 1; 2 \text{ ou } 3$
une orientation	trois orientations	cinq orientations	sept orientations

4. Nombre quantique de Spin : m_s ou s

L'électron dispose d'un magnétisme propre à lui. Il est animé d'un mouvement de rotation sur lui-même. Ce mouvement est appelé le spin noté m_s ou S . Il ne prend que deux valeurs : $+1/2$ et $-1/2$.

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise : une flèche vers le haut (\uparrow) pour $S = +1/2$ et l'électron est placé à **gauche** dans la case quantique; ou une flèche vers le bas (\downarrow) pour $S = -1/2$ et l'électron est placé à **droite** dans la case quantique :



Exemple : L'atome d'hydrogène ${}^1\text{H}$, $n = 1$, $l = 0$ et $m_s = +1/2$



Les valeurs permises de l , m , et le nombre maximal d'électrons que peut contenir une couche est rassemblé sur le tableau suivant pour les 4 premières couches :

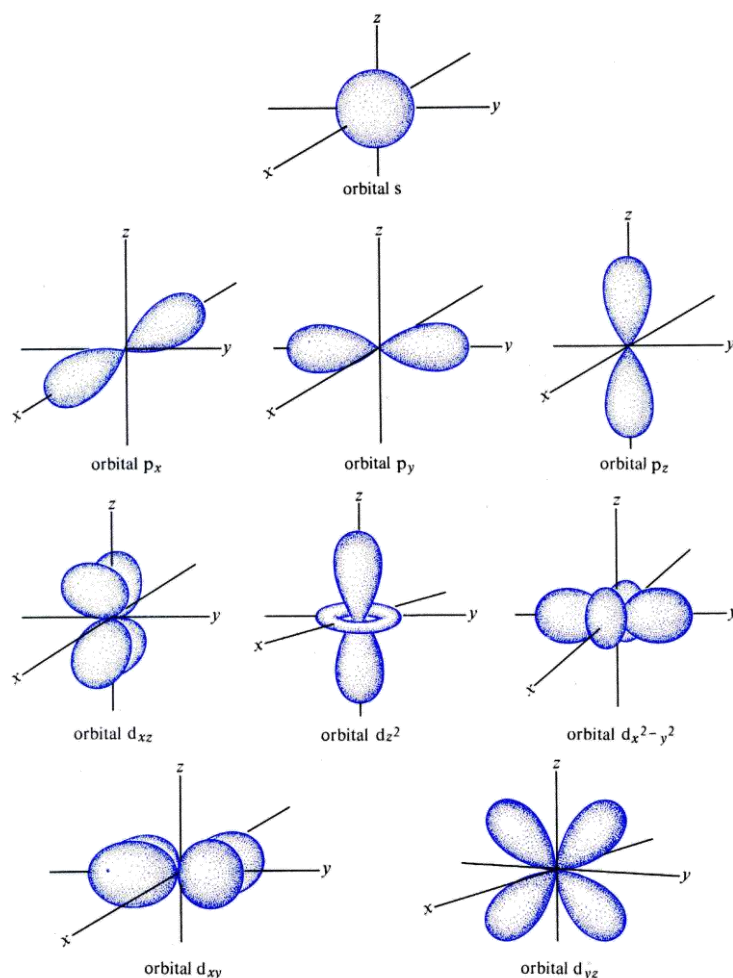
n	l	m	Nombre maximal d'électrons sur la couche
1	0	0	2
2	0	0	8
	1	-1, 0, +1	
3	0	0	18
	1	-1, 0, +1	
	2	-2, -1, 0, +1, +2	
4	0	0	32
	1	-1, 0, +1	
	2	-2, -1, 0, +1, +2	
	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	

- **Forme géométrique des différentes orbitales atomiques**

Les orbitales atomiques sont représentées par des formes géométriques à trois dimensions indiquant la région de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est de 95 %, où la densité du nuage électronique est la plus élevée.

Pour les sous-couches s , les orbitales sont de forme sphérique, leur diamètre augmentant avec la valeur du nombre quantique principal n . Pour les 3 sous-couches p , les orbitales ont la forme d'altères orientés suivant les 3 axes de coordonnées x , y et z en fonction du nombre quantique magnétique m .

La forme géométrique des 5 orbitales d est beaucoup plus complexe.



V. Configuration électronique des atomes et ions

Établir une configuration électronique signifie indiquer la répartition des électrons de l'atome ou de l'ion au sein des différentes orbitales possibles ($1s$, $2s$, $2p$, ...). Le nombre d'électrons occupant une orbitale est indiqué en exposant : ainsi la configuration $1s^2$ signifie que deux électrons occupent une orbitale $1s$ (ils sont décrits par une orbitale atomique caractérisée par les nombres quantiques $n = 1$ et $l = 0$).

L'ordre de remplissage des électrons sur les orbitales atomiques obéit à trois règles : le principe d'exclusion de **Pauli**, le principe de **stabilité** et la règle de **Hund**.

1. Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques (n , l , m et m_s) identiques. Exemple pour l'atome d'hélium : il contient deux électrons :

${}_2\text{He} : 1s^2$ électron (a) \rightarrow $\uparrow\downarrow$ \leftarrow électron (b)

Electron (a) : $n = 1$

$l = 0$

$m = 0$

$m_s = +1/2$

électron (b) : $n = 1$

$l = 0$

$m = 0$

$m_s = -1/2$

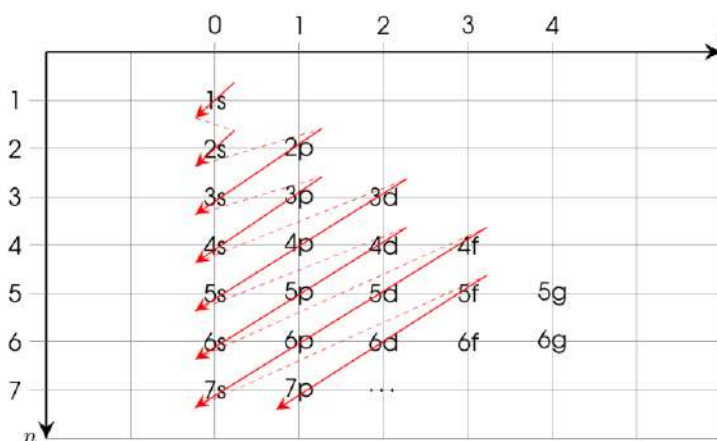
Remarque: une orbitale atomique ne peut contenir au maximum que deux électrons qui auront des spins opposés, ils sont appelés *antiparallèles* ou *appariés* $\uparrow\downarrow$

- Si l'orbitale ne contient qu'un seul électron, celui-ci est dit non *apparié* ou *célibataire* \uparrow

- Une orbitale vide constitue une *lacune électronique* \square

2. Principe de stabilité ou règle de Kelechkowski

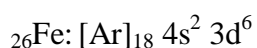
Le remplissage des orbitales se fait suivant les valeurs croissantes de $n + l$. A égalité, on remplit les orbitales du n le plus faible en premier. Donc, on aura : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p,



Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un élément quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous-couches internes, la configuration électronique va être écrite sous la forme condensée : **[configuration d'un gaz rare] + couches externes**.

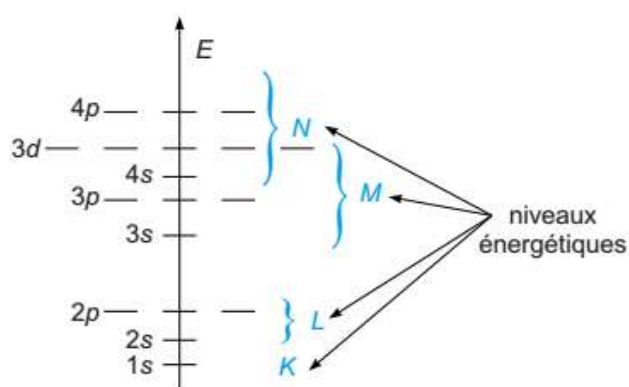
Le gaz rare sera celui dont le numéro atomique est le plus près possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur : He pour $2 < Z < 10$; Ne pour $10 < Z < 18$; Ar pour $18 < Z < 36$; Kr pour $36 < Z < 54$; Xe pour $54 < Z < 86$ et Rn pour $Z > 86$.

Exemple : ${}_{26}\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$, donc le gaz rare sera $[\text{Ar}]_{18}$ car $Z < 26$



➤ Classement énergétique des orbitales

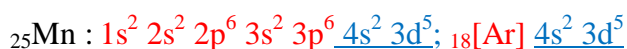
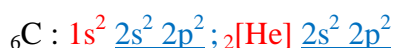
Les niveaux d'énergie des orbitales atomiques (ou des cases quantiques) s'ordonnent différemment selon que le noyau est entouré d'un ou de plusieurs électrons. Bohr avait déjà établi que l'énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène ou d'espèces chimiques ne comptant qu'un électron, tel l'ion He^+ , dépendait uniquement de la valeur de n . La théorie quantique n'a pas modifié ce postulat. Par conséquent, les orbitales 2s et 2p d'un atome d'hydrogène possèdent la même énergie. Et il en va pareillement pour l'électron qui occupe une des orbitales 3s, 3p ou 3d; celles-ci se trouvent au même niveau.



Il en va tout autrement pour les atomes polyélectroniques. Dans ce cas, les interactions ne se limitent pas à celles entre le noyau et les électrons, mais englobent aussi celles entre les électrons eux mêmes. C'est pourquoi les énergies des électrons d'atomes polyélectroniques dépendent non seulement du nombre quantique principal n , mais aussi du nombre quantique secondaire l . En conséquence, l'ordre des cases quantiques est alors établi selon la somme de n et l ; plus celle-ci est basse, plus l'énergie associée à l'orbitale est faible.

➤ **Etat fondamental** : on dit qu'un atome est dans son état fondamental lorsqu'il se trouve dans son état énergétique le plus stable correspondant à l'énergie la plus basse.

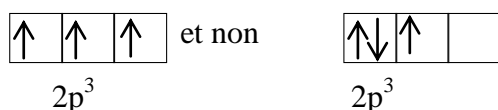
Exemple : Etablir la configuration électronique à l'état fondamental



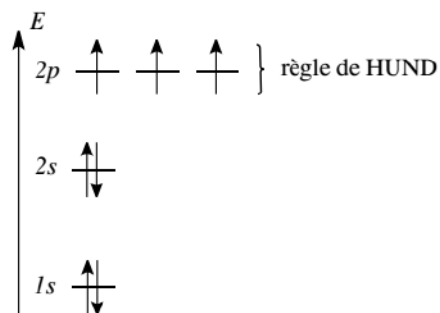
Les électrons appartenant à la dernière couche (la plus grande valeur de n) sont appelés **électrons de valence** et la couche : **couche de valence** (en bleu et souligné sur la configuration électronique). Les **électrons de cœur** sont ceux qui sont sur les couches les plus proches du noyau (en rouge sur la configuration électronique). Ils ne participent pas à la création de liaisons chimiques.

3. Règle de Hund (règle de spin maximal)

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

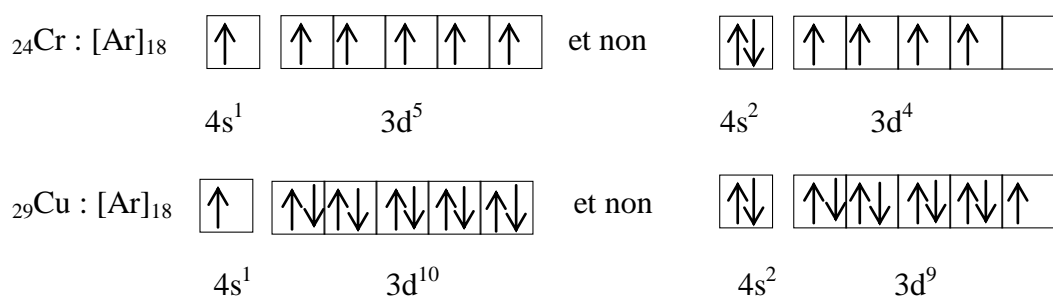


Une telle représentation correspond à l'état fondamental, car les électrons ne sont pas confinés dans le même espace et exercent ainsi moins de répulsion l'un sur l'autre.



➤ Exceptions à la règle de Klechkowski concernant le remplissage des orbitales d et f

Après le remplissage des orbitales 3p, viennent les niveaux 4s, 3d puis 4p (voir la règle de *Kelechkowski*). Le remplissage successif des cinq orbitales d correspond aux 10 éléments de transition de chaque période. Avec ces éléments, certaines anomalies commencent à apparaître en ce qui concerne le remplissage des orbitales. Ainsi, la configuration électronique du chrome ($Z = 24$) est $[\text{Ar}]_{18} 4s^1 3d^5$ plutôt que $[\text{Ar}]_{18} 4s^2 3d^4$. De même, celle du cuivre ($Z = 29$) est $[\text{Ar}]_{18} 4s^1 3d^{10}$ plutôt que $[\text{Ar}]_{18} 4s^2 3d^9$.



Ces exceptions concernent les éléments possédant une sous-couche d ou f incomplète, car une sous-couche totalement remplie ou à 1/2 remplie confère une plus grande *stabilité* aux atomes. Ce principe s'applique particulièrement aux configurations du type $d^9 s^2$ (Cu, Ag et Au) et $d^4 s^2$ (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en $d^{10} s^1$ et $d^5 s^1$. On peut considérer qu'un électron de la sous-couche s saute sur la sous-couche d pour la compléter à 5 ou 10 électrons. La configuration obtenue est alors plus stable que la configuration initiale. La même règle s'applique au Palladium dont la configuration réelle est en d^{10} (au lieu de $d^8 s^2$).

VI. Méthode de Slater pour les atomes polyélectroniques

Dans le cas d'un atome polyélectronique, la résolution de l'équation de Schrödinger est impossible. Il existe une méthode qui permet l'étude d'un atome polyélectronique mise au point par *J.S. Slater* en 1930.

Cette méthode consiste à calculer la charge effective de l'atome en considérant que les nombreuses interactions électrostatiques (attractions-répulsions) peuvent être ramenées à un petit nombre d'interactions simples à quantifier.

➤ Méthode de calcul de la charge effective

Soit l'attraction entre les Z protons du noyau d'un atome et un électron étudié E quelconque. L'attraction est perturbée par les électrons situés entre le noyau et l'électron E , on dit alors que ces électrons forment un écran. La charge Z du noyau de l'atome devient alors une charge effective Z^* relative à l'électron E : $Z^* = Z - \Sigma\sigma$

Où $\Sigma\sigma$: constante d'écran (de tous les autres électrons).

La charge effective du noyau Z^* dépend de l'électron E choisi et le coefficient d'écran total $\Sigma\sigma$ est celui de tous les autres électrons.

Coefficient d'écran σ : Selon la proposition de Slater, les coefficients d'écran σ sont déterminés de la manière suivante :

- ✓ Les orbitales atomiques sont séparées en plusieurs groupes :

$$| 1s | 2s2p | 3s3p | 3d | 4s4p | 4d | 4f | 5s5p | \dots$$

- ✓ Le coefficient d'écran σ_i relatif à l'électron E est égal à la somme des coefficients σ_{ij} dus à tous les électrons autres que E.

Le calcul s'effectue grâce aux règles suivantes : pour un électron occupant:

L'orbitale atomique 1s : le coefficient d'écran de l'autre électron 1s est égal à 0,31

L'orbitale atomique s ou p : le coefficient d'écran dû à un électron d'une orbitale atomique de nombre quantique principal n' vaut :

$$\sigma_{ij} = 1 \text{ si } n' < n-1$$

$$\sigma_{ij} = 0,85 \text{ si } n' = n-1$$

$$\sigma_{ij} = 0,35 \text{ si } n' = n$$

$$\sigma_{ij} = 0 \text{ si } n' > n$$

L'orbitale atomique d ou f : le coefficient d'écran vaut 0,35 pour un électron du même groupe et 1 pour tous les autres.

Les valeurs de σ_{ij} sont résumées dans le tableau suivant :

	Etat de l'électron faisant écran j						
Electron étudié i	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f
1s	0.31	0	0	0	0	0	0
2s2p	0.85	0.35	0	0	0	0	0
3s3p	1	0.85	0.35	0	0	0	0
3d	1	1	1	0.35	0	0	0
4s4p	1	1	0.85	0.85	0.35	0	0
4d	1	1	1	1	1	0.35	0
4f	1	1	1	1	1	1	0.35

En 1960 Slater introduit un nombre quantique apparent n^* pour diminuer les différences entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Il est nécessaire d'introduire n^* à partir de la 4^{ème} période.

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3.7	4	4.2

L'énergie d'un électron i d'un atome donné est donnée par : $E_i = \frac{-13,6}{n_i^{*2}} Z_{eff}^{*2} (eV)$

L'énergie totale de l'atome est la somme de la contribution de chaque électron : $E_t = \sum_i E_i$

Le rayon de l'orbite atomique ou de l'atome est donné par la formule :

$$E_i = \frac{n^{*2}}{Z_{eff}^{*2}} a_0 \text{ avec } a_0 = 0.53 \text{ \AA}$$

Exemple : Soit l'atome de soufre ${}_{16}\text{S}$: $1s^2 \mid 2s^2 2p^6 \mid 3s^2 3p^4$, 3 groupes de Slater

Groupe $[1s^2]$: chaque électron $1s$ reçoit l'effet écran du deuxième électron. Sa charge effective est de $Z_{1s}^* = 16 - \sigma_{1s} = 16 - 0,31 = 15,69$ et a une énergie de

$$E_1 = \frac{-13,6}{n_1^{*2}} Z_{1s}^{*2} = \frac{-13,6}{1} \times (15,69)^2 = -3347,995 \text{ eV}$$

Groupe $[2s^2 2p^6]$: il existe 8 électrons sur la deuxième couche et chaque électron subit l'effet écran des 7 autres électrons en plus de l'effet écran des deux électrons de la couche $1s$. La charge effective d'un électron est alors :

$$Z_{2s,2p}^* = 16 - (7 \times \sigma_{2s,2p} + 2 \times \sigma_{1s}) = 16 - (7 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 11,85$$

$$\text{Et son énergie est de : } E_2 = \frac{-13,6}{2^2} \times (11,85)^2 = -1909,746 \text{ eV}$$

Groupe $[3s^2 3p^4]$: il existe 6 électrons sur la couche 3 et chaque électron subit l'effet écran des 5 autres électrons en plus de : l'effet écran des 2 électrons de la couche $1s$ et des 8 électrons de la couche $2s^2 2p^6$. La charge effective d'un électron sur la couche 3 est alors :

$$Z_{3s,3p}^* = 16 - (5 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = 5,45$$

$$\text{et son énergie est de : } E_3 = \frac{-13,6}{3^2} \times (5,45)^2 = -44,8838 \text{ eV}$$

Chapitre VI

Classification périodique des éléments

Historique

Au XIX^e siècle, le classement des éléments chimiques a semblé nécessaire aux chimistes pour rassembler de petits groupes d'éléments ayant des propriétés semblables. Ces éléments semblaient former des familles relativement homogènes. Par exemple, le sodium et le potassium réagissent avec l'air en donnant l'oxyde M_2O , avec l'eau en donnant du dihydrogène. Ces deux éléments sont des métaux, ils ont les mêmes propriétés chimiques et des propriétés physiques voisines.

Eléments	$T_{\text{fus}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{éb}}/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g.cm}^{-3}$
Na	97.8	883	0.971
K	63.2	760	0.862

En 1869, le chimiste allemand **J. L. Meyer** et le chimiste russe **D. Mendeleiev** publient séparément des résultats mettant en évidence les idées de périodicité. J. L. Meyer publie les courbes de quelques propriétés des éléments connus en fonction de leurs masses : comme le point de fusion, la température d'ébullition et la densité. Les éléments appartenant à la même famille apparaissaient dans des positions identiques sur les courbes.

D. Mendeleiev publie un tableau périodique regroupant un grand nombre d'éléments rangés en fonction de leur masse atomique croissant dans des cases où il a eu l'idée de laisser des places vides, car, il pensait, à juste titre, que l'élément était encore inconnu. Les éléments de propriétés chimiques voisines sont dans une même colonne appelée **groupe** ; les lignes horizontales sont appelées **périodes**.

I. La Classification périodique moderne des éléments

La classification périodique moderne ne se base plus sur la masse atomique mais sur le **numéro atomique Z** . On classe donc les éléments par ordre croissant de Z en respectant de plus la règle de Klechkowski. La place d'un élément dans la classification est donc directement reliée à sa configuration électronique.

➤ Présentation

La classification périodique des éléments se présente sous forme d'un tableau à :

- **7 lignes** ou **périodes** dans lesquelles le numéro atomique des éléments augmente de gauche à droite. Les périodes sont numérotées de $n = 1$ à $n = 7$ ou notées couches K, L, M...

- **18 colonnes** ou **familles** qui regroupent des éléments possédant une même structure électronique pour leur couche externe.

Les lignes correspondent au remplissage des niveaux électroniques d'énergies voisines : les éléments ayant le même nombre quantique principal n , sont placés sur la même période. Ainsi, on débute une nouvelle ligne lorsque l'on commence le remplissage d'une nouvelle couche électronique.

Rang de la période	1	2	3	4	5	6	7
Nombre quantique principal	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$
Sous-couche	1s	2s, 2p	3s, 3p	4s, 3d, 4p	5s, 4d, 5p	6s, 4f, 5d, 6p	7s, 5f, 6d, 7p
Nombre d'éléments	2	8	8	18	18	32	32

Si on connaît la place d'un élément dans la classification périodique, on peut en déduire immédiatement la configuration électronique de cet élément (et inversement).

1s ¹	1s ²											2p ¹	2p ²	2p ³	2p ⁴	2p ⁵	2p ⁶
2s ¹	2s ²											3p ¹	3p ²	3p ³	3p ⁴	3p ⁵	3p ⁶
3s ¹	3s ²	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶
4s ¹	4s ²	4d ¹	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶
5s ¹	5s ²	5d ¹	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶
6s ¹	6s ²	6d ¹	6d ²	6d ³	6d ⁴	6d ⁵	6d ⁶	6d ⁷	6d ⁸	6d ⁹	6d ¹⁰	7p ¹	7p ²	7p ³	7p ⁴	7p ⁵	7p ⁶
7s ¹	7s ²	7d ¹	7d ²	7d ³	7d ⁴	7d ⁵	7d ⁶	7d ⁷	7d ⁸	7d ⁹	7d ¹⁰	7p ¹	7p ²	7p ³	7p ⁴	7p ⁵	7p ⁶

4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴
5f ¹	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁵	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹²	5f ¹³	5f ¹⁴

Le nombre de colonnes dans la classification est défini par le nombre d'électrons présents au sein des sous-couches. Les éléments des niveaux $n = 6$ et $n = 7$, de sous-couche f sont portés dans deux lignes supplémentaires.

I.1. Les Familles d'éléments

Les éléments d'une même colonne sont classés par familles (ou **groupe**), ils ont des propriétés physiques et chimiques voisines. On distingue :

- Les métaux **alcalins** (colonne 1) de ${}_3\text{Li}$ à ${}_{87}\text{Fr}$, couche externe en ns^1
- Les métaux **alcalino-terreux** (colonne 2) de ${}_4\text{Be}$ à ${}_{88}\text{Ra}$, couche externe en ns^2
- Les métaux de **transition** (colonne 3 à 12), couche externe en $ns^2(n-1)d^x$ avec $n > 3$ et $1 \leq x \leq 10$
- Les **terreux** ou **bore**s (colonne 13) de ${}_5\text{B}$ à ${}_{81}\text{Ti}$, couche externe en $ns^2 np^1$
- Les **carbonides** (colonne 14) de ${}_6\text{C}$ à ${}_{82}\text{Pb}$, couche externe en $ns^2 np^2$
- Les **azotides** (colonne 15) de ${}_7\text{N}$ à ${}_{83}\text{Bi}$, couche externe en $ns^2 np^3$
- Les **chalcogènes** (colonne 16) de ${}_8\text{O}$ à ${}_{84}\text{Po}$, couche externe en $ns^2 np^4$
- Les **halogènes** (colonne 17) de ${}_9\text{F}$ à ${}_{85}\text{At}$, couche externe en $ns^2 np^5$
- Les **gaz rares** (colonne 18 sauf pour He) de ${}_{10}\text{Ne}$ à ${}_{86}\text{Rn}$, possèdent une couche électronique externe saturée en $ns^2 np^6$

Tous les éléments chimiques d'une même colonne ont la même configuration électronique de valence.

I 1	II 2												III 13	IV 14	V 15	VI 16	VII 17	VIII 18
H	He												B	C	N	O	F	Ne
Li	Be	III 3	IV 4	V 5	VI 6	VII 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	I 11	II 12		Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg												Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Nh	Fi	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Il existe 8 groupes et il est indiqué par un chiffre romain en haut sur le tableau périodique. Il est désigné par le nombre d'électrons situés dans la dernière couche (ou couche de valence).

Exemple :

$_{11}\text{Na} : [\text{Ne}]_{10} 3s^1$, un seul électron de valence donc le sodium appartient au groupe **I**

$_{10}\text{Ne} : 1s^2 2s^2 2p^6$, 8 électrons de valence donc le néon appartient au groupe **VIII**

Les éléments des colonnes 8, 9 et 10 sont appelés : **les triades**. Ils appartiennent tous au groupe **VIII**.

Les groupes du tableau périodique sont divisés en deux sous-groupes : **sous-groupe A** et **B**.

→ **Sous-groupe A** : les électrons de valence occupent les orbitales s ou p, c'est-à-dire le bloc s ou le bloc p,

→ **Sous-groupe B** : les électrons de la sous-couche d interviennent comme électrons de valence, c'est-à-dire le bloc d.

Exemple : ${}_{26}\text{Fe}$: $[\text{Ar}]_{18} 3d^6 4s^2$; Le numéro de la couche de valence est 4, qui est la période

8 électrons de valence donc le groupe est VIII. La sous-couche d contient des électrons de valence donc le sous-groupe est B

I.2. Structure en Blocs

On peut faire apparaître dans la classification périodique une structure en blocs correspondant au remplissage progressif des sous-couches s, p, d et f :

→ Le **bloc s** correspond aux colonnes 1 et 2 : éléments en ns^1 et ns^2

→ Le **bloc d** possède 10 colonnes, de 3 à 12 : remplissage progressif de la sous-couche $(n-1)d$, la sous-couche ns étant saturée en ns^2

→ Le **bloc p** correspond aux colonnes de 13 à 18 : remplissage progressif de la sous-couche np , les sous-couches $(n-1)d$ et ns étant saturées en $(n-1)d^{10}$ et ns^2

→ Le **bloc f** contient deux familles : remplissage des sous-couches $(n-2)f$

Pour le cas de l'Hélium, bien qu'appartenant au bloc s, celui-ci est placé dans le bloc p (groupe des gaz rares).

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

I.3. Métaux et non métaux

75 % des éléments du tableau périodique sont des métaux. Ils sont situés à gauche et au centre de la classification (sauf l'hydrogène). Les métaux ont des propriétés communes : éclat

métallique, conductivités électriques, conduction de la chaleur, propriétés mécaniques (malléabilité, ductilité).

I 1	II 2												III 13	IV 14	V 15	VI 16	VII 17	VIII 18
H	2												B	C	N	O	F	He
Li	Be	III 3	IV 4	V 5	VI 6	VII 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	I 11	II 12		Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg												Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	Métaux
	Non-métaux
	Métalloïdes

Il existe aussi des semi-métaux (semi-conducteurs) utilisés en électronique (Si, Ge, As, Sb), ils sont intermédiaires entre métaux et métalloïdes.

Un élément est métallique si le nombre d'électrons de sa couche de valence (n le plus élevé) est inférieur ou égal au numéro de sa période sauf pour H et Ge, c'est la règle de **Sanderson**.

Exemple : le magnésium ${}_{12}\text{Mg}$, $Z = 12$ et sa configuration électronique est : $[\text{Ne}]_{10} 3s^2$

Période = 3 supérieur au nombre d'électrons de valence qui est de 2, donc Mg est un métal.

II. Evolution des propriétés dans le tableau périodique

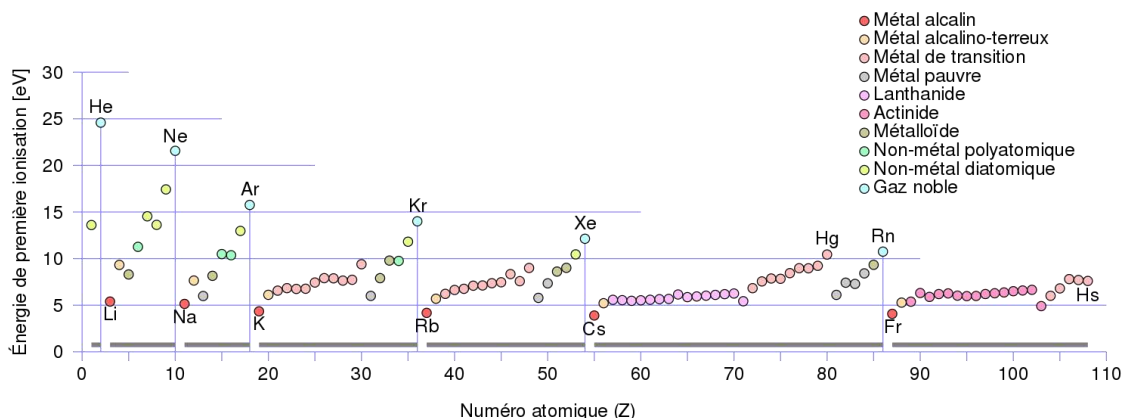
Il est intéressant de suivre l'évolution des propriétés physiques ou chimiques des éléments du tableau périodique. Nous donnerons ici l'évolution de l'énergie d'ionisation, de l'affinité électronique, du rayon atomique et de l'électronégativité.

II.1. Energie d'ionisation d'un atome (EI)

L'énergie d'ionisation EI correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron périphérique à un atome X neutre et à l'état gazeux. Cette énergie est toujours de signe positif.



On parlera d'énergie de première ionisation EI_1 pour la formation de X^+ , de deuxième ionisation EI_2 pour X^{2+} , etc. On donne sur la figure suivante l'évolution de l'énergie de première ionisation de quelques éléments en fonction du numéro atomique Z :

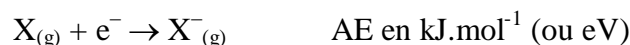


Dans un **groupe** quelconque, EI diminue quand Z augmente. Ce phénomène est dû à un effet d'écran croissant des électrons périphériques, qui diminuent la charge élevée positive du noyau par l'électron le plus externe, lequel est moins lié au noyau que les autres électrons.

Dans une **période**, EI croît à peu près régulièrement quand Z croît ; ceci correspond à une augmentation continue de la charge du noyau, et à une augmentation parallèle de la charge effective.

II.2. Affinité électronique (AE)

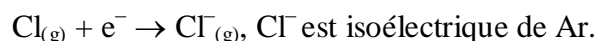
L'affinité électronique représente l'énergie mise en jeu pour apporter un électron supplémentaire à un atome à l'état gazeux, selon :



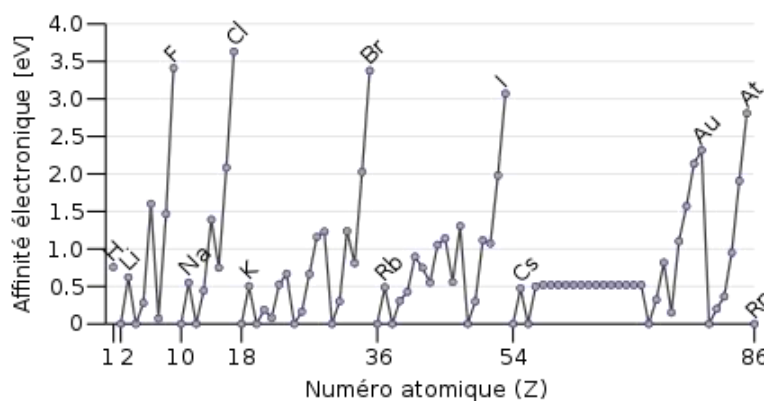
Cette énergie est souvent négative ($AE < 0$), la réaction est donc souvent exothermique.

L'AE traduit l'aptitude d'un atome à pouvoir capter un électron supplémentaire. Plus $X^-_{(g)}$ est stable et plus l'AE sera élevée : ce sont les éléments de la colonne des halogènes qui ont les

valeurs de l'AE les plus élevées, car les ions halogènes formés sont isoélectriques des gaz rares qui suivent l'halogène dans la classification :



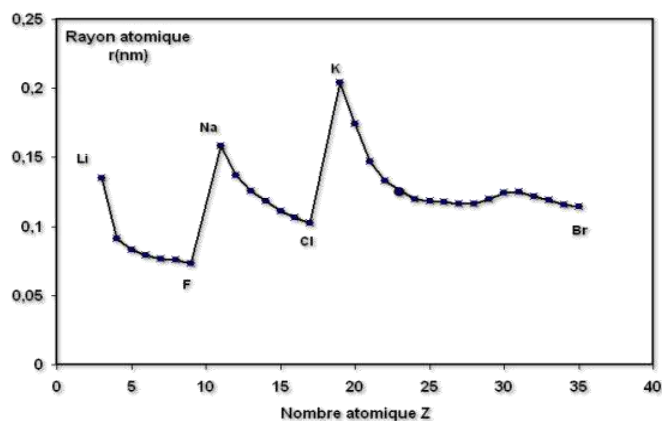
L'AE augmente dans une période de la gauche vers la droite, mais reste à peu près constante dans un groupe. La figure suivante donne l'évolution de l'AE des éléments selon leur numéro atomique Z :



II.3. Rayon atomique

Le rayon atomique est déterminé par la distance entre le noyau et la dernière couche électronique de l'atome. C'est la taille de l'atome.

Les rayons des cations sont plus petits que ceux des atomes correspondants en raison de l'augmentation de l'attraction du noyau vis-à-vis des électrons restants. Inversement, les rayons des anions sont plus grands. Le rayon atomique augmente dans une période de la droite vers la gauche et du haut vers le bas dans une colonne.



II.4. Electronégativité (χ)

L'électronégativité correspond, pour un atome lié, à sa tendance à attirer vers lui les électrons des autres atomes avec lesquels il est engagé dans des liaisons de covalence. Il existe plusieurs échelles d'électronégativité (Pauling, Mulliken, Parr, Allred et Rochow) qui conduisent toutes au même classement. Nous limiterons notre étude à l'échelle de Pauling qui est toujours la plus employée par les chimistes.

L'électronégativité χ entre les éléments A et B est défini dans l'échelle de **Pauling** par la formule suivante :

$$\Delta\chi_{AB} = 0,102 \times \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$

Où E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les énergies de liaison des molécules diatomiques A-B, A-A et B-B. Le coefficient 0,102 provient de l'unité utilisée pour les valeurs d'énergies (initialement en eV) qui doivent, dans cette formule, être exprimées en kJ.mol^{-1} .

Cette définition ne donne que la différence entre deux électronégativités. On a donc besoin d'une origine qui a été fixée arbitrairement en donnant la valeur de 4 à l'électronégativité du fluor (élément le plus électronégatif de la classification).

L'électronégativité augmente le long d'une période de gauche à droite, et de bas en haut dans une colonne. La différence d'électronégativité entre les 2 éléments participant à une liaison donne une indication sur le caractère ionique ou covalent de cette liaison.

H 2.1																	He -
Li 1.0	Be 1.5											B 1.9	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne -
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar -
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.5	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr -
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.7	Cd 1.4	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe -
Cs 0.7	Ba 0.9	La	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	Rn -
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1															

I	1,0 H Hydrogène 1	II	9,0 Be Béryllium 4	III	23,0 Li Lithium 3	IV	39,1 Na Sodium 11	V	40,1 Mg Magnésium 12	VI	45,0 K Potassium 19	VII	48,0 Ca Calcium 20	VIII	87,6 Sr Strontium 38	IX	88,9 Rb Rubidium 37	X	132,9 Cs Césium 55	XI	137,3 Ba Baryum 56	XII	223 Fr Francium 87	XIII	226 Ra Radium 88	XIV	227 Ac Actinium 89	XV	140,1 Ce Cérium 58	XVI	140,9 Pr Praseodyme 59	XVII	144,2 Nd Néodyme 60	XVIII	145 Pm Prométhée 61	XIX	150,4 Sm Samarium 62	XX	152,0 Eu Europium 63	XXI	157,3 Gd Gadolinium 64	XXII	158,9 Tb Terbium 65	XXIII	162,5 Dy Dysprosium 66	XXIV	164,9 Ho Holmium 67	XXV	167,3 Er Erbium 68	XXVI	168,9 Tm Thulium 69	XXVII	173,0 Yb Ytterbium 70	XXVIII	175,0 Lu Lutétium 71	XXIX	227 La Lanthane 57	XXX	228 Ce Cérite 58	XXXI	232,0 Th Thorium 90	XXXII	231,0 Pa Protactinium 91	XXXIII	238,0 U Uranium 92	XXXIV	237,0 Np Neptunium 93	XXXV	242 Pu Plutonium 94	XXXVI	243 Am Américium 95	XXXVII	247 Cm Curium 96	XXXVIII	251 Bk Berkélium 97	XXXIX	254 Cf Californium 98	XL	255 Es Einsteinium 99	XLI	256 Fm Fermium 100	XLII	257 No Nobélium 101	XLIII	259 Lr Lawrencium 103	XLIV	262 U Uranium 92	XLV	265 Np Neptunium 93	XLVI	269 Pu Plutonium 94	XLVII	271 Am Américium 95	XLVIII	272 Cm Curium 96	XLIX	274 Bk Berkélium 97	L	277 Hf Hafnium 72	LI	178,5 Zr Zirconium 40	LII	91,2 Y Yttrium 39	LIII	88,9 Sc Scandium 21	LIV	47,9 Ti Titane 22	LV	50,9 V Vanadium 23	LVI	52,0 Cr Chrome 24	LVII	54,9 Mn Manganèse 25	LVIII	55,8 Fe Fer 26	LIX	58,9 Co Cobalt 27	LX	58,7 Ni Nickel 28	LXI	63,5 Cu Cuivre 29	LXII	65,4 Zn Zinc 30	LXIII	69,7 Ga Gallium 31	LXIV	72,6 Ge Germanium 32	LXV	74,9 As Arsenic 33	LXVI	79,0 Se Sélénium 34	LXVII	79,9 Br Brome 35	LXVIII	83,8 Kr Krypton 36	LXIX	83,8 Br Brome 35	LXX	83,8 Kr Krypton 36	LXXI	131,3 Xe Xénon 54	LXXII	126,9 I Iode 53	LXXIII	127,6 Te Tellure 52	LXXIV	121,8 Sb Antimoine 51	LXXV	118,7 Sn Étain 50	LXXVI	114,8 In Indium 49	LXXVII	112,4 Cd Cadmium 48	LXXVIII	107,9 Ag Argent 47	LXXIX	106,4 Pd Paladium 46	LXXX	102,9 Rh Rhodium 45	LXXXI	101,1 Ru Ruthénium 44	LXXXII	101,1 Ru Ruthénium 44	LXXXIII	102,9 Os Osmium 76	LXXXIV	190,2 Os Osmium 76	LXXXV	186,2 Re Rhenium 75	LXXXVI	186,2 Re Rhenium 75	LXXXVII	188,9 W Tungstène 74	LXXXVIII	180,9 Ta Tantale 73	LXXXIX	178,5 Hf Hafnium 72	LXXXX	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXI	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXIII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXIV	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXV	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXVI	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXVII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXVIII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXIX	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXX	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXI	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXIII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXIV	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXV	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXVI	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXVII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXVIII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXIX	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXX	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXI	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXIII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXIV	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXV	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXVI	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXVII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXVIII	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXIX	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXX	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXXXXXI	173,0 Yb Ytterbium 70	LXXXX
---	-----------------------------------	----	------------------------------------	-----	-----------------------------------	----	-----------------------------------	---	--------------------------------------	----	-------------------------------------	-----	------------------------------------	------	--------------------------------------	----	-------------------------------------	---	------------------------------------	----	------------------------------------	-----	------------------------------------	------	----------------------------------	-----	------------------------------------	----	------------------------------------	-----	--	------	-------------------------------------	-------	-------------------------------------	-----	--------------------------------------	----	--------------------------------------	-----	--	------	-------------------------------------	-------	--	------	-------------------------------------	-----	------------------------------------	------	-------------------------------------	-------	---------------------------------------	--------	--------------------------------------	------	------------------------------------	-----	----------------------------------	------	-------------------------------------	-------	--	--------	------------------------------------	-------	---------------------------------------	------	-------------------------------------	-------	-------------------------------------	--------	----------------------------------	---------	-------------------------------------	-------	---------------------------------------	----	---------------------------------------	-----	------------------------------------	------	-------------------------------------	-------	---------------------------------------	------	----------------------------------	-----	-------------------------------------	------	-------------------------------------	-------	-------------------------------------	--------	----------------------------------	------	-------------------------------------	---	-----------------------------------	----	---------------------------------------	-----	-----------------------------------	------	-------------------------------------	-----	-----------------------------------	----	------------------------------------	-----	-----------------------------------	------	--------------------------------------	-------	--------------------------------	-----	-----------------------------------	----	-----------------------------------	-----	-----------------------------------	------	---------------------------------	-------	------------------------------------	------	--------------------------------------	-----	------------------------------------	------	-------------------------------------	-------	----------------------------------	--------	------------------------------------	------	----------------------------------	-----	------------------------------------	------	-----------------------------------	-------	---------------------------------	--------	-------------------------------------	-------	---------------------------------------	------	-----------------------------------	-------	------------------------------------	--------	-------------------------------------	---------	------------------------------------	-------	--------------------------------------	------	-------------------------------------	-------	---------------------------------------	--------	---------------------------------------	---------	------------------------------------	--------	------------------------------------	-------	-------------------------------------	--------	-------------------------------------	---------	--------------------------------------	----------	-------------------------------------	--------	-------------------------------------	-------	---------------------------------------	--------	---------------------------------------	---------	---------------------------------------	----------	---------------------------------------	---------	---------------------------------------	--------	---------------------------------------	---------	---------------------------------------	----------	---------------------------------------	-----------	---------------------------------------	---------	---------------------------------------	--------	---------------------------------------	---------	---------------------------------------	----------	---------------------------------------	-----------	---------------------------------------	----------	---------------------------------------	---------	---------------------------------------	----------	---------------------------------------	-----------	---------------------------------------	------------	---------------------------------------	----------	---------------------------------------	---------	---------------------------------------	----------	---------------------------------------	-----------	---------------------------------------	------------	---------------------------------------	-----------	---------------------------------------	----------	---------------------------------------	-----------	---------------------------------------	------------	---------------------------------------	-------------	---------------------------------------	-----------	---------------------------------------	----------	---------------------------------------	-----------	---------------------------------------	-------

Chapitre VII

Les Liaisons Chimiques

Introduction

Dans la nature, les seuls éléments que l'on trouve sous forme d'atomes libres isolés sont les gaz inertes ou gaz rares (la famille VIII_A), qui sont très stables. Cette stabilité est due à leur couche externe totalement remplie car elle contient 8 électrons. La seule exception est l'hélium qui a une seule couche remplie avec 2 électrons. Tous les autres atomes restants du tableau périodique s'associent pour former des molécules, des composés ioniques ou des métaux, qui sont plus stables que les atomes isolés.

Un atome dont la couche externe *n'est pas complète, n'est pas stable*. Pour qu'il atteigne cet état de stabilité, il va se lier à d'autres atomes :

- soit pour donner ses électrons externes aux autres atomes,
- soit pour prendre les électrons de ces autres atomes,
- soit pour partager les électrons de ces autres atomes.

Pour classer les liaisons chimiques, les deux notions indispensables sont les *énergies de liaison* (ou leurs opposées : les *énergies de dissociation*) et les *électronégativités* des atomes liés. Il existe des liaisons fortes et des liaisons faibles :

Les liaisons fortes : on distingue quatre types de liaisons fortes

- La liaison covalente
- La liaison ionique
- La liaison covalente polarisée ou iono-covalente
- La liaison métallique

Les liaisons faibles : il existe deux types

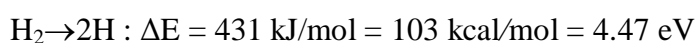
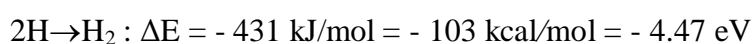
- La liaison hydrogène
- Les liaisons de Van Der Waals

I. Énergies de liaison et de dissociation

L'**énergie de liaison** est l'énergie dégagée par l'ensemble des atomes libres lorsqu'ils se lient entre eux. C'est une grandeur négative. L'**énergie de dissociation** est donc son opposée: c'est l'énergie minimale qu'il faut fournir pour briser cette liaison (elle est positive).

Une liaison chimique entre deux atomes est formée si le système qui résulte est plus stable et a une énergie plus basse que celle des deux atomes séparés.

Exemple : l'énergie de liaison de la molécule H_2 ($H - H$) est de $- 431$ kJ/mol. L'énergie de dissociation donc est de 431 kJ/mol.



Notons que cette énergie est trois fois plus faible que celle qu'il faut fournir à un atome H (à l'état fondamental) pour dissocier l'électron du proton, qui est l'**énergie d'ionisation** $13,6$ eV.

II. Les liaisons fortes

Pour briser les liaisons fortes, il faut fournir des énergies de dissociation de l'ordre de 200 à 500 kJ par mole de liaison diatomique (soit environ 50 à 100 kcal par mole ; ou environ 2 à 5 eV par liaison).

La nature de la liaison chimique est déterminée par la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ des deux atomes qui constituent cette liaison :



Si $0 < \Delta\chi \leq 0,5$: la liaison est dite **covalente (non polaire)** ;

Si $0,5 < \Delta\chi \leq 1,9$: la liaison est dite **covalente polarisée** ou **iono-covalente** (liaison intermédiaire entre la liaison covalente non polaire et la liaison ionique) ;

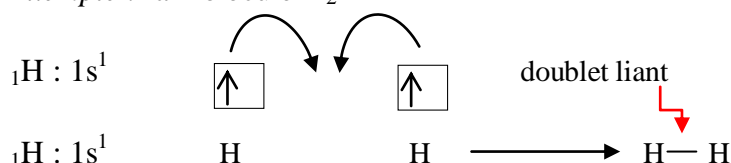
Si $\Delta\chi > 1,9$: la liaison est dite **ionique**.

II.1.Liaison covalente. Modèle de Lewis

Une liaison covalente est la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons (doublet d'électron) par deux atomes. Ces derniers ont une électronégativité χ voisines.

Le doublet d'électrons mis en commun ou **doublet liant** est à l'origine de la liaison covalente établie ces deux atomes. On représente une liaison covalente par un tiret entre les deux atomes concernés.

Exemple : la molécule H_2



Remarques

1-Si un seul doublet est partagé entre deux atomes différents, on parle de liaison covalente **simple** notée σ : molécule de méthane : 4 liaisons covalentes simple CH_4

2-Si un seul doublet est partagé entre deux atomes identiques, on parle de liaison covalente **pure ou parfaite** : H_2 , Cl_2 (la différence d'électronégativité entre les deux atomes est nulle)

3-Si plusieurs doublets sont partagés, il s'agit alors d'une liaison covalente **multiple (double ou triple)** : une liaison σ et une ou deux liaisons π) : liaison covalente double comme la molécule d'oxygène O_2 : $O = O$ et liaison covalente triple comme la molécule d'azote N_2 : $N \equiv N$

II.1.1.Représentation de Lewis d'un atome ou molécule

- 1) **Règle de l'Octet** : elle est fondée sur l'hypothèse que les atomes qui s'associent pour former des molécules doivent être entourés d'un **octet** d'électrons au maximum : 8 électrons ou 4 doublets d'électrons, pour atteindre une stabilité maximale.

Un atome cherche à acquérir la structure électronique du gaz rare ($ns^2 np^6$) le plus proche de lui dans la classification périodique. Cette règle permet de prévoir facilement l'ion le plus stable des éléments des blocs s et p. Pour les éléments trop éloignés de la structure des gaz rares (blocs d et f et colonne 14), cette règle ne s'applique pas aussi simplement.

Exemple : pour la molécule Cl_2 , la règle de l'octet est vérifiée car chaque atome de chlore est entouré de 4 doublets d'électron : $|\overline{\text{Cl}}-\overline{\text{Cl}}|$

- 2) **Règle du Duet**: Un atome ou ion est stable si la couche (K) correspond à la couche externe et comporte deux électrons. Seuls les premiers éléments de la classification périodique sont concernés par cette règle notamment l'hydrogène, l'hélium ou le lithium. Au cours de ses transformations chimiques, le lithium peut former l'ion Li^+ de manière à saturer sa couche électronique (s) en cédant un électron.

➤ **Méthode générale de la construction du diagramme de Lewis**

Dans la représentation de G.N. Lewis de la liaison covalente (**1916** : elle est antérieure à la théorie quantique de la liaison chimique), seuls les *électrons périphériques* (électrons de valence) participent à l'édification de la liaison et sont figurés par des **points**. On associe les électrons de valence des atomes en paires (ou doublets) représentés par des **traits**.

1-Ecrire la configuration électronique en différentes couches de chaque atome,

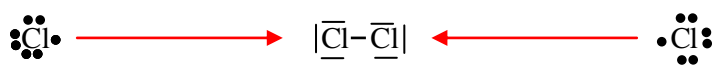
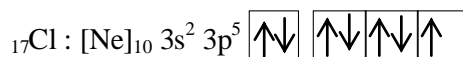
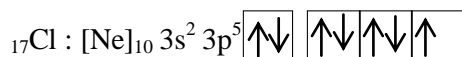
2-Retrouver le nombre d'électrons de valence de chaque atome et les représenter dans des cases quantiques,

3-Choisir l'atome central : on prend celui qui a le plus grand nombre d'électron célibataire. Dans le cas où il existe deux atomes qui ont le même nombre d'électron célibataire, l'atome central sera le moins électronégatif sauf l'hydrogène.

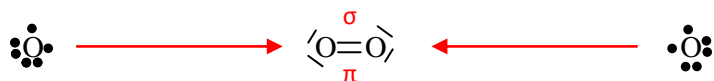
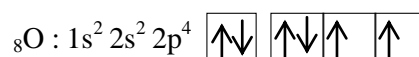
4-Repartir les doublets de la molécule en doublets *liants* (formation de la liaison covalente) et en doublets *non liants* en respectant la règle de Duet pour l'atome d'hydrogène et de la règle de l'Octet pour les autres atomes.

5-Dans le cas des ions moléculaires, attribuer la charge négative (–) pour l'atome le plus électronégatif et la charge positive (+) pour l'atome le moins électronégatif.

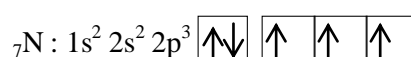
Exemple : La molécule Cl_2



La molécule O_2 : formation d'une liaison covalente simple σ et une liaison π



La molécule N_2 : formation d'une liaison covalente simple σ et deux liaisons π

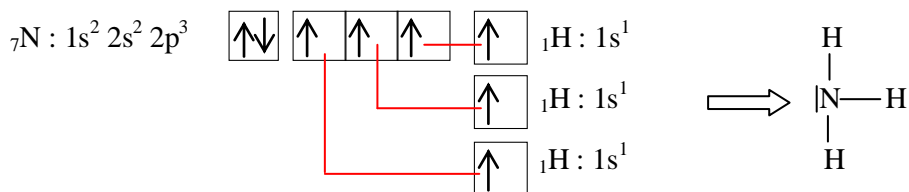


Remarque : Il faut distinguer entre une liaison covalente multiple et plusieurs liaisons covalentes simples. Par exemple pour la molécule N_2 , elle contient une seule liaison covalente multiple et la molécule NH_3 contient trois liaisons covalentes simples.

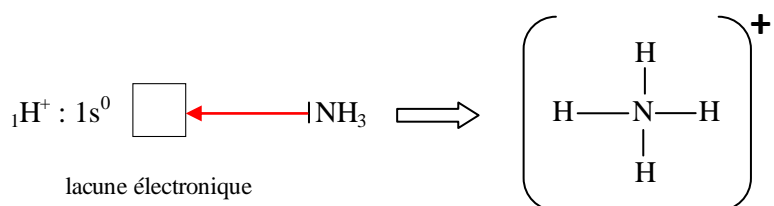
II.1.2. Liaison covalente dative ou de coordination

Dans ce type de liaison, les deux électrons formant la liaison proviennent d'un seul atome appelé **donneur** et l'autre atome est un **accepteur** qui contient une lacune électronique, c'est pourquoi elle est appelée aussi liaison **donneur-accepteur**. Cette liaison est représentée par une flèche dirigée du donneur vers l'accepteur.

Exemple : L'ion ammonium NH_4^+ est l'association de NH_3 et H^+



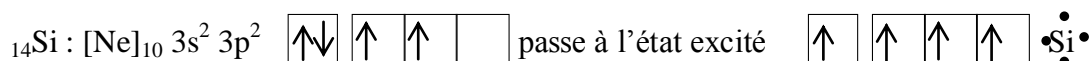
C'est le doublet non liant qui va participer à la liaison dative :



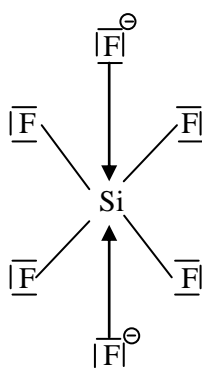
Une fois la liaison dative est formée, elle ne se distingue plus d'une liaison covalente simple. NH_3 est appelé **base de Lewis** (donneur de doublet), et H^+ est appelé **acide de Lewis** (accepteur de doublet).

➤ Exceptions à la règle de l'octet

Beaucoup d'atomes comme S, P, Si, Br, I... ne respectent pas la règle de l'octet. Par exemple, dans l'ion fluosilicique SiF_6^{2-} , le silicium Si a 12 électrons de valence au lieu de 8 : 4 atomes de F sont liés à Si et, en plus, deux ions F^- lui donnent chacun un doublet :



Donc la représentation de Lewis de la molécule SiF_6^{2-} est :



Dans le cas de l'oxyde de carbone CO qui est un cas particulièrement difficile, on peut lui attribuer la structure de Lewis dans laquelle le carbone ne suit pas la règle de l'octet : $|\text{C} = \overline{\text{O}}|$

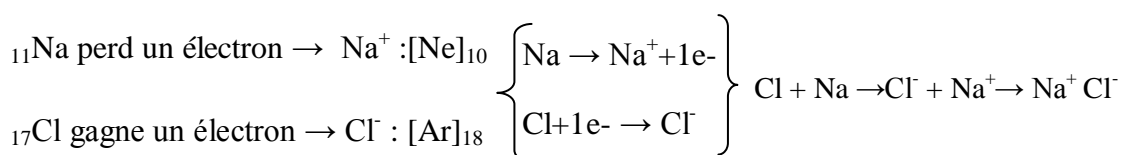
Mais il y a la possibilité de satisfaire cette règle si, en plus de la double liaison, l'oxygène donne au carbone un de ses doublets non-liants : $|\text{C} \equiv \text{O}|$ ce qui peut encore se noter : $|\text{C} \equiv \text{O}|^\ominus \text{ } ^\oplus$

Ainsi, par la liaison dative, la molécule apparaît faiblement polarisée, avec le pôle moins sur le C, ce qui va à l'encontre de l'électronégativité pourtant plus forte de O. Une telle structure est cependant en accord avec l'expérience, qui donne un faible *moment dipolaire électrique* orienté de cette façon. Le doublet libre qui est sur le C permet au CO de se lier par coordination du côté de C avec un métal (métaux carbonyles : $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, etc.).

II.2.Liaison ionique

La liaison ionique a eu lieu entre deux éléments ayant des électronégativités très différentes, en général un métal et un non métal. Elle résulte d'interactions électrostatiques entre ions de charges opposées. Les ions les plus simples sont formés à partir d'un seul atome dont le numéro atomique Z est proche de celui d'un gaz rare. Dans ce cas, la perte ou le gain d'électrons permet d'atteindre la configuration électronique de ce gaz rare.

Exemple: Chlorure de sodium NaCl



Remarque : La liaison ionique s'établit entre des éléments très peu électronégatifs qui sont des **donneurs** d'électron (I_A , II_A), et des éléments très électronégatifs qui sont des **accepteurs** d'électron (VI_A , VII_A).

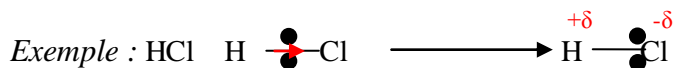
Les liaisons purement ioniques n'existent pratiquement que dans les solides formés à partir des halogénures alcalins (exemple : NaCl) ou alcalino-terreux (exemple : CaCl_2). Comme la liaison ionique est forte, il faut fournir une énergie importante pour la briser (c'est-à-dire transformer le solide ou le liquide en gaz) ou même seulement pour l'affaiblir suffisamment pour transformer le solide en liquide (dans lequel les molécules ou les atomes sont libres de glisser les uns sur les autres). Il s'ensuit que les points de fusion et d'ébullition des composés ioniques (par exemple, les halogénures alcalins) sont élevés (respectivement 801°C et 1439°C pour NaCl).

II.3. Liaison covalente polarisée ou iono-covalente. Moment dipolaire électrique

Les liaisons fortes covalentes ou ioniques sont des cas limites. La liaison covalente polarisée est un cas intermédiaire, c'est-à-dire partiellement ionique et partiellement covalente. Elle se produit lors de l'union d'un élément électronégatif avec un élément d'électronégativité inférieure.

Le doublet d'électrons qui forme la liaison a tendance à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif et il en résulte une dissymétrie de charge. Ceci a pour conséquence de faire apparaître une petite **charge partielle** δ sur chaque atome ($\delta < 1$).

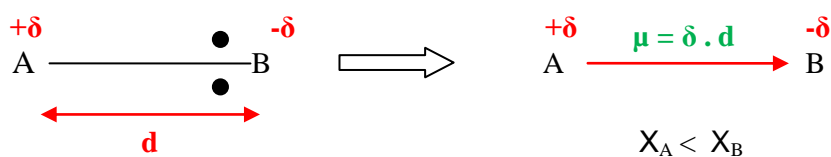
En effet, l'atome le plus électronégatif reçoit l'excès d'électrons et acquiert une charge négative $-\delta$ et l'autre atome qui a perdu ses électrons acquit une charge positive $+\delta$. La molécule forme alors un **dipôle électrique** et possède un moment dipolaire.



$$\chi_{\text{H}} = 2.1 < \chi_{\text{Cl}} = 3.0$$

➤ Le moment dipolaire électrique

Le moment dipolaire μ d'une molécule A-B ou l'atome B est plus électronégatif, est la tendance que possède le doublet d'électron à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif (atome B). Il est caractérisé par un vecteur et orienté, par convention, de la charge négative vers la charge positive.



Le moment dipolaire est caractérisé par :

$$\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{d}$$

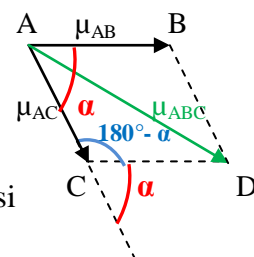
Où δ est la charge électrique: en pratique, on utilise très souvent comme unité la charge « e » de l'électron ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C). Et d la distance séparant les deux charges (m).

Dans le système d'unité SI, μ s'exprime en C.m, cette unité étant très grande on utilise *le debye (D)* : $1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-19} C.m$

Dans le cas des molécules polyatomiques, les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement :

D'après le théorème de Pythagore généralisé pour le triangle ACD :

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2\mu_{AB}\mu_{AC} \cos(180 - \alpha)$$



On peut ainsi calculer à priori le moment dipolaire global d'une molécule si l'on connaît les moments dipolaires partiels associés à chaque liaison ou inversement calculer les moments dipolaires de liaisons si on connaît le moment dipolaire

Il est généralement impossible (ou très difficile) de calculer la valeur de μ , on la détermine expérimentalement. On donne quelques valeurs expérimentales de moments dipolaires (en D) de quelques molécules sur le tableau suivant :

Molécule	HF	HCl	KCl	LiH	CO	HCN	H ₂ O	NH ₃	SO ₂	O ₃
μ (D)	1.82	1.07	10.4	5.88	0.118	2.986	1.846	1.468	1.63	0.5

➤ Pourcentage ionique des liaisons

La détermination du pourcentage ionique d'une liaison nécessite la connaissance du moment dipolaire de celle-ci. Il est donné par la relation suivante :

$$C_i(\%) = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{théo}}} \times 100$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{exp}} &= \delta \cdot d \\ \mu_{\text{théo}} &= e \cdot d \end{aligned} \quad \Longrightarrow \quad C_i(\%) = \frac{\delta \cdot d}{e \cdot d} \times 100 = \frac{\delta}{e} \times 100$$

- Si $\frac{\delta}{e} = 0,5$: la liaison est à 50% ionique,
- Si $\delta = e$: la liaison est purement ionique,
- Si $C_i = 0\%$: la liaison est purement covalente.

Exemple : Molécule HCl dont $d = 1,28^\circ\text{A}$ et $\mu_{\text{exp}} = 1,07 \text{ D}$

$$\text{Donc } C_i = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{théo}}} = \frac{1,07.3,33.10^{-30}}{1,6.10^{-19}.1,28.10^{-10}} = 0,17$$

La liaison dans la molécule HCl est à 17% ionique et à $(100 - 17 = 83\%)$ covalente.

II.4.Liaison métallique

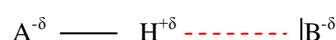
La liaison métallique s'établit entre des atomes d'électronégativités faibles (voisine de 1 dans l'échelle de Pauling) et possédant peu d'électrons sur leur couche externe, mais elle ne peut se former que s'il y a un nombre suffisamment grand de tels atomes. C'est pourquoi on ne l'observe guère que dans certains solides ou liquides.

Tous les éléments à gauche de la diagonale B/Si/As du tableau de la classification périodique se lient entre eux par des liaisons métalliques. Les groupes I_A (alcalins) et II_A (alcalino-terreux) donnent des métaux mous, à bas points de fusion, très oxydables et sensibles à l'humidité. Les métaux de transition sont plus durs (ce qui indique des liaisons plus fortes) mais restent plastiques, d'où leur utilisation comme matériaux dans beaucoup de constructions que permet leur mise en forme.

III.Les liaisons faibles

III.1.La liaison hydrogène

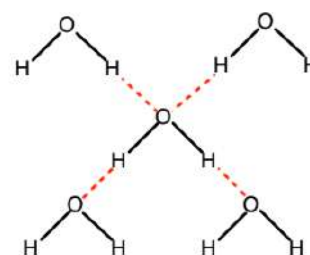
Ce type de liaison se produit lorsqu'un atome électronégatif (qui contient un ou plusieurs doublets libres, le plus souvent N, O ou F) se trouve à proximité d'un atome d'hydrogène. Ce dernier est lié de façon covalente à un autre atome électronégatif (le plus souvent N, O ou F).



La liaison hydrogène ou pont hydrogène peut être *intramoléculaire* (entre deux parties d'une même molécule) ou *intermoléculaire* (entre deux molécules). L'intensité de cette liaison est considérée intermédiaire entre une liaison covalente et celle des forces de Van Der Waals.

Exemple : La molécule d'eau

La présence de liaisons hydrogène explique le point d'ébullition élevé de l'eau. La molécule H_2O est une petite molécule, son point d'ébullition de $100^\circ C$ n'a rien à voir avec celui du méthane CH_4 qui est de $-162^\circ C$. L'eau forme par l'intermédiaire de liaisons hydrogène un réseau dans lequel les atomes d'oxygène sont liés à quatre atomes d'hydrogène (deux par des liaisons covalentes O-H et deux par des liaisons hydrogène). Ainsi, pour passer de l'état liquide à l'état gazeux dans lequel les molécules sont éloignées les unes des autres, il faut fournir une quantité d'énergie importante afin de rompre les liaisons hydrogène ; c'est ce qui explique le point d'ébullition élevé de l'eau.



Les liaisons hydrogène existent dans l'ammoniac NH_3 et dans tous les composés contenant des groupements OH : les alcools (dont les points d'ébullitions sont anormalement élevés comme pour l'eau), les glucides (sucres), les acides carboxyliques $R-COOH$, et beaucoup d'autres composés organiques contenant des groupements OH ou NH. Ces liaisons jouent un rôle capital en biochimie. Ainsi, les deux brins hélicoïdaux formant la molécule géante de l'ADN (acide désoxyribonucléique) sont liés entre eux par de très nombreuses liaisons hydrogène (avec l'oxygène et l'azote).

III.2. Les liaisons de Van Der Waals

Les liaisons de van der Waals sont en général très faibles (exemples : He, Ne, Ar liquides ou solides), mais peuvent parfois être plus fortes (exemple : iode I_2 solide, un des deux types de liaison du graphite). Ce sont elles qui sont la cause de la condensation en liquide ou en solide de toutes les molécules ou atomes à basse température, lorsqu'il n'y a pas d'autres liaisons plus fortes à l'œuvre. Outre les « gaz » inertes, H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , etc. se condensent grâce aux liaisons de van der Waals entre les molécules.

Les liaisons de van der Waals proviennent de l'attraction entre dipôles électriques permanents (pour les molécules polaires) ou induits dans les atomes ou molécules.

IV. Géométrie des molécules. Théorie VSEPR

Le modèle de Lewis permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture de liaison. Mais il n'explique pas les propriétés magnétiques des molécules ou des ions moléculaires, aussi, il n'apporte pas d'informations sur l'orientation géométrique des liaisons, la différence de comportement entre les liaisons σ et π .

➤ Principe de la méthode VSEPR

Cette méthode mise au point par **Gillespie** permet de prévoir très simplement la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis moléculaire. Le sigle VSEPR signifie en anglais " Valence Shell Electronic Pairs Répulsion ", et en français " Répulsion des Paires Electroniques de la Couche de Valence".

L'hypothèse de Gillespie est qu'un atome ayant une symétrie sensiblement **sphérique**, les doublets présents sur la couche de valence vont devoir se répartir à la surface de cette sphère. Cette répartition ne se fait pas au hasard, les doublets électroniques étant chargés négativement se repoussent et vont se placer de manière à être le plus éloigné possible les uns des autres. On obtient ainsi une figure de répulsion différente selon le nombre des doublets présents.

La méthode VSEPR consiste à déterminer la position relative des doublets entourant l'atome central qu'on désignera par la lettre **A**, ces doublets pourront être de deux types :

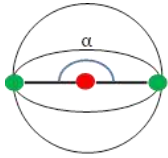
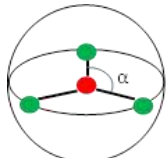
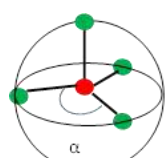
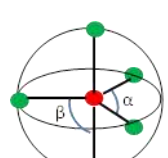
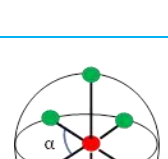
- doublets participant à une liaison avec un autre atome. Ces doublets liants seront désignés par la lettre **X** et leur nombre sera noté **n**,
- doublets libres ne participant pas à une liaison avec un autre atome. Ces doublets non liants seront désignés par la lettre **E** et leur nombre sera noté **m**.

Les molécules sont représentées sous la forme générale suivante : **AX_nE_m**

Exemple : La molécule BeH_2

$\text{H} - \text{Be} - \text{H}$: deux atomes de H liés à l'atome central Be et séparés d'un angle de 180° , donc $n = 2$. Pas de doublets libres sur l'atome central, donc $m = 0$. Type moléculaire : AX_2E_0 ou plus simplement AX_2 . La géométrie de la molécule BeH_2 est linéaire

➤ Différentes types de géométries

AX_nE_m	$n+m$	n	Géométrie	Exemple	Figure de répulsion
AX_2	2	2	Linéaire	BeH_2, CO_2	 $\alpha = 180^\circ$
AX_3	3	3	Triangulaire plane	$BF_3, AlCl_3$	 $\alpha = 120^\circ$
AX_2E_1		2	Coudée ou forme en V	$SnCl_2, SO_2$	
AX_4	4	4	Tétraèdre	$CH_4, SiCl_4$	 $\alpha = 109^\circ 28'$
AX_3E_1		3	Pyramide	NH_3, PCl_3	
AX_2E_2		2	Coudée en forme de V ou angulaire	H_2O, H_2S	
AX_5	5	5	Bipyramide trigonale	PCl_5, PF_5	 $\alpha = 120^\circ \text{ et } \beta = 90^\circ$
AX_4E_1		4	Bipyramide	SF_4, TeF_4	
AX_3E_2		3	Forme en T	ICl_3, ClF_3	
AX_2E_3		2	Linéaire	XeF_2	
AX_6	6	6	Octaèdre	SF_6, TeF_6	 $\alpha = 90^\circ$
AX_5E_1		5	Pyramide	BrF_5, IF_5	
AX_4E_2		4	Carré	XeF_4	

V. La liaison chimique dans le modèle quantique

Comme pour les atomes isolés on peut écrire pour les molécules une équation de Schrödinger moléculaire. La résolution de cette équation conduira à des fonctions d'onde moléculaires (ou orbitales moléculaires) dont le carré représentera la probabilité de présence des électrons. Cette résolution n'est rigoureusement possible que dans le cas le plus simple, celui de l'ion moléculaire H_2^+ . Pour les molécules plus complexes, on a recours à des approximations.

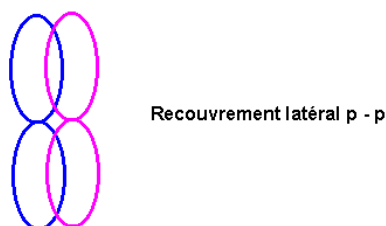
1. Aspect physique de la liaison

Dans le modèle de Lewis la liaison résultait de la mise en commun d'un doublet électronique entre deux atomes. Dans le modèle quantique, la liaison chimique résulte du recouvrement de deux orbitales atomiques pour donner deux orbitales moléculaires. Il existe deux types de recouvrements :

- **Recouvrement axial** : Ce type de recouvrement concerne les orbitales atomiques de type s et p, et conduit à la formation de liaisons de type σ .



- **Recouvrement latéral** : Ce type de recouvrement ne concerne que les orbitales p. Formation de liaisons de type π .

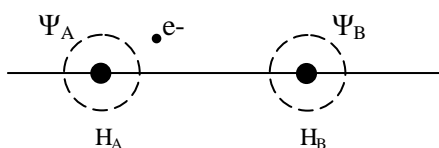


La liaison σ est différente de la liaison π . En effet, la liaison de type σ est plus forte que la liaison de type π car elle correspond à un meilleur recouvrement.

2. Aspect mathématique : La méthode C.L.O.A

Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (C.L.O.A). Nous allons décrire la molécule de dihydrogène H_2 en appliquant cette méthode.

Considérant deux atomes d'hydrogènes H_A et H_B dont les noyaux sont séparés d'une distance R .



L'approximation consiste à considérer qu'au voisinage de H_A un électron ne subit que l'attraction du noyau A, et sa fonction d'onde est donc la fonction d'onde de H_A : Ψ_A (1s), alors qu'au voisinage de H_B sa fonction d'onde est Ψ_B (1s), Ψ_A et Ψ_B étant choisies positives. On peut donc admettre qu'une bonne approximation consiste à écrire la fonction d'onde Ψ_{AB} comme une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomique Ψ_A et Ψ_B :

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

En réalité seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (probabilité de présence) : $\Psi_{AB}^2 = (a \Psi_A + b \Psi_B)^2 = a^2 \Psi_A^2 + 2 ab \Psi_A \Psi_B + b^2 \Psi_B^2$

Cette expression contient un terme où n'apparaît que l'atome A ($a^2 \Psi_A^2$), un terme où n'apparaît que l'atome B ($b^2 \Psi_B^2$) et un terme mixte où apparaissent les deux atomes A et B ($2 ab \Psi_A \Psi_B$).

Le terme $a^2 \Psi_A^2$ correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau A.

Le terme $b^2 \Psi_B^2$ correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau B.

Le terme $2 ab \Psi_A \Psi_B$ correspond à la probabilité de trouver l'électron ni très près du noyau A, ni très près du noyau B, c'est à dire entre les deux atomes A et B ce qui correspond à la formation de la liaison chimique entre ces deux atomes comme dans le modèle de Lewis.

Pour des raisons de symétrie les atomes A et B jouent le même rôle et il n'y a donc pas de raison que l'électron soit plus près de A que de B ou inversement.

La probabilité de trouver l'électron près de A est donc égale à la probabilité de le trouver près de B. Par conséquent : $a^2 \Psi_A^2 = b^2 \Psi_B^2$

De plus dans ce cas les orbitales Ψ_A et Ψ_B sont totalement identiques (orbitales 1s toutes les deux) et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc :

$a^2 = b^2$ soit $b = \pm a$. On aura donc deux solutions pour Ψ_{AB} :

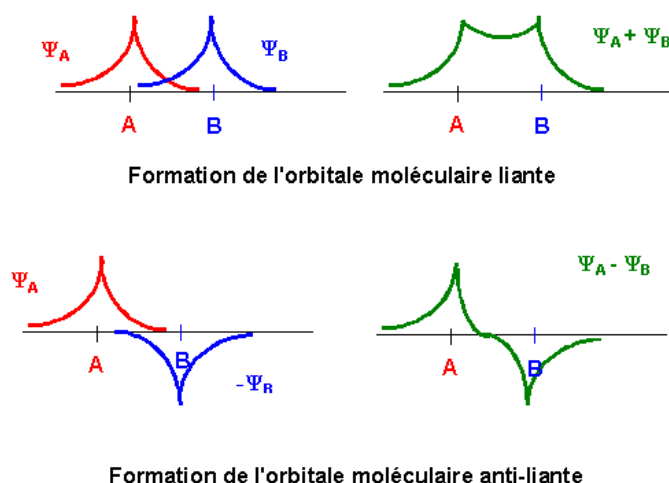
$$\Psi_{AB} = a \Psi_A + a \Psi_B = a (\Psi_A + \Psi_B) \quad \text{ou} \quad \Psi_{AB} = a \Psi_A - a \Psi_B = a (\Psi_A - \Psi_B)$$

Ces deux expressions seront simultanément solutions de l'équation de Schrödinger. On obtient donc deux orbitales moléculaires à partir des deux orbitales atomiques.

La fonction $\Psi_L = a(\Psi_A + \Psi_B)$ est appelée **liante** car elle correspond à un renforcement de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la création de la liaison.

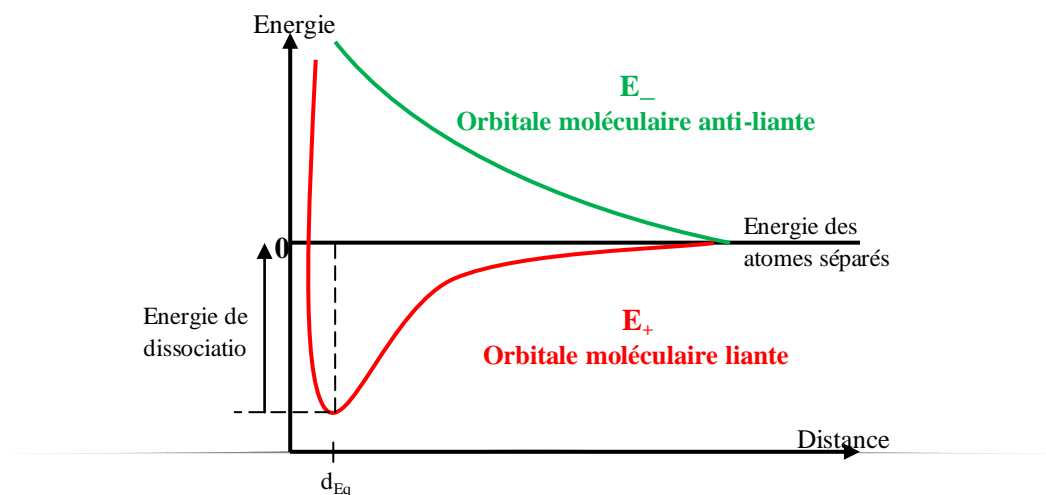
Inversement, la fonction $\Psi_{AL} = a(\Psi_A - \Psi_B)$ est appelée **anti-liante** car elle correspond à une diminution de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la destruction de la liaison.

On peut se figurer cela par un schéma :

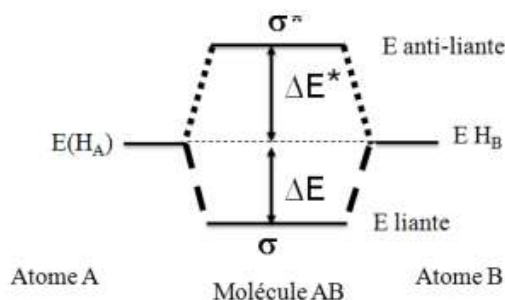


3. Aspect énergétique

La résolution complète de l'équation de Schrödinger conduit à la valeur des énergies des deux orbitales moléculaires. On trouve que l'énergie de l'orbitale liante est plus basse que celle des atomes séparés ce qui correspond bien à une stabilisation. Inversement l'orbitale anti-liante correspond à une énergie plus élevée ce qui correspond à une déstabilisation.



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



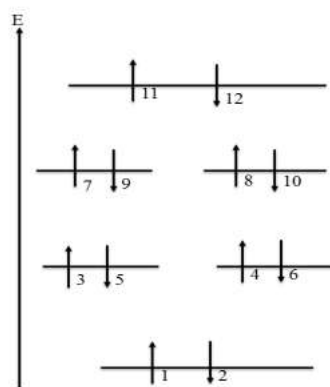
Par convention les orbitales sont désignées par la lettre σ ou π et on met une étoile * en exposant pour les orbitales anti-liantes avec $\Delta E^* > \Delta E$.

Les orbitales atomiques correspondent à des niveaux d'énergie des électrons dans l'atome. De la même manière, les orbitales moléculaires correspondent à des niveaux d'énergie moléculaires. Des transitions électroniques entre niveaux moléculaires pourront avoir lieu. Les différences d'énergie entre niveaux moléculaires correspondent à l'émission (ou l'absorption) de photons des domaines U.V et Visible. Les spectres obtenus sont caractéristiques des molécules et pourront être utilisés pour leur identification : Spectroscopie U.V-Visible.

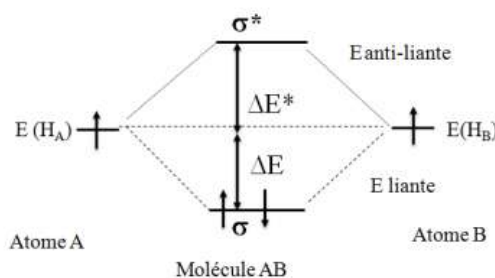
Les diverses règles de remplissage utilisées pour les atomes seront aussi valables pour les molécules. Elles peuvent être résumées comme suit :

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

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



Prenant l'exemple de la molécule H_2 : $\Delta E^* > \Delta E$



L'énergie de la molécule H_2 est plus faible que celle des deux atomes H_A et H_B isolés et la molécule existera car elle est plus stable comparée aux atomes d'hydrogène libres.

On définit l'indice de liaison n_l comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n^* :

$$n_l = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

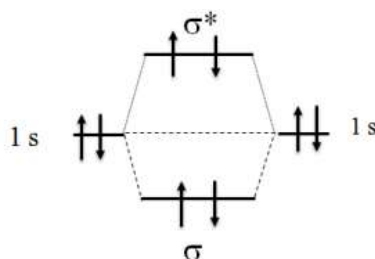
Dans le cas de H_2 : $n_l = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$, on retrouve la liaison simple du modèle de Lewis.

4. Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires

Nous admettrons que les résultats obtenus pour H_2 sont généralisables aux autres molécules diatomiques homo-nucléaires comme : He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2 .

Les orbitales moléculaires seront obtenues par recouvrement d'orbitales atomiques. Seules les orbitales atomiques de la couche de valence des atomes seront concernées par la formation des liaisons et donc la formation des orbitales moléculaires.

La molécule He_2 : les orbitales atomiques (O.A) à considérer sont les orbitales $1s$ de He occupées par deux électrons puisque la configuration de He est $1s^2$. Le schéma sera identique à celui obtenu pour H_2 :



L'indice de liaison est: $n_l = 1/2 (2 - 2) = 0$. L'indice de liaison est nul, cela signifie qu'il ne se forme pas de liaison entre les deux atomes d'hélium. Ce fait est confirmé par l'expérience, l'hélium est un gaz inerte qui ne forme pas de molécules. Si on tient compte du fait que $\Delta E^* > \Delta E$ on voit même que He_2 est moins stable que les deux atomes d'hélium séparés, la formation d'une molécule correspondrait à une déstabilisation et la molécule ne peut donc exister.

La molécule Li_2 : La configuration de Li est $1s^2 2s^1$, nous devrions donc considérer deux types d'orbitales atomiques différentes 1s et 2s. Sachant que les orbitales atomiques de cœur 1s ne participent pas aux propriétés chimiques et donc aux liaisons, nous ne ferons intervenir que les orbitales atomiques de la couche de valence pour construire les liaisons comme nous l'avons fait dans le cadre du modèle de Lewis. Nous avons donc à considérer le recouvrement de deux orbitales 2s de mêmes énergies et sphériques toutes deux, le recouvrement sera donc axial et donnera naissance à deux orbitales atomiques de type s comme dans le cas de H_2 . Le schéma est totalement identique à celui obtenu pour H_2 il suffit de remplacer 1s par 2s. L'indice de liaison est donc 1.

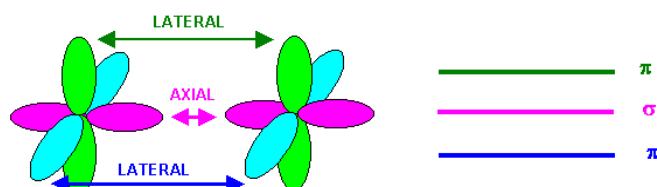
La molécule Be_2 : La configuration de Be est $1s^2, 2s^2$. Seules les orbitales atomiques 2s participeront aux liaisons, nous retrouvons un cas totalement similaire à He_2 . La molécule Be_2 ne pourra donc exister.

Cas de molécules B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2 :

A partir de B_2 , les orbitales atomiques de type p vont faire leur apparition. La configuration de B est $1s^2, 2s^2, 2p^1$. Nous allons devoir faire intervenir deux types d'orbitales atomiques : 2s et 2p. Il en sera de même pour les autres molécules de cette série. La situation est donc un peu plus complexe que précédemment.

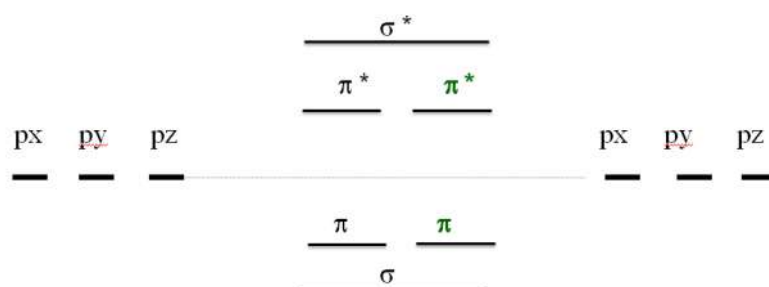
- Les interactions entre orbitales s sont obligatoirement des recouvrements axiaux conduisant à des orbitales σ .
- Les interactions entre orbitales p sont soit axiales, soit équatoriales. Nous aurons donc les deux types d'orbitales moléculaires σ et π .

Etant donné la forme géométrique des orbitales p leur rapprochement conduira à la formation d'une liaison σ et de deux liaisons π .



La liaison σ étant plus forte en raison d'un meilleur recouvrement que la liaison π , son énergie sera plus basse.

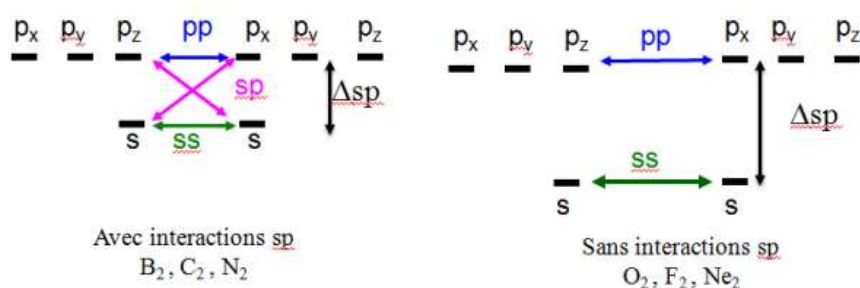
Les deux liaisons π étant identiques, elles posséderont la même énergie. En outre, à chaque orbitale moléculaire liante correspond une orbitale moléculaire anti-liante :



❖ Interactions entre orbitales atomiques s et p

Les orbitales s et p ont des énergies différentes, une règle générale veut que seules des orbitales atomiques d'énergies proches puissent interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires. Il existera donc des interactions ss, des interactions pp et éventuellement des interactions sp.

Ces interactions mixtes sp n'interviendront que si l'écart Δsp entre les niveaux s et p est suffisamment petit, en pratique nous admettrons que de telles interactions sp existent pour B_2 , C_2 et N_2 alors qu'elles n'existent pas pour O_2 , F_2 et Ne_2 .



Dans le cas où des interactions sp existent, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié.

L'ordre énergétique des orbitales moléculaires (O.M) n'est plus le même. Le diagramme énergétique obtenu n'est plus symétrique.

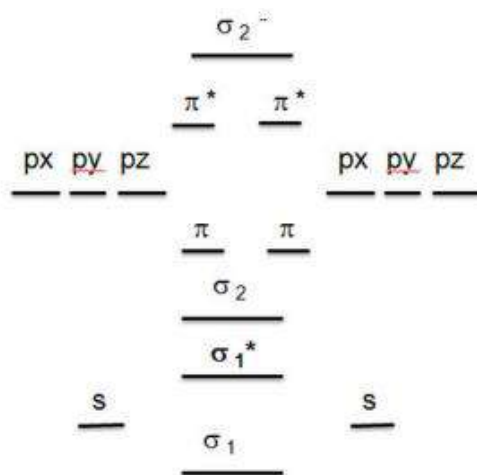


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires sans interactions sp
(Cas de O_2 , F_2 , Ne_2).

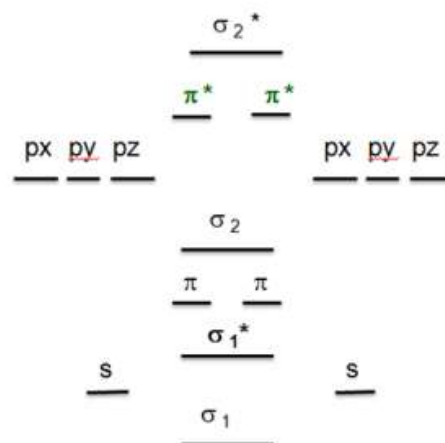


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires avec interactions sp
(Cas de B_2 , C_2 , N_2).

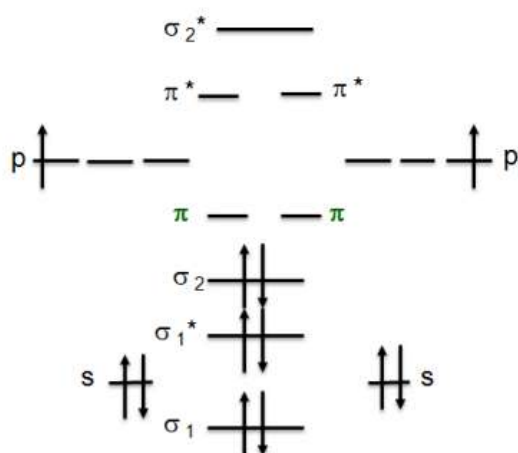
❖ Diamagnétisme et paramagnétisme

Les électrons se comportent comme de petits aimants et selon leur arrangement ils vont conférer des propriétés magnétiques différentes à la matière.

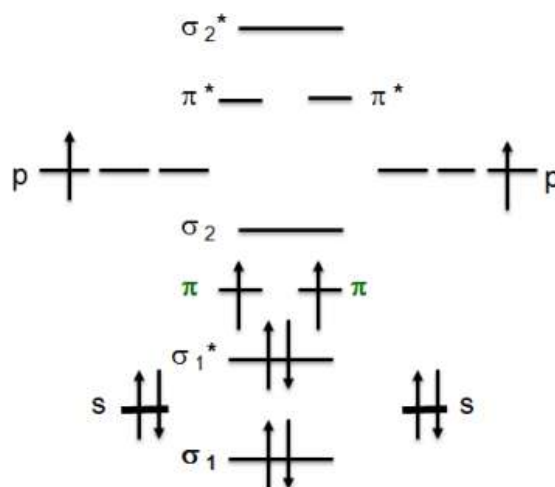
Diamagnétisme : Si tous les électrons d'une molécule sont associés par paires (appariés), les moments magnétiques des électrons s'annulent deux à deux. La substance ne possède alors pas de moment magnétique permanent. En présence d'un champ magnétique extérieur ce type de substance est repoussé par les pôles de l'aimant.

Paramagnétisme : Les molécules possédant des électrons célibataires (non appariés) possèdent un moment magnétique non nul. En présence d'un champ magnétique extérieur elles seront attirées par les pôles de l'aimant. L'unité couramment employée pour exprimer le moment magnétique est le Magnéton de Bohr μ_B .

On peut estimer le moment magnétique (en magnétons de Bohr) d'une molécule paramagnétique ayant n électrons célibataires par la formule suivante : $\mu_B = \sqrt{n(n+2)}$

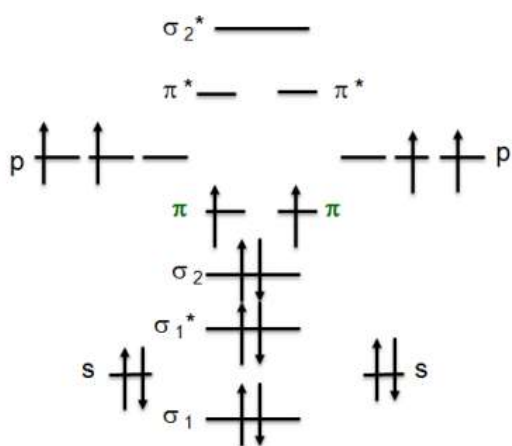
Exemple :La molécule B₂:

Supposée sans interactions sp : molécule
diamagnétique avec : $n_l = \frac{1}{2}(4 - 2) = 1$

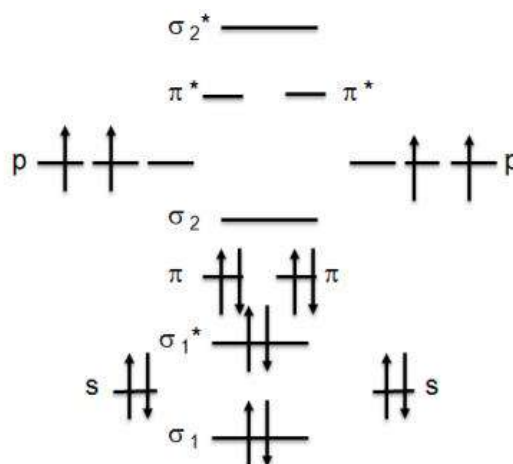


Supposée avec interactions sp : molécule
paramagnétique avec : $n_l = \frac{1}{2}(4 - 2) = 1$

Expérimentalement, on constate que la molécule possède 2 électrons célibataires donc elle est paramagnétique. Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été diamagnétique (pas d'électrons célibataires). Il y a donc bien des interactions mixtes de type sp.

La molécule C₂:

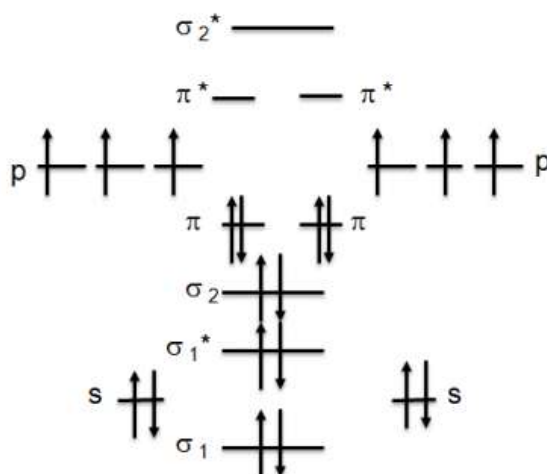
Supposée sans interactions sp : molécule
paramagnétique avec : $n_l = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$



Supposée avec interactions sp : molécule diamagnétique
avec : $n_l = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$

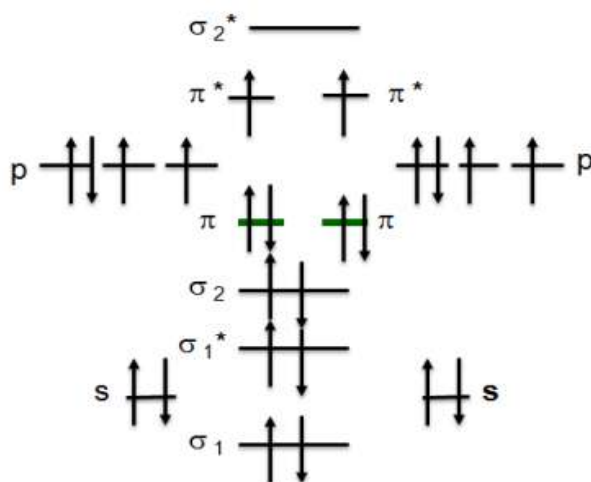
Expérimentalement, on constate que la molécule ne possède pas d'électrons célibataires donc elle est diamagnétique. Si les interactions mixtes sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été paramagnétique (2 électrons célibataires). Il y a donc bien des interactions mixtes de type sp.

La molécule N_2 : (Supposée sans interactions sp) : molécule diamagnétique



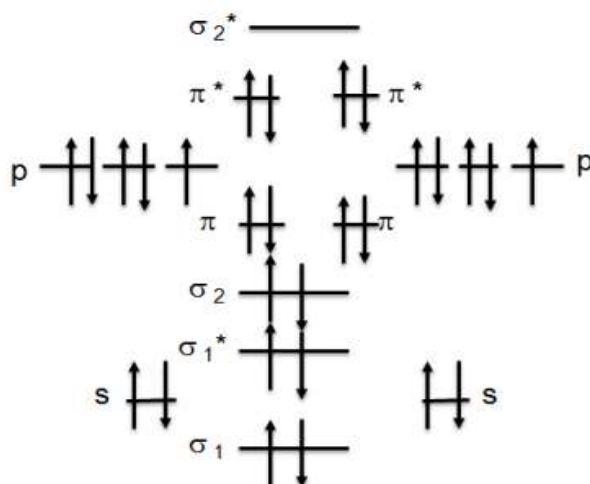
$n_l = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$. Grâce à ses 8 électrons liants, la molécule N_2 est extrêmement stable. Le diazote est un gaz pratiquement inerte.

La molécule O_2 : (supposée sans interactions sp)



$n_l = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$. La molécule O_2 possède 2 électrons célibataires donc elle est paramagnétique. Cela est bien vérifié expérimentalement.

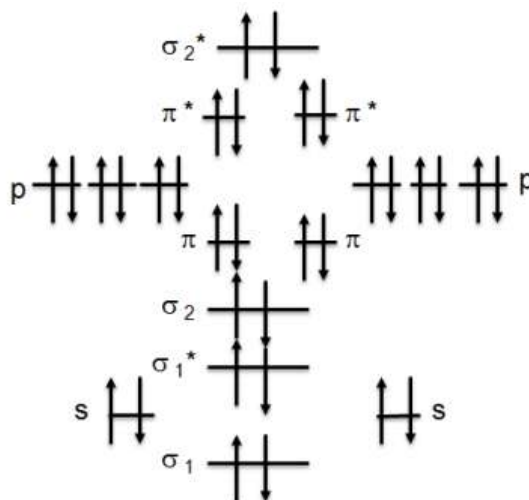
La molécule F_2 : (supposée sans interactions sp)



$n_l = \frac{1}{2}(8 - 6) = 1$. Il n'y a pas d'électrons célibataires donc la molécule est diamagnétique.

Cela est bien vérifié expérimentalement.

La molécule Ne_2 : (supposée sans interactions sp)



$n_l = \frac{1}{2}(8 - 8) = 0$. La molécule Ne_2 ne peut exister car elle est moins stable que les 2 atomes séparés. Ne comme tous les gaz rares est bien monoatomique.

❖ Ionisation des molécules :

Comme les atomes isolés il est possible d'ioniser les molécules, c'est à dire de leur enlever ou ajouter des électrons. Cette ionisation va entraîner des modifications pour l'énergie de la liaison et sa longueur.

1) Ajout d'un électron :

Si on ajoute un électron *liant* :

- L'anion obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale ;
- L'indice de liaison augmente d'une demi-liaison ;
- L'énergie de la liaison est augmentée ;
- La longueur de la liaison est diminuée.

Si on ajoute un électron *anti-liant* :

- L'anion obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale ;
- L'indice de liaison diminue d'une demi-liaison ;
- L'énergie de la liaison est diminuée ;
- La longueur de la liaison est augmentée.

2) Enlèvement d'un électron :

Si on enlève un électron *liant*:

- Le cation obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale ;
- L'indice de liaison diminue d'une demi-liaison ;
- L'énergie de la liaison est diminuée ;
- La longueur de la liaison est augmentée.

Si on enlève un électron *anti-liant* :

- L'anion obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale ;
- L'indice de liaison augmente d'une demi liaison ;
- L'énergie de la liaison est augmentée ;
- La longueur de la liaison est diminuée.

5. Extension aux molécules hétéro-nucléaires A-B

Nous allons supposer que les résultats obtenus pour les molécules homo-nucléaires A_2 peuvent être généralisés aux molécules hétéro-nucléaires AB. Une complication supplémentaire va apparaître car les orbitales atomiques utilisées ne sont plus identiques et présentent des énergies différentes.

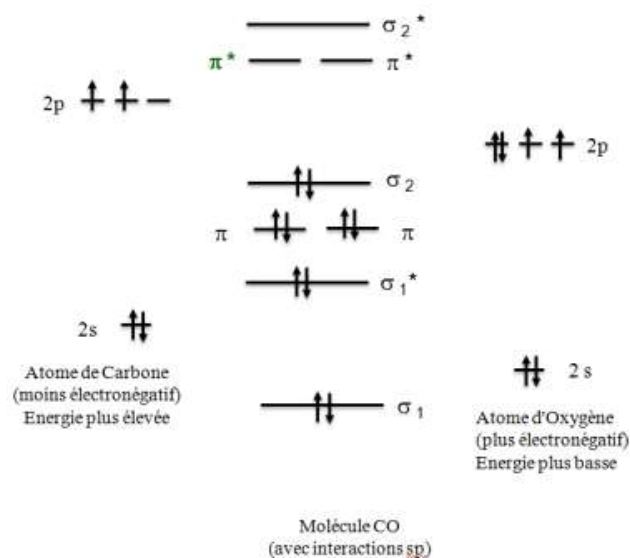
Une règle générale stipule que les atomes les plus électronégatifs qui retiennent fortement leurs électrons possèdent des orbitales atomiques d'énergie plus basse pour un niveau donné que les atomes moins électronégatifs. Les interactions entre orbitales atomiques n'étant importante que si leurs énergies sont proches, il y aura ici apparition de véritables niveaux non liants correspondants aux doublets libres des schémas de Lewis.

La construction des schémas de corrélation des orbitales moléculaires nécessite la connaissance préalable des niveaux d'énergies des orbitales atomiques pour prévoir lesquels pourront interagir entre eux et lesquels ne seront pas concernés par la formation des liaisons.

Exemple :

La molécule CO :

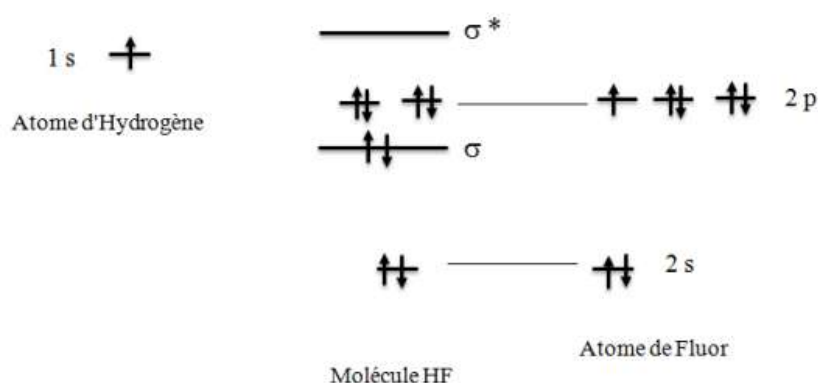
Nous supposons que les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour leurs niveaux respectifs s et p puissent interagir entre eux. Nous supposons de plus que des interactions sp sont possibles. On peut alors construire le schéma de corrélation des orbitales moléculaires suivants :



Indice de liaison: $n_l = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$. La molécule est iso-électronique de N_2 (avec 10 électrons).

La molécule HF :

Ici les électronégativités sont très différentes et seuls les niveaux 2p de l'atome de fluor pourront interagir avec le niveau 1s de l'atome d'hydrogène. Un seul des trois niveaux p du fluor intervient, l'interaction avec le niveau 1s de H sera axiale et conduira à la formation de deux orbitales moléculaires de type π . Le schéma de corrélation des orbitales moléculaires est alors le suivant :



Les niveaux 2s, $2p_y$ et $2p_z$ du fluor sont non-liants et leur énergie n'est pas affectée par la formation de la molécule. L'indice de liaison: $n_l = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$.

VI. Molécules polyatomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

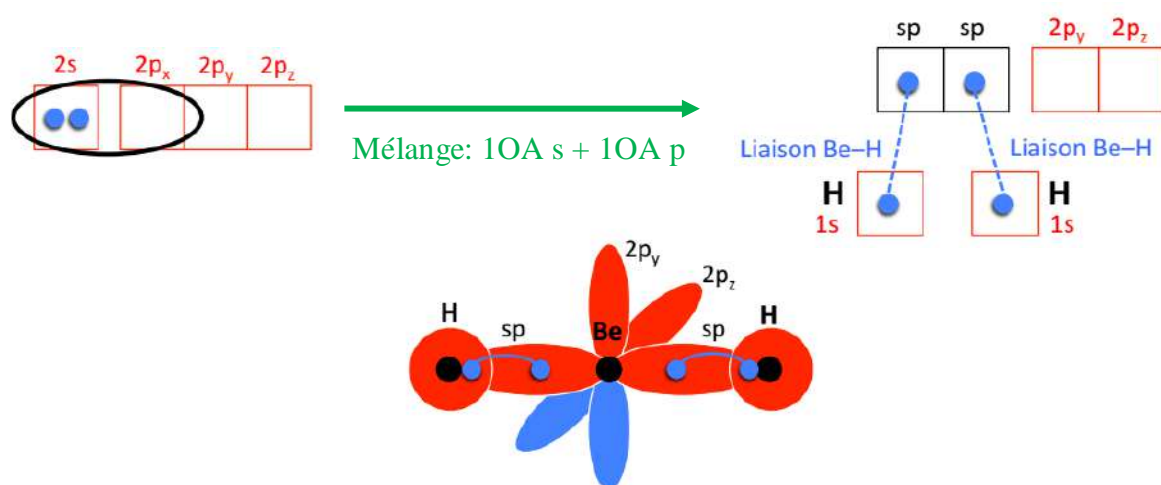
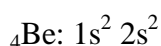
L'hybridation est la combinaison d'orbitales atomiques (OA) d'un atome pour former un ensemble de nouvelles orbitales atomiques, soit des *orbitales hybrides ou mixtes*. Le concept d'hybridation ne s'applique pas aux atomes isolés (on l'utilise pour expliquer le schéma des liaisons dans une molécule).

1. Hybridation sp

L'hybridation sp met en jeu le mélange d'une OA s et d'une OA p. La combinaison de ces deux OA donne lieu à deux orbitales hybrides sp équivalentes orientées à 180° l'une de l'autre. Les 2 orbitales p restantes pures (p_y et p_z) sont perpendiculaires entre elles et perpendiculaires au plan formé par les 2 orbitales hybrides sp.

L'hybridation sp intervient dans les molécules de type AX_2 (ou AXE) dont la figure de répulsion est linéaire.

Exemple: Molécule BeH_2



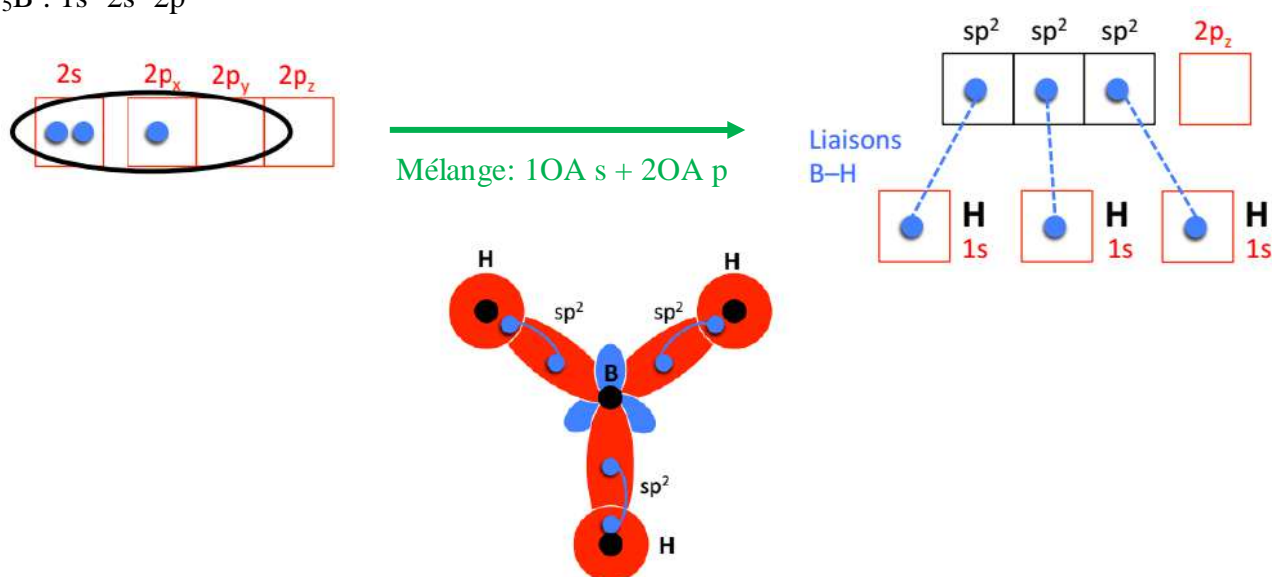
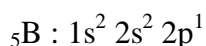
2. Hybridation sp^2

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une OA s avec 2 OA p d'un même atome. Il y aura formation de 3 orbitales hybrides sp^2 . L'orbitale p_z pure restante sera à l'origine de la formation d'une liaison π (exemple : C_2H_4).

Les orbitales hybrides sp^2 sont situées dans un plan et elles sont dirigées vers les sommets d'un triangle équilatéral (angle de 120° entre chaque lobe). L'axe de l'orbitale pure p_z restante est perpendiculaire au plan formé par les 3 orbitales sp^2 .

L'hybridation sp^2 intervient dans les molécules de type AX_3 (ou AX_2E ou AXE_2), dont la figure de répulsion est triangulaire.

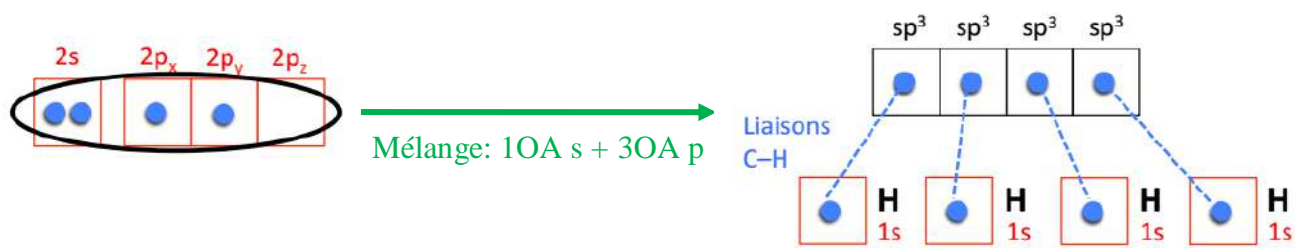
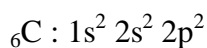
Exemple : Molécule BH_3

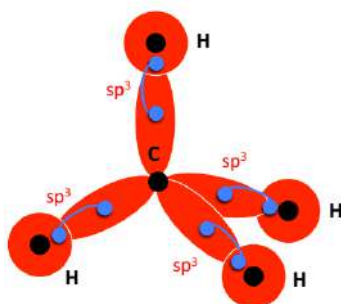


3. Hybridation sp^3

L'hybridation sp^3 met en jeu le mélange d'une OA s et de 3 OA p. La combinaison de ces quatre OA donne lieu à quatre hybrides sp^3 orientées à $109,5^\circ$ l'une de l'autre. L'hybridation sp^3 intervient dans les molécules de type AX_4 (ou AX_3E , AX_2E_2 , etc.), dont la figure de répulsion est tétraédrique.

Exemple : Molécule CH_4





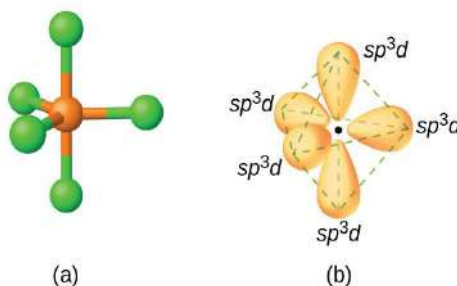
4. Hybridations faisant intervenir les orbitales d

➤ Orbitales hybrides sp^3d

C'est la combinaison d'une OA s, trois OA p et une OA d pour donner lieu à cinq hybrides sp^3d non équivalentes. Trois orbitales hybrides sont dans un plan formant des angles de 120° entre elles et 2 orbitales hybrides restantes perpendiculaires à ce plan formant un angle de 180° entre elles.

Ce type d'hybridation intervient dans les molécules de type AX_5 (ou AX_4E , AX_3E_2 , etc.), dont la figure de répulsion est une bipyramide trigonale.

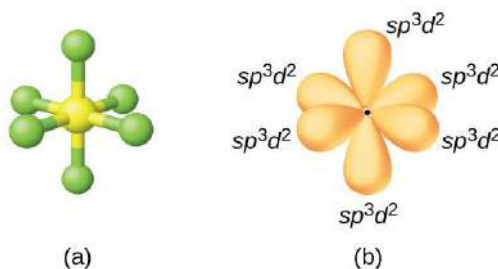
Exemple : PCl_5 qui a une géométrie bipyramide trigonale.



➤ Orbitales hybrides sp^3d^2

C'est la combinaison d'une OA s, trois OA p et deux OA d. Ces 6 orbitales hybrides sont équivalentes et pointent vers les sommets d'un octaèdre. Ce type d'hybridation intervient dans les molécules de type AX_6 (ou AX_5E , AX_4E_2 , etc.), dont la figure de répulsion est une bipyramide à base carrée.

Exemple : SF_6



Références Bibliographiques

- 1- R. Ouahès et B. Dévallez; « **Chimie générale** » ; Edition OPU, 04, Alger (1993)
- 2-Yann Verchier, Anne-Laure Valette-Delahaye, Frédéric Lemaître; « **Chimie générale** » ; 2^{ème} Edition, Maxi fiches, Dunod, Paris (2011)
- 3-J.Mesplede; « **Chimie, MPSI** » ; Cours, Méthodes, Exercices résolus, Les nouveaux Précis, Bréal (2003)
- 4-Michel Guymont ; « **Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie** », Cours Chimie, Belin Sup (2003)
- 5-Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahière ; « **Chimie tout-en-un** » ; MPSI/PTSI, Dunod, Paris (2013)
- 6-Stéphane Bach, François Buet, Gisèle Volet ; « **CAPES de Sciences physiques** » ; Tome 2 – Chimie, Cours et exercices, 3^{ème} Edition, Belin Sup (2004)
- 7-Évelyne Chelain, Nadège Lubin-Germain, Jacques Uziel ; « **Chimie organique** » ; 3^{ème} Edition, Maxi fiches, Dunod (2009, 2012, 2015)
- 8-R. Sutton, B. Rockett, P. Swindells; « **Chimie pour les étudiants en médecine...et pour tous ceux qui ne seront pas chimistes** » ; Chemistry for the life sciences, 2^{ème} Edition (2009) De Boeck
- 9-Richard Mauduit, Éric Wenner ; « **Chimie générale en 30 fichiers** » ; BTS, Dunod, Paris, (2008)
- 10-Eddy Flamand, Jean-Luc Allard ; « **Chimie Générale** » ; 3^{ème} Edition, Groupe Modulo (2009)
- 11-Bensen W.B.; « **Electronegativity from Avogadro to Pauling**»; Journal of Chemical Education, 73, pages 11-20 (1996)
- 12-Chermette H. et Lissilour R. ; « **Une vieille notion toujours d'actualité : l'électronégativité, et sa relation avec le concept de dureté et mollesse des acides et des bases** » ; L'Actualité Chimique, Avril, pages 59-69 (1985)
- 13-Lévy G. ; « **Evolution du concept d'électronégativité** » ; BUP, N°688, pages 1473-1489.
- 14-Smith D.W.; « **Electronegativity in Two Dimensions**»; Journal of Chemical Education, 67, pages 911-914 (1990)
- 15- <http://www.chimie-briere.com>.