

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique d'Oran Maurice Audin (ENPO)



***Département de Formation Préparatoire en
Sciences & Technologie***

Polycopié de cours

Structure de la matière

Réalisé par:

Dr.Zouaoui Rabah Mourad

Maitre De Conférences "B ", à L'ENPO

Année Académique: 2022/2023

Avant-propos

Ce document de cours a été conçu principalement pour les étudiants en sciences techniques (ST) et en sciences de la matière (SM), en particulier ceux qui sont inscrits en première année dans le département de formation préparatoire en science technologie. Il est également destiné aux étudiants de différentes spécialités qui suivent un enseignement général de chimie. Les chercheurs travaillant en laboratoire de recherche fondamentale ou appliquée et qui sont confrontés à des questions de structure de la matière trouveront également ce document utile.

L'objectif de ce document est d'aider les apprenants à comprendre la structure de la matière, qui est une partie essentielle de la chimie générale. Il s'agit d'un manuel d'apprentissage de la chimie générale qui vise à fournir les définitions, les notions élémentaires et les lois générales relatives à la structure de la matière.

Intitulé « Structure de la matière », ce document de 140 pages est divisé en quatre chapitres et fournit une connaissance approfondie de la structure de la matière qui est nécessaire dans différentes disciplines liées aux sciences chimiques ou des matériaux. Il est accompagné d'une série d'ouvrages de référence qui abordent l'ensemble des notions et des méthodes.

Ce document est très pédagogique et se compose d'un texte clair et concis, ainsi que de nombreux schémas didactiques. Les bases théoriques sont présentées de manière logique et progressive au fil des chapitres, et des exercices corrigés sont inclus dans chaque chapitre. Il est conforme aux programmes de la chimie générale agréés par le ministère.

Le premier chapitre présente des notions générales telles que les états de la matière, les atomes, les molécules et les solutions, résumées dans un rappel succinct.

Le deuxième chapitre se concentre sur les principaux constituants de la matière, en particulier l'atome, ainsi que sur certaines de ses propriétés physiques telles que la masse et la charge. Ce chapitre décrit également les expériences qui ont permis de découvrir l'électron, le proton et le neutron, notamment les expériences de Crookes, J.J. Thomson, Millikan et Goldstein. Enfin, la structure de l'atome, les isotopes, leur séparation grâce à des techniques telles que la spectroscopie de Bainbridge et de Dempster, ainsi que leur stabilité sont abordées en fin de chapitre.

Le troisième chapitre du document est composé de plusieurs parties.

La première partie examine la structure électronique de l'atome et aborde la quantification de l'énergie dans le modèle semi-atomique. Cette section traite de la dualité onde-corpuscule de

Avant-propos

la lumière, du spectre optique de l'hydrogène, des modèles classiques de l'atome et des spectres des ions hydrogénoïdes.

La deuxième partie de ce chapitre prépare la transition vers le modèle quantique de l'atome en introduisant une théorie nécessaire à la description rigoureuse des propriétés de l'atome, la mécanique ondulatoire. Cette section aborde l'hypothèse de Louis de Broglie, le principe d'incertitude d'Heisenberg, l'équation de Schrödinger et les configurations électroniques résumées par le Principe d'exclusion de PAULI, le Principe de stabilité énergétique et la règle de KLECHKOWSKI, la Règle de HUND, les exceptions aux règles de remplissage, les structures électroniques des gaz rares, les électrons de cœur et de valence, les propriétés dia et para-magnétiques, ainsi que les structures électroniques des ions. Enfin,

la troisième partie de ce chapitre est consacrée à la classification périodique des éléments. Cette partie décrit le principe de la classification et la répartition du tableau périodique moderne en lignes et groupes, les familles chimiques, l'évolution et la périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments, telles que le rayon atomique et ionique, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité, ainsi que les échelles d'électronégativité (échelle de Pauling, échelle de Mulliken et échelle d'Allred et Rochow).

Le quatrième chapitre de ce cours traite de la liaison chimique et aborde différentes théories telles que la théorie de Lewis pour la liaison covalente, la liaison covalente polarisée, le moment dipolaire, la géométrie des molécules selon la théorie de Gillespie ou VSEPR, la théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO) pour la liaison chimique dans le modèle quantique, la formation et la nature des liaisons ainsi que le diagramme énergétique des molécules. L'hybridation des orbitales atomiques (sp , sp^2 , sp^3) est également présentée de manière simple et claire pour l'étude des molécules polyatomiques. Chaque notion est illustrée par des exemples concrets.

Ce document est une synthèse de l'expérience de l'auteur en tant qu'enseignante de cours sur la structure de la matière, donné au département de formation préparatoire en science et technologie à l'École Nationale Polytechnique d'Oran. Bien que cette partie du cours ait été réalisée avec soin, elle peut comporter des omissions ou des erreurs. Si vous avez des remarques ou des commentaires sur le manuscrit, veuillez contacter l'auteur aux adresses électroniques suivantes

rabah-mourad.zouaoui@enp-oran.dz

crmamourad@yahoo.fr

Zouaouirabah21@gmail.com

Table de Matière

Table des Matières

Avant-propos	01
Table des matières	03
Introduction	12
CHAPITRE I: NOTIONS FONDAMENTALES	15
I-1- Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière	15
I-1-1- Les états de la matière	15
I-1-a Les liquides	15
I-1-b Les solides	16
I-1-c Les gaz.....	16
I-1-2- Les grandeurs caractéristiques de la matière et de ses états	17
I-1-2-1 Le volume et la masse	17
I-1-2-1-a Le volume	17
I-1-2-1-b La masse	17
I-1-2-2 La pression et la température	17
I-2-2-1-a La pression.....	18
I-2-2-1-b La température.....	18
I-2-1- Changement d'état de la matière	18
I-2-2- Les caractéristiques des changements d'état	19
I-2-2-a Changement physique	19
I-2-2-b Changement chimique	19
I-2-2-1 La fusion.....	19
I-2-2-2 La solidification.....	19
I-2-2-3 La sublimation	20
I-2-2-4 La liquéfaction.....	20
I-2-2-5 La vaporisation	20
I-3- Notion d'atome	20
I-3-a Structure de l'atome	21
I-3-b Caractéristiques de ces particules	21

Table de Matière

I-3-1 Molécules	21
I-3-2 Mole	21
I-3-3 Nombre d'Avogadro NA.....	22
I-4- Unité de masse atomique (uma)	22
I-4-1 Masse molaire atomique	23
I-4-2 Masse molaire moléculaire	23
I-4-3 Le volume molaire	23
I-5- Lois pondérales	24
I-5-1 Loi de LAVOISIER	24
I-5-2 Loi des proportions définies (loi de PROUST)	24
I-5-3 Loi de proportion multiple	24
I-5-4 L'hypothèse atomique de Dalton et ses conséquences	24
I-6 Aspect qualitatif de la matière	25
I-6-1 Les corps purs	25
I-6-2 Les corps purs simples	25
I-6-3 Les corps purs composés	25
I-6-4 Les mélanges	25
I-6-4-1 Le mélange liquide-liquide	26
I-6-4-1-1 Mélange hétérogène	26
I-6-4-1-1-1 La miscibilité	26
I-6-4-2 Mélange hétérogène	26
I-6-4-2-1 Les mélanges liquide-solide	26
I-6-4-2-2 La dissolution	26
I-6-4-3 Les autres mélanges	26
I-6-4-3-1 Les mélanges solide-solide	26

Table de Matière

I-6-4-3-2 Les mélanges gaz-gaz	27
I-6-5 Les solutions	27
I-6-5-1 Le solvant	27
I-6-5-2 Le soluté	27
I-6-6 Solution aqueuse	27
I-6-6-1 Solution aqueuse, soluté et solvant	27
I-6-6-2 Saturation d'une solution	28
I-6-6-3 Dilution d'une solution	28
I-7 Aspect quantitative de la matière	28
I-7-1 Quantité de matière	28
I-7-2 Nombre de mole	29
I-7-3 Concentration molaire ou molarité	29
I-7-4 Molalité	29
I-7-4 Saturation d'une solution	29
I-7-5 Concentration massique (Concentration pondérale)	29
I-7-6 Fraction pondérale ou massique	29
I-7-7 Titre	29
I-7-8 La fraction molaire x_i	29
I-7-9 Concentration normale ou Normalité.....	29
I-7-10 Masse volumique	29
I-7-11 Densité.....	29
I-7-11-1 Densité d'un liquide.....	30
I-7-11-2 Les lois des solutions diluées : Lois de Raoult.....	30

Table de Matière

CHAPITRE II : PRINCIPAUX CNSTITUANTS DE MAITIERE	31
II-1 : Introduction	31
II-2 Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité	31
II-2-1 La découverte de l'électron	31
II-3 Mise en évidence des constituants de la matière et donc de l'atome et quelques propriétés physiques (masse et charge)	32
II-3-1 Electron	32
II-3-1-1 Mise en évidence des électrons	32
II-3-1-2 Expérience de J.J.Thomson : Détermination du rapport e/me	32
II-3-1-3 Expérience de Millikan : Détermination de la charge $ e $ de l'électron et déduction de sa masse	33
II-3-2 Proton	34
II-3-3 Neutron	34
II-3-3-1 expérience de Chadwick	34
II-4 Modèle planétaire de Rutherford	35
II-4-1 Découverte Du noyau	35
II-4-1-1 Expérience de la feuille d'or	35
II-5 Présentation de l'atome	37
II-5-1 Nomenclature	37
II-5-2 Caractéristiques de l'atome	38
II-5-2-1 Le Noyau.....	39
II-6 Isotopie et abondance relative des différents isotopes	39
II-6-1 Les isotopes	39
II-6-1-1 L'abondance naturelle des isotopes (AN)	39
II-7 Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne	

Table de Matière

d'un atome	40
II-7-1 Spectrométrie de masse	40
II-7-1-1 Description d'un spectromètre de masse	40
II-7-1-1-1 Spectrographe de Bainbridge	41
II-7-1-1-2 Spectrographe de DEMPSTER	43
CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME	45
III-1 Introduction	45
III-2 Dualité onde-corpuscule	45
III-2-1 Aspect ondulatoire de la lumière	46
III-2-2 Aspect corpusculaire de la lumière	47
III-2-2-1 Effet photoélectrique	47
III-3 Interaction entre la lumière et la matière	49
III-3-1 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	50
III-3-2 Relation empirique de Balmer-Rydberg	52
III-3-3 La formule de RITZ-RYDBERG	53
III-3-4 Notion de série de raies.....	53
III-4 Modèle classique de l'atome	54
III-4-1 Modèle de Rutherford.....	54
III-4-1-1 Application à l'atome d'hydrogène	55
III-4-2 Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène.....	56
III-4-2-1 Les postulats de Bohr	57
III-4-2-2 Rayon des orbites stationnaires	58
III-4-2-3 Energie de l'électron sur une orbite stationnaire	60
III-4-2-4 Quantification de l'énergie de l'atome d'hydrogène	63

Table de Matière

III-4-2-5 Applications aux hydrogénoïdes	64
III-4-2-6 Insuffisance du modèle de Bohr	65
III-5 Principes généraux de la mécanique quantique	65
III-5-1-1 Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie	65
III-5-1-2 Principe d'incertitude d'Heisenberg	67
III-5-2 Fonction d'onde	68
III-5-3 Equation de Schrödinger	69
III-5-4 Nombres quantiques	70
III-5-4-1 Nombre quantique principale « n »	70
III-5-4-2 Nombre quantique secondaire ou Azumutal « l »	70
III-5-4-3 Nombre quantique magnétique « m »	70
III-5-4-4 Nombre quantique de spin « s »	71
III-6 Structure électroniques des atomes	71
III-6-1 Atome d'hydrogène en mécanique quantique	72
III-6-2 Atomes à plusieurs électrons	73
III-6-2-1 Equation de Schrödinger	73
III-6-2-2 Résolution approchée	74
III-6-3 Orbitales atomiques : O.A	77
III-7 Structure électroniques des atomes	79
III-7-1 Classification périodique de D. Mendeleïev	83
III-7-2 Principe de la classification périodique	83
III-7-3 Description des lignes (périodes)	84
III-7-4 Analyse du tableau périodique	85
III-7-4-1 Blocs des groupes	85

Table de Matière

III-7-4-2 Description des colonnes (groupes chimiques)	86
III-7-4-2-1 Sous groupes A	86
III-7-4-2-2 Sous groupes B	87
III-7-4-3 Famille des groupes	88
III-8 Evolution périodique de quelques propriétés	90
III-8-1 Rayon atomique (rayon covalent r_c)	90
III-8-2 Le rayon ionique.....	90
III-8-3 Energie d'ionisation (E_I)	91
III-8-4 Affinité électronique.....	92
III-8-5 L'électronégativité	93
III-8-5-1 Echelle de MILLIKAN.....	93
III-8-5-2 Echelle de PAULING.....	94
III-8-5-3 Echelle d'ALLRED-ROCHOW.....	94
III-9 Calcule des énergies des polyélectroniques par la règle de Slater	95
III-9-1 Généralités sur la méthode de Slater	95
III-9-2 Calcul de la charge effective.....	96
III-9-2-1 Exemples de calculs de charges effectives	97
III-10 Application au calcul de l'énergie d'atomes légers polyélectroniques (non- hydrogéoïdes)	98
III-10-1 Généralités	98
III-10-2 Calcul des énergies d'ionisation.....	99
CHAPITRE IV : LES LIAISONS CHIMIQUES.....	101
Introduction	101
IV-1 Conception classique de la liaison atomique	101

Table de Matière

IV-1-1 Couche de valence.....	102
IV-2 Les différents types de liaisons	102
IV-2-1 La liaison covalente	102
IV-2-2 La liaison dative	103
IV-2-3 La liaison ionique	103
IV-2-4 La Liaison polaire	104
IV-2-5 La liaison métallique	105
IV-2-6 La liaison hydrogène	105
IV-2-7 La liaison van der Waals	105
IV-3 Diagramme de LEWIS	106
IV-3-1 Diagramme de Lewis des molécules	106
IV-3-2 Règle de l'octet	107
IV-4 Diagramme de LEWIS des ions moléculaire	108
IV-5 Moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison	108
IV-6 Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR	109
IV-6-1 Principe de la méthode	110
IV-6-2 Molécules de type AX _n avec liaisons simples	110
IV-6-3 Molécules de type AX _n avec liaisons multiples	111
IV-6-4 Molécules de types AX _n Ep	112
IV-7 La liaison chimique dans le modèle quantique	113
IV-7-1 Principe	114
IV-7-2 Formation et nature des liaisons	115
IV-7-2-1 liaison σ	115
IV-7-2-2 liaison π	115

Table de Matière

IV-8 Théorie des orbitales moléculaires (T.O.M) (méthode LCAO)	116
IV-8-1 Principe	117
IV-8-2 Aspect énergétique	118
IV-8-3 Recouvrement des orbitales atomiques	119
IV-8-4 Ordre de liaison	120
IV-8-5 propriétés magnétiques	121
IV-9 Diagramme des niveaux d'énergie	123
IV-10 Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques	126
IV-10-1 Principe d'hybridation	126
IV-10-2 Les différents types d'hybridation	127
IV-10-2-1 L'hybridation sp^3	127
IV-10-2-2 L'hybridation sp^2	129
IV-10-2-3 L'hybridation sp	131
IV-11 Correspondance entre Hybridation et VSEPR	133
Références bibliographiques	134
Annexe	135
Annexe 1 Constantes physique fondamentales	135
Annexe 2 Les unités de base du SI	136
Annexe 3 Symbole et nom des éléments	137
Annexe 5 Configurations électroniques des éléments	138
Annexe 6 Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR	138
Annexe 7 Les différents types d'hybridation	139

Introduction

Dans la préhistoire la chimie occupait déjà une place importante dans la vie de l'être humain sans pour cela constituer une science à part. Elle prend ses origines de deux grandes et précieuses sources : la philosophie de la nature et l'alchimie dont la première était basée sur l'observation, la déduction et la tentative d'interprétation de tous les phénomènes naturels. La seconde source était plutôt expérimentale. La chimie a été fortement influencée et marquée aussi son influence dans beaucoup d'autres domaines scientifiques tels que la physique, la biologie, l'astronomie, la science des matériaux...etc. Elle recense tous les travaux, toutes les lois, les théories, les inventions et expériences qui ont changé de manière spectaculaire la compréhension de la composition de la matière et l'interprétation de ses interactions. L'évolution de cette science est passée par de nombreuses étapes d'adaptation aux découvertes scientifiques, elle a puisé dans différentes disciplines et a eu recours à plusieurs lois physiques.

Le domaine de la chimie générale est très vaste et composé de divers sujets. Ces concepts sont souvent abstraits et il est important de faire exposer graduellement le contenu de ce polycopié afin de faire ressortir les liens qui les unissent.

Ce polycopié de cours réunit l'essentiel des notions fondamentales de la chimie pour donner un bon aperçu sur le premier modèle atomique et les travaux qui lui ont donné naissance. La présentation du modèle atomique moderne et les propriétés des éléments qui en découlent ont été décrits avec des explications et précisions de certaines notions.

Dans ce polycopié on traite le développement de la théorie électromagnétique de la lumière, puis de l'hypothèse de son caractère discontinu. Les connaissances sur l'arrangement électronique des atomes découlent de la théorie électromagnétique de la lumière puis de l'hypothèse de son caractère discontinu. La relation entre le rayonnement électromagnétique émis par des atomes et l'énergie des électrons qui les composent a conduit ensuite N. Bohr à émettre l'hypothèse de la discontinuité des niveaux d'énergie: les électrons suivent des orbites fixes. Il est possible d'associer un rayonnement électromagnétique à l'énergie des électrons, puisque leur distance précise du noyau atomique pouvait être calculée à partir de leur énergie.

Le modèle de Rutherford, selon lequel les électrons ont des orbites aléatoires, est alors abandonné. Avec l'hypothèse de Broglie selon laquelle des particules matérielles présentent un caractère ondulatoire, le modèle de Bohr déboucha sur la théorie quantique de l'atome. La dualité onde-corpuscule de l'électron conduit à l'équation de Schrödinger, équation de la théorie quantique. Le concept d'orbitale, qui représente les régions de probabilité de trouver

Introduction

l'électron, a émergé de cette théorie. Désormais, on ne décrit plus l'électron seulement comme une particule: on lui attribue aussi des caractéristiques ondulatoires; on peut l'associer à un nuage électronique de densité variable.

La résolution de l'équation de Schrödinger a aussi débouché sur les nombres quantiques qui donnent des informations précises sur l'état d'un électron, désigné par l'état quantique. La distribution des électrons dans des cases quantiques ordonnées selon leur niveau d'énergie, eux-mêmes dépendant des valeurs des nombres quantiques ont été décrit par un système simple. Il en découle des expressions des configurations électroniques propres à chaque élément, à partir desquelles on peut prédire un grand nombre de propriétés. La structure électronique d'une espèce chimique, élaborée à partir du modèle atomique a été donné clairement dans ce polycopié. La description des différents modèles de liaisons chimiques a été élaborée à partir du modèle atomique moderne. La théorie de l'hybridation des orbitales atomiques est expliquée de façon simple, claire et facile.

Ne pouvant être exhaustif sur toute l'histoire de la chimie, nous citons quelques dates marquant de grandes révolutions et les lois associées qui vont nous permettre de comprendre le passage de la mécanique classique à la mécanique quantique :

Antoine de Lavoisier (1777-1789) : Loi de conservation des masses.

Joseph Proust (1802) : Loi des proportions définies qui stipule que les éléments se combinent toujours selon un même rapport pondéral pour former un composé.

John Dalton (1804) : Loi des proportions multiples et première théorie de l'atome

La loi de Dalton montre la nature discontinue de la matière, en effet le rapport des masses qui réagissent ne varie pas de façon continue et les espèces chimiques ne s'engagent dans des réactions que par quantités discrètes extrêmement petites mais indestructibles que Dalton désigne par le nom « atomes » qui s'unissent entre elles dans des proportions bien définies et par conséquent un composé chimique ou molécule n'est qu'une combinaison de deux ou plusieurs atomes.

Louis Joseph Guy Lussac (1809) : Loi volumétriques des gaz, il découvre plusieurs propriétés chimiques et physiques de l'air et de beaucoup d'autres gaz et arrive à interpréter expérimentalement les lois de Boyle et de Charles.

Amedeo Avogadro (1811) : a développé plusieurs théories mais il meurt en 1856 sans les voir reconnues, il a énoncé la fameuse loi d'Avogadro qui stipule que « dans les mêmes conditions de température et de pression, le nombre d'atomes ou de molécules dans un volume de gaz donné est toujours le même quel que soit le gaz ». Cette loi a permis la détermination du

Introduction

nombre d'Avogadro (N) en 1865 par Johann Josef Loschmidt, ce nombre correspond au nombre d'atomes dans 12 grammes soit une mole de carbone.

Conférence de Karlsruhe c'est le premier congrès international de chimie organisé en 1860 par Friedrich August Kekulé dont l'objectif était de réunir tous les chimistes pour se mettre d'accord sur une nomenclature commune. Pendant cette conférence

Stanislao Cannizzaro a démontré que la théorie atomique d'Avogadro permet d'établir des notations univoques et a pu convaincre toute la communauté scientifique internationale d'adopter une nomenclature basée sur la notion d'atomes.

Classification périodique 17 février 1869 : Dimitri Mendeleïev propose un rangement des atomes dans l'ordre croissant de leur masse atomique après l'apparition d'une périodicité dans leurs propriétés. Il a pu classer les 63 éléments connus à l'époque et prévoit l'existence d'autres éléments pour lesquels il laisse l'emplacement libre.

Découverte de l'électron : Joseph John Thomson en 1897, montre que, lors d'une décharge électrique dans un gaz, il existe des particules chargées négativement pour les quelles il détermine le rapport e/m . Quelques années plus tard Millikan (1910) a déterminé la charge de l'électron, en étudiant les mouvements de gouttelettes d'huile électrisées entre les plaques d'un condensateur horizontal. Cette valeur est notée conventionnellement e , c'est la plus petite charge électrique que puisse porter une particule.

Ernest Rutherford (1911) : Découvre que presque toute la masse et toute la charge positive d'un atome sont localisées en son centre ce qu'il appelle noyau autour duquel gravitent les électrons sur des couches d'où la conception du modèle planétaire.

Chapitre I : Notion Fondamentales

I-1-Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière

En physique, un état de la matière est une des trois formes ordinaires que peut prendre toute substance dans la nature ; de manière classique, il existe trois états de la matière : solide, liquide et gaz. L'état dans lequel se trouve la matière dépend de la matière en question mais également de la température et de la pression à titre d'exemple [*L'eau se présente sous trois états différents : solide (glace, neige), liquide et gazeux (vapeur d'eau) en fonction de la pression et de la température du milieu où elle se trouve.*)], autrement dit : la matière est tout ce qui possède une masse et occupe un espace. Tous les objets, l'air, l'eau, l'huile... sont de la matière, ce sont des corps. Ces corps peuvent exister sous différents aspects appelés états physiques de la matière. Ils peuvent être solides, liquides, gazeux suivant la plus ou moins grande cohésion des molécules qui les constituent.

Ces propriétés se traduisent par des « comportements » différents, décrits par les lois de la physique : malléabilité, viscosité, loi des gaz parfaits.

Remarque : *Les comportements de la matière ne sont pas toujours uniformes au sein d'un même état. Ainsi existe-t-il des états intermédiaires (plasma) où l'on observe un solide se comporter comme un fluide (matière pulvérulente ou granuleuse) ou au contraire un liquide avoir certaines propriétés propres aux solides.*

I-1-1 Les états de la matière

Les états de la matière du point de vue microscopique correspondent à une substance composée d'atomes et possédant une masse ; l'atome en est le constituant fondamental et du point de vue macroscopique sont : L'état solide, l'état liquide et l'état gazeux et le plasma, quatrième état de la matière.

Remarque : *La liste des états de la matière est en réalité un peu plus longue. En outre, elle ne cesse pas de s'allonger. Dans la catégorie des solides, on trouve ainsi les solides cristallins, les solides amorphes ou encore les supersolides. On peut également citer l'état plasma, l'état superfluide, le condensat de Bose-Einstein, etc.*

I-1-1-a Les solides : L'état solide possède un volume et une forme définis. (Les particules sont très proches les unes des autres ; Il y a une grande force d'attraction entre les particules). Les solides ont une forme propre car, si l'on exerce aucune action sur eux, ils conservent la même forme (**Figure I-1**) :

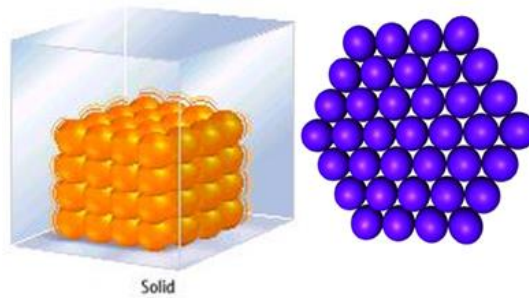


Figure I.1 : L'état solide

I-1-1-b Les liquides : possède un volume définis mais aucune forme précise, il prend la forme de son contenant. (Les particules sont proches mais il y a de l'espace entre elles ; La force d'attraction entre les particules est moindre que dans les solides) (**Figure I-2**) :

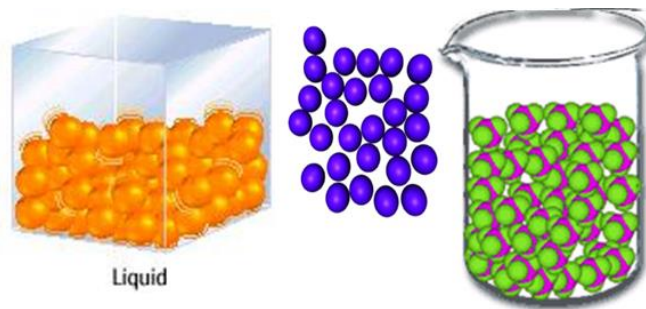


Figure I-2 : L'état liquide

I-1-1-c Les gaz: n'a ni volume ni forme définis, il prend le volume et la forme de son contenant (Les particules sont très éloignées ; La force d'attraction est très petite, ainsi que la force de gravité) (**Figure I-3**) :

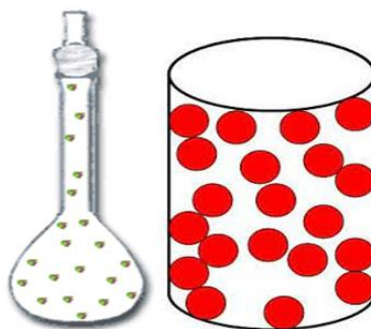


Figure I-3 : L'état gazeux

Chapitre I : Notion Fondamentales

I-1-2 Les grandeurs caractéristiques de la matière et de ses états

On appelle grandeur physique, ou simplement grandeur, toute propriété de la science de la nature qui peut être mesurée ou calculée, et dont les différentes valeurs possibles s'expriment à l'aide d'un nombre réel quelconque ou d'un nombre complexe, souvent accompagné d'une unité de mesure. Il ya quatre grandeurs caractéristiques de la matière et de ses états :

I-1-2-1 Le volume et la masse

Le volume et la masse sont deux grandeurs caractéristiques d'un corps, La **masse** est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière d'un corps. Elle se mesure avec une balance. Le **volume** est une grandeur qui indique l'espace occupé par un corps, il se mesure avec une éprouvette graduée, autrement dit ; La masse et le volume d'un corps indiquent respectivement la quantité de matière qui le compose et l'espace qu'il occupe. Ces grandeurs peuvent s'exprimer avec plusieurs unités, il faut donc le savoir convertir. de plus, elles varient l'une avec l'autre, d'où la notion de masse volumique, elle s'exprime généralement en (**Kg/l**)

Propriété : la masse et le volume d'un corps sont des grandeurs proportionnelles

I-1-2-1-a Le volume :

Tous les objets occupent un certain espace, et d'autre plus que leurs volume et important. Le volume d'un corps et une grandeur physique indique l'espace que le corps occupe. son unité de mesure et le mètre cube, noté **m³**.

Exemple: Un corps de volume **4 m³** occupe deux fois plus important qu'un corps de volume **2 m³**. Dans la vie courante, pour exprimer les volumes, on l'emploie le plus souvent le **litre (L)** ou ses sous-multiples (**dL, cL, mL, cm³, dm³.....**).

I-1-2-1-b La masse :

Tous les objets sont composées de la matière, et d'autant plus que leurs masse importante. La masse d'un corps est une grandeur physique permettant d'évaluer la quantité de matière de ce corps. Son unité de mesure est le kilogramme, noté **Kg**. On peut aussi utiliser des multiples ou ses sous-multiples du gramme pour exprimer la masse d'un corps. les plus courant sont (**hg, gr, dg, cg, mg,.....**).

Exemple: Un corps de masse **4 Kg** contient deux fois plus de matière qu'un corps de **2 Kg**.

I-1-2-2 La pression et la température

Pour toute variation de température correspond une variation de pression et réciproquement.

Exemple: La loi de Gay-Lussac décrit la relation entre la pression et la température d'un gaz. Elle stipule qu'à volume constant, la pression d'une certaine quantité de gaz est directement proportionnelle à sa température absolue (**P ∝ T**).

Chapitre I : Notion Fondamentales

I-1-2-2-a La pression :

La pression notée (**p**), correspond au rapport d'une force (**F**) qui agit sur une surface (**S**) donnée. Pour le physicien, le terme pression renvoie à une force qui se mesure en **newton (N)** exercée sur une surface donnée mesurée en mètres carrés (**m²**). Dans le système international l'unité de mesure de la pression est le pascal (Pa). Ainsi une pression de 1 Pa correspond à une force de 1 N qui s'exerce sur une surface de 1 m². Le pascal est donc une unité de mesure caractéristique d'une faible pression. De fait, d'autres unités de mesure de la pression plus appropriées peuvent être employées. Le bar (**bar**) notamment qui correspond à **10⁵ Pa**. Ou encore l'atmosphère (**atm**) qui équivaut à 101.325 Pa. Voir même le millimètre de mercure (**mmHg**) qui vaut 133 Pa.

I-1-2-2-b La température :

La température est une grandeur physique mesurée à l'aide d'un thermomètre et étudiée en thermométrie. La température c'est la sensation de chaleur ou de froid dont la mesure objective est donnée par le thermomètre autrement dit ; la température correspond au degré d'agitation des molécules. Plus la température est élevée, plus les molécules sont agitées et plus elles se dispersent, augmentant le désordre moléculaire. La température ambiante est la température de l'environnement. Symbole de la grandeur : (**T**). Unité : le kelvin de symbole (**K**) (Système métrique international). Echelles plus anciennes : échelles Celsius et Fahrenheit.

I-2-1 Changement d'état de la matière

Lorsque la matière passe d'un état à un autre état, on dit qu'il y a changement d'état. Les changements d'état peuvent s'effectuer en influant sur la température ou sur la pression, voire sur les deux. Les changements d'état sont des changements physiques importants qui se produisent à des températures qui sont caractéristiques de la substance. (**Figure I-4**) :

Exemples :

Passage solide-liquide • Passage liquide-gaz • Passage solide-gaz : • Passage gaz-solide : • Passage gaz-liquide (**Figure I-4**)

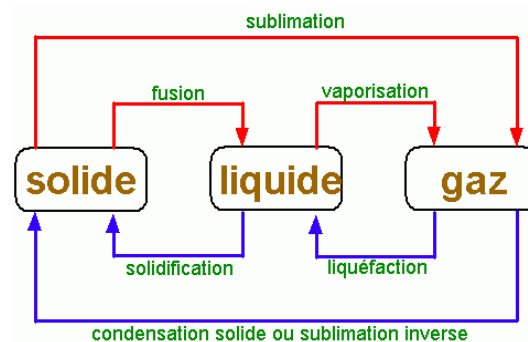


Figure I-4 : variation de l'état de matière

I-2-2 Les caractéristiques des changements d'état

Lors d'un changement d'état d'un corps, il y a conservation de la masse mais pas du volume. Durant ce changement d'état, les molécules sont conservées ; seul leur agencement les unes par rapport aux autres est modifié. Il existe deux changements d'état physique et chimique.

I-2-2-a Changement physique :

Un changement physique est une transformation qui ne change pas la nature d'une substance, il implique simplement un changement dans son état, sa forme ou ses dimensions physiques.

I-2-2-b Changement chimique :

Un changement chimique est une transformation qui change la nature d'une substance au moyen d'une réaction chimique.

Exemple : **Corrosion** : le fer donne la rouille. **Combustion** : le bois brûle pour donner de la cendre et des gaz. Température de **fusion** (Solide-----liquide) de l'eau: **0 °C**

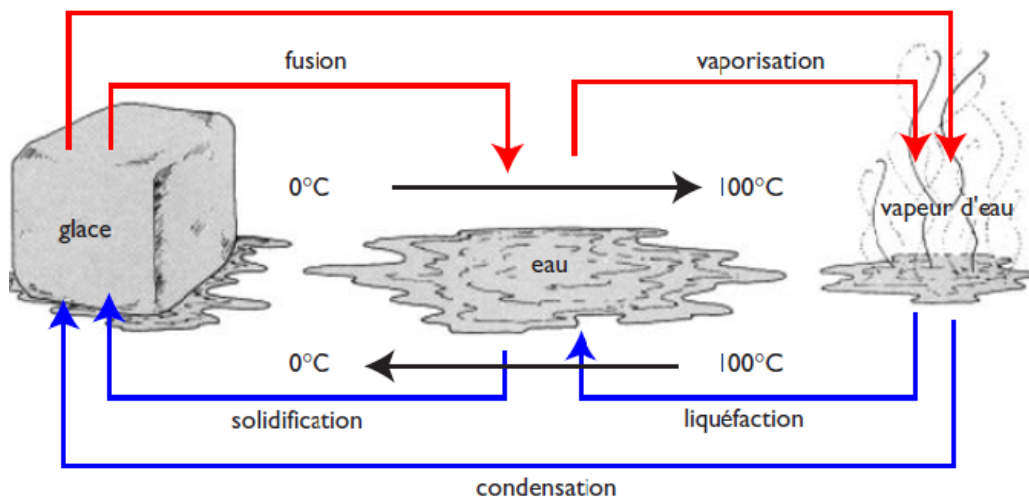


Figure I.4 : variation de l'état de matière

I-2-2-1 La fusion : est le passage de l'état solide vers l'état liquide.

Exemple : Si le solide est un corps pur (exemple la glace), lorsqu'il passe à l'état liquide, on parle de fusion franche ou plus simplement de fusion. La caractéristique de la fusion d'un corps pur est qu'elle se produit à une température donnée qui reste constante durant toute la durée du changement d'état.

I-2-2-2 La solidification : est le passage de l'état liquide à solide.

Exemple : C'est ce qui se passe lorsque l'on met de l'eau dans le freezer du réfrigérateur ou dans un congélateur. Mais là encore lorsque l'eau commence à se solidifier, la température du mélange eau-glace reste constante (très proche de 0°) tant qu'il reste de l'eau liquide. Le glaçon atteindra (-18°C) si le congélateur est à (-18°C). La température de changement d'état

Chapitre I : Notion Fondamentales

(ici 0°) signifie qu'au-dessus de cette température, l'eau est sous forme liquide et qu'en dessous de cette température, elle est sous forme solide.

I-2-2-3 La sublimation : est le passage de l'état solide à gazeux et inversement.

Exemple : Certains corps passent, sans passer par l'état solide, de l'état solide à l'état gazeux. C'est le cas du naphthalène et du camphre, qui s'évaporent lentement à la température « ordinaire » et passent directement de l'état solide à l'état de gaz. Autre exemple, il peut arriver qu'au bout de quelques jours de froid vif et sec, des sols verglacés deviennent dégagés, cela signifie que de la glace s'est transformée en gaz.

I-2-2-4 La liquéfaction : est le passage de l'état gazeux à l'état liquide.

Exemple : l'eau passe facilement de l'état gazeux à l'état liquide, on en a vu des exemples au paragraphe évaporation. De façon générale, on peut liquéfier un gaz en augmentant la pression, mais il existe une température -dite critique – au-dessus de laquelle il est impossible de le liquéfier. Pour liquéfier un gaz, il faut l'amener à une température inférieure à cette température critique et augmenter la pression. Par exemple, pour l'azote, la température critique est de (-147°C) , ce qui signifie que l'on ne pourra avoir de l'azote liquide qu'à des températures inférieures à -147° . En dermatologie, on utilise de l'air liquide pour « retirer » une verrue.

I-2-2-5 La vaporisation : est un phénomène général du passage de l'état liquide à l'état gazeux.

Exemple : L'évaporation est un phénomène de surface. Entre la température de fusion et celle d'ébullition, le corps pur est en équilibre avec sa vapeur (le même corps à l'état gazeux), la quantité de vapeur par rapport à la quantité d'eau liquide dépendant fortement de la température. La température d'ébullition de l'eau est de 100° au niveau de la mer, de 85° en haut du Mont Blanc et de (72°C) en haut de l'Everest. Au-dessus de cette température d'ébullition, l'eau liquide est sous forme de gaz.

I-3- Notion d'atome

La notion d'atome est donnée pour la première fois par Démocrite. Il le définit comme la plus petite partie d'un élément qui puisse exister, invisible à l'œil nu et qui est à la base de la constitution de la matière. Il faudra cependant attendre le XIX^{ème} siècle, avec notamment J. Dalton et A. Avodagro pour que l'atome passe d'un concept philosophique à un concept scientifique. Ce n'est qu'au début du XX^{ème} siècle que l'on aura les moyens techniques pour sonder la matière à l'échelle subatomique. Les atomes s'associer pour donner des molécules, une molécule est par conséquent une union d'atomes.

Chapitre I : Notion Fondamentales

I-3-a Structure de l'atome

Un atome est constitué d'un noyau, qui contient des nucléons (protons « chargés positivement » et neutrons « électriquement neutres ») le noyau est donc globalement chargé positivement et d'électrons « chargé négativement » qui gravitent autour du noyau.

I-3-b Caractéristiques de ces particules

Un atome est constitué d'un noyau composé de neutrons et de protons et d'électrons.

- **Les protons** sont de charge électrique positive à l'ordre de $(1,6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb})$
- **Les neutrons** n'ont aucune charge électrique.
- **Les électrons** sont de charge électrique négative à l'ordre de $(-1,6 \times 10^{-19} \text{ Coulomb})$

Remarque :

Les masses des particules qui constituent l'atome ne sont pas à connaître. Il faut retenir qu'elles sont infiniment petites et leur ordre de grandeur, 10^{-27} .

particule	Masse (en kg)
proton	$1,67 \times 10^{-27}$
neutron	$1,67 \times 10^{-27}$
électrons	$9,1 \times 10^{-31}$

I-3-1 Molécules

Les atomes s'associer pour donner des molécules, une molécule est par conséquent une union d'atomes autrement dit, une molécule est un ensemble d'atomes (au moins deux) identiques ou non, unis les uns aux autres par le biais de liaisons chimiques. Ces atomes ne peuvent se séparer spontanément : seule une transformation chimique peut modifier la composition d'une molécule. Une molécule est représentée par une formule chimique qui indique la nature des atomes ainsi que le nombre d'atomes en indice présents dans la molécule.

Exemple :

- ❖ La molécule d'eau contient 2 atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène.

Sa formule chimique qui la caractérise est H_2O .

I-3-2 Mole

La mole est l'unité de mesure de la quantité de matière contenant N entités identiques (entités = molécules, atomes ou ions). La mole est donc une unité très pratique en chimie et en physique. Elle permet de décrire des objets aussi petits que des atomes et des molécules avec des unités de la "vie quotidienne". L'unité de la mole s'écrit [mol].

- Le symbole de la mole est (**mol**).
- Le nombre de moles est représenté par la lettre (**n**).

Chapitre I : Notion Fondamentales

La mole aussi définie comme le nombre d'atomes de carbone 12 contenu dans 12 g de carbone 12. $1 \text{ mol} = \frac{12 \text{ g}}{1.9926 \times 10^{-23}} = 6.023 \times 10^{23}$.

❖ **Le nombre de mole** est le rapport entre la masse du composé et sa masse molaire :

$$n = \frac{m}{M}$$

n : nombre de moles ; **m** : masse de composé en g ; **M** : masse molaire du composé en g/mol

❖ **Cas des composés gazeux** : Loi d'Avogadro-Ampère

Dans des conditions normales de température et de pression, une mole de molécules de gaz occupe toujours le même volume. Ce volume est le volume molaire (**V_m**) :

V_m = 22,4 l/mol (Dans ces conditions, le nombre de moles devient :

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{V}{22,4}$$

I-3-3 Nombre d'Avogadro N_A

Le nombre d'atomes contenus dans une mole de carbone est appelé nombre d'Avogadro et sera noté **N_A**. Une mole d'atome correspond à **6.023 × 10²³** atomes,

Remarque : **6,02 × 10²³** permet la conversion du nombre d'entités (molécules, atomes ou ions) en nombre de moles et inversement (**Figure I-5**)

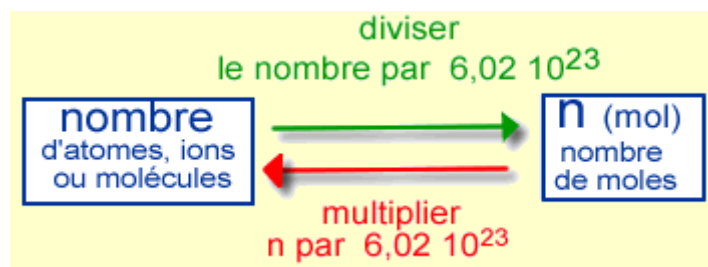


Figure I-5 conversion du nombre d'entités

I-4-Unité de masse atomique (uma)

Les masses des particules (électron, proton, neutron...) ne sont pas de tout à notre échelle, on utilise donc une unité de masse différente au Kg mais mieux adaptée aux grandeurs mesurées, c'est l'**u.m.a.**

L'unité de masse atomique est le 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12.

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} M_C = \frac{1}{N_A} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

M_C: masse molaire de carbone.

Chapitre I : Notion Fondamentales

I-4-1 Masse molaire atomique

La masse molaire atomique: est la masse d'une mole d'atomes de l'élément, car les masses des atomes sont toutes très petites (entre 10^{-24} et 10^{-26} kg)

Exemple :

- $M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ M_O : masse molaire de l'oxygène.
- Calcul de la masse atomique de l'élément (X), Sachant que la masse de l'atome de l'élément (X), est de ($m_X \text{ gr}$) ; $M(X) = m(\text{atome de l'élément (X)}) \times N_A = m_X \times N_A$.

I-4-2 Masse molaire moléculaire

La masse molaire moléculaire: est la masse d'une mole de molécules. C'est la somme des masses atomiques qui constituent un corps.

Exemple : La masse molaire de l'eau H_2O : $M_{H_2O} = 2.1 + 16 = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ (La masse molaire moléculaire de la molécule H_2O est la somme de la masse molaire atomique de l'oxygène et 2 fois la masse molaire atomique de l'hydrogène).

I-4-3 Le volume molaire

Le volume molaire d'un gaz parfait est le volume occupé par une mole de n'importe quel gaz parfait dans des **C**onditions **N**ormales de **T**empérature et de **P**ression.

(à savoir : $1,013.10^5 \text{ Pa}$ [1013 hPa] et 0° Celsius [$273,15 \text{ Kelvin}$]). Cette condition se note **CNTP** ou **TPN**.

Ce volume est de **22,41 L** = **0,02241 m³** dans les conditions NTP.

Sauf indications contraires, le volume molaire d'un gaz est toujours exprimé selon les CNTP !

- **1 mole de composé à l'état gazeux occupera un volume de 22,4 L**

Exemple : Une mole de (O_2) ou de (CO_2) occupera toujours un volume de **22,4 L** dans les conditions **TPN** et un volume de **24,79 L** dans les conditions **CNTP**.

Propriété :

- Son unité est le litre par mole ($L \cdot \text{mol}^{-1}$). Dans les unités du système international, le volume molaire s'exprime en **mètres cubes par mole** ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Le volume molaire peut se calculer en utilisant la formule : $V_m = V/n$

Remarque : Cette formule s'applique aux gaz uniquement avec V , le volume en litres et n la quantité de matière en moles.

Chapitre I : Notion Fondamentales

I-5-Lois pondérales

La loi des proportions définies est une loi pondérale énoncée par Joseph Louis Proust, selon laquelle lorsque deux ou plusieurs corps simples s'unissent pour former un composé défini, leur combinaison s'effectue toujours selon un même rapport **pondéral** (relatives aux pesés et par conséquent au masse).

I-5-1 Loi de LAVOISIER (1789)

Dans une réaction chimique, la masse des réactifs disparus est égale à la masse des produits formés (**Loi de Lavoisier**). **Réactifs (R) → Produits (P)**

- Σ de la masse des réactifs = Σ de la masse des produits
- Dans une réaction chimique, les éléments se conservent

I-5-2 loi des proportions définies (loi de PROUST)

La loi de Proust ou des proportions définies nous apprend que: "lors de la formation d'un corps pur déterminé, le rapport entre les masses de chaque réactif qui ont été consommées dans la réaction chimique est constant.

I-5-3 Loi de proportion multiple

Lorsque deux corps simples peuvent former plusieurs composés. Les masses de l'un des constituants s'unissent à une même masse de l'autre sont toujours dans des rapports des nombres entiers.

Exemple : un composé chimique constitué de deux éléments A et B, par exemple l'oxygène et l'azote, r est le rapport $\frac{m(A)}{m(B)}$ des masses de A et B mesurées pour une certaine quantité de ce composé. Considérons deux composés chimiques différents de A et B, avec les rapports respectifs r_1 et r_2 . La loi des proportions multiples s'énonce : Le rapport $\frac{r_1}{r_2}$ est égal au rapport de deux nombres entiers petits.

I-5-4 L'hypothèse atomique de Dalton et ses conséquences :

Dalton a fondé sa théorie sur deux lois : la loi de conservation de la masse (stipule que dans un système clos la matière ne peut être ni créée ni détruite) et celle des proportions définies. Il repose sur **4 points** importants :

- La matière est composée de petites particules **invisibles** et **indivisibles** appelées atomes (**H** pour l'hydrogène, **C** pour le carbone ...).
- Les atomes d'un élément donné sont **identiques** (Ils ont les **mêmes propriétés** et ont la **même masse**).
- Les atomes d'éléments différents ont des **propriétés** et des **masses différentes**.

Chapitre I : Notion Fondamentales

- Les atomes peuvent **se combiner** pour former une nouvelle substance (La molécule produite possède des propriétés différentes des atomes qui la constituent).

I-6- Aspect qualitatif de la matière

I-6-1 Les corps purs:

- Un corps pur** est un corps constitué d'une seule sorte d'entité chimique (atome, ion ou molécule).
- Un corps pur** est soit un élément (corps pur simple ex : Cu, Fe, H₂, O₂...) soit un composé (Constitué de plusieurs éléments exemple : l'eau pure H₂O).

Parmi les corps pur, une distinction est faite entre les corps purs simples et les corps purs composés.

I-6-2 Les corps purs simples :

On appelle corps purs simple, une substance chimique qui n'est composée que d'un type d'élément chimique.

Exemple : Le dioxygène (O₂) formé de deux atomes d'oxygène et le diazote (N₂) formé de deux atomes d'azote sont des corps purs simples.

I-6-3 Les corps purs composés :

Sont constitués de différents types d'atomes associés en molécules, en sels, en complexes ou en tout autre édifice polyatomique, tels que l'eau (H₂O), le chlorure de sodium (NaCl), etc..

I-6-4 Les mélanges

La matière est un mélange de particules; d'atomes et/ou de molécules. **(Figure I-6)**

Il existe deux types de mélanges :

- les mélanges **homogènes**, dont on ne distingue pas les différents constituants et qui sont répartis de façon égale dans tout l'échantillon.

Exemple : l'air (mélange d'oxygène et d'azote), le sel dans l'eau,.....

Et les mélanges **hétérogènes**, dont les composants ne sont pas répartis de manière équivalente dans l'échantillon et dont on peut repérer les différents constituants. (Huile dans de l'eau, sucre dans du sel, ...).

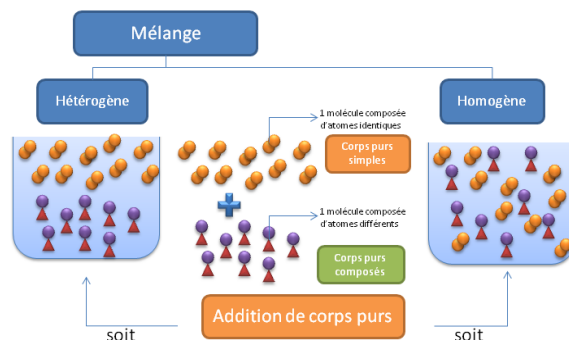


Figure I-6 : Classification de la matière

I-6-4-1 Les mélanges liquide-liquide

Certains liquides se mélangent : ils sont miscibles. ... Si deux liquides sont miscibles alors le mélange est homogène. Si deux liquides sont non-miscibles alors le mélange est hétérogène.

I-6-4-1-1 Mélange homogène :

Si après agitation, les corps ne peuvent pas être distingués les uns des autres, le mélange est dit : mélange est homogène c'est une solution homogène.

I-6-4-1-1-1 La miscibilité

La **miscibilité** sert à désigner habituellement la capacité de divers liquides à se mélanger. Si le mélange obtenu est homogène, les liquides sont qualifiés de miscibles.

Exemple : L'eau et le vinaigre.

les liquides sont dits non-miscibles s'ils ne peuvent pas se mélanger et forment un mélange hétérogène : on observe alors plusieurs phases.

Exemple : Le liquide de densité plus faible sera alors positionné au-dessus de l'autre. C'est le cas par exemple de l'eau et de l'huile.

I-6-4-2 Mélange hétérogène

Si après agitation, les corps mis en présence peut-être distingués les uns des autres, le mélange est hétérogène

I-6-4-2-1 Les mélanges liquide-solide

Certains solides (comme le sel ou le sucre) sont solubles dans l'eau. Le mélange est alors limpide : c'est un mélange homogène aussi appelé solution. D'autres solides (comme le sable) sont insolubles : le mélange est alors trouble. C'est un mélange hétérogène aussi appelé suspension.

I-6-4-2-2 La dissolution

La dissolution est le processus physico-chimique par lequel un soluté incorporé dans un solvant (on dit que le soluté est dissous) forme un mélange homogène appelé solution. Inversement, une solution est obtenue par dissolution d'une espèce chimique dans un solvant. Formellement, la dissolution est définie comme le mélange de deux phases avec formation d'une nouvelle phase homogène.

I-6-4-3 Les autres mélanges

Il existe un certain nombre de situations où le type de mélange obtenu à partir deux espèces chimiques est prévisible:

- Un mélange direct de deux solides (sans fusion intermédiaire) donne toujours un mélange hétérogène.
- Un mélange de gaz et de solide est toujours hétérogène.

Chapitre I : Notion Fondamentales

- Deux solutions aqueuses (en l'absence de transformation chimique) forment un mélange homogène.
- Deux gaz forment toujours un mélange homogène.

Dans les autres cas le type de mélange obtenu peut dépendre des proportions des constituants et parfois de leur nature chimique.

I-6-4-3-1 Les mélanges solide-solide

Deux solides forment toujours un mélange hétérogène s'ils sont à l'état solide lors du mélange, par contre si le mélange est obtenu par solidification d'un mélange de liquides alors il est possible d'obtenir un mélange homogène (c'est par exemple le cas des alliages).

Remarque :

- Deux corps initialement solides → mélange hétérogène
- Solidification d'un mélange homogène de deux solides fondus → mélange homogène

I-6-4-3-2 Les mélanges gaz-gaz

En l'absence de transformation chimique le mélange de deux gaz est toujours homogène.

Les gaz se mélangent toujours entre eux dans la mesure où leurs molécules ne sont pas liées.

Remarque : Deux gaz → *mélange homogène*

I-6-5-Les solutions

Une solution est un mélange homogène composé d'un solvant qui est en gros excès par rapport aux autres constituants du mélange et d'un ou plusieurs solutés, habituellement, les solutions sont sous forme liquide.

I-6-5-1 Le solvant

Les **solvants** sont des substances qui sont utilisées pour dissoudre, extraire ou mettre en suspension d'autres substances, afin de former une solution généralement liquide autrement dit, le solvant est toute substance liquide qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances.

I-6-5-2 Le soluté

Est une espèce chimique (moléculaire ou ionique) dissoute dans un solvant.

Remarque : Le solvant est toujours en quantité très supérieure au(x) soluté(s).

I-6-6 Solution aqueuse

Une solution aqueuse est une phase liquide contenant plusieurs espèces chimiques majoritaire, l'eau (H₂O, le solvant), et des espèces minoritaires, les solutés ou « espèces chimiques dissoutes». L'étude des solutions aqueuses constitue la majeure partie de la chimie.

I-6-6-1 Solution aqueuse, soluté et solvant

Ce mélange homogène (solvant + soluté) est appelé solution aqueuse si le solvant est l'eau.

Chapitre I : Notion Fondamentales

La substance en question est qualifiée de soluté et l'eau est qualifiée de solvant. Lorsque l'on atteint la limite à la quantité de soluté que l'eau peut dissoudre, on parle de solution aqueuse saturée.

I-6-6-2 Saturation d'une solution

La saturation est la concentration à partir de laquelle une substance ne peut se dissoudre dans un solvant. C'est la limite de solubilité, la solution est alors une solution saturée.

Remarque : *Cette limite de solubilité peut être repoussée en chauffant la solution.*

I-6-6-3 Dilution d'une solution

La dilution est un procédé consistant à obtenir une solution finale de concentration inférieure à celle de départ, soit par ajout de solvant, soit par prélèvement d'une partie de la solution et en complétant avec du solvant pour garder le même volume. La dilution se caractérise par son taux de dilution. Cette notion présuppose que le corps dilué soit soluble dans le solvant utilisé.

Remarque :

La solution initiale se nomme solution mère et la solution diluée se nomme la solution fille.

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

$$n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}} \Rightarrow C_m V_m = C_f V_f \quad \text{Avec} \quad n_{\text{mère}} = C_0 V_0$$

Avec n : quantité de matière ; V : volume et C : concentration

m : initial c'est-à-dire relatif à la **solution-mère**.

f : final c'est-à-dire relatif à la **solution diluée (fille)**.

Remarque :

Généralement, on connaît la valeur des concentrations ; le problème étant de déterminer celle des volumes : V_m : volume de solution-mère à prélever et V_f : volume de solution diluée correspondant à celui de la fiole jaugée.

Exemple : Pour préparer un volume $V_1 = 100 \text{ ml}$ d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ à partir d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, il faut prélever un volume V_1 de la solution initiale ou mère.

$$n_{\text{mère}} = C_0 V_0 = n_{\text{fille}} = C_1 V_1 \Rightarrow V_0 = C_1 V_1 / V_1 \Rightarrow V_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 0,1 / 5 \cdot 10^{-2} = 5 \text{ ml}$$

I-7- Aspect quantitative de la matière

Voir **Tableau I.1** : Formules des Concentrations en dessous.

I-7-1 Quantité de matière

La quantité de matière est une grandeur de comptage d'entités chimiques ou physiques élémentaires. L'unité qui lui correspond est la mole. Cette notion permet de passer du microscopique au macroscopique.

Chapitre I : Notion Fondamentales

I-7-2 Nombre de mole

C'est la quantité de matière contenant N entités identiques (entités = molécules, atomes ou ions).
aussi définie comme le nombre d'atomes de carbone 12 contenu dans 12 g de carbone 12.

$$1 \text{ mol} = \frac{12 \text{ g}}{1.9926 \times 10^{-23}} = 6.023 \times 10^{23}.$$

❖ **Le nombre de mole** est le rapport entre la masse du composé et sa masse molaire :

$$n = \frac{m}{M}$$

n : nombre de moles ; **m** : masse de composé en g ; **M** : masse molaire du composé en g/mol

I-7-3 Concentration molaire ou molarité

La molarité (CM) : exprime le nombre de mole du soluté par litre de solution.

I-7-4 Molalité

La molalité (Cm) : exprime la quantité de soluté contenue dans 1000 g de solvant.

I-7-5 Concentration massique (Concentration pondérale)

La concentration massique d'une substance chimique en solution est la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique se note **C_m**, elle s'exprime en g.L⁻¹.

I-7-6 Fraction pondérale ou massique

La fraction massique **w_i** du composant *i* est le rapport de la masse **m_i** de ce composant à la masse totale **m_{tot}** du mélange.

I-7-7 Titre

Le titre (T) il se calcule en utilisant la masse du soluté (m) exprimée en grammes divisée par le volume de la solution (V) exprimé en litres

I-7-8 La fraction molaire x_i

La fraction molaire (X_i) : indique le rapport entre le nombre de moles et le nombre total de mole de la solution.

I-7-9 Concentration normale ou Normalité

La normalité (N) : exprime le nombre d'équivalents grammes de soluté par litre de solution (ég.g/l), L'équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées (H⁺, OH⁻, e⁻..... etc.)

I-7-10 Masse volumique

La masse volumique est la masse d'une substance par unité de volume à une température donnée. Unité SI Kg.m⁻³, usuellement : g.L⁻¹

I-7-11 Densité

La densité d'une substance est égale à la masse volumique de la substance divisée par la masse volumique du corps de référence à la même température **d = ρ_{substance} / ρ_{eau}**

Chapitre I : Notion Fondamentales

I-7-11-1 Densité d'un liquide

Nombre sans unité, exprimant le rapport de la masse d'un certain volume d'un corps à celle du même volume d'eau. $d = \rho_{\text{corps}} / \rho_{\text{l'eau}}$

I-7-12 Les lois des solutions diluées : Lois de Raoult

La loi de Raoult énonce que dans une solution idéale, à température constante, la pression partielle en phase vapeur d'un constituant est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide.

Concentrations	Formules ou Equations	Observations
Concentration Molaire ou Molarité Unité : mol /L ou M (mmol/ml=mol/L)	$C_M = n \text{ cmol} / V \text{ (L)}$ $n = m / M$	
Concentration Molale ou Molalité Unité : molale ou mol/Kg	$C_m = n_{\text{soluté}} / m_{\text{solvant}}$	
Concentration Normale ou Normalité Unité : éq.g/L ou N	$N = \text{éq.g}_{\text{soluté}} / V_{\text{solution}}$ $1 \text{ éq.g} = M / v$	v : La valence ou le nombre d'électrons de valence mis en jeu
Concentration Massique Unité : g/L	$C = m / v = (n \times M) / v = C_m \times M$	
Masse Volumique (ρ) Unité : g/ml ou g/cm ³ Densité (d)	$\rho = m_{\text{soluté}} / V_{\text{soluté}}$ $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g/L}$ ou $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g/cm}^3$ ou $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg/m}^3$ $d_{\text{liquide}} = \rho_{\text{liquide}} / \rho_{\text{eau}}$	La densité n'a pas d'unité
Fraction Molaire	$X_i = n_i / \sum n_i$	
Fraction Massique = Pourcentage massique	$m/m \% = (m_{\text{soluté}} / m_{\text{solution}}) \times 100$	Lorsqu'on dispose du volume de la solution, on peut le transformer en masse à l'aide de la densité de la solution
Fraction Volumique	$v/v \% = (V_{\text{soluté}} / V_{\text{solvant}}) \times 100$	

Tableau I.1 : Formules des Concentrations ^[1]

[1] LA PAGLIA S.R., Introductory quantum chemistry, Harper & Row, New York, 1971.

Chapitre II : Principaux Constituants de la matière

II-1- Introduction

La notion d'atome remonte à plus de 2500 ans, alors que des savants grecs ont proposé que les objets qui nous entourent étaient composés de particules minuscules, qu'ils ont dénommé atomes. Il faudra cependant attendre le XIX^{ème} siècle, avec notamment J. Dalton et A. Avogadro pour que l'atome passe d'un concept philosophique à un concept scientifique. Ce n'est qu'au début du XX^{ème} siècle que l'on aura les moyens techniques pour sonder la matière à l'échelle subatomique.

Tous les objets naturels sont constitués de combinaisons d'atomes dont le nombre d'espèces est limité. John Dalton, un chimiste britannique du XIX^e siècle, a formalisé en six points, la théorie atomique moderne :

- 1) La matière ordinaire est formée de « particules » appelées atomes.
- 2) Ces atomes sont trop petits pour être distingués à l'oeil nu.
- 3) Les différentes substances chimiques sont composées d'atomes particuliers, caractérisés par leur masse atomique.
- 4) Tous les atomes du même élément chimique sont identiques.
- 5) Les atomes se combinent en proportions simples pour former de nouvelles substances.
- 6) Les atomes, toutefois, restent inchangés.
- 7) Les atomes ne peuvent être ni divisés, ni créés, ni détruits.

Hormis une correction mineure au point 4 pour tenir compte des isotopes (voir plus bas), les cinq premiers points sont corrects. Au cours du XX^e siècle, on a démontré que le point (7) était faux : on peut diviser les atomes en particules encore plus fondamentales : le proton, le neutron et l'électron.

II-2- Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité

Faraday constate avec "émerveillement" que la destruction des liaisons chimiques par l'électrolyse met en jeu des quantités d'**électricité** considérables.

II-2-1 La découverte de l'électron

Historique :

Faraday, établit en 1833 les lois de l'électrolyse, qui voulaient que dans une solution d'eau avec une solution de sel, chaque atome ou chaque fragment moléculaire ait une charge électrique fixe. La formulation des lois de l'électrolyse a constitué un atout majeur pour la théorie atomique, tout au long du XIX^e siècle, jusqu'à la mise en évidence de l'électron à la fin du siècle.

La découverte de l'électron. En étudiant la décomposition de solutions par le courant électrique, Faraday avait établi que, pour une même quantité d'électricité, le poids de matière

Chapitre II : Principaux Constituants de la matière

déposée par les ions varie dans des rapports semblables à ceux qui interviennent dans les réactions chimiques. Exemple : l'électrolyse d'eau : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$.

II-3 Mise en évidence des constituants de la matière et donc de l'atome et quelques propriétés physiques (masse et charge)

II-3-1 Electron:

II-3-1-1 Mise en évidence des électrons

La notion d'électron, ou "atome d'électricité", est posée par G. Stoney. La démonstration expérimentale ainsi que la caractérisation de cette particule viendront avec J.J. Thomson. Celui-ci prouve que la matière est constituée de lourdes parties positives et d'électrons, parties négatives plus légères, pour lesquelles il arrive à déterminer la charge et la masse.

II-3-1-2 Expérience de J.J.Thomson : Détermination du rapport $|e| / m_e$

Sous l'effet d'une tension électrique très élevée (40.000V) appliquée entre deux parties d'un tube à gaz, un faisceau est émis de la cathode, appelé rayons cathodiques et recueilli par l'anode. La trajectoire des rayons est rectiligne, et est perpendiculaire à la surface de la cathode.

L'application d'un champ électrique ou magnétique dévie la trajectoire des rayons cathodiques dans le sens inverse de la direction du champ. Donc, le rayon cathodique est formé de particules chargées négativement appelées électrons. (**Figure II-1**).

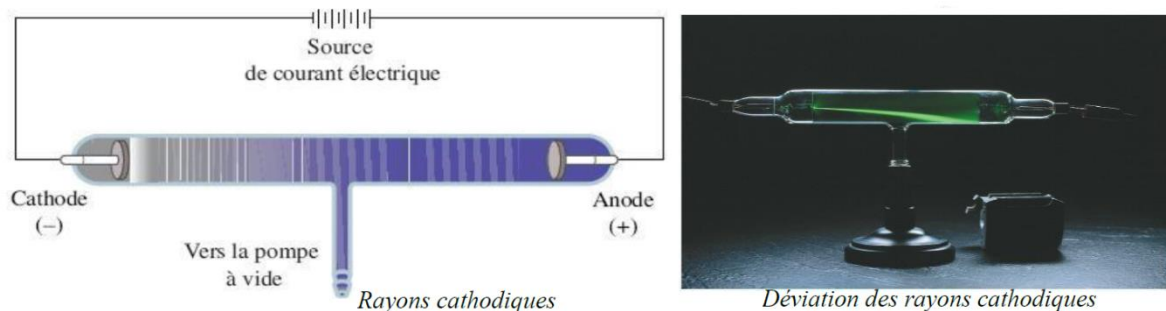


Figure II-1 : Rayons cathodique et la trajectoire de déviation de l'électron

J.J. Thomson entrevoit ainsi la notion d'atomes sécables. Pour respecter la vision classique de la matière continue, il propose le modèle du "plum-pudding". (**Figure II-2**)

Il imagine que les électrons, le "plum" se déplacent dans un milieu chargé positivement : le "pudding".

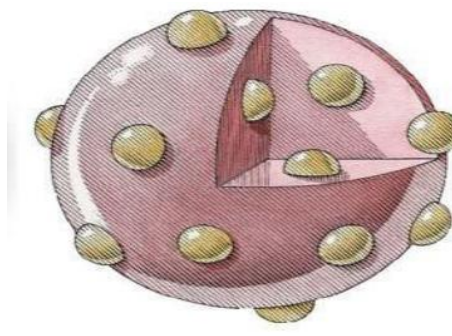


Figure II-2 : Schématisation du plum-pudding

II-3-1-3 Expérience de Millikan : Détermination de la charge $|e|$ de l'électron et déduction de sa masse

L'expérience de Millikan contient un pulvérisateur P produit des gouttelettes d'huile dans l'enceinte supérieur. Le microscope M permet de suivre l'évolution des gouttelettes lorsqu'elles ont pénétré entre les plateaux du condensateur. Un faisceau de rayons X irradiant l'espace situé entre les plateaux crée des ions qui se fixent sur les gouttelettes. Toutes les forces qui s'exercent sur une gouttelette chargée. (Figure II-2)

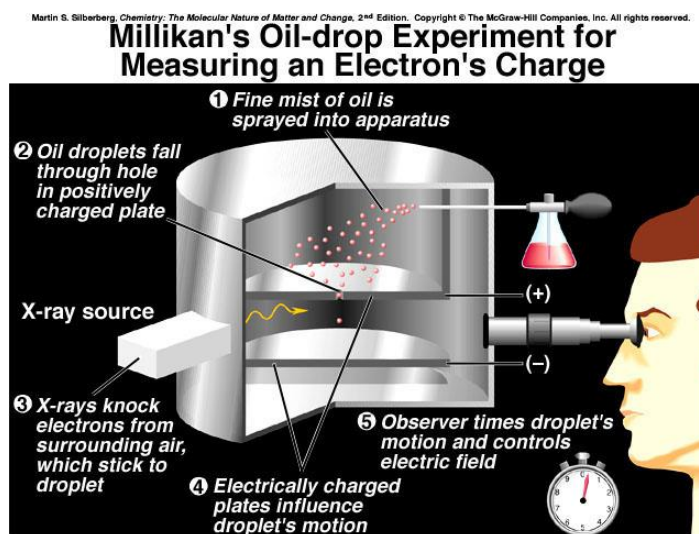


Figure II-2 : Expérience de Millikan

Les valeurs de q ainsi déterminées, sont toujours des multiples d'une certaine valeur e qui est la plus petite charge électrique que peut porter une gouttelette d'huile chargée.

Il s'agit de la charge électrique élémentaire e , avec : $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb

Connaissant la valeur $(|e|/m_e)$ et (e) , on en déduit la masse de l'électron : $m_e = 9,108 \cdot 10^{-31}$ Kg.

Chapitre II : Principaux Constituants de la matière

II-3-2 Proton:

Le proton est une particule minuscule. Il est environ cent mille fois plus petit que l'atome d'hydrogène ($1/100\,000 = 10^{-5}$), qui lui-même mesure environ un dix milliardième de mètre, soit 10^{-10} m. Le proton porte une seule charge positive (+ 1 e) et sa masse est d'une unité de masse atomique (1 uma ou 1 u). C'est une unité minuscule : $1\text{ u} = 1,66 \times 10^{-27}$ kg. Un proton pèse 1,0073 u, que nous arrondissons habituellement à 1 u.

II-3-2-1 Expérience de Goldstein : mise en évidence de la charge positive du noyau

Dans un tube à décharge, on place une cathode percée des canaux. Un rayonnement est mis en évidence sur l'écran fluorescent : ce sont les rayons canaux, il s'agit d'ions positifs obtenus en arrachant des électrons aux molécules des gaz contenues dans l'enceinte. Les ions positifs attirés par la cathode et animés d'une énergie cinétique suffisante et traversent le canal et frappent l'écran fluorescent d'où la mise en évidence l'existence de particules positifs du noyau. Ce sont des protons. (*Figure II-3*)

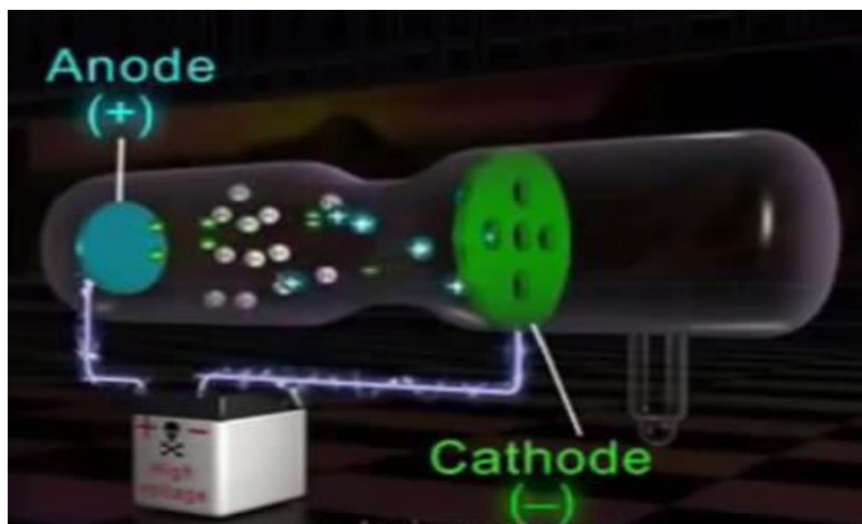


Figure II.3 : Expérience de Goldstein

II-3-3 Neutron:

Un neutron est une particule neutre (dépourvue de charge électrique) de la même taille que le proton. Il pèse 1,0087 u, soit $2\frac{1}{2}$ masses électroniques de plus que le proton. Nous arrondissons habituellement sa masse à 1 u.

II-3-3-1 Expérience de Chadwick : mise en évidence du neutron existant dans le noyau

Il a été mis en évidence par James Chadwick (1932).

Le bombardement d'une cible de béryllium par des noyaux d'hélium émet des neutrons.

Chapitre II : Principaux Constituants de la matière

Le rayon issu du béryllium n'étant pas dévié par des champs électriques et magnétiques il ne pouvait s'agir que d'un rayonnement électromagnétique ou d'un faisceau de particules neutres. Lors d'une expérience où il bombardait du béryllium avec des particules alpha, il a remarqué une radiation inconnue qui éjectait les protons du noyau. Chadwick a conclu que ces radiations étaient composées de particules de masse approximativement égale au proton mais sans charge électrique; les neutrons. . (Figure II-4)

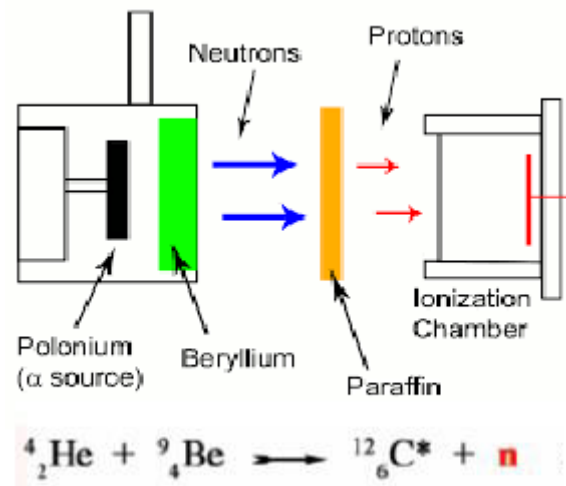


Figure II-6: L'expérience de Chadwick de la découverte du neutron

II-4 Modèle planétaire de Rutherford

Le modèle atomique de Rutherford ou modèle planétaire de l'atome est un modèle physique proposé en 1911 par [Ernest Rutherford](#) pour décrire la structure d'un [atome](#). Ce modèle fait suite au [modèle atomique de Thomson](#) (ou « modèle du plum pudding »), proposé en 1904 par [Joseph John Thomson](#), et qui fut invalidé à la suite de l'[expérience de Rutherford](#) ou « expérience de la feuille d'or » en 1909. Le modèle atomique de Rutherford-Bohr représente l'atome en indiquant le nombre de protons dans le noyau ainsi que le nombre d'électrons sur chacune des couches électroniques. Le modèle de Rutherford a été une avancée importante dans la compréhension de la structure de l'atome.

II-4-1 Découverte Du noyau

La découverte du noyau de l'atome **est attribuée à Ernest Rutherford, Hans Geiger et leur étudiant Ernest Marsden**. Leurs mesures eurent lieu en 1909 à Manchester. L'expérience consistait à mesurer la diffusion des particules alpha (c'est-à-dire des noyaux d'hélium) par une feuille d'or.

II-4-1-1 Expérience de la feuille d'or

L'expérience de la feuille d'or, également connue sous le nom d'expérience de Rutherford, est une expérience de physique nucléaire qui a été réalisée par le physicien néo-zélandais Ernest Rutherford en

Chapitre II : Principaux Constituants de la matière

1911. L'expérience consistait à bombarder une fine feuille d'or avec des particules alpha (noyaux d'hélium) émis par une source radioactive. Les particules alpha étaient dirigées vers la feuille d'or et les scientifiques ont mesuré les angles de déviation des particules alpha qui ont traversé la feuille (Figure II-7). Rutherford s'attendait à ce que les particules alpha traversent facilement la feuille d'or avec peu ou pas de déviation, car il croyait que les atomes étaient principalement composés de vide avec un petit noyau chargé positivement au centre. Cependant, les résultats de l'expérience ont révélé que certaines particules alpha ont été déviées à des angles importants, et que certaines ont même rebondi en arrière.

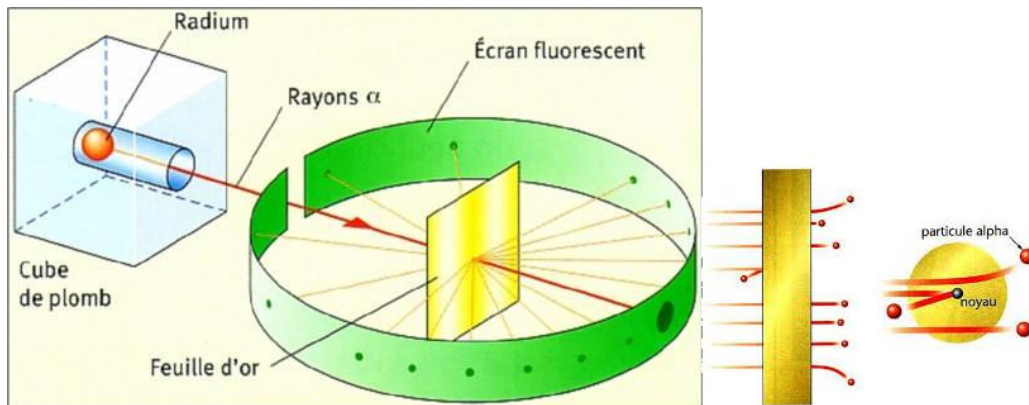


Figure II-7 : L'expérience de la feuille d'or bombardée par des particules

Ces résultats ont conduit Rutherford à conclure que les atomes ne sont pas principalement composés de vide, mais plutôt que la charge positive est concentrée dans un noyau dense et petit au centre de l'atome, et que la plupart de l'espace dans un atome est en fait vide, autrement dit Rutherford a déduit que l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement, autour duquel des électrons chargés négativement, sont en mouvement et restent à l'intérieur d'une sphère. Le noyau est 10^4 à 10^5 fois plus petit que l'atome et concentre l'essentiel de sa masse (**Figure II-8**).

À la lumière de ces résultats Rutherford propose son modèle : La matière est rassemblée dans un noyau de très petite dimension, environ 10^{-14} m de rayon, chargé d'électricité positive. Les électrons de l'atome se déplacent autour de ce noyau tels des planètes autour du Soleil, et la force électrique attractive (la charge - de l'électron attirant la charge + du noyau) joue le rôle de la force de gravitation pour les planètes; d'où le nom de modèle d'atome planétaire. L'électron ne subit que la force électromagnétique (Figure II-8). Cette découverte a eu un impact significatif sur notre compréhension de la structure de l'atome et de la physique nucléaire en général.

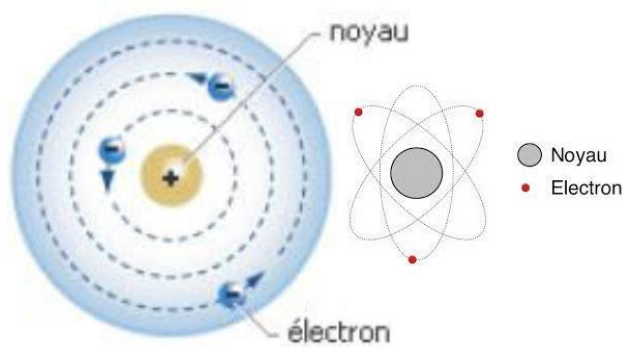


Figure II-8 : atome de Rutherford (1911). Les électrons gravitent autour du n

II-5 Présentation de l'atome

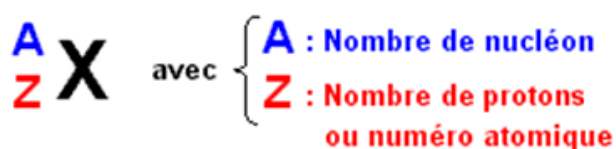
L'atome est la plus petite particule de matière qui possède les propriétés chimiques d'un élément. Il se compose d'un noyau central contenant des protons et des neutrons, et d'électrons qui orbitent autour du noyau. Dans un atome, il y a autant de protons, chargés positivement, que d'électrons, chargés négativement : un atome est électriquement neutre. Le nombre de protons est le numéro atomique Z . La somme des protons et des neutrons est le nombre de masse A .

II-5-1 L'atome

Un atome est constitué d'un noyau de protons et de neutrons, et d'un nuage d'électrons, l'ensemble est électriquement neutre. Il est caractérisé par un numéro atomique qui correspond à son nombre de protons, qui est aussi celui de ses électrons. Chaque atome est défini par son numéro atomique, qui correspond au nombre de protons présents dans le noyau.

II-5-1-1 Nomenclature

L'atome est constitué de trois types de particules subatomiques : les protons, les neutrons et les électrons. Le nombre de protons dans le noyau d'un atome détermine son numéro atomique, qui est utilisé pour identifier l'élément chimique auquel l'atome appartient. Le noyau d'un atome est représenté par le **symbole**:



A : nombre de protons ou nombre de masse ;

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

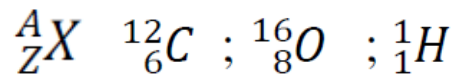
X : symbole chimique de l'élément par exemple : $X = O$: oxygène, $X = Cl$: chlore,

Chapitre II : Principaux Constituants de la matière

$X = Cl$. Si l'on note Cl le nombre de **neutrons** du noyau on a : $A = Z + N$.

Le

nom de l'élément est généralement dérivé de son numéro atomique. Par exemple, l'élément avec un numéro atomique de **8** est l'oxygène, l'élément avec un numéro atomique de **6** est le carbone et l'élément avec un numéro atomique de **1** est l'hydrogène.



En outre, certains éléments peuvent avoir plusieurs isotopes, qui sont des atomes ayant le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons

II-5-2 Caractéristiques de l'atome

L'atome est la plus petite unité de matière qui possède les propriétés chimiques d'un élément. Un atome contient un noyau situé en son centre et des électrons qui "tournent autour" du noyau. Le noyau contient des nucléons, c'est à dire des protons et des neutrons. Les électrons ont une charge électrique négative. Les protons ont une charge électrique positive, de même valeur que celle de l'électron (Figure II-9).

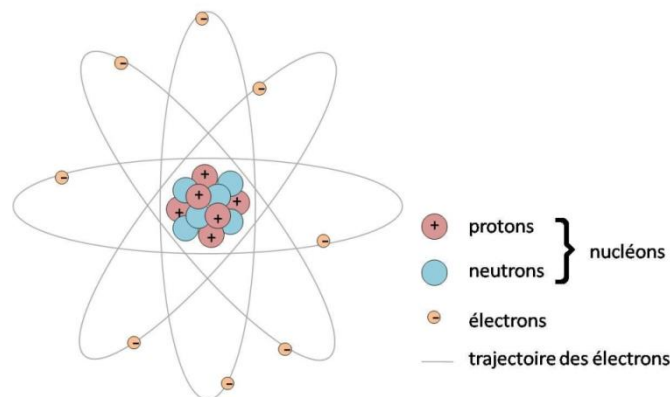


Figure II-9 : L'atome dans le modèle de Rutherford

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

Le neutron qui a pour une charge nulle pour une masse de $1,675 \times 10^{-27}$ Kg

Le noyau a une charge positive. Les neutrons et les protons constituent les nucléons qui sont maintenus ensemble par interaction forte.

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

Chapitre II : Principaux Constituants de la matière

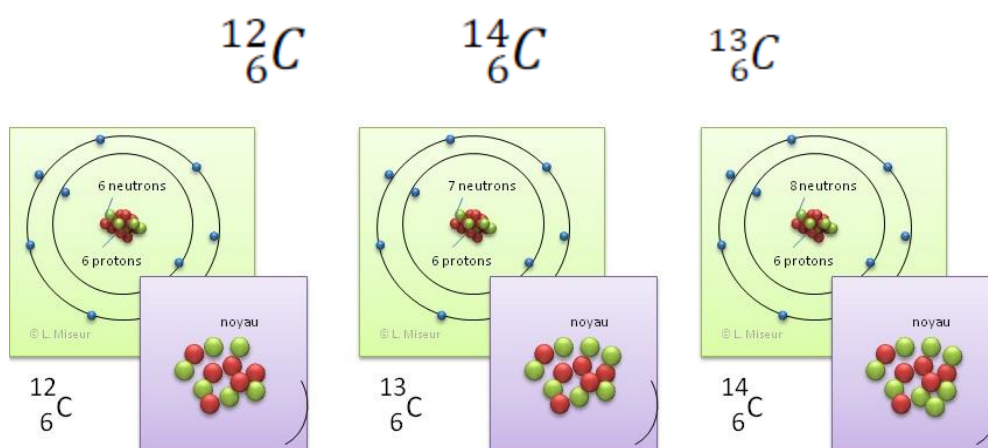
II-5-2-1 Le noyau

Le noyau d'un atome est la région centrale de l'atome qui contient les protons et les neutrons qui constituent les Nucléons. Les protons sont des particules chargées positivement, tandis que les neutrons sont des particules sans charge électrique. Ensemble, les protons et les neutrons forment le noyau de l'atome. Le noyau est entouré d'électrons, qui sont des particules chargées négativement, qui se déplacent dans l'espace autour du noyau. L'ensemble de l'atome est électriquement neutre, car le nombre de protons positifs dans le noyau est égal au nombre d'électrons négatifs qui orbitent autour du noyau.

II-6 Isotopie et abondance relative des différents isotopes

Les isotopes sont des atomes d'un même élément qui ont le même nombre de protons dans leur noyau, mais un nombre différent de neutrons. Cela signifie que les isotopes ont des masses atomiques différentes, mais des propriétés chimiques similaires. Ce sont donc des ensembles d'atomes qui ne diffèrent que par le nombre de leurs neutrons.

Exemple : isotopes de carbone



II-6-1-1 L'abondance naturelle des isotopes (AN)

L'isotopie est la propriété de différents isotopes d'un même élément. L'abondance relative des isotopes est la proportion de chaque isotope dans un échantillon d'un élément. L'abondance relative des isotopes varie selon l'élément et selon l'échantillon considéré. Par exemple, le carbone a trois isotopes naturels: le carbone-12, le carbone-13 et le carbone-14. Le carbone-12 est le plus abondant, représentant environ 98,9% de tous les atomes de carbone dans la nature. Le carbone-13 représente environ 1,1% de tous les atomes de carbone et le carbone-14 est extrêmement rare, représentant seulement environ un atome de carbone sur un billion.

Cette abondance est équivalente à la fraction molaire de chaque isotope stable. Comme un élément est constitué d'un mélange de divers isotopes et que les proportions de ces divers

Chapitre II : Principaux Constituants de la matière

isotopes sont constantes on va pouvoir définir pour chaque élément une masse molaire moyenne qui tiendra compte de sa composition :

$$M = \sum x_i M_i ; \sum_i^n x_i = 1$$

M : Masse Molaire de l'élément.

X_i : désignant l'abondance naturelle de l'isotope i.

M_i : masse molaire.

Exemple : Soit dans l'exemple du l'oxygène :

Isotope	Abondance (pourcentage molaire)	Gamme de variations
¹⁶ O	99,757 (16) %	99,738 – 99,776
¹⁷ O	0,038 (1) %	0,037 – 0,04
¹⁸ O	0,205 (14) %	0,188 – 0,222

$$M(O) = 0,99757 \times M(^{16}O) + 0,00038 \times M(^{17}O) + 0,00205 \times M(^{18}O).$$

$$M(O) = 0,99757 \times 16 + 0,00205 \times 18 = 15.99 \text{ g/mol}^{-1}.$$

II-7 Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome

II-7-1 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse chimique qui permet de déterminer la masse moléculaire et la composition d'un échantillon. Elle est utilisée dans de nombreux domaines, tels que la chimie, la biochimie, la pharmacologie, la médecine, la géologie, l'astronomie, etc.

Le spectromètre de masse permet de séparer et de mesurer la masse des isotopes du même élément. Il existe de nombreux types de spectromètres de masse :

Spectromètre de masse d'ASTON

Spectromètre de masse de DEMPSTER

Spectromètre de masse de BAINBRIDGE

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

La méthode la plus pratique consiste à mesurer le rapport (**q/m**)

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

II-7-1-1 Description d'un spectromètre de masse

Un spectromètre de masse est un instrument complexe qui permet d'analyser la composition moléculaire d'un échantillon en utilisant le principe de la spectrométrie de masse.

Le spectromètre de masse est constitué de plusieurs parties importantes :

Chapitre II : Principaux Constituants de la matière

La source d'ions : elle permet de produire des ions à partir de l'échantillon en le vaporisant et en l'ionisant. Il existe plusieurs techniques pour ioniser les échantillons, notamment l'ionisation par électrospray (ESI), la désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI) ou la spectrométrie de masse à ionisation par impact électronique (EI).

La chambre d'analyse : une fois les ions produits, ils sont dirigés dans la chambre d'analyse, où ils sont séparés en fonction de leur masse par un champ électromagnétique. La chambre d'analyse est également équipée d'un détecteur qui enregistre le signal de chaque ion.

L'analyseur de masse : il peut s'agir d'un analyseur de type quadripôle, temps de vol, ion trappe ou orbiteur, qui est utilisé pour séparer les ions en fonction de leur masse. Le type d'analyseur utilisé dépend des besoins de l'expérience et de la résolution souhaitée.

Le détecteur : le détecteur enregistre le signal généré par chaque ion qui est séparé et identifié par l'analyseur de masse. Le signal est amplifié et transmis à l'ordinateur pour l'analyse et la création d'un spectre de masse.

L'ordinateur: le signal enregistré par le détecteur est analysé par un logiciel spécialisé qui génère un spectre de masse qui peut être utilisé pour identifier les molécules présentes dans l'échantillon.

II-7-1-1-1 Spectrographe de Bainbridge

Ce spectrographe comprend quatre parties :

- 1- La source d'ions
- 2- Le filtre de vitesse
- 3- L'analyseur
- 4- Le détecteur d'ions

L'application de ce spectrographe est la détermination précise des masses atomiques et concentration atomiques dans une solution (**Figure II-10**).

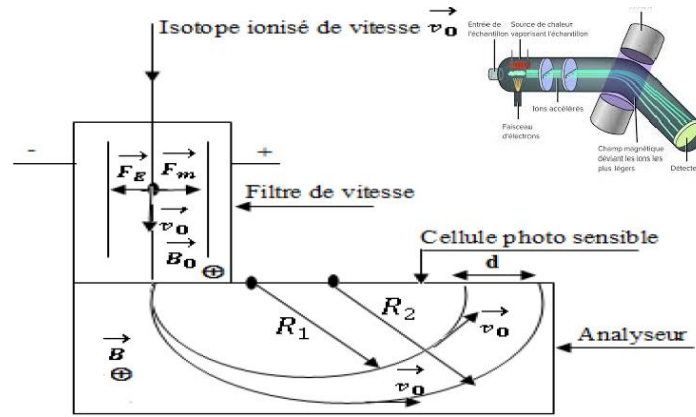


Figure II-10: Schéma de principe de spectrographe de Bainbridge

La source d'ions : Lorsqu'un filament chauffé émet un flux d'électrons, ceux-ci ont pour effet d'ioniser positivement les atomes d'un gaz.

Le filtre de vitesse : Des ions animés de vitesses différentes sont soumis à l'action simultanée de champs électrique et magnétique orthogonaux entre eux. En conséquence, ces ions subissent des forces qui se composent de :

La force électrique : $\vec{F}_E = q \vec{E}$

La force magnétique : $\vec{F}_m = q \vec{v}_0 \vec{B}$

$\vec{F}_E$ et $\vec{F}_m$ ont des directions parallèles et des sens opposés, l'ion franchira l'analyseur si :

$$|\vec{F}_E| = |\vec{F}_m| \cdot \vec{v}_0 \wedge \vec{B} \Rightarrow q E = q v_0 B \Rightarrow v_0 = E/B$$

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

Dans le filtre de vitesse : $F_B = F_A \Rightarrow q E = q v_0 B_0 \Rightarrow v_0 = E/B_0$

Dans l'analyseur les ions pénètrent de la même vitesse v_0 et décrivent des trajectoires circulaires créées par le champ magnétique $\vec{B}$ (Figure II-11).

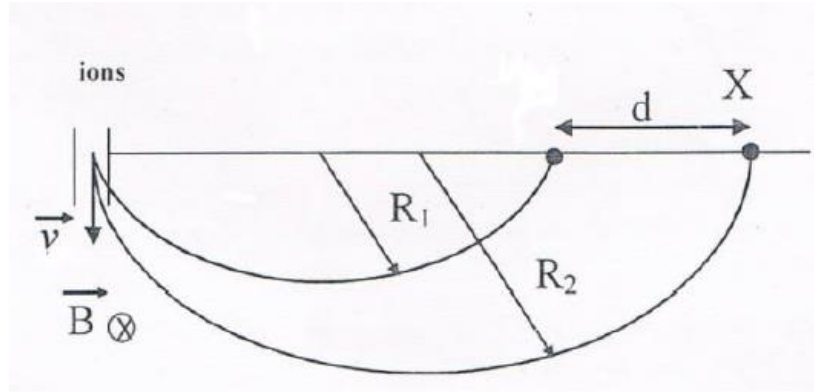


Figure II-11: Schéma des trajectoires circulaires des ions dans l'analyseur

$$F_m = m g = m \frac{v_0^2}{R} = q B_0 v_0 \Rightarrow R = \frac{m v_0}{q B} \Rightarrow m = \frac{R q B}{v_0}$$

- **Isotope R_1 :** $R_1 = \frac{m_1 v_0}{q B}$
- **Isotope R_2 :** $R_2 = \frac{m_2 v_0}{q B}$
- **Isotope R_i :** $R_i = \frac{m_i v_0}{q B}$ avec $R_i = \frac{D_i}{2}$, $m_2 > m_1 \Rightarrow$
- $d = 2 (R_2 - R_1) = \frac{2 v_0}{q B} (m_2 - m_1)$ on a $m_1 = \frac{q B R_1}{v_0}$ et $m_2 = \frac{q B R_2}{v_0}$

$$\text{et } v_0 = E/B_0 \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{E}{R \cdot B \cdot B_0}$$

- $M_i = m_i N_A$; M_i : masse moléculaire, m_i : masse de l'isotope ;
 N_A : nombre d'Avogadro

$$\Rightarrow R_1 = \frac{N_A q B R_1}{v_0} ; R_2 = \frac{N_A q B R_2}{v_0}$$

Le détecteur d'ions : Lorsqu'il est dévié, l'ion est projeté sur une plaque photographique où il est détecté par une électrode qui agit en tant que collecteur d'ions.

II-7-1-1-2 Spectrographe de DEMPSTER

Les premiers spectrographes de masse ont été inventés il y a près de 100 ans, par A.J. Dempster, F.W. Aston et d'autres, et ont donc connu un développement continu sur une très longue période. Toutefois, le principe consistant à utiliser des champs électriques et magnétiques pour accélérer et établir les trajectoires des ions à l'intérieur du spectromètre en fonction de leur rapport masse/charge est commun à tous les différents modèles. La description suivante du spectrographe de masse original de Dempster est une illustration simple de ces principes physiques (Figure II-12). Les recherches de Dempster au cours de sa

Chapitre II : Principaux Constituants de la matière

carrière se concentrent sur le spectromètre de masse et ses applications, menant en 1935 à sa découverte de l'isotope de l'uranium ^{235}U .

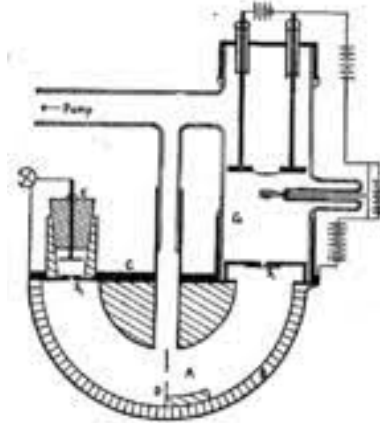


Figure II-12 : le spectrographe de DEMSTER à secteur magnétique

les atomes/molécules sont d'abord ionisés par les électrons émis par le filament chaud (F), puis accélérés vers la fente d'entrée (S1). Les ions suivent alors une trajectoire semi-circulaire établie par la force de Lorentz dans un champ magnétique uniforme. Le rayon de la trajectoire, r , est défini par trois fentes (S1, S2 et S3). Les ions qui suivent cette trajectoire sont alors détectés par le détecteur D.

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

III-1 Introduction

La matière est formée à partir de grains élémentaires: L'atome est un ensemble électriquement neutre comportant une partie centrale, le noyau (protons + neutrons), où est centrée pratiquement toute sa masse, et autour duquel se trouvent des électrons. A l'heure actuelle les physiciens et les chimistes pensent qu'un atome peut être modélisé par une structure présentant un noyau autour duquel existe une zone sphérique centrée sur le noyau et dans laquelle il y a une certaine probabilité de trouver les électrons.

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

III-2 Dualité onde-corpuscule

La dualité onde-corpuscule est un concept fondamental de la physique quantique qui décrit le comportement des particules subatomiques, telles que les électrons, les photons et les atomes. Selon cette théorie, ces particules peuvent présenter à la fois des caractéristiques ondulatoires et corpusculaires. Cela signifie que, dans certaines situations, ces particules peuvent se comporter comme des ondes, se propageant et interférant les unes avec les autres. Dans d'autres situations, elles peuvent se comporter comme des particules, présentant des propriétés telles que la position et la vitesse. Ce principe a été formulé pour la première fois par Louis de Broglie en 1924, qui a proposé que les particules pouvaient être décrites à la fois comme des ondes et des particules. Cette idée a été confirmée par des expériences telles que l'expérience de la fente double. Cette dualité onde-corpuscule est à l'origine de nombreux phénomènes étranges en physique quantique, tels que l'effet tunnel, la diffraction des électrons, l'interférence et l'observation quantique. Elle a été découverte au début du 20ème siècle par des physiciens tels que Max Planck, Albert Einstein, Louis de Broglie, Erwin Schrödinger et Niels Bohr, et elle reste un domaine de recherche actif en physique quantique aujourd'hui. Concernant la lumière, de nombreuses expériences témoignent d'un caractère ondulatoire: diffraction, interférences. D'autres prouvent un comportement corpusculaire et envisagent la lumière comme un jet de particules (les photons) : effet photoélectrique (A.EINSTEIN 1921). Il faut alors envisager l'aspect ondulatoire et corpusculaire comme

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

complémentaires: la lumière manifeste tantôt un caractère d'onde, tantôt un caractère de corpuscule. On parle alors de **dualité onde-corpuscule**.

III-2-1 Aspect ondulatoire de la lumière: onde électromagnétique ou lumineuse et spectre électromagnétique

La lumière est une onde plane électromagnétique progressive (champ électrique $\vec{E}$ et champ magnétique $\vec{B}$ dépendant de l'espace et du temps). Ces vecteurs, eux-mêmes orthogonaux, sont perpendiculaires à la direction de propagation (**Figure III-1**). Le rayonnement lumineux est caractérisé par : Son énergie E (en J)

Sa longueur d'onde λ (en m), ou période spatiale il s'agit de la longueur, à un temps fixé, au bout de laquelle l'onde se répète identique à elle-même.

Sa période T (en s), ou période temporelle il s'agit du temps, à position fixée, au bout duquel l'onde se répète identique à elle-même. On utilise parallèlement la fréquence de l'onde, définie par : $\nu = \frac{c}{\lambda}$ et exprimée en hertz (Hz) ou s^{-1} lorsque T est exprimée en secondes.

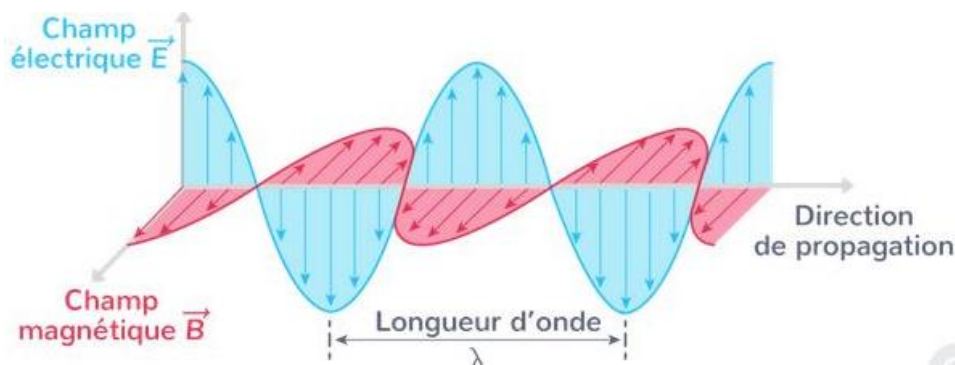


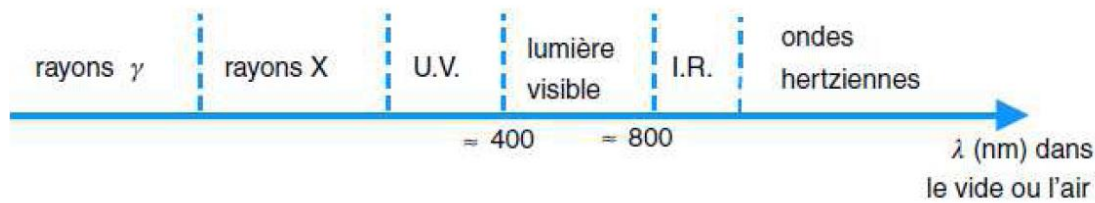
Figure III-1 : Caractère ondulatoire de la lumière

Nous avons les relations suivantes, liant énergie d'un rayonnement lumineux, fréquence, période et longueur d'onde : $E = h\nu$; E est l'énergie exprimée en joules (J), ν est la fréquence en hertz (Hz) et h est la constante de PLANCK, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s.

La distance (en mètres m) parcourue par la lumière durant une période T , à la vitesse c (célérité de la lumière dans le vide, $c = 310^8$ m.s $^{-1}$) est égale à la longueur d'onde.

On retiendra donc et par conséquent $E = h \frac{c}{\lambda}$.

La nature même du rayonnement électromagnétique dépend de la longueur d'onde et donc de l'énergie véhiculée. Le rayonnement visible possède une longueur d'onde comprise entre 400 nm (lumière bleue) et 750 nm (lumière rouge). La **figure III-2** représente le spectre électromagnétique qui illustre la nature du rayonnement en fonction de la longueur d'onde.



Figure

III-2 : Caractère ondulatoire de la lumière

Le modèle ondulatoire est indispensable pour étudier la propagation de la lumière mais reste insuffisant pour décrire les échanges entre la lumière et la matière. Les énergies échangées entre matière et lumière ne peuvent pas prendre des valeurs quelconques : les transferts énergétiques sont discontinus ou quantifiés : ils ne peuvent se faire que par paquets ou quanta d'énergie bien déterminée qui constitue l'aspect corpusculaire.

III-2-2 Aspect corpusculaire de la lumière

L'aspect corpusculaire de la lumière est une théorie selon laquelle la lumière est composée de particules appelées photons. Cette théorie a été proposée pour la première fois par Albert Einstein en 1905, dans son article sur l'effet photoélectrique. Selon cette théorie, la lumière est composée de particules discrètes qui ont une énergie et une quantité de mouvement déterminées. Les photons ont une masse nulle et se déplacent à la vitesse de la lumière dans le vide. Ils interagissent avec la matière de manière quantique, c'est-à-dire que leur comportement est décrit par les lois de la mécanique quantique. L'aspect corpusculaire de la lumière est en opposition avec l'aspect ondulatoire de la lumière, qui décrit la lumière comme une onde électromagnétique. Ces deux aspects ne sont pas mutuellement exclusifs et sont tous les deux nécessaires pour expliquer le comportement de la lumière.

La lumière blanche est un ensemble de longueur d'onde (soit de couleur) émis par le soleil.

Ces couleurs passent du rouge au violet (Infrarouge/Ultraviolet) et par tous les intermédiaires et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde. L'aspect corpusculaire d'un rayonnement lumineux peut être considérée comme un ensemble de particules transportant chacun un quantum (quanta) d'énergie appelées photons, dont la valeur est proportionnelle à la fréquence qui lui est associée. $E = h \frac{c}{\lambda}$.

III-2-2 -1 Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique est un phénomène physique dans lequel les électrons sont éjectés d'un matériau lorsqu'il est exposé à une lumière de fréquence suffisamment élevée. C'est l'un des premiers phénomènes observés qui a conduit à la théorie quantique de la lumière. Lorsque la lumière frappe une surface, elle transfère de l'énergie aux électrons dans le matériau. Si la fréquence de la lumière est suffisamment élevée, cette énergie peut être suffisante pour éjecter les électrons de la surface du

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

matériau. Les électrons éjectés sont appelés électrons photoélectriques, et l'énergie nécessaire pour les éjecter est appelée énergie de liaison du matériau.

Le phénomène a été découvert par le physicien allemand Heinrich Hertz en 1887. Plus tard, en 1905, Albert Einstein a proposé une théorie de l'effet photoélectrique qui a permis de comprendre les observations de manière plus complète. Selon la théorie d'Einstein, la lumière est composée de particules appelées photons qui transportent une quantité discrète d'énergie. L'énergie d'un photon est proportionnelle à sa fréquence, et lorsque la lumière frappe une surface, l'énergie des photons peut être suffisante pour éjecter les électrons.

L'expérience de l'effet photoélectrique est une expérience qui permet de mettre en évidence l'effet photoélectrique. Elle a été réalisée pour la première fois par Heinrich Hertz en 1887. L'expérience consiste à bombarder une plaque de métal (Zinc) (Figure III-3) avec une lumière de fréquence suffisamment élevée pour provoquer l'effet photoélectrique. Les électrons éjectés de la surface du métal sont collectés et mesurés à l'aide d'un appareil appelé électromètre.

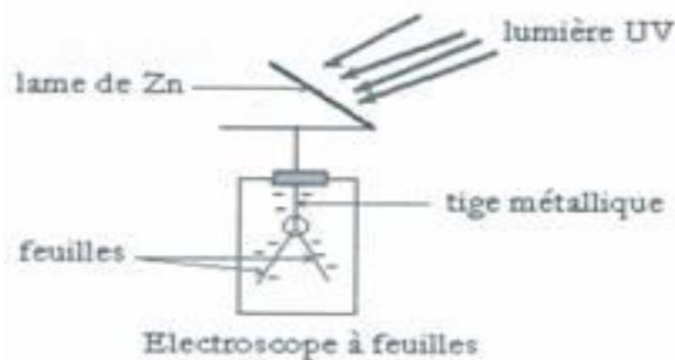


Figure III-3 : L'expérience de la lame de zinc (Heinrich Hertz en 1887)

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

- La lumière est constituée par un ensemble de corpuscules, appelée photons transportant un quantum d'énergie. Chaque photon d'un rayonnement monochromatique de fréquence ν transporte un quantum d'énergie : $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$
- L'effet photoélectrique est l'interaction entre un photon incident de fréquence ν supérieur et un électron du métal à la fréquence seuil ν_0 .
- l'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h\nu_0$ est dissipé sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons (**Figure III-4**).

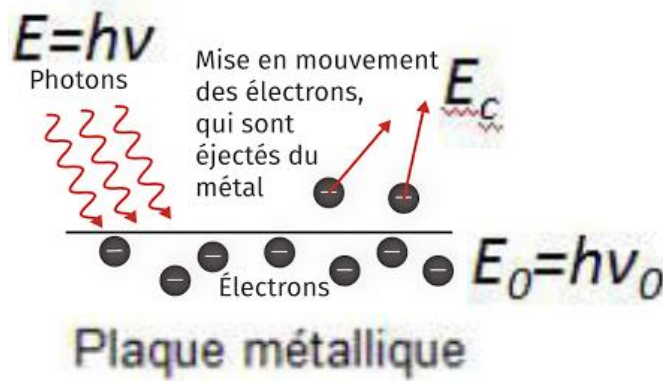


Figure III-4: Les différentes énergies constituant l'effet photoélectrique

L'effet photoélectrique ne se produit que si l'énergie du photon incident $E = h\nu$ est supérieure au travail d'extraction $W_0 = h\nu_0$ d'un électron du métal, énergie d'extraction qui ne dépend que de la nature du métal ν_0 est la fréquence seuil ($\nu_0 = c_0/\lambda_0$; λ_0 la longueur d'onde seuil)

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

$$E = E_c + h\nu_0 \Rightarrow E_c = E - h\nu_0 = E - W_0 = h(\nu - \nu_0) = h\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right) \Rightarrow$$
$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h(\nu - \nu_0) = hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right); m_e \text{ est la masse de l'électron} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$$

Remarque :

Les résultats de l'expérience montrent que le nombre d'électrons éjectés de la surface du métal dépend de la fréquence de la lumière et non de son intensité. Si la fréquence de la lumière est inférieure à une certaine valeur seuil, aucun électron n'est éjecté, quel que soit l'intensité de la lumière.

III-3 Interaction entre la lumière et la matière

L'interaction entre la lumière et la matière est un sujet complexe qui fait l'objet d'études dans différents domaines de la physique, notamment l'optique, la physique quantique et la chimie. En général, l'interaction entre la lumière et la matière peut se manifester de différentes façons, notamment :

1. Absorption : la matière peut absorber de l'énergie lumineuse, ce qui peut conduire à une excitation électronique, moléculaire ou atomique.

2. Émission : la matière peut émettre de l'énergie lumineuse sous forme de fluorescence, de phosphorescence, de luminescence ou de rayonnement thermique.
3. Diffusion : la lumière peut être diffusée par la matière, ce qui peut donner lieu à des phénomènes comme la diffusion de Rayleigh, la diffusion de Raman ou la diffusion élastique de la lumière.
4. Réfraction : la lumière peut être déviée lorsqu'elle traverse un milieu transparent, comme un verre ou une lentille.
5. Réflexion : la lumière peut être réfléchiée par une surface, comme un miroir.

Ces différents types d'interaction entre la lumière et la matière sont régis par des lois physiques, telles que la loi de Beer-Lambert pour l'absorption, la loi de Snell-Descartes pour la réfraction et la loi de réflexion de Fresnel pour la réflexion. La compréhension de ces lois est essentielle pour de nombreux domaines, notamment l'optique, l'imagerie médicale, la spectroscopie, la communication optique et les technologies photovoltaïques.

III-3-1 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est constitué de plusieurs raies lumineuses, chacune correspondant à une transition électronique spécifique entre différents niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène, ce dernier a joué un rôle important dans le développement de la physique quantique, car il a été l'un des premiers exemples de l'utilisation de la théorie quantique pour comprendre les propriétés de la matière.

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est l'ensemble des ondes électromagnétiques pouvant être émises par un atome d'hydrogène excité ayant reçu un excédent d'énergie. Celui-ci est obtenu expérimentalement (**Figure III-5**), le spectre de l'atome d'hydrogène est obtenu en plaçant devant la fente d'un spectrographe un tube scellé contenant de l'hydrogène sous faible pression et dans lequel on provoque une décharge électrique. Cette décharge excite les atomes d'hydrogène. Lors du retour des atomes des divers états excités vers les états d'énergie inférieure, il y a émission de rayonnement électromagnétique.

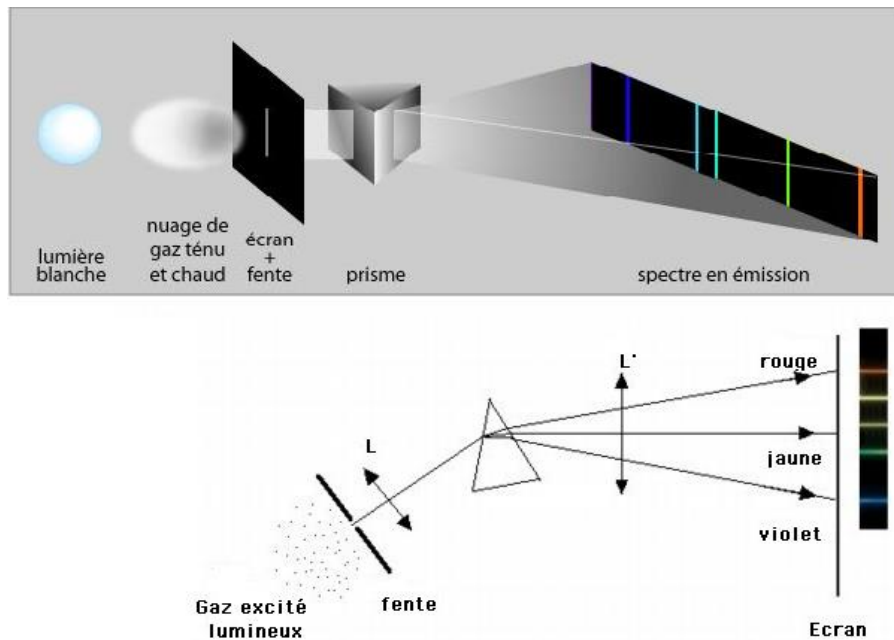


Figure III-5 : Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Le rayonnement émis est constitué d'une série de raies de longueurs d'ondes différentes. C'est le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (***Spectre Discontinu***). Ces spectres présentent des raies sombre qui montrent que la lumière a été absorbée (***Spectre en Absorption***), contrairement de la lumière blanche qui représente un (***Spectre continu***) (Figure III-6).

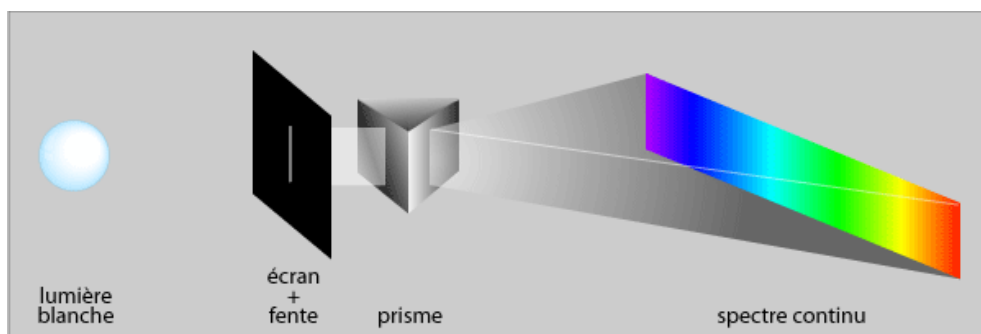


Figure III-7 : La décomposition de la lumière blanche : un Spectre Continu

Remarque : La lumière blanche est le seul spectre continu visible à l'œil humain. En effet, si une lumière a une couleur spécifique, cela signifie que certaines longueurs d'onde sont manquantes dans le spectre, ce qui le rend non-continu.

Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est constitué de plusieurs raies lumineuses, chacune correspondant à une transition électronique spécifique entre différents niveaux

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

d'énergie de l'atome d'hydrogène. Les raies les plus connues du spectre d'émission de l'hydrogène sont **les raies de Balmer**, qui correspondent aux transitions électroniques entre les niveaux d'énergie $n \geq 3$ et le niveau $n = 2$. Les raies de Balmer ont des longueurs d'onde dans le domaine visible du spectre électromagnétique, ce qui les rend facilement observables avec des instruments optiques. Il existe également des raies de **Lyman**, qui correspondent aux transitions électroniques entre les niveaux d'énergie $n \geq 2$ et le niveau $n = 1$. Ces raies sont dans l'ultraviolet et sont donc moins facilement observables. D'autres séries de raies existent également, comme la série de **Paschen** (transitions vers le niveau $n = 3$) et la série de **Brackett et Pfund successivement** (transitions vers le niveau $n = 4, 5, \dots$) (**Figure III-7**), mais ces raies sont dans l'infrarouge et nécessitent des instruments spéciaux pour être observées.

-Au sein d'une même série les raies ne sont pas séparées d'une même longueur d'onde: les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et semblent tendre vers une raie limite.

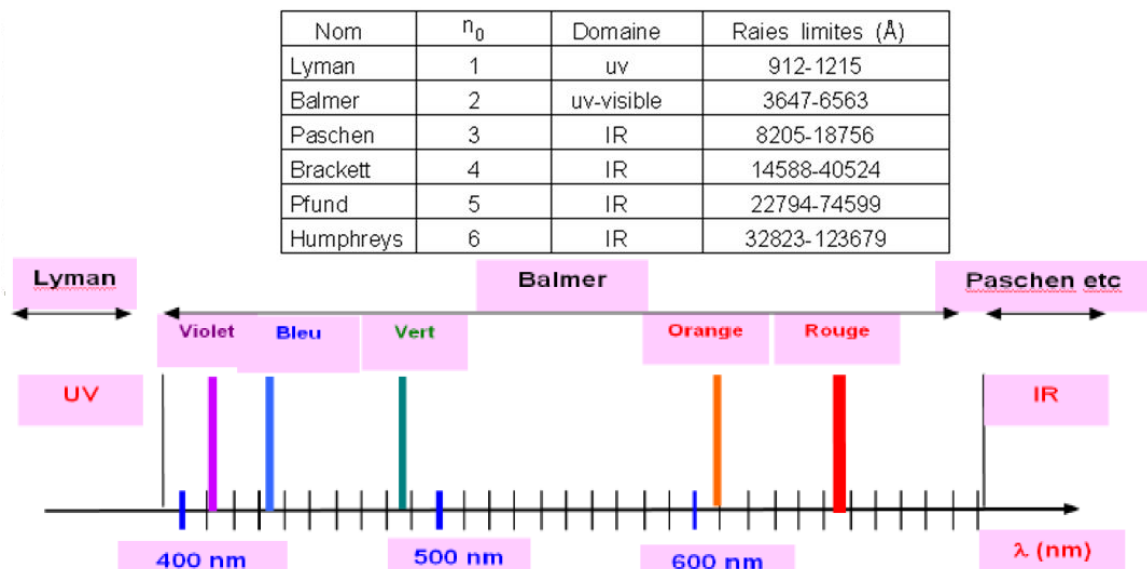


Figure IV-7 : Série des raies du spectre de l'atome d'hydrogène.

III-3-2 Relation empirique de Balmer-Rydberg

La relation empirique de Balmer-Rydberg est une formule mathématique qui décrit les longueurs d'onde des raies spectrales de l'hydrogène. Cette formule a été développée par Johann Balmer en 1885, puis améliorée par Johannes Rydberg en 1890.

Balmer a démontré d'abord que la représentation graphique de l'inverse des longueurs d'onde en fonction de $\frac{1}{n^2}$ (où n est un nombre entier compris entre 3 et 6) est une droite.

La relation de Balmer-Rydberg peut être écrite comme suit : $\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left[\left(\frac{1}{2^2} \right) - \left(\frac{1}{n^2} \right) \right]$

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

En appliquant cette équation à $n = 3$, on obtient la longueur d'onde de l'une des raies de l'hydrogène, soit une valeur calculée de 656,3 nm, ce qui correspond d'ailleurs à la longueur d'onde observée.

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

III-3-3 La formule de RITZ-RYDBERG

La formule de Ritz-Rydberg est une relation empirique qui décrit les fréquences des raies spectrales de différents éléments chimiques. Cette formule a été proposée indépendamment par deux physiciens, Walther Ritz et Johannes Rydberg, en 1908.

L'équation de Rydberg fut finalement généralisée pour tenir compte de la découverte d'autres raies dans les parties spectrales de l'ultraviolet et de l'infrarouge du spectre de l'hydrogène.

La formule de Ritz-Rydberg peut être écrite comme suit : $\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left[\left(\frac{1}{n^2} \right) - \left(\frac{1}{n'^2} \right) \right]$

Où λ est la longueur d'onde de la raie spectrale, R est la constante de Rydberg ($1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$),

$n' > n$ avec $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ et $n' = n+1, n+2, \dots$

C'est ainsi que ont été calculées les valeurs des longueurs d'onde des autres séries de raies, soit celle de **Lyman** ($n = 1$), **Balmer** ($n = 2$) dans la portion de l'ultraviolet, et celles de **Paschen** ($n = 3$), de **Brackett** ($n = 4$) et de **Pfund** ($n = 5$), dans l'infrarouge.

Remarque :

Cette équation est complètement empirique, ce qui signifie qu'elle est basée uniquement sur des mesures expérimentales et n'est pas liée à une théorie particulière. Cependant, elle permet de prédire avec précision la position des raies du spectre de l'hydrogène, le seul élément auquel elle s'applique.

III-3-4 Notion de série de raies

Une série de raies est une suite de raies spectrales dans le spectre électromagnétique émis ou absorbé par un atome ou une molécule. Les raies spectrales sont des bandes étroites de lumière de différentes longueurs d'onde qui résultent de la transition d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre dans un atome ou une molécule.

Les séries de raies les plus connues sont les séries spectrales de l'hydrogène, qui ont été découvertes et étudiées par le physicien allemand Johann Balmer dans les années 1880. Ces séries comprennent la série de Balmer, la série de Lyman, la série de Paschen, la série de Brackett et

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

la série de Pfund. Chacune de ces séries correspond à des transitions électroniques spécifiques dans l'atome d'hydrogène.

Une série de raies correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné et fixe n . Chaque série a reçu le nom de son découvreur, comme le montre le schéma (**Figure III-8**).

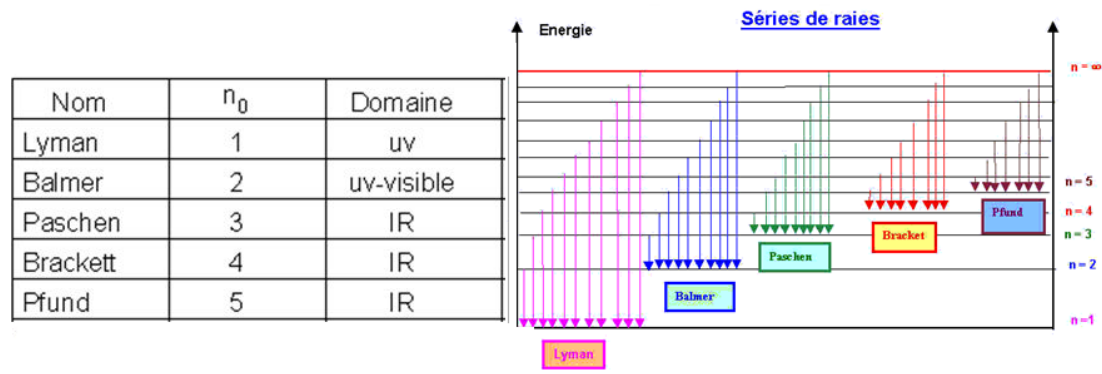


Figure III-8 : Spectre d'émission de H

III-4 Modèle classique de l'atome

Le modèle classique de l'atome est également appelé modèle de Rutherford, du nom du physicien Ernest Rutherford qui l'a proposé en 1911. Le modèle atomique a évolué, été modifié, été remis en question tout au long de l'histoire.

III-4-1 Modèle de Rutherford

Le modèle de Rutherford est une théorie scientifique proposée en 1911 par le physicien britannique Ernest Rutherford. Il a été développé à la suite de l'expérience de la feuille d'or, où des particules alpha ont été envoyées à travers une feuille d'or et ont été observées pour voir comment elles se sont déplacées.

Le modèle de Rutherford postule que l'atome est principalement composé de vide, avec un petit noyau chargé positivement au centre, entouré d'électrons qui orbitent autour du noyau à une distance relativement éloignée. Les électrons sont maintenus en orbite autour du noyau par la force électrostatique entre les charges opposées des électrons négatifs et du noyau positif comme les planètes autour du soleil sous l'effet des forces d'attraction gravitationnelle. Ce modèle est appelé aussi Modèle planétaire de **Rutherford** (**Figure III-9**).

Il a utilisé la mécanique classique comme loi physique pour étudier le mouvement de l'électron :

- Il a utilisé la mécanique classique comme loi physique pour étudier le mouvement de

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

- l'électron est soumis à deux forces égales et opposées: Force d'attraction coulombienne du noyau et Force centrifuge (de répulsion)

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

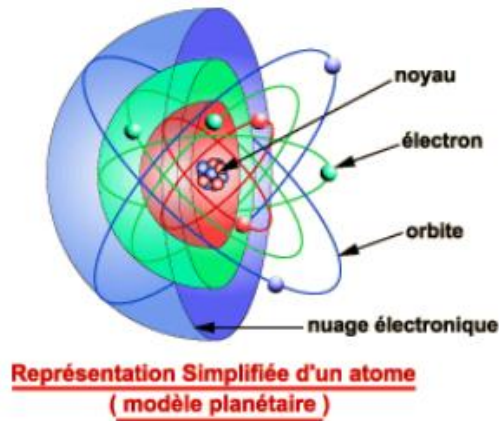


Figure III-9: Modèle planétaire de l'atome selon Rutherford

III-4-1-1 Application à l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est constitué d'un électron et d'un planétaire noyau contenant un proton. L'électron tourne autour du noyau avec une vitesse V (**Figure III-10**).

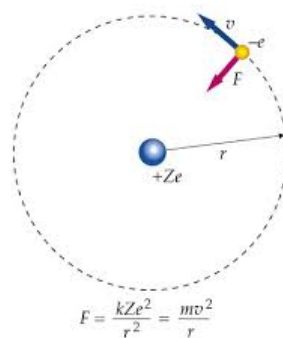


Figure III-10 : Différentes forces exercées sur l'électron d'un atome

L'électron est soumis à :

Une force d'attraction coulombienne du noyau : $|\vec{F}_a| = \frac{Ze^2}{4\pi r^2 \epsilon_0}$ et

Une force de répulsion ou centrifuge : $|\vec{F}_c| = \frac{mV^2}{r}$

Condition de stabilité $|\vec{F}_a| = |\vec{F}_c| \Rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi r^2 \epsilon_0} = \frac{mV^2}{r} \Rightarrow mV^2 = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$

Avec ϵ_0 est la permittivité du vide.

L'énergie totale du système E_T = l'énergie potentielle E_P + l'énergie cinétique E_c

$$E_P = \int_{\infty}^r F_a dr \Rightarrow E_P = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \text{ et } E_c = \frac{1}{2} mv^2 \text{ or } \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = \frac{1}{2} mv^2$$
$$\Rightarrow E_c = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \Rightarrow E_T = -E_c \Rightarrow E_T = f(r). \text{ Cela signifie}$$

que l'énergie totale de l'électron c'est une fonction continue sur l'intervalle] 0, +∞[

"C'est-à-dire" l'électron peut avoir n'importe quelle valeur d'énergie." Cela signifie que l'électron n'est pas limité à une valeur d'énergie spécifique et peut posséder une gamme de valeurs d'énergie différentes. Autrement dit ; lorsqu'un électron perd de l'énergie, il se rapproche du noyau de l'atome. Si l'électron perd suffisamment d'énergie, il finira par tomber dans le noyau. (**Figure III-11**).

En résumé ; selon la théorie de Rutherford, l'électron est en mouvement circulaire et émet un rayonnement qui entraîne une perte d'énergie. Cette perte d'énergie peut se manifester par un ralentissement du mouvement ou une diminution du rayon de l'orbite. Cependant, dans les deux cas, la théorie prédit que l'électron devrait finir par tomber dans le noyau,. Ce qui est en contradiction avec la réalité de la structure atomique. "Cette contradiction a été résolue par la théorie de Bohr".

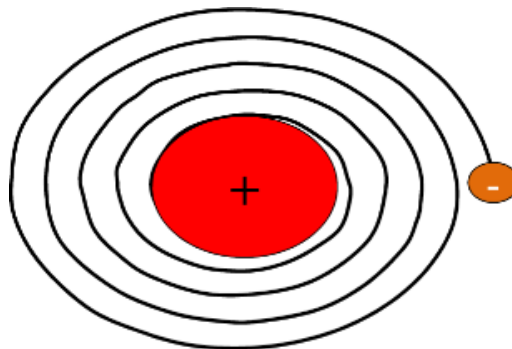


Figure III-11 : Trajectoire de l'électron selon le modèle de Rutherford

III-4-2- Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène

"Le modèle de Bohr a permis de résoudre une contradiction importante dans la théorie atomique de Rutherford, en introduisant la notion d'orbites quantifiées et en expliquant comment les électrons absorbent et émettent de l'énergie en sautant d'une orbite à une autre." atomique précédente en introduisant de nouvelles idées sur la structure atomique et le comportement des électrons.

En 1913, Niels Bohr a proposé un nouveau modèle atomique basé sur la quantification de l'énergie. Ce modèle a permis d'expliquer la structure de l'atome d'hydrogène ainsi que son spectre, et a fourni une base théorique pour l'équation de Rydberg. Le modèle de Bohr a été

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

développé pour expliquer les résultats expérimentaux précédents à l'aide de concepts classiques. Les caractéristiques principales de ce modèle sont résumées en trois postulats.

III-4-2-1 Les postulats de Bohr

En 1913, Bohr a énoncé trois postulats qui ont servi de base à son explication de l'interprétation du spectre de raies d'émission de l'atome d'hydrogène. Ces postulats ont permis de proposer une explication de la structure atomique et du comportement des électrons dans les atomes d'hydrogène.

Le premier postulat énoncé par Bohr était que l'atome ne peut pas subir de variation énergétique continue ; il ne peut exister que dans une série d'états stationnaires correspondant à des niveaux d'énergie $E_1, E_2, E_3, \dots$ En sur lesquels l'électron ne rayonne pas. En d'autres termes, l'énergie de l'électron dans un atome doit être quantifiée et ne peut pas prendre n'importe quelle valeur. L'électron doit occuper l'un des états stationnaires possibles de l'atome, chacun correspondant à un niveau d'énergie spécifique, et ne peut pas exister entre deux de ces états. Dans un état stationnaire, l'électron ne rayonne pas d'énergie et ne subit pas de perte d'énergie.

Le deuxième postulat énoncé par Bohr était que le moment cinétique orbital L de l'électron par rapport au centre de l'orbit est quantifié. Ce moment est défini comme le produit vectoriel du vecteur position $\mathbf{r}$ et du vecteur impulsion $\mathbf{p}$ de l'électron, selon la relation $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$
 $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$; $\vec{L} = m(\vec{r} \wedge \vec{v}) = L = m v r \sin(\vec{v}, \vec{r})$. $L = m v r \sin(90^\circ) = m v r$

Selon la mécanique quantique, le moment cinétique orbital de l'électron est quantifié et ne peut prendre que des valeurs discrètes. Cette quantification est liée à la quantification de l'énergie de l'électron et est déterminée par le nombre quantique orbital (l) qui peut prendre des valeurs allant de 0 à $n-1$ (où n est le nombre quantique principal). Chaque valeur de l correspond à une orbite possible pour l'électron.

$\vec{L}$ est perpendiculaire au plan de l'orbite. Ce moment ne peut donc prendre que des valeurs entières $\frac{n h}{2\pi}$. Par conséquent le moment cinétique est quantifié $m v r = \frac{n h}{2\pi}$

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

Le troisième postulat de Bohr est souvent appelé le "postulat de quantification". Il stipule que les électrons dans un atome ne peuvent occuper que des orbites (ou niveaux d'énergie) bien définis et discrets autour du noyau, et que ces orbites ont des niveaux d'énergie spécifiques et fixes. Selon ce postulat, un électron ne peut pas se trouver n'importe où dans l'atome ni avoir n'importe quelle quantité d'énergie. Au lieu de cela, il ne peut exister que dans

certaines états d'énergie quantifiés, et lorsqu'il se déplace entre ces états, il émet ou absorbe de l'énergie sous forme de photons. Ce postulat a aidé à expliquer la structure de l'atome d'hydrogène et a conduit au développement de la théorie de la mécanique quantique. Autrement dit ; Lorsqu'un système passe d'un état stationnaire d'énergie E_{n_1} à un autre état d'énergie E_{n_2} , il peut y avoir émission ou absorption d'une quantité d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux états, représentée par $\Delta E = |E_{n_2} - E_{n_1}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

Cette quantité d'énergie peut également être exprimée en termes de la constante de Planck $h = 6,623 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ (constante de Planck) et de la fréquence du rayonnement impliqué, représentée par ν . Pendant le processus d'émission, un électron d'énergie E_{n_2} peut revenir à un état d'énergie inférieur E_{n_1} , libérant ainsi son excès d'énergie sous forme de lumière. La radiation émise aura une énergie correspondant à la différence d'énergie entre les deux états, qui est négative ($E_{n_1} - E_{n_2} < 0$). (Figure III-12)

Pendant le processus d'absorption, un électron d'énergie E_{n_1} peut absorber un rayonnement s'il permet d'atteindre un état d'énergie supérieur E_{n_2} . La radiation absorbée aura une énergie positive correspondant à la différence d'énergie entre les deux états ($E_{n_2} - E_{n_1} > 0$).

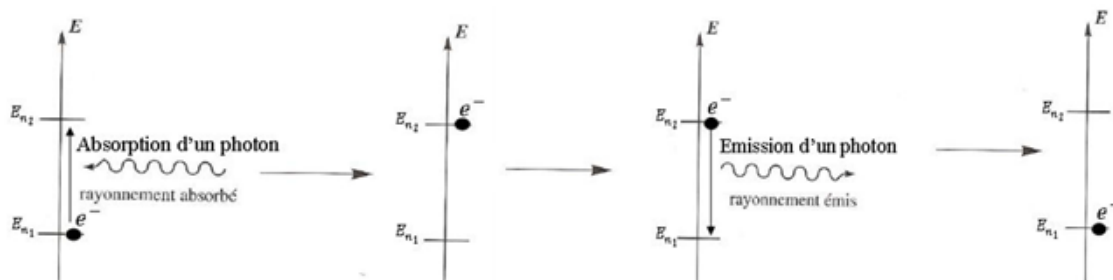


Figure III-12 L'absorption ou l'émission de photon correspond à un changement d'orbite de l'électron.

III-4-2-2 Rayon des orbites stationnaires

Le rayon de l'orbite stationnaire de l'électron de Bohr est une caractéristique d'un atome d'hydrogène dans sa configuration de base, telle que décrite par le modèle de Bohr. Dans ce modèle, l'électron est supposé se déplacer autour du noyau dans une orbite circulaire stationnaire, et la distance de cette orbite au noyau est appelée le rayon de l'orbite. **Figure (III-13)**

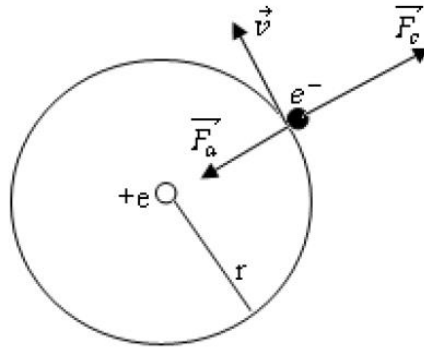


Figure III-13 : l'orbite stationnaire de l'électron selon Bohr

D'après le premier postulat de Bohr, le système est en équilibre

$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = 0 \Rightarrow |\vec{F}_a| = |\vec{F}_c| \text{ avec :}$$

$$|\vec{F}_c| = \frac{m v^2}{r} \text{ et } |\vec{F}_a| = K \frac{|q||q'|}{r^2} = K \frac{e^2}{r^2} \text{ avec } k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\text{Or: } |\vec{F}_a| = |\vec{F}_c| \Rightarrow \frac{m v^2}{r} = K \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow m v^2 = K \frac{e^2}{r} \quad (1)$$

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

$$m v r = \frac{n h}{2\pi} \Rightarrow (m v r)^2 = \left(\frac{n h}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow m v^2 = \frac{n^2 h^2}{4 m r^2 \pi^2} \quad (2)$$

L'égalité de l'équation (1) avec (2) conduit à l'expression du rayon de l'orbite:

$$K \frac{e^2}{r} = \frac{n^2 h^2}{4 m r^2 \pi^2} \Rightarrow r_n = \frac{h^2}{4 K \pi^2 e^2} n^2 \Rightarrow r_n = \text{Constant } n^2 \Rightarrow$$

On constate que l'électron ne peut exister que sur une série discontinue définie par le nombre quantique n et le rayon r.

Comme **h**, **π**, **k**, **m** et **e** sont constantes alors **r** ne dépend que de la valeur du nombre positif

$$\mathbf{n} \text{ appelé nombre quantique principal soit : } r_n = \frac{h^2}{4 K \pi^2 e^2} n^2 \quad (3)$$

$$\text{Avec : } [k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9,10^9 (\frac{N \cdot m^2}{C^2})]; [m = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}] \text{ et } [e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}]$$

$$h : \text{constante de Planck} = 6,623 \cdot 10^{-34} \text{ j.s.} \quad 2$$

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

$$a_0 = r_1 = \frac{h^2}{4 K \pi^2 e^2} (1)^2 = 0,5290 \text{ \AA} [1 \text{ \AA (Angström)} = 10^{-10} \text{ m}].$$

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

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

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

Pour $n = 5$, 5ème orbite de Bohr $r_5 = 25 \times a_0$,etc. **Figure (III-14)**

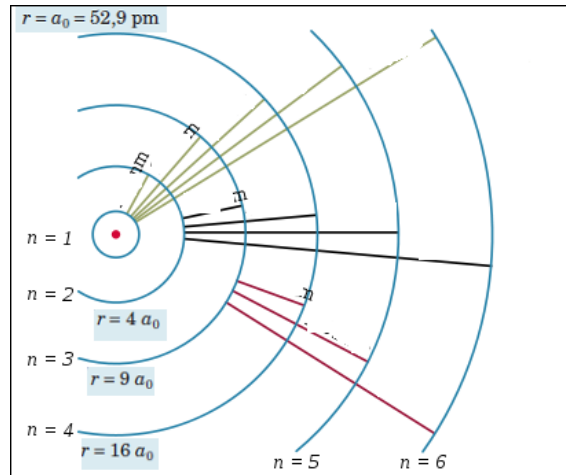


Figure (III-14) : Représentation des orbites circulaires partielles de l'atome d'hydrogène

III-4-2-3 Energie de l'électron sur une orbite stationnaire

L'énergie de l'électron sur une orbite stationnaire est la quantité d'énergie nécessaire pour maintenir l'électron sur cette orbite spécifique autour du noyau atomique. Cette énergie est liée à la distance de l'électron par rapport au noyau atomique et est déterminée par le nombre quantique principal (n) de l'orbite. Les orbites avec des valeurs de n plus élevées ont des énergies plus élevées et sont donc plus éloignées du noyau. Ces orbites sont également moins stables et l'électron est plus susceptible de passer à une orbite inférieure en émettant de l'énergie sous forme de photons.

L'énergie totale du système considéré est la somme de l'énergie potentielle E_p et de l'énergie cinétique E_c ; $E_T = E_p + E_c$ avec

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{et} \quad E_p = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r} = -K \frac{e^2}{r} \quad \text{Avec} \quad E_T = E_c + E_p \Rightarrow$$

$$E_T = -\frac{Z e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (4) \quad \text{et d'après l'équation (3) on a} \quad r_n = \frac{h^2}{4 K \pi^2 e^2} n^2 \quad (3)$$

On remplaçant l'expression de r dans l'équation (4) ; l'énergie totale du système en

$$\text{fonction de } n \text{ sera donc : } E_T = -\frac{2mK^2\pi^2 e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad (5)$$

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

Avec
$$\frac{-2mK^2\pi^2e^4}{h^2} = -21,76 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

L'énergie de l'électron sur une orbite donnée dépend exclusivement du nombre quantique principal **n**, ce qui signifie que l'énergie est quantifiée et ne peut prendre que certaines valeurs discrètes. Cela peut être exprimé par une formule mathématique spécifique (équation 5) :

Pour n = 1, $E_n = E_1 = -13,6 \frac{1}{n^2} = -13,6 \frac{1}{1^2} = -13,6 \text{ eV}$. Cette valeur représente l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène

La valeur de l'énergie quantifiée correspondant à l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est l'énergie minimale que peut avoir l'électron, et elle est atteinte lorsque le nombre quantique principal n est égal à 1. Cet état électronique est appelé l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

Effectivement, l'énergie d'un électron dans l'état fondamental de l'atome d'hydrogène est de (-13,6 eV). Lorsque l'électron reçoit un excès d'énergie, il est possible de passer à un état électronique supérieur avec une valeur plus élevée du nombre quantique principal **n**. Ces états sont appelés états excités et ont des niveaux d'énergie plus élevés que l'état fondamental.

D'où :
$$E_n = E_1 = -13,6 \frac{1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2}$$

Effectivement, le modèle de Bohr explique que l'énergie de l'électron dans un atome est quantifiée et dépend d'un nombre quantique principal **n**, qui est un entier positif. Les différents états quantifiés d'énergie pour un électron dans un atome sont déterminés par les différents nombres quantiques possibles pour cet électron. Les états quantifiés sont généralement désignés par les symboles électroniques suivants :

- **n = 1 : $E_n = E_1$** (état fondamental (l'état le plus bas en énergie))
- **n = 2, 3, 4, ... $\frac{E_1}{4}, \frac{E_1}{9}, \frac{E_1}{16}, \frac{E_1}{25}$ états excités** (d'énergie plus élevée que l'état fondamental)

Chaque état quantifié correspond à une orbite spécifique autour du noyau atomique, et l'énergie de l'électron augmente avec la valeur de **n**.

La valeur algébrique de l'énergie est minimale pour le système le plus stable, ce qui correspond à une énergie de -13,6 eV.

- Un état stationnaire est un état où l'électron d'un atome se trouve dans une position fixe par rapport au noyau, sans subir de mouvement ou de changement dans son état énergétique.
- L'état fondamental est l'état d'énergie le plus bas qu'un électron peut occuper dans un atome. C'est l'état où l'électron se trouve dans l'orbite la plus proche du noyau.
- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène correspond à l'énergie requise pour déplacer

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

l'électron d'une orbite n_1 vers une orbite n_2 (où $n_1 < n_2$). Lorsque l'électron absorbe cette quantité d'énergie, il peut passer à une orbite plus éloignée du noyau.

- L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène correspond à l'énergie nécessaire pour retirer complètement l'électron de l'atome, en le faisant passer de l'orbite $n=1$ à une position infiniment éloignée du noyau ($n=\infty$). Cette énergie est suffisamment grande pour arracher l'électron de l'attraction électrostatique du noyau et le rendre libre de se déplacer. Le niveau d'énergie correspondant à cette situation est $E=0$.

Exemple : L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

$$H \rightarrow H^+ + 1e^- \quad E_i = E_\infty - E_1 \Rightarrow E_i = 0 - (-13,6) = +13,6 \text{ eV}$$

Selon le troisième postulat de Bohr, l'électron de l'atome d'hydrogène peut passer d'un niveau d'énergie initial E_{ni} à un niveau d'énergie final E_{nf} en absorbant ou émettant un quantum

d'énergie, qui a pour expression : $\Delta E = E_{nf} - E_{ni} = \frac{2mK^2\pi^2e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$ (6)

où ; ΔE est l'énergie mise en jeu et se mesure en joules (J), E_{ni} et E_{nf} représentent respectivement les niveaux d'énergie initial et final de l'électron, exprimés en joules (J).

D'où, $\Delta E = |E_{nf} - E_{ni}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ (7)

L'égalité entre l'équation (6) et (7) $\Rightarrow$

$$|\Delta E| = |E_{nf} - E_{ni}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{2mK^2\pi^2e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \Rightarrow$$
$$\nu = \frac{|E_{nf} - E_{ni}|}{h}; \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{|E_{nf} - E_{ni}|}{hc} = \frac{1}{hc} \frac{2mK^2\pi^2e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \Rightarrow$$
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} \frac{2mK^2\pi^2e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) = 10973740 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

On en déduit : $R_H = \frac{1}{hc} \frac{2mK^2\pi^2e^4}{h^2} = 10973740 \text{ m}^{-1} \Rightarrow$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (8) \quad \text{Formule Empirique de Ritz}$$

En effet, la formule empirique de Ritz, qui permet de calculer les fréquences des raies du spectre d'émission de l'hydrogène, est basée sur la même relation que le troisième postulat de Bohr. Cette formule relie la fréquence de chaque raie émise par l'atome d'hydrogène à la

différence d'énergie entre les niveaux d'énergie initial et final : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$

Où ; λ est la longueur d'onde de la raie émise, R est la constante de Rydberg, n_i et n_j sont les

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

nombres quantiques principaux des niveaux d'énergie initial et final, respectivement.

En utilisant cette formule, il est possible de calculer les fréquences des différentes raies émises par l'atome d'hydrogène, qui sont regroupées en séries spectrales (série de Lyman, série de Balmer, série de Paschen, etc.) en fonction des valeurs des nombres quantiques n_1 et n_2 . (Figure III- 15).

La constante de Rydberg R , est une constante fondamentale qui est reliée aux propriétés de l'atome d'hydrogène et à la structure de ses niveaux d'énergie. Sa valeur calculée est proche de la valeur expérimentale donnée empiriquement par Balmer, $R_H=109677,6 \text{ cm}^{-1}$ ce qui confirme la validité de la théorie de Bohr et de la formule empirique de Ritz pour décrire le spectre d'émission de l'hydrogène.

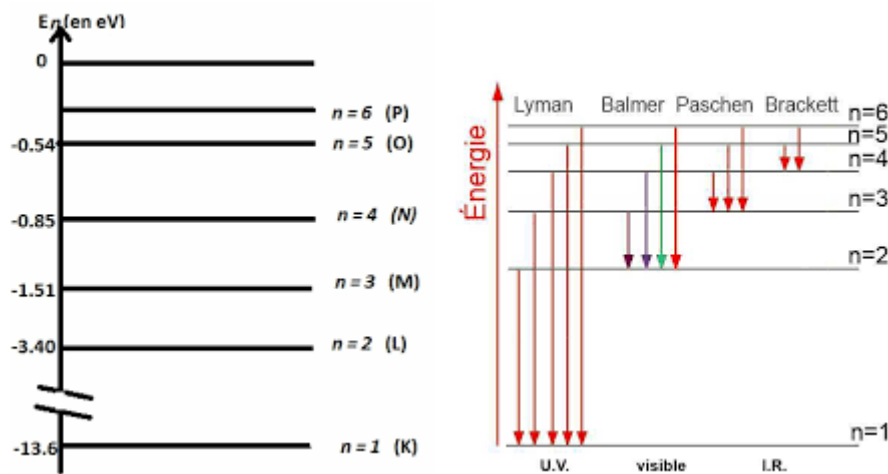


Figure III- 15 : Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.

III-4-2-4 Quantification de l'énergie de l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est un exemple de système quantique dans lequel l'énergie est quantifiée, c'est-à-dire que les niveaux d'énergie possibles sont discrets et déterminés par des nombres quantiques.

Le modèle de Bohr montre que l'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène est quantifiée et dépend uniquement de la valeur du nombre quantique principal n . Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène sont donc espacés de manière régulière et sont déterminés par la valeur de n . Plus n est grand, plus l'énergie de l'électron est élevée. Autrement dit, A chaque couche correspond une énergie bien déterminée et identique pour tous les atomes d'hydrogène. Le diagramme énergétique donne ces différents niveaux (Figure III-16)

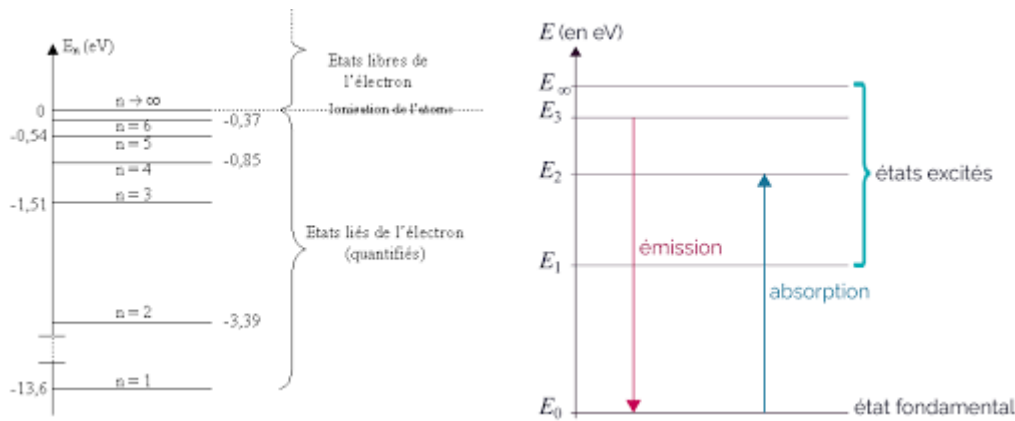


Figure III-16 : Diagramme de la quantification énergétique de l'atome d'hydrogène.

III-4-2-5 Applications aux hydrogénoïdes

Les ions hydrogénoïdes sont des ions monoatomiques qui ont une structure électronique similaire à celle de l'atome d'hydrogène. Ces ions ont un noyau chargé positivement, qui contient un proton, et un ou plusieurs électrons qui orbitent autour du noyau. Comme pour l'atome d'hydrogène, les niveaux d'énergie de ces ions sont quantifiés.

La principale différence entre les ions hydrogénoïdes et l'atome d'hydrogène réside dans leur charge électrique. Les ions hydrogénoïdes ont une charge électrique (Z) positive différente de celle de l'hydrogène neutre, ce qui modifie la structure électronique de l'ion. La charge électrique de l'ion affecte la force électrostatique entre le noyau et l'électron, ce qui modifie la valeur de l'énergie des niveaux d'énergie.

On appelle ions hydrogénoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et Z protons. Exemple : ${}^2\text{He}^+$; ${}^3\text{Li}^{+2}$; ${}^4\text{Be}^{+3}$...

Le calcul du rayon et de l'énergie de l'électron d'un ion hydrogénoïde sur une orbite n aboutit aux expressions suivantes:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (9)$$

$$r_n = -\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \frac{n^2}{Z} = 0,529 \frac{n^2}{Z} \text{ Å} = r_1 \frac{n^2}{Z} \text{ Å} \quad (10)$$

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

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (11)$$

III-4-2-6 Insuffisance du modèle de Bohr

Effectivement, le modèle de Bohr a été un grand succès dans la compréhension de l'atome d'hydrogène et de ses spectres électroniques, mais il a également montré certaines limites et incohérences. Voici quelques-unes des principales lacunes du modèle de Bohr :

1. Le modèle de Bohr ne pouvait expliquer les spectres d'atomes plus complexes que l'hydrogène. En effet, l'hydrogène est le seul atome qui possède un seul électron, et donc les niveaux d'énergie et les transitions électroniques sont relativement simples à prédire. Mais pour les atomes avec plusieurs électrons, les interactions électron-électron et électron-nucléaire sont complexes, et le modèle de Bohr ne pouvait pas les prendre en compte.
2. Le modèle de Bohr ne pouvait pas expliquer la structure fine des raies spectrales. La structure fine est due à l'interaction entre le spin de l'électron et son moment cinétique orbital, et elle est importante pour des mesures précises de la fréquence des raies spectrales. Le modèle de Bohr ne pouvait pas prendre en compte cette interaction.
3. Le modèle de Bohr ne pouvait pas expliquer le dédoublement des raies spectrales en présence d'un champ magnétique. Ce phénomène est appelé effet Zeeman, et il est dû à l'interaction entre le moment magnétique de l'électron et le champ magnétique externe. Le modèle de Bohr ne pouvait pas prendre en compte cette interaction non plus.

Ces lacunes du modèle de Bohr ont été résolues par la mécanique quantique, qui est une théorie plus complète et précise de la structure atomique. La mécanique quantique décrit les électrons comme des particules ondulatoires, et les orbitales comme des régions de l'espace où la probabilité de trouver un électron est élevée. La mécanique quantique permet également d'expliquer la structure fine, l'effet Zeeman et d'autres phénomènes observés dans les atomes complexes.

En résumé, Le modèle de Bohr, ne pouvait pas décrire les spectres d'atomes autres que l'hydrogène. Ce modèle est remplacé par la théorie fondamentale de la physique atomique formulée par De Broglie, Heisenberg et Schrödinger : c'est la mécanique quantique (ou ondulatoire) qui a conduit à la conception actuelle de la structure atomique.

III-5 Modèle atomique en mécanique ondulatoire

III-5-1-1- Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie

La dualité onde-corpuscule est un concept fondamental en physique quantique qui décrit le comportement des particules subatomiques comme des ondes et des particules en même temps. Ce concept a été développé au début du 20ème siècle par des physiciens tels que Louis

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

de Broglie, Erwin Schrödinger et Werner Heisenberg. En somme, la dualité onde-corpuscule est un concept clé de la physique quantique qui montre que la nature de la matière et de la lumière est fondamentalement différente de celle des objets macroscopiques, et que la compréhension de la mécanique quantique est essentielle pour comprendre le comportement des particules subatomiques.

Depuis la découverte du photon par Einstein, la dualité onde-corpuscule a été établie pour les radiations lumineuses. En 1924, Louis de Broglie a proposé une hypothèse selon laquelle la dualité onde-corpuscule est une propriété universelle de la physique. Il a avancé que toute particule en mouvement est liée à une onde, appelée "onde associée", ayant une longueur d'onde λ .

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

λ = longueur d'onde de Broglie ; h = constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) ; p : la quantité de mouvement de la particule = $m.v$. Avec : m est la masse de la particule et V est sa vitesse.

En effet, la lumière est principalement présentée sous forme d'ondes, mais elle possède également un caractère corpusculaire, comme en témoigne sa quantification selon l'équation de Planck. De même, selon De Broglie, la matière est principalement présentée sous forme de particules, mais peut également présenter un caractère ondulatoire dans certaines conditions. Il a suggéré que non seulement la lumière, mais aussi la matière étaient régies par l'équation mentionnée ci-dessus, dans laquelle mv représente la quantité de mouvement de la particule, qui est le produit de sa masse au repos (en kg) par sa vitesse (en m/s), **à condition que sa vitesse ne soit pas trop proche de celle de la lumière.**

La loi de **(De Broglie)** permet de retrouver la condition de quantification utilisée par Bohr :

En considérant l'électron comme une onde, nous avons maintenant une base théorique pour l'un des postulats de Bohr : l'électron ne peut se déplacer que sur des orbites pour lesquelles

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

En fait, en isolant le terme mv de cette équation ainsi que de l'équation de De Broglie, on peut démontrer que la circonférence de l'orbite, $2\pi r$, correspond à un nombre entier de longueurs d'onde, λ (*figure III-17*).

$$m v r = \frac{n h}{2\pi} \Rightarrow m v = \frac{n h}{2 \pi r} \quad (1)$$

$$\{(1) = (2)\} \Rightarrow \frac{n h}{2 \pi r} = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow 2 \pi r = n h$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \Rightarrow m v = \frac{h}{\lambda} \quad (2)$$

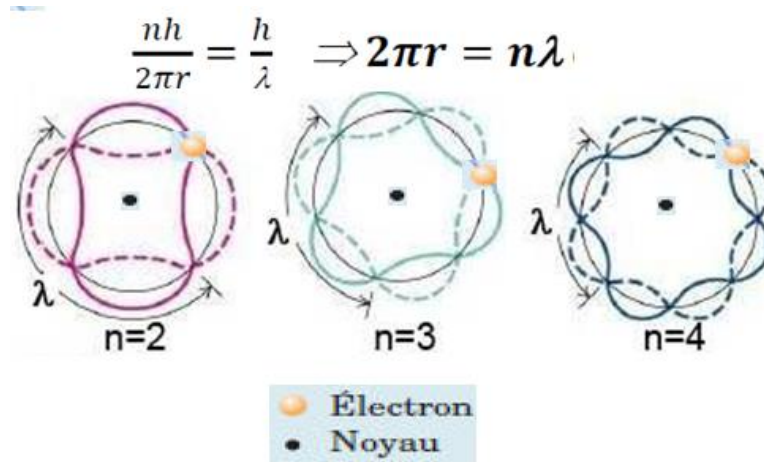


figure III-17 représentation de l'électron comme une onde stationnaire

Lorsque l'on considère l'électron comme une onde stationnaire, il peut être représenté par une fonction d'onde qui indique la probabilité de le trouver dans une région de l'espace autour du noyau atomique. Cette fonction d'onde peut être visualisée sous la forme d'une orbitale, qui est un nuage de probabilité représentant la région de l'espace où l'électron a la plus grande probabilité d'être trouvé.

Exemple : calcul des longueurs d'onde λ associées aux particules suivantes :

Particule **microscopique** : Electron de masse $m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$ et de vitesse $V = 10^7$

$$m/s \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \times 10^{-34}}{9,11 \cdot 10^{-31} \times 10^7} = 0,736 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$0,736 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; Valeur mesurable et correspond à la longueur d'onde λ des Rayons X

➤ Particule **macroscopique** : balle de tennis de masse $0,05 \text{ kg}$ et de vitesse 40 m/s

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \times 10^{-34}}{0,05 \times 40} = 3,3 \times 10^{-34} \text{ m}$$

$3,3 \times 10^{-34} \text{ m}$. Cette valeur n'est pas vérifiable. Elle n'a aucun sens

III-5-1-2- Principe d'incertitude d'Heisenberg

Le principe d'incertitude, également connu sous le nom d'incertitude d'Heisenberg, est un concept fondamental en physique quantique qui énonce qu'il est impossible de mesurer avec une précision absolue deux grandeurs physiques complémentaires, telles que la position et la quantité de mouvement, ou l'énergie et le temps.

Le principe d'incertitude a été énoncé pour la première fois par Werner Heisenberg en 1927,

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

et il découle de la dualité onde-corpuscule des particules subatomiques. En effet, en raison de la nature ondulatoire de ces particules, leur position et leur quantité de mouvement ne peuvent être connues simultanément avec une précision absolue.

En 1927, Werner Heisenberg généralisa ce problème de l'imprécision sur la position et la quantité de mouvement d'un électron sous forme d'un énoncé :

Enoncé : La position $\mathbf{x}$ et la quantité de mouvement $\mathbf{p}$ d'une particule ne peuvent être déterminées simultanément avec plus de précision que celle donnée par cette relation:

$$\Delta X. \Delta P \geq \frac{h}{4\pi} \Rightarrow \Delta X. m \Delta V \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2} \quad \text{Avec ; } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Δx : incertitude sur la position

$\Delta p = m \Delta V$ incertitude sur la quantité de mouvement et ;

h est la constante de Planck. Cette équation indique que le produit de l'incertitude sur la position et l'incertitude sur la quantité de mouvement d'une particule est supérieur ou égal à une constante fondamentale, déterminée par la constante de Planck.

Cette équation montre que plus on mesure précisément la position d'une particule, plus l'incertitude sur sa quantité de mouvement est grande, et inversement. En d'autres termes, plus on connaît précisément la position d'une particule, moins on peut connaître précisément sa quantité de mouvement, et vice versa. Cette limitation fondamentale a des implications importantes pour la mesure et la compréhension des phénomènes quantiques.

En résumé, la relation établie par Heisenberg est connu sous le nom de principe d'incertitude, elle justifie l'utilisation de fonctions d'onde pour décrire la structure électronique de l'atome

III-5-2- Fonction d'onde

En physique quantique, la fonction d'onde est une fonction mathématique qui décrit l'état quantique d'un système. Elle est utilisée pour calculer la probabilité de trouver une particule dans une certaine position ou avec une certaine quantité de mouvement, ainsi que pour décrire les propriétés quantiques d'un système, telles que la superposition et l'interférence.

La fonction d'onde est généralement notée $\psi(\mathbf{x},t)$, où $\mathbf{x}$ représente la position de la particule et t représente le temps. Elle est définie de telle sorte que le carré de son module $|\psi(\mathbf{x},t)|^2$ représente la densité de probabilité de trouver la particule à la position $\mathbf{x}$ et au temps t . Autrement dit ;

A toute particule se trouvant à l'instant t au point M de coordonnées $(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})$, on associe une fonction d'onde $\Psi(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z},t)$ qui est une fonction réelle, complexe, positive, négative ou nulle, dont le carré de son module $(|\Psi(\vec{r},t)|^2)$ représente la probabilité de présence de la

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

particule dans un élément de volume $dV = dx dy dz$

$$dP = \Psi^2(x, y, z, t) dV$$

La probabilité de trouver l'électron dans un volume V est évidemment 1 :

$$P = \int dP = \iiint_{\text{l'espace}} \Psi^2(x, y, z, t) dx dy dz = 1$$

On dit que la fonction d'onde est **normée**

En mécanique quantique, la trajectoire de l'électron n'existe plus en tant que concept physique bien défini. Elle est plutôt remplacée par la notion de probabilité de présence de l'électron dans l'espace. Cette idée implique l'abandon de la notion d'orbite précise pour l'électron autour du noyau et son remplacement par celle d'orbitales atomiques (OA), qui définissent une région de l'espace où la particule a une probabilité de présence dP , décrite mathématiquement par la fonction d'onde Ψ .

La fonction d'onde est soumise à l'équation de Schrödinger, qui décrit l'évolution temporelle de l'état quantique d'un système. Cette équation est utilisée pour calculer la fonction d'onde à différents moments dans le temps, et donc pour prédire l'évolution d'un système quantique.

III-5-3- Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale en physique quantique qui décrit l'évolution temporelle de la fonction d'onde d'un système quantique. Elle a été proposée par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1926.

Les fonctions d'ondes, associés aux électrons, ne sont pas déterminées expérimentalement mais peuvent être calculées. Elles sont les solutions d'une équation différentielle, appelée équation de Schrödinger : $\hat{H} \Psi = E \Psi$

Où E est l'énergie propre du système et

$\hat{H}$ est l'opérateur correspondant : l'hamiltonien du système $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$ avec,

Δ est Le laplacien $= \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$, V : Energie potentielle, m : Masse de l'électron

$\hbar$: Constante de Planck

Ψ est la fonction d'onde du système,

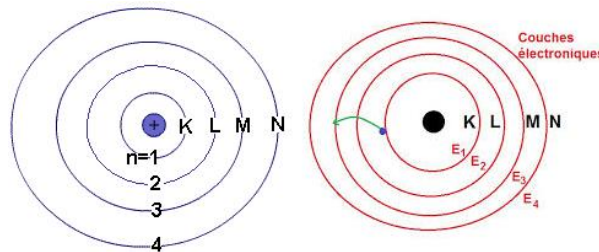
La solution de l'équation de Schrödinger fait apparaître une quantification : les solutions dépendent de paramètres qui ne peuvent prendre que des valeurs discrètes, les **nombres quantiques**. $R(r)$ dépend du nombre quantique principal, n , et du nombre quantique azimuthal, l . $Y(\theta, \phi)$ dépend du nombre quantique azimuthal, l , et du nombre quantique magnétique, m_l . l peut varier de 0 à $n - 1$. m_l peut varier de $-l$ à $+l$.

III-5-4- Nombres quantiques

Les nombres quantiques sont des nombres utilisés pour décrire les propriétés quantiques des particules subatomiques, notamment les électrons dans un atome. Il existe quatre nombres quantiques principaux : Le nombre quantique principal (**n**) ; Le nombre quantique secondaire (**l**) , Le nombre quantique magnétique (**m**) et Le nombre quantique de spin (**s**).

III-5-4-1- Nombre quantique principale « n »

Le nombre quantique principal (**n**) : Il représente le niveau d'énergie de l'électron et correspond à la distance moyenne de l'électron par rapport au noyau. Les valeurs possibles de n sont des nombres entiers positifs. Il est d'usage de désigner ces couches par les lettres **K, L, M, N** lorsque n prend respectivement les valeurs 1, 2, 3,4. Cependant, on peut représenter les différents niveaux d'énergie de l'atome sous forme de couches électroniques, comme dans le schéma ci-dessous :



III-5-4-2- Nombre quantique secondaire ou Azumutal « l »

Le nombre quantique secondaire (**l**) : Il représente le moment angulaire orbital de l'électron et détermine sa forme orbitale. Les valeurs possibles de l dépendent de la valeur de **n** et sont des entiers allant de **0 à (n-1)**. C'est un entier positif ou nul qui définit la sous-couche électronique et la symétrie de cette sous-couche. Comme vous l'avez indiqué, sa valeur est telle que :

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

III-5-4-3- Nombre quantique magnétique « m »

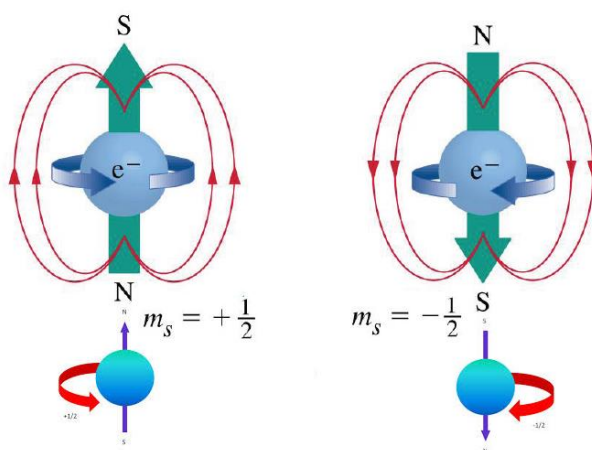
Le nombre quantique magnétique (**m**) : Il représente l'orientation spatiale de l'orbite de l'électron par rapport à un champ magnétique extérieur. Les valeurs possibles de m dépendent de la valeur de l et vont de -l à +l. C'est un entier négatif nul ou positif. Il définit l'orbitale atomique (OA) ou la case quantique (représentée par un carré). Il est entier tel que : $-l \leq m \leq +l$, soit **(2l+1)** valeurs différentes pour chaque valeur de l.

En résumé, chaque état (n ,l ,m) du système correspond une fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}(r, (\theta, \phi))$ appelé orbitale atomique qui définit la distribution spatiale de la charge électrique de l'électron autour du noyau.

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

III-5-4-4- Nombre quantique de spin « s »

Le nombre quantique de spin (s) : Il représente la quantité de mouvement de spin de l'électron autour de son propre axe. Effectivement, pour décrire les orbitales atomiques (OA), les trois premiers nombres quantiques (n , l , m) sont suffisants. Cependant, pour quantifier le moment cinétique intrinsèque de l'électron, on lui attribue un quatrième nombre quantique de spin m_s (ou s). Ce nombre quantique représente l'orientation du moment cinétique intrinsèque de l'électron autour de son propre axe comme dans le schéma ci-dessous :



Le nombre quantique de spin ne peut prendre que deux valeurs : $+1/2$ ou $-1/2$, ce qui signifie que l'électron a deux orientations possibles du moment cinétique intrinsèque. Ainsi, l'état d'un électron est caractérisé par les quatre nombres quantiques n , l , m et m_s . Les quatre nombres quantiques sont nécessaires pour décrire complètement la distribution électronique dans un atome et pour prédire ses propriétés chimiques

En résumé ; ces nombres quantiques sont utilisés pour décrire la structure électronique des atomes et pour prédire les propriétés chimiques des éléments.

III-6- Structure électroniques des atomes

L'équation de Schrödinger pour un système quantique, $\mathbf{H} \Psi = \mathbf{E} \Psi$, est l'équation fondamentale de la mécanique quantique qui décrit le comportement des particules subatomiques. Dans cette équation, $\mathbf{H}$ représente l'opérateur hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde et $\mathbf{E}$ est l'énergie totale du système. Cependant, pour la plupart des systèmes quantiques, l'opérateur hamiltonien contient des termes de répulsion entre les particules, ce qui rend l'équation $\mathbf{H} \Psi = \mathbf{E} \Psi$ très difficile à résoudre analytiquement. Dans le cas des atomes monoélectroniques tels que l'hydrogène et les hydrogénoïdes, le terme de répulsion est absent, ce qui permet de résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour ces systèmes.

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

II-6-1- Atome d'hydrogène en mécanique quantique

Étant donné que l'atome d'hydrogène ne contient qu'un seul proton et un seul électron, l'étude de ce système se concentre sur l'interaction entre ces deux charges, qui sont séparées par une distance r . L'énergie potentielle du système, $V(r)$, est déterminée par cette interaction.

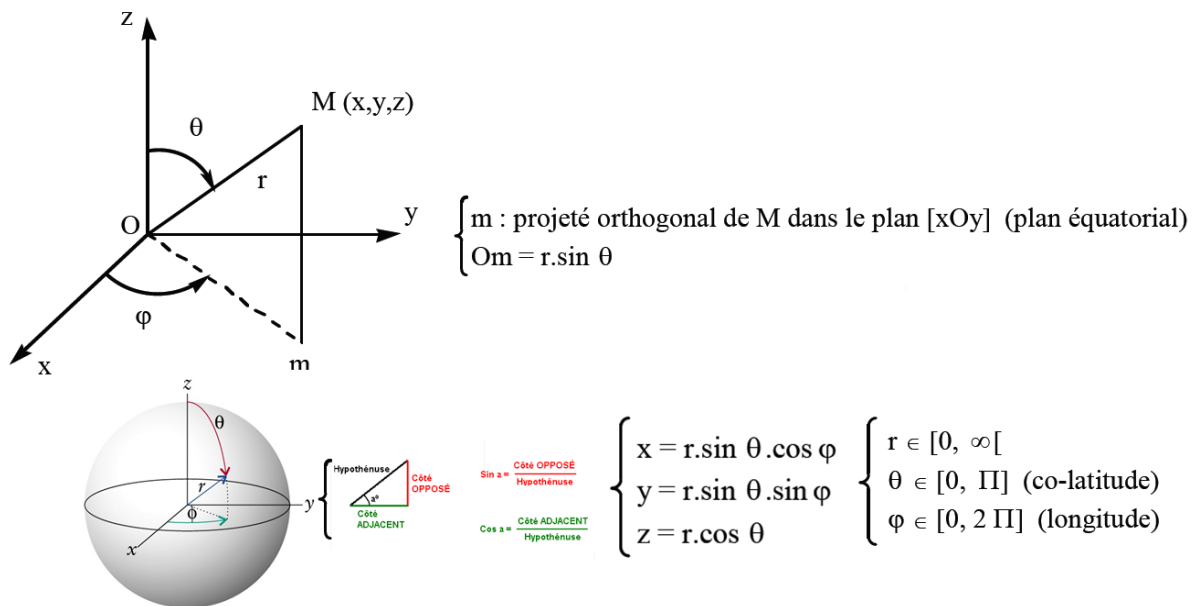
$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Avec $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta + V(r)$ et $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

L'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes s'écrit alors : $\hat{H} \Psi = E \Psi(x, y, z)$

$$\Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \Psi = E \Psi(x, y, z) \quad (1)$$

Pour résoudre cette équation, il est préférable de passer en coordonnées sphériques r, θ et ϕ , Pour rendre l'équation avec une seule variable en fonction de r ; le proton est placé à l'origine du référentiel de l'électron au point M de coordonnées comme dans le schéma ci-dessous :



On remplace les coordonnées cartésiennes de l'équation (1) par les coordonnées sphériques

$(r, \theta \text{ et } \phi)$ cette dernière devient :

équation (1) $\Rightarrow$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right) \right] - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \Psi = E \Psi(x, y, z)$$

Avec $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$

Les solutions de cette équation sont de la forme :

$$\Psi_{(n,l,m)}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \times \Theta_{l,m}(\theta) \times \Phi_{l,m}(\varphi) = R_{n,l}(r) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad \text{avec ;}$$

$R_{n,l}(r)$: Partie radiale

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$: Partie angulaire

On voit que $\Psi_{(n,l,m)}(r, \theta, \varphi)$ peut se mettre sous la forme d'un produit :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi) \quad (2)$$

III-6-2- Atomes à plusieurs électrons

III-6-2-1 Equation de Schrödinger à plusieurs électrons

La prise en charge de l'atome ou de l'ion contenant **N électrons** est plus difficile que celle de l'atome d'hydrogène en raison de la complexité de l'expression de l'énergie potentielle du système. Cette expression comprend des termes négatifs résultant de l'attraction des électrons vers le noyau ainsi que des termes positifs résultant de la répulsion mutuelle des électrons. La présence de ces termes complique le problème.

Considérons l'exemple de l'atome **d'hélium avec 2 électrons (Z=2)**. En supposant que le noyau est immobile, les distances des deux électrons par rapport au noyau peuvent être notées **r_1** et **r_2** , tandis que la distance entre les deux électrons peut être notée **r_{12}** .

L'énergie potentielle du système à 3 charges est égale à :

$$V(r) = -\frac{Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1} - \frac{Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1} - \frac{2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

L'énergie cinétique sera la somme des énergies cinétiques des 2 électrons :

$$E_c = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) ; \text{ On en déduit l'Hamiltonien H de l'atome d'He :}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \quad \text{avec ;}$$

Δ_1 et Δ_2 étant les laplaciens des 2 électrons.

L'équation de Schrödinger) dans ce cas s'écrit : $\hat{H} \Psi = E \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$ car ;

Ψ dépend des coordonnées des 2 électrons que l'on écrit plus simplement comme suit :

$$\Psi = \Psi_{(1,2)}$$

La résolution mathématique d'un tel problème est impossible et l'on doit faire appel à des approximations.

III-6-2-2 Résolution approchée :

L'une des hypothèses que nous avons utilisées est l'approximation Born-Oppenheimer, qui consiste à considérer le noyau comme immobile. La deuxième hypothèse est de se ramener à un résultat similaire à celui des hydrogénoïdes. Pour illustrer cela, prenons l'exemple de l'atome d'hélium. Chaque électron est attiré par le noyau chargé positivement de $(+2e)$ et repoussé par l'autre électron chargé négativement de $(-e)$. Nous pouvons remplacer ces forces par une force unique due à l'attraction du noyau sur l'électron, mais la charge effective du noyau serait alors fictive et égale à $(2 - \sigma)$. On appelle (σ) constante d'écran.

Moyennant cette approximation, l'Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2-\sigma_1}{r_1} + \frac{2-\sigma_2}{r_2} \right).$$

Ici $\sigma_1 = \sigma_2$ constante d'écran relatives aux deux électrons. $\hat{H}$ est la somme de 2 termes :

L'Hamiltonien 1 ne dépend que de l'électron 1 et l'Hamiltonien 2 ne dépend que de l'électron 2

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2-\sigma_1}{r_1} \right) \quad \text{et} \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2-\sigma_2}{r_2} \right)$$

$$\text{On a donc : } \hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad \text{et} \quad (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \Psi = E \Psi (1,2)$$

Ceci conduit à poser $\Psi (1,2) = \varphi (1)\varphi (2)$ c'est-à-dire que la fonction d'onde $\Psi (1,2)$ apparait comme le produit de deux fonctions $\varphi (1)$ et $\varphi (2)$ qui dépend uniquement par l'électron (1) et (2) respectivement.

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

En posant pour les énergies $E = E_1 + E_2$, on obtient facilement ;

$\widehat{H}_1 \varphi_1 = E_1 \varphi_1$ et $\widehat{H}_2 \varphi_2 = E_2 \varphi_2 \Rightarrow$ Nous sommes donc amenés à résoudre le problème hydrogénoïde.

En général, n atome d'un numéro atomique Z donné, une simplification courante consiste à considérer que le potentiel auquel chaque électron est soumis est de type :

$$-\frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{Avec} \quad Z^* = Z - \sigma$$

Z^* s'appelle la charge nucléaire fictive ; σ est la constante d'écran de l'électron.

Cette approximation permet de simplifier la résolution mathématiquement impossible de l'équation de Schrödinger polyélectronique. En effet, elle permet de la ramener à la résolution de N équations de Schrödinger monoélectroniques de type hydrogénoïde. Pour l'électron i :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_i) - \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \varphi(i) = E_i \varphi(i) \quad \text{Avec} \quad Z^* = Z - \sigma$$

La fonction d'onde s'écrit $\Psi(1, 2, 3, \dots, i, \dots, N) = \varphi(1) \varphi(2) \dots \varphi(i) \dots \varphi(N)$

L'énergie totale est $E_T = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots + E_N$

On peut même donner la valeur de l'énergie E_i du i^{eme} électron.

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n^2} \text{ eV}$$

Les calculs montrent que l'énergie d'un électron dépend non seulement de son nombre quantique principal n, mais aussi de son nombre quantique secondaire l, car $0 \leq l \leq n-1$.

Ainsi, pour tout électron de nombre quantique n et l, l'énergie est donnée par :

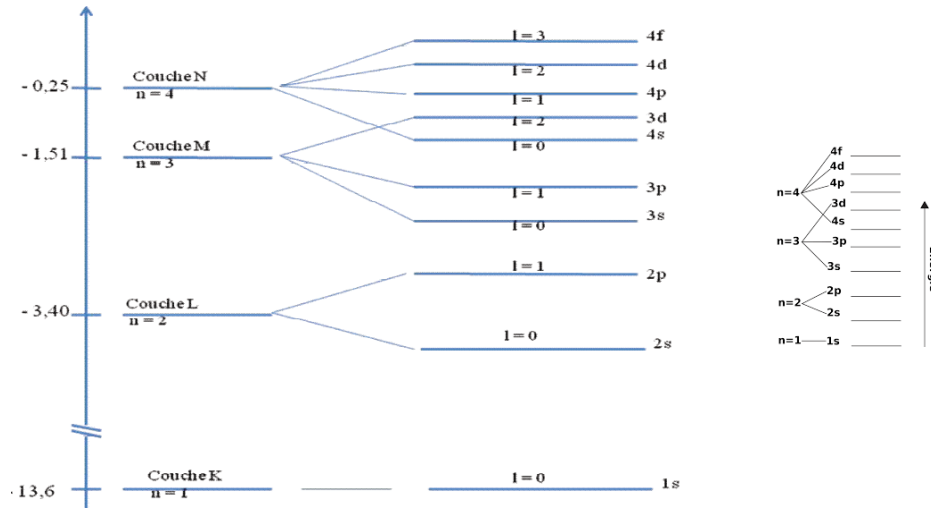
$$E_{n,l} = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n^2}$$

En observant, par rapport au niveau de l'atome d'hydrogénoïde d'énergie $E_n = -13,6 Z^2 / n^2$, il apparaît des sous niveau d'énergie $E_{n,l}$. Alors que pour $n = 2$, par exemple, on aurait $n^2 = 4$ état donc 4 O.A. de même énergie.

On obtient dans le cas de l'atome à plusieurs électrons (4 O.A) mais dont les énergies sont différentes (sous niveaux) on aura l'O.A. (2s) d'une part et les 3 O.A. (2p) d'autres part. les 3

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

O.A. (2p) auront même énergie, mais cette énergie sera différente de celle de l'O.A. (2s). On dit que la dégénérescence de l'énergie est partiellement levée. C'est ainsi que les sous couches d'un même niveau n de ces atomes auront des énergies différentes, d'où le diagramme énergétique suivant :



En résumé, pour tout électron de nombre quantique n et l , l'énergie est donnée par

$E_{n,l} = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^2}$ Avec $Z^* = Z - \sigma$ et σ : la constante d'écran est calculée à l'aide des règles empiriques **de Slater**.

La constante d'écran de Slater est une valeur numérique utilisée en chimie quantique pour prendre en compte l'effet de la répulsion électronique sur la force d'attraction électrostatique entre le noyau et un électron donné. Elle est notée " σ " et est calculée en fonction du nombre et de la configuration électronique des électrons dans l'atome considéré. La constante d'écran de Slater représente une approximation de l'effet de répulsion électronique en considérant que chaque électron de la couche interne de l'atome exerce une répulsion partielle sur les électrons de la couche externe. Cette approximation permet de simplifier les calculs de la structure électronique des atomes et des molécules. La constante d'écran de Slater est ainsi une notion importante en chimie quantique. Dans le cas général, l'effet d'écran σ_j sur l'électron j est la somme des effets d'écran $\sigma_{j,...i}$ exercés sur l'électron j par tout autre électron i , en tenant compte de la situation de l'électron j . Selon Slater les effets des autres électrons sont déterminés par les règles suivantes:

- Chaque électron au même groupe que l'électron j exerce un effet écran équivalent à 0,35 (charges électroniques), à l'exception du groupe **1s** pour lequel l'écran d'un électron sur l'autre est 0,30.

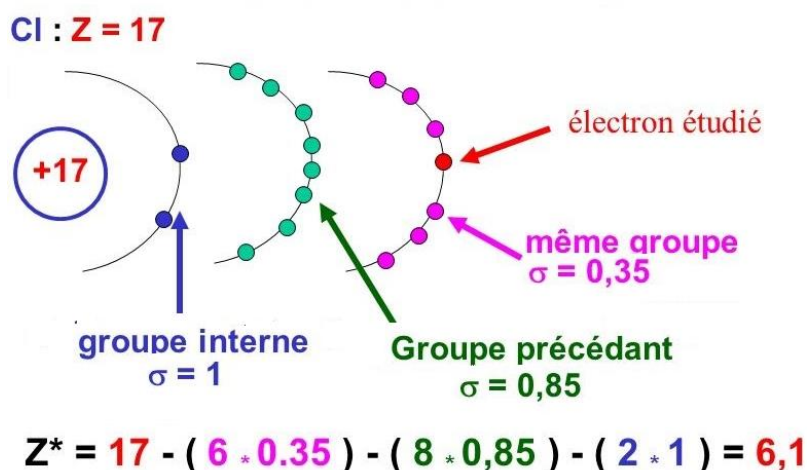
Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

- Un électron j d'un groupe ns np subit un écran de 0,85 par chaque électron de nombre quantique principal ($n - 1$), ainsi qu'un écran de 1,00 par chaque électron de nombre quantique principal inférieur.
- Un électron j d'un groupe nd ou nf subit un écran de 1,00 par chaque électron d'un groupe inférieur, soit avec une valeur inférieure de n , soit avec la même valeur de n que l'électron j et une valeur inférieure de l .

Type d'é	même groupe	groupes $n-1$	groupes $< n-1$
(1s)	0,30		
(ns,np)	0,35	0,85	1,00
(nd), (nf)	0,35	1,00	1,00

Remarque : Ces règles empiriques sont applicables pour les premières périodes mais deviennent très aléatoires lorsque $n > 4$.

Exemple : Cl_{17}



III-6-3 Orbitales atomiques : O.A

Les orbitales atomiques (O.A) sont des régions de l'espace autour d'un noyau atomique où la probabilité de trouver un électron est la plus élevée. Les O.A sont déterminées par les nombres quantiques n , l et m , qui décrivent respectivement la taille, la forme et l'orientation spatiale des O.A. Les orbitales atomiques sont classées en fonction de leur nombre quantique principal (n), qui détermine l'énergie de l'électron et la distance moyenne de l'électron par rapport au noyau. Les orbitales atomiques avec le même nombre quantique principal forment une couche électronique.

La résolution mathématique de $H\Psi = E\Psi$ a conduit à poser $\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi)$ étant d'ailleurs le produit d'une fonction de θ par une fonction de Ψ .

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

Le calcul montre que : $\Psi_{(n,l,m)}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

La partie radiale $R_{n,l}(r)$ de l'O.A ne dépend que de n et l et. (définie la couche)

La partie angulaire $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ de l'O.A ne dépend que de l et m . (définie la géométrie)

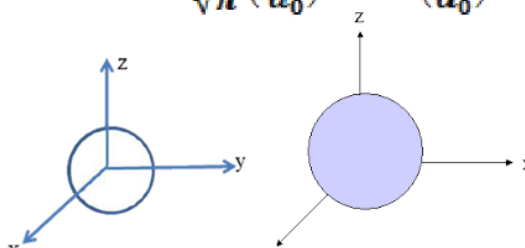
Pour $n = 1$

Seul l'état $(1, 0, 0)$ est possible, il est décrit par la fonction d'onde :

$\Psi_{(1,0,0)} = R_{1,0}(r) Y_{0,0}(\theta, \varphi)$, c'est une orbitale atomique (**1s**) dont la forme est sphérique. Son énergie : $E_1 = -13,6$ eV. Donc ;

$\Psi_{1,0,0}$ ou Ψ_{1s} ou $(1s)$: correspond à $n=1, l=0$ (et donc $m_l = 0$).

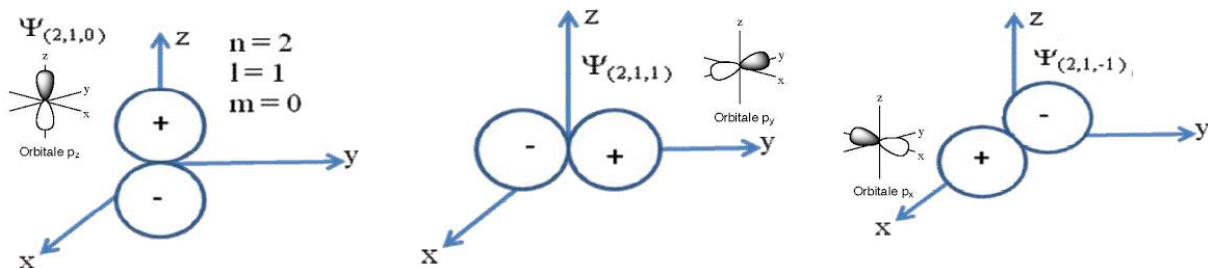
$\Psi_{1,0,0} = \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-r}{a_0} \right)$ avec a_0 le rayon de l'atome de Bohr ($a_0 = 0,529$ Å).

$$\Psi_{1,0,0} = 1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-r}{a_0} \right)$$


orbitale atomique 1s

La forme de chaque O.A. est donnée par la représentation de sa partie angulaire :

- L'O.A. est formé de deux sphères tangentes en O. Elles sont portées par l'axe Oz, cette O.A. est : **2Pz** ($n=2, l=1, z = \text{direction Oz}$)
- L'O.A. est formé de deux sphères tangentes en O. Elles sont portées par l'axe Oy, cette O.A. est : **2Py**
- L'O.A. est formé de deux sphères tangentes en O. Elles sont portées par l'axe Ox, cette O.A. est : **2Px**



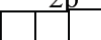
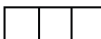
Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

III-7- Configuration électroniques des atomes

La configuration électronique d'un atome décrit comment les électrons sont répartis dans les différentes orbitales atomiques de l'atome. Elle est déterminée par le nombre d'électrons de l'atome et la façon dont ils sont répartis dans les différentes couches électroniques.

La configuration électronique peut être écrite en utilisant la notation de Schrödinger, qui consiste à écrire les orbitales atomiques occupées par les électrons sous forme de symboles. Les symboles utilisés pour les orbitales sont des lettres qui représentent la forme de l'orbital, suivi d'un indice qui indique le nombre d'électrons dans cet orbital.

En résumé, L'état de chaque électron est défini par les quatre nombres quantiques **n**, **l**, **m** et **s**. La représentation des différentes OA est la même que celle de l'atome d'hydrogène. On appelle configuration (ou structure) électronique d'un atome ${}_Z\text{X}$, la façon avec laquelle les Z électrons sont répartis dans les différentes OA. **(Figure III-18)**

n (couche)	l (sous-couche)	m	Notation	Cases quantiques
1 (K)	0 (s)	0	1s	1s 
2 (L)	0 (s)	0	2s	 
	1 (p)	-1	3p _x	
		0	2p _y	
		1	2p _z	
3 (M)	0 (s)	0	3s	  
	1 (p)	-1	2p _x	
		0	2p _y	
		1	2p _z	
	2 (d)	-2	3d _{xy}	
		-1	3d _{yz}	
		0	3d _{zx}	
		1	3d _{x²-y²}	
		2	3d _{z²}	

Sous couche ns → 1 O.A (ns) Sous couche np → 3 O.A (np) Sous couche nd → 5 O.A (nd)

Figure III-18 : Organisation du nuage électronique en couches, sous couches et orbitales atomiques

Lorsque les électrons sont répartis dans les différentes orbitales atomiques, il est crucial de respecter les règles suivantes :

1. Principe de remplissage de l'orbitale (Principe de stabilité) :

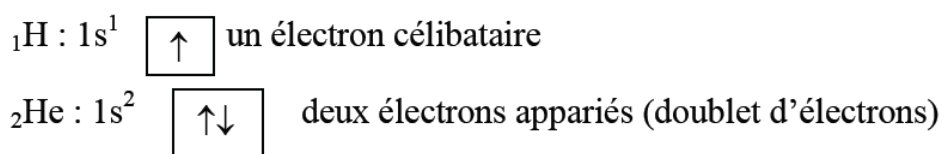
Les électrons remplissent d'abord les orbitales les plus basses en énergie disponibles avant de passer aux orbitales de plus haute énergie

2. Principe d'exclusion de Pauli : chaque électron doit avoir un spin unique, donc deux

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

électrons dans la même orbitale doivent avoir des spins opposés. Autrement dit ; Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir les quatre nombres quantiques identiques.

Exemple :

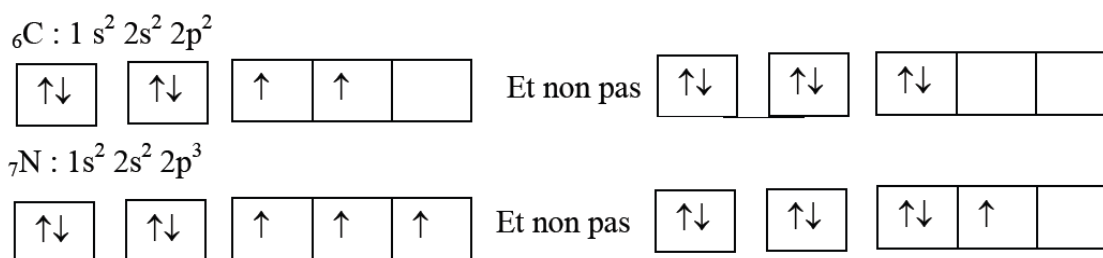


Remarque : Une couche électronique de rang n comprend n^2 orbitales atomiques et contient au maximum $2n^2$ électrons. Ainsi, la capacité d'accueil maximale des sous couches ns , np , nd et nf est de 2, 6, 10 et 14 électrons, respectivement.

3. Règle de Hund ou de la multiplicité maximale :

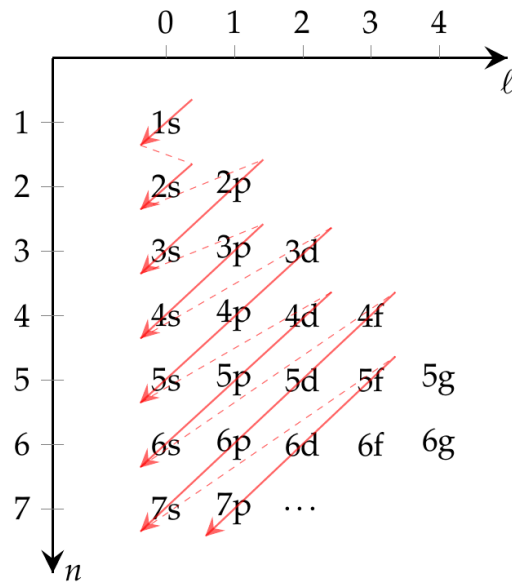
Lorsqu'il y a plusieurs orbitales d'une même sous-couche électronique, les électrons occupent chaque orbital individuellement avant de commencer à les appairer. De plus, les électrons appariés ont des spins opposés pour minimiser la répulsion électrostatique.

Exemple :



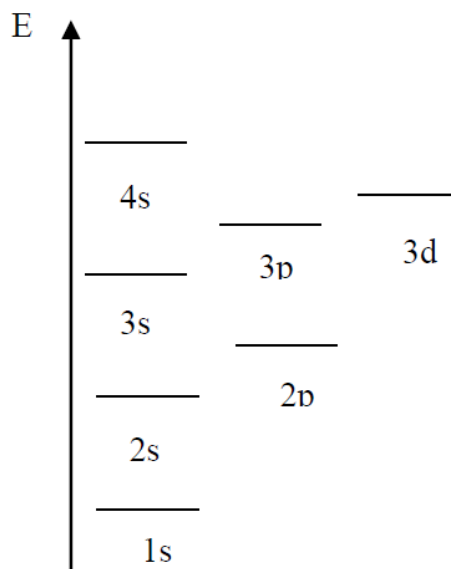
4- Règles de Klechkowski

Pour que l'atome atteigne son état fondamental d'énergie minimale, les couches et sous-couches électroniques doivent être remplies dans un ordre croissant de la somme des nombres quantiques principaux (n) et secondaires (l). Si plusieurs sous-couches ont la même somme ($n+l$), alors la sous-couche avec la valeur la plus faible de n doit être remplie en premier. Cette approche garantit que les électrons sont répartis de manière équilibrée dans les différentes couches et sous-couches électroniques, ce qui minimise l'énergie totale de l'atome.



Ainsi l'ordre du remplissage des sous couches électroniques est :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p...



Remarque

- L'ordre des énergies croissantes est l'ordre des valeurs croissantes de la somme $(n+l)$
- Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de $(n+l)$, la sous-couche, avec la plus petite valeur de n , a l'énergie la plus basse.
- Le 8^{ème} niveau énergétique n'existe pas. La configuration des éléments du 7^{ème} niveau se terminent par la configuration : 7s 5f 6d.

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

5- Exceptions de la règle de Klechkowski

Lorsqu'une sous-couche est vide, partiellement remplie ou remplie de manière symétrique, cela confère à l'atome une énergie électronique totale plus faible, ce qui lui confère une plus grande stabilité. Cela explique pourquoi les atomes avec des configurations électroniques particulières, telles que $(n-1) d^9 ns^2$ (Cu, Ag et Au) et $(n-1) d^4 ns^2$ (Cr, Mo), qui se transforment respectivement en $(n-1) d^{10} ns^1$ et $(n-1) d^5 ns^1$ (un électron de la sous couche s transite vers la sous couche d pour la compléter à 5 ou à 10 électrons) : la configuration ainsi obtenue sera stable que la configuration prévue de Klechkowski, comme le tableau indique au dessous :

Elément	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
$_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
$_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
$_{57}\text{La}$	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$

En ce qui concerne les sous-couches f, le niveau d est rempli en premier lieu avec un électron avant que le niveau f ne commence à se remplir. Cela est dû à la forme complexe des orbitales f, qui nécessitent une énergie plus élevée pour être remplies et sont donc moins stables que les orbitales s, p et d.

En respectant ces règles, on peut déterminer la configuration électronique d'un atome et la façon dont les électrons sont répartis dans les différentes orbitales atomiques.

6- Couche de valence

La couche de nombre quantique principal le plus élevé dans l'état fondamental d'un atome est appelée couche externe ou couche périphérique. C'est la couche qui contient les électrons les plus éloignés du noyau atomique. Les électrons situés dans cette couche sont appelés électrons de valence et ils jouent un rôle crucial dans les propriétés chimiques de l'élément.

Les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons chimiques et les réactions chimiques. Ils déterminent la réactivité de l'atome et la façon dont il interagit avec d'autres atomes pour former des molécules.

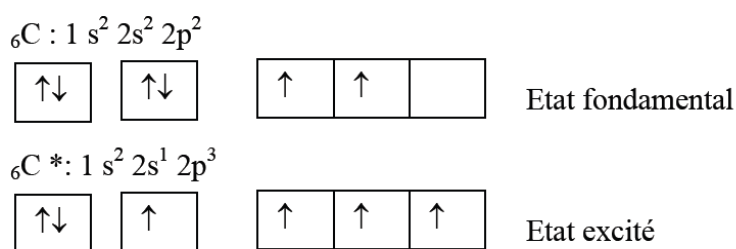
7- Etat excité

L'état excité d'un atome est un état dans lequel un ou plusieurs électrons ont été excités à un niveau d'énergie supérieur à leur état fondamental. Cela peut se produire lorsque l'atome absorbe de l'énergie sous forme de lumière, de chaleur ou de collision avec un autre atome ou

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

une particule. Lorsque l'atome est dans un état excité, les électrons occupent des orbitales atomiques plus éloignées du noyau et ont une énergie plus élevée.

Exemple :



III-7- 1-Classification périodique de D. Mendeleïev

Au XIX^e siècle, les chimistes se sont trouvés confrontés à un nombre croissant d'éléments chimiques qu'ils devaient classer d'une manière compréhensible. En organisant les atomes selon leur masse atomique croissante, une périodicité dans leurs propriétés est apparue. En 1869, D. Mendeleïev a mis en évidence cette périodicité en étudiant les 63 éléments alors connus. Il a remarqué que les propriétés des éléments suivaient une tendance lorsqu'ils étaient classés selon leur masse atomique croissante. Le tableau périodique est un outil crucial pour comparer les éléments chimiques et faciliter la compréhension de leurs propriétés. Il permet de distinguer les groupes d'éléments en montrant la relation entre leur structure atomique et leurs propriétés chimiques. En outre, le tableau périodique est utile pour prédire les formules des composés ainsi que les types de liaisons qui unissent les composants d'une molécule.

III-7-2- Principe de la classification périodique

La classification périodique de D. Mendeleïev est une méthode de classification des éléments chimiques en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques communes. Elle a été proposée pour la première fois par le chimiste russe Dmitri Mendeleïev en 1869.

Mendeleïev a organisé les éléments en ordre croissant de leur poids atomique, en plaçant les éléments ayant des propriétés similaires dans des colonnes verticales appelées groupes et en les plaçant dans des rangées horizontales appelées périodes en fonction de leurs propriétés physiques et chimiques. Autrement dit ;

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

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

Les éléments chimiques ont des propriétés qui sont reliées à leur structure électronique, certains ont des propriétés communes : on les classera par famille. Les colonnes comportant l'indice A représentent les familles principales tandis que celles avec l'indice B représentent les éléments de transition.

Les atomes dans le tableau périodique sont placés par numéro atomique Z croissant. On distingue des colonnes ou groupe et des lignes ou période. **Figure III-18**

Tableau périodique des éléments

Le tableau périodique des éléments est organisé en 7 périodes et 18 groupes. Les éléments sont classés par numéro atomique croissant. Les couleurs indiquent les familles : métaux alcalins (rouge), métaux alcalino-terreux (orange), lanthanides (violet), actinides (rose), métaux de transition (bleu), métaux pauvres (vert), métalloïdes (jaune), non-métaux (vert clair), halogènes (jaune), gaz nobles (bleu). Les éléments sont numérotés de 1 à 118, avec des numéros atomiques et des symboles chimiques.

Figure III-18 : Tableau périodique des éléments

III-7-3- Description des lignes (périodes)

Le tableau périodique des éléments contient sept lignes horizontales appelées périodes. Chaque période représente une configuration électronique complète autour du noyau atomique, qui contient une quantité croissante d'électrons à mesure que l'on passe de la gauche vers la droite.

La première période ne contient qu'un seul élément, l'hydrogène, qui possède un électron dans sa configuration électronique la plus externe.

La deuxième période contient deux éléments, le lithium et le béryllium, qui ont respectivement deux et quatre électrons dans leur couche électronique la plus externe.

À mesure que l'on avance dans les périodes, le nombre d'électrons dans la couche électronique la plus externe continue d'augmenter, jusqu'à atteindre huit électrons dans **la troisième période**. Cette couche électronique complète est appelée couche de valence, et elle est la couche qui détermine les propriétés chimiques d'un élément.

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

La quatrième période contient 18 éléments, dont les éléments de transition. Ces éléments ont des configurations électroniques complexes et peuvent former des composés avec divers degrés d'oxydation. Les périodes suivantes contiennent également des éléments de transition, ainsi que des éléments de la famille des lanthanides et des actinides.

En résumé, chaque période du tableau périodique correspond à une configuration électronique complète autour du noyau atomique, avec un nombre croissant d'électrons dans la couche de valence à mesure que l'on avance dans les périodes. (**Tableau III-7-1**) :

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

Tableau III-7-1 : La répartition électronique des éléments dans le tableau périodique

La 6ème période comporte 32 éléments dont les lanthanides correspondant au remplissage de la sous-couche 4f : $58 \leq Z \leq 71$; [Xe] $6s^2 4f^{2-14} 5d^0$.

La 7ème période est incomplète. Elle débute par le remplissage de la sous-couche 7s (Fr, Ra). Suit la série des actinides ($Z \geq 90$), correspondant au remplissage de la sous-couche 5f. La plupart de ces éléments sont radioactifs. L'uranium ($Z=92$) est l'élément naturel le plus lourd. On a pu obtenir artificiellement des éléments plus lourds, jusqu'à $Z=103$.

III-7-4- Analyse du tableau périodique

II-7-4-1-Blocs des groupes

Le tableau périodique est constitué de 4 blocs : s, p, d et f. Ces blocs correspondent respectivement au remplissage des sous-couches s, p, d et f. Au centre du tableau périodique apparaît le bloc d qui forme par le 3 séries des éléments de transition. A droite du tableau périodique on trouve le bloc p, à gauche le bloc s. Le bloc f contient les lanthanides et les actinides. (**Tableau III-8-2**) :

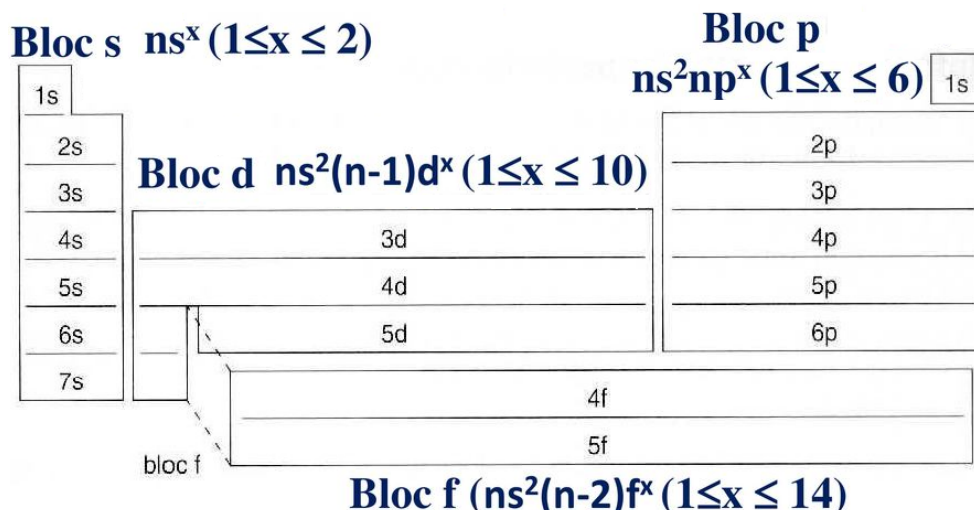


Tableau III-7-2: Blocs s, p, d et f dans le tableau de la classification périodique

III-7-4-2-Description des colonnes (groupes chimiques)

Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une famille ou groupe. Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes ou groupes.

Les colonnes sont réparties en 8 groupes, ces derniers sont regroupés en 8 sous- **groupe A** et 8 sous-**groupe B**

III-7-4-2-1-Sous groupes A

Les éléments de sous groupe A contiennent la configuration de la couche externe :

ns^1 ou ns^2 pour le bloc S et $ns^2 np^x$ $1 \leq x \leq 6$ pour le bloc p. Ces derniers sont résumés dans le tableau suivant (**Tableau III-8-3**)

Sous groupe	I_A	II_A	III_A	IV_A	$VIII_A$
Configuration électronique externe	ns^1	ns^2	$ns^2 np^1 \dots$..	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^6$
Nombres d'électrons de valence	1	2	3	4	8
Exemple	${}_3\text{Li}$ [He] $2s^2$	${}_{12}\text{Mg}$ [Ne] $3s^2$	${}_{13}\text{Al}$ [Ne] $3s^2 p^1$	${}_6\text{C}$ He] $2s^2 p^2$	${}_9\text{Ne}$ [He] $2s^2 p^6$

Tableau III-8-3: Les sous-groupes A du tableau périodique

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

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

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

III-7-4- 2-2-Sous groupes B

Les éléments du bloc d dont la sous couche d est incomplètement remplie sont les métaux de transition : $(n-1)d^xns^y$ avec : $0 \leq x \leq 10, y \leq 2$

Ce sont les éléments du bloc d (colonnes 3, 4, 5, 6, 7, 11,12, et les triades 8, 9,10). Ces éléments ne diffèrent dans leur structure que par le remplissage de leur sous-couche d.

Leur configuration électronique se termine par $(n-1)d^xns^y$ avec : $0 \leq x \leq 10, y \leq 2$

Ils sont de bons conducteurs électroniques avec l'existence de multiples états d'oxydation.

L'ionisation des éléments de transition se fait par le départ des électrons de la couche s ensuite d.

ces derniers sont résumés dans le tableau suivant (**Tableau III-8-4**)

Sous groupe	<i>IB</i>	<i>IIB</i>	<i>IIIB</i>	<i>VIIIB</i>	<i>VIIIB</i>
Configuration électronique externe	$(n-1)d^{10}ns^1$	$(n-1)d^{10}ns^2$	$(n-1)d^1ns^2$	$(n-1)d^5ns^2$	$3d^64s^2$ $3d^74s^2$ $3d^84s^2$
Nombres d'électrons de valence	1	2	3	7	8
Exemple	$^{29}\text{Cu} : [Ar]3d^{10}4s^1$	$^{49}\text{Cd} : [Ar]3d^{10}4s^2$	$^{21}\text{Sc} : [Ar]3d^14s^2$	$^{25}\text{Mn} : [Ar]3d^54s^2$	$^{26}\text{Fe} : [Ar]3d^54s^2$

Tableau III-8-4: Les sous-groupes B du tableau périodique

Bloc d :

La première série des éléments possédant des sous couches d correspond à la période de $n=4$.

Le remplissage de la sous couche 3d commence lorsque la sous couche 4s est saturée à $4s^2$. Il

existe trois séries d'éléments de transition $3d^x$, $4d^x$, $5d^x$ avec $0 \leq x \leq 10$

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

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

Remarque :

Famille des triades : Ces éléments constituent le groupe VIII. On distingue trois types de triades :

- ***Triade du Fer (Fe, Co, Ni).***
- ***Triade du palladium (Ru, Rh, Pd)***
- ***Triade du platine (Os, Ir, Pt).***

III-7-4-3- Famille des groupes

La famille des groupes du tableau périodique fait référence aux colonnes verticales du tableau périodique. Chaque colonne est un groupe et est numérotée de 1 à 18. Les éléments d'un groupe ont des propriétés chimiques similaires en raison de leur configuration électronique similaire.

Les groupes sont généralement divisés en deux catégories: les métaux et les non-métaux. Les groupes 1, 2 et 13 à 18 sont les groupes de métaux, tandis que les groupes 14 à 17 sont les groupes de non-métaux.

Voici une brève description de chaque famille de groupe du tableau périodique:

- **Groupe 1 (ou famille des métaux alcalins):** contient les éléments lithium, sodium, potassium, rubidium, césium et francium. Ces éléments ont une valence électronique de +1, sont très réactifs et réagissent facilement avec l'eau.
- **Groupe 2 (ou famille des métaux alcalino-terreux):** contient les éléments béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum et radium. Ces éléments ont une valence électronique de +2, sont également réactifs mais moins que les métaux alcalins, et sont souvent utilisés dans la construction et la production d'alliages.
- **Groupe 3 (ou famille du scandium):** contient l'élément scandium et les terres rares (lanthanides et actinides). Ces éléments ont des propriétés similaires au scandium.
- **Groupe 4 (ou famille du titane):** contient l'élément titane et les éléments zirconium et hafnium. Ces éléments sont des métaux de transition et sont souvent utilisés dans l'industrie aéronautique et de l'armement.
- **Groupe 5 (ou famille du vanadium):** contient l'élément vanadium et les éléments niobium et tantalum. Ces éléments sont également des métaux de transition et sont souvent utilisés dans l'industrie des alliages.
- **Groupe 6 (ou famille du chrome):** contient l'élément chrome et les éléments molybdène et tungstène. Ces éléments sont des métaux de transition et sont également utilisés dans l'industrie des alliages.

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

- **Groupe 7 (ou famille du manganèse):** contient l'élément manganèse et les éléments technétium et rhenium. Ces éléments sont des métaux de transition et ont des utilisations dans l'industrie nucléaire et de l'aérospatiale.
- **Groupe 8 (ou famille du fer):** contient l'élément fer et les éléments ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine. Ces éléments sont des métaux de transition et sont souvent utilisés dans l'industrie des alliages et de la bijouterie.
- **Groupe 9 (ou famille du cobalt):** contient l'élément cobalt et les éléments rhénium et iridium. Ces éléments sont des métaux de transition et ont des utilisations dans l'industrie des alliages, de la chimie et de l'électronique.
- **Groupe 10 (ou famille du nickel):** contient l'élément nickel et les éléments palladium et platine. Ces éléments sont des métaux de transition et sont souvent utilisés dans l'industrie des alliages et de la bijouterie.
- **Groupe 11 (ou famille du cuivre):** contient l'élément cuivre et les éléments argent et or. Ces éléments sont des métaux de transition et sont souvent utilisés dans l'industrie de la bijouterie.
- **Groupe 12 (ou famille du zinc):** contient l'élément zinc et les éléments cadmium et mercure. Ces éléments sont des métaux et ont des utilisations dans l'industrie de la galvanisation et de la chimie.
- **Groupe 13 (ou famille de l'aluminium):** contient l'élément aluminium et les éléments gallium, indium et thallium. Ces éléments ont une valence électronique de +3 et sont souvent utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs.
- **Groupe 14 (ou famille du carbone):** contient l'élément carbone et les éléments silicium, germanium, étain et plomb. Ces éléments ont une valence électronique de +4 et sont souvent utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs et de la construction.
- **Groupe 15 (ou famille de l'azote):** contient l'élément azote et les éléments phosphore, arsenic, antimoine et bismuth. Ces éléments ont une valence électronique de +5 et sont largement utilisés dans l'industrie des engrais et de la chimie.
- **Groupe 16 (ou famille de l'oxygène):** contient l'élément oxygène et les éléments soufre, sélénium, tellure et polonium. Ces éléments ont une valence électronique de -2 et sont largement utilisés dans l'industrie chimique et des batteries.
- **Groupe 17 (ou famille des halogènes):** contient les éléments fluor, chlore, brome, iode et astate. Ces éléments ont une valence électronique de -1 et sont souvent utilisés dans l'industrie chimique et pharmaceutique.

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

- **Groupe 18 (ou famille des gaz nobles)**: contient les éléments hélium, néon, argon, krypton, xénon et radon. Ces éléments ont une configuration électronique stable et sont souvent utilisés dans l'industrie des lampes et des lasers.

Chaque groupe a des propriétés et des utilisations uniques, ce qui les rend importants dans de nombreux domaines de l'industrie et de la science.

III-8- Evolution périodique de quelques propriétés

Les propriétés chimiques des atomes dépendent essentiellement des électrons les plus externes de l'atome, appelés électrons de valence. La sous-couche de valence de l'atome correspond à: Celle dont le nombre quantique principal est le plus grand.

Eventuellement, celle qui est partiellement remplie. Par exemple, les métaux de transition qui possèdent des propriétés intermédiaires entre les métaux du bloc s et ceux du bloc p, forment des cations dans plusieurs états d'oxydation. Exemple : Cu^+ et Cu^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

III-8-1- Rayon atomique (rayon covalent r_c)

On peut définir le rayon d'un atome comme étant la distance entre le noyau et le dernier électron dans la couche de valence. (**Figure III-8-1**).

III-8-2- Rayon Ionique

Le rayon ionique caractérise, comme tout rayon, le volume occupé par les électrons du nuage électronique, sauf que pour les ions, le nombre d'électron diffère de la forme neutre, ce qui explique deux phénomènes inverses: Pour les cations, ce rayon sera d'autant plus petit que la charge positive (avec moins d'électrons) sera grande et sera plus petit que le rayon atomique de l'atome. A l'inverse, pour les anions (chargés négativement, ayant plus d'électrons) le rayon ionique sera plus grand que le rayon atomique et d'autant plus grand que la charge est grande. En résumé, le rayon atomique exprimé en picomètre la mesure du rayon atomique est basé sur l'expérience. Le rayon atomique d'un atome est égal à la demi-distance qui sépare les deux noyaux d'une molécule diatomique homonucléaire liés par une liaison covalente simple

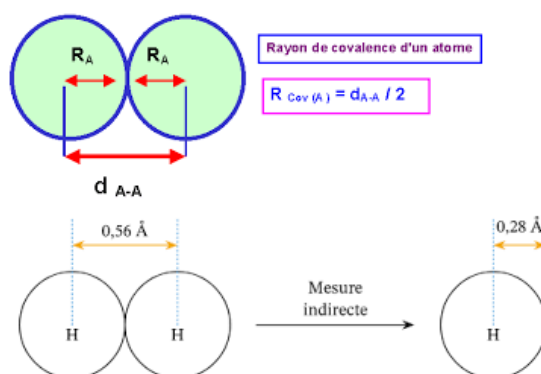


Figure III-8-1 : Rayon atomique

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

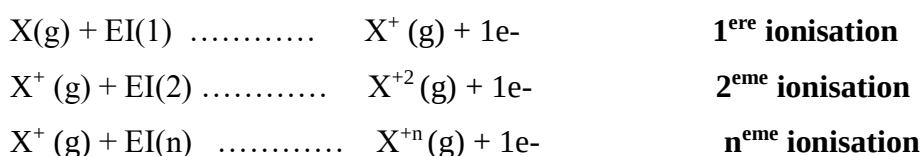
Le calcul du rayon dans l'approximation de Slater est donné par la formule suivante :

III-8-3- Energie d'ionisation (E_I)

L'énergie d'ionisation (EI) est l'énergie minimale nécessaire pour enlever un électron d'un atome ou d'un ion neutre en phase gazeuse. Cette énergie est généralement exprimée en électronvolts (eV) ou en joules (J).

L'EI peut être utilisée pour déterminer les propriétés chimiques et physiques des éléments et des composés. Par exemple, une faible EI peut indiquer que l'atome est plus réactif, car il est plus facile de retirer un électron.

Pour l'énergie de première ionisation d'un atome X et encore appelée potentiel d'ionisation de cet atome, nous partant de l'atome X neutre.



Avec: $E_{I1} < E_{I2} < E_{I3}$

Le potentiel d'ionisation **PI** est une grandeur liée à la tension nécessaire à cet arrachement, soit à la mesure en **eV** de l'énergie d'ionisation. Il évolue dans le même sens que **EI**.

On sait d'après Bohr que

$$E_T = E_H \left(\frac{Z^2}{n^2} \right) = -13,6 \left(\frac{Z^2}{n^2} \right)$$

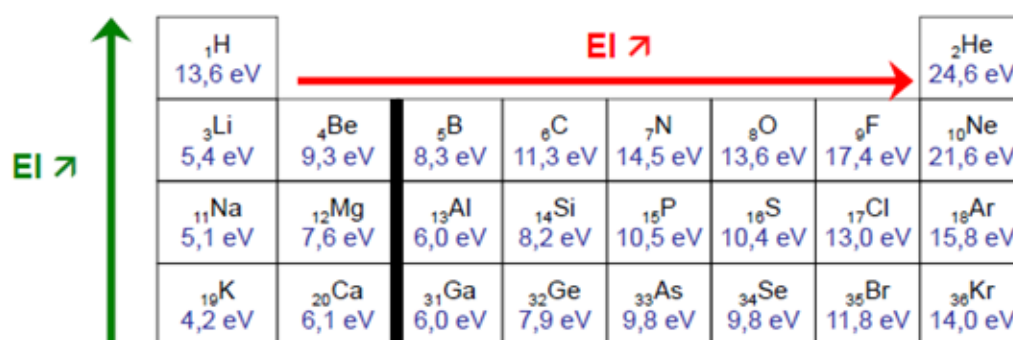
$$EI = E(X^+) - E(X) = \left[-13,6 \left(\frac{Z_{eff}(X^+)^2}{n^2(X^+)} \right) \right] - \left[-13,6 \left(\frac{Z_{eff}(X)^2}{n^2(X)} \right) \right]$$

Il suffira donc de calculer le Z_{eff} de l'atome et de son cation pour avoir l'énergie d'ionisation.

En résumé, Seuls les éléments ayant une faible énergie d'ionisation, tels que ceux des blocs s, d et f, ainsi que la partie inférieure gauche du bloc p, peuvent former des solides métalliques, car ils ont tendance à perdre facilement leurs électrons. Les éléments de la partie supérieure droite du tableau périodique ont des énergies d'ionisation élevées, ce qui signifie qu'ils ne perdent pas facilement leurs électrons et ne sont donc pas des métaux.

L'énergie de deuxième ionisation, qui est l'énergie requise pour retirer un deuxième électron de l'ion positif formé après la première ionisation, est généralement plus élevée que l'énergie de première ionisation pour le même élément. Cette énergie est beaucoup plus élevée si l'électron doit être retiré d'une couche complète.

Dans une même période du tableau périodique, l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite, car la charge effective du noyau augmente. Cela signifie que les électrons sont plus étroitement liés au noyau et plus difficiles à enlever à mesure que l'on se déplace vers la droite dans la période. (**Figure III-8-4**) :



${}^1_1\text{H}$ 13,6 eV							${}^2_2\text{He}$ 24,6 eV
${}^3_3\text{Li}$ 5,4 eV	${}^4_4\text{Be}$ 9,3 eV	${}^5_5\text{B}$ 8,3 eV	${}^6_6\text{C}$ 11,3 eV	${}^7_7\text{N}$ 14,5 eV	${}^8_8\text{O}$ 13,6 eV	${}^9_9\text{F}$ 17,4 eV	${}^{10}_{10}\text{Ne}$ 21,6 eV
${}^{11}_{11}\text{Na}$ 5,1 eV	${}^{12}_{12}\text{Mg}$ 7,6 eV	${}^{13}_{13}\text{Al}$ 6,0 eV	${}^{14}_{14}\text{Si}$ 8,2 eV	${}^{15}_{15}\text{P}$ 10,5 eV	${}^{16}_{16}\text{S}$ 10,4 eV	${}^{17}_{17}\text{Cl}$ 13,0 eV	${}^{18}_{18}\text{Ar}$ 15,8 eV
${}^{19}_{19}\text{K}$ 4,2 eV	${}^{20}_{20}\text{Ca}$ 6,1 eV	${}^{31}_{31}\text{Ga}$ 6,0 eV	${}^{32}_{32}\text{Ge}$ 7,9 eV	${}^{33}_{33}\text{As}$ 9,8 eV	${}^{34}_{34}\text{Se}$ 9,8 eV	${}^{35}_{35}\text{Br}$ 11,8 eV	${}^{36}_{36}\text{Kr}$ 14,0 eV

III-8-4 : L'évolution de l'énergie d'ionisation E_I (en eV) dans le tableau périodique

Exemple :

$${}_3\text{Li} : 1s^2 2s^1 ; \quad E_I = 520 \text{ Kj/mol}$$

$${}_9\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5 ; \quad E_I = 1681 \text{ Kj/mol}$$

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

$${}_3\text{Li} : 1s^2 2s^1 ; \quad E_I = 520 \text{ Kj/mol} = 5,4 \text{ eV}$$

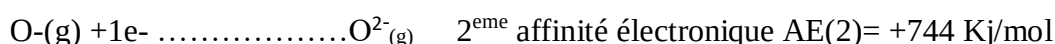
$${}_{37}\text{Rb} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} \dots 6p^6 6s^1 ; \quad E_I = 402 \text{ Kj/mol} = 4,2 \text{ eV}$$

III-8- 4-Affinité électronique (A.E) :

Lorsqu'un atome gazeux capte un électron pour former un anion, l'énergie libérée est appelé énergie de fixation électronique ou A.E. Elle est exprimée en Kj/mol. Plus l'affinité électronique est grande plus la capture d'un électron par l'atome dégage de l'énergie et plus il est stable. Cette énergie peut être positive ou négative.



Exemples :



De même, le calcul de l'affinité revient à un calcul de Z_{eff}

$$EI = E(X) - E(X^-) = \left[-13,6 \left(\frac{Z_{\text{eff}}(X)^2}{n^2(X)} \right) \right] - \left[-13,6 \left(\frac{Z_{\text{eff}}(X^-)^2}{n^2(X^-)} \right) \right]$$

Il est difficile de tirer des évolutions périodiques généralisées pour l'affinité électronique car il existe plusieurs irrégularités. Cependant, l'affinité électronique est généralement plus grande en valeur absolue pour les petits atomes car les électrons sont plus proches du noyau et donc

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

l'attraction avec ce dernier est plus forte.

En général, il est plus difficile d'enlever un électron à un atome qu'il n'en est d'en acquérir un, donc les valeurs d'affinité électronique sont généralement plus grandes en valeur absolue que les énergies d'ionisation correspondantes.

III-8-5- Electronégativité (E.N) :

L'électronégativité (E.N) est une mesure de l'aptitude d'un atome à attirer les électrons vers lui lorsqu'il forme une liaison chimique avec un autre atome. Cette propriété est souvent utilisée pour prédire la polarité des liaisons chimiques et la réactivité des molécules.

En général, les éléments situés dans la partie supérieure droite du tableau périodique ont une électronégativité plus élevée car ils ont une charge nucléaire effective plus élevée et une répartition électronique plus proche du gaz noble le plus proche. Les éléments situés dans la partie inférieure gauche du tableau périodique ont une électronégativité plus faible car ils ont une charge nucléaire effective plus faible et une répartition électronique plus éloignée des gaz nobles. L'électronégativité est une propriété importante pour comprendre les liaisons chimiques et les propriétés des molécules. Les liaisons entre des atomes ayant une grande différence d'électronégativité sont souvent polaires, tandis que les liaisons entre des atomes ayant des valeurs d'électronégativité similaires sont souvent non polaires.

Remarque

L'électronégativité (E_N) c'est une grandeur qui mesure l'aptitude d'un élément pour attirer vers lui les électrons au sein d'une liaison d'où l'apparition de charges partiels δ^- et δ^+ : $A^{\delta+} \rightarrow B^{\delta-}$; B est plus électronégatif

L'électronégativité n'est pas définie pour un atome isolé, car elle correspond à la tendance d'un atome lié (non isolé) à attirer les électrons des autres atomes de la molécule ou l'ion dans les quels il est engagé. IL existe plusieurs définitions de l'électronégativité (Mulliken, Pauling, Allred et Rochow) ce qui a conduit à construire plusieurs échelles.

III-8-5-1- Echelle de Mulliken

L'échelle de Mulliken est une méthode de mesure de l'électronégativité d'un atome. Elle a été proposée par le chimiste américain Robert Mulliken en 1934. Cette échelle se base sur les valeurs de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique d'un atome. L'électronégativité χ_M est alors définie comme le produit de la moyenne de ces deux grandeurs avec un coefficient alpha de $0,317\text{eV}^{-1}$. Plus l'électronégativité d'un atome est élevée, plus cet atome a

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

tendance à attirer les électrons vers lui lorsqu'il forme une liaison chimique avec d'autres atomes.

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

$$\chi_M = K \left(\frac{AE + EI}{2} \right) = 0,317 \left(\frac{AE + EI}{2} \right) \text{ avec: } K = 0,317 ; (A_E \text{ et } E_I) \text{ en eV}$$

Exemple : Calculer l'électronégativité du fluor F :

Données : A_E et E_I de l'atome de fluor sont respectivement : 3,40 eV et 17,40 eV

$$\chi_F = K \left(\frac{AE + EI}{2} \right) = 0,317 \left(\frac{3,40 + 17,40}{2} \right) = 3.3 \text{ eV}$$

III-8-5-2- Echelle de PAULING

Cette échelle utilise les valeurs d'énergie de liaison simple pour déterminer la différence d'électronégativité entre deux atomes. Dans une molécule de type AB, l'énergie de liaison E_{AB} n'est pas égale à la moyenne des énergies de liaison des molécules E_{A-A} et E_{B-B} respectivement. Cette différence est attribuée à la différence d'électronégativité entre les atomes A et B. Cette différence d'électronégativité est déterminée par la formule :

$$\left[\Delta\chi_{AB} = 0.317 (E_{AB} - (E_{AA} * E_{BB}))^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

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 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 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) : $\chi_F = 4$

Remarque:

L'intérêt de l'échelle de Mulliken, par rapport à celle de Pauling, est d'utiliser des grandeurs atomiques, indépendant de l'environnement chimique. Elle permet ainsi de déterminer l'électronégativité des gaz nobles, ce que Pauling n'avait pu faire.

III-9 -5- 3- Echelle d'ALLRED-ROCHOW

Cette échelle est basée sur l'attraction effective que subissent les électrons périphériques de l'atome. Elle fait appel aux charges effectives Z_{eff} de la couche externe.

L'électronégativité par l'échelle de d'ALLRED-ROCHOW est calculé par la loi suivante:

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

$$\chi = \frac{(Z_{\text{eff}})}{r_{\text{cov}}} e^2 \text{ Avec ;}$$

Z_{eff} est la charge effective du noyau.

r_{cov} est le rayon covalent de l'atome exprimé en Angström ($\text{\AA}$).

(e) la charge élémentaire.

En résumé, L'électronégativité augmente de gauche à droite dans une ligne du tableau périodique, par ailleurs l'électronégativité diminue de haut en bas dans une même colonne (**Figure III-8-4**).

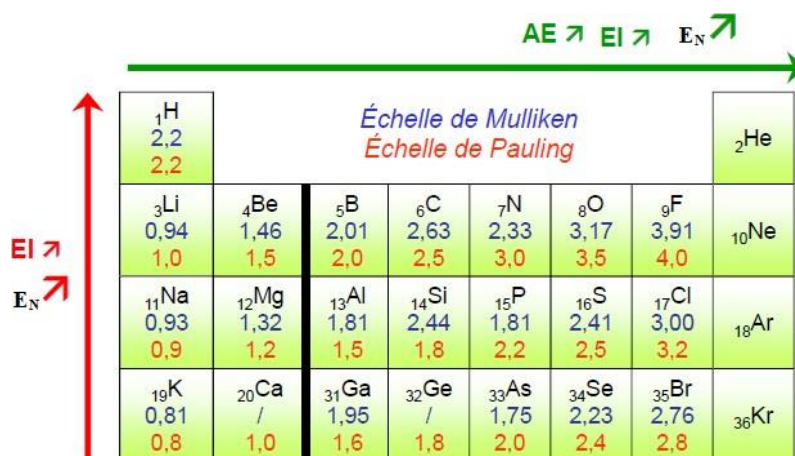


Figure III-8-5 : L'évolution EN, AE et EI dans le tableau périodique

III-9- Calcule des énergies des polyélectroniques par la règle de Slater

III-9- 1- Généralités sur la méthode de Slater

Le modèle de Bohr ne peut être utilisé pour les atomes autres que les hydrogénoïdes, c'est-à-dire les atomes qui ne comportent qu'un seul électron, en raison de la répulsion inter-électronique. Pour remédier à cette limitation, différentes méthodes ont été développées. Nous présentons ici celle proposée par J.S. Slater en 1930.

Dans cette méthode, on calcule la charge effective en considérant que les interactions électrostatiques complexes dans un atome peuvent être simplifiées en un petit nombre d'interactions simples.

On prend en compte l'attraction entre les Z protons du noyau et un électron E quelconque de l'atome. Cependant, cette attraction est perturbée par les autres électrons situés entre le noyau et l'électron E , qui forment un écran.

On introduit alors une constante d'écran qui dépend de la position des électrons par rapport à l'électron E . La charge Z du noyau de l'atome est ainsi remplacée par une charge effective Z^* relative à l'électron E :

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

Le modèle de Bohr donne l'expression du rayon des orbites permises pour les atomes :

$$E = a_0 \frac{n^2}{Z} ; a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$

On peut exprimer que pour les atomes polyélectroniques, on utilise la valeur effective de Z , noté Z^* , et on suppose que le rayon de l'atome est proportionnel à l'orbite de Bohr qui correspond à la couche de valence de l'atome considéré.

$$E = a_0 \frac{n^2}{Z^*}$$

L'énergie totale de l'atome va tout simplement être évaluée par la somme des énergies individuelles de tous ses électrons.

$$\text{Bohr: } E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} , \text{ Slater : } E_n = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^2}$$

Avec , $Z^* = Z - \sum \delta_i$ où δ est appelée la constante d'écran.

III-9-2- Calcul de la charge effective

Pour calculer la charge effective il faut suivre les étapes suivantes :

- Ecrire la configuration électronique de l'élément et l'ordonner selon : (1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) (5d) (5f)...
- Choisir l'électron pour lequel on cherche la charge effective.
- Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle δ_i à la constante d'écran totale $\delta = \sum \delta_i$.
Cette contribution dépend :
 - du type d'orbitale (s, p), (d) ou (f) de l'électron
 - de la couche électronique n de l'électron.
- La valeur de δ_i est résumée dans le tableau suivant (III-10-1)

Effet d'écran de l'électron j sur l'électron i

1s	0,3											
2s2p	0,85	0,35										
3s3p	1	0,85	0,35									
3d	1	1	1	0,35								
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35							
4d	1	1	1	1	1	0,35						
4f	1	1	1	1	1	1	0,35					
5s5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35				
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35			
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35		
6s6p	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35	

↑
électron i

1s 2s2p 3s3p 3d 4s4p 4d 4f 5s5p 5d 5f 6s6p
électron j

Tableau III-9-1 : Les constantes d'écran suivant les couches n et les sous couche s p d f

III-9-2-1- Exemples de calculs de charges effectives

L'azote ${}^7\text{N}$ a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^3$. On peut l'écrire sous la forme : $(1s)^2 (2s, 2p)^5$. (par Groupe)

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

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

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

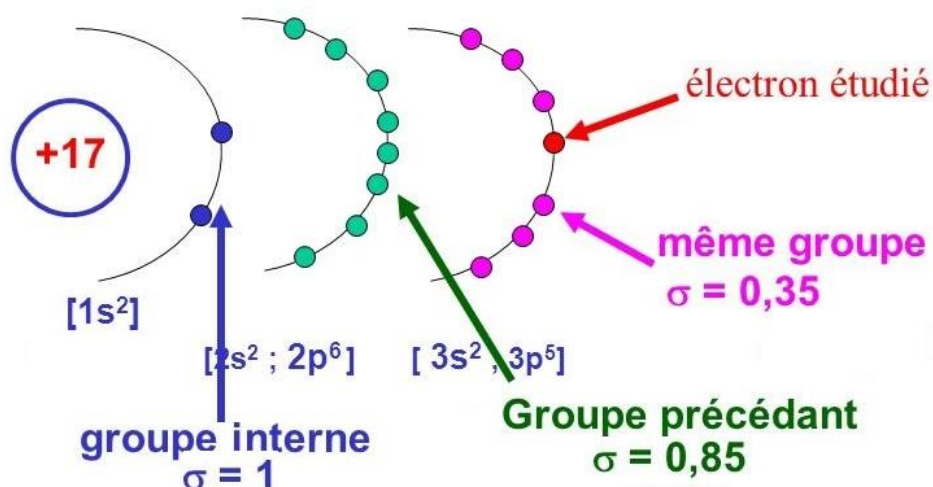
On en déduit : $\delta = (2 \times 0,85) + (4 \times 0,35) = 3,10$

Donc la charge effective : $Z^* = Z - \delta = 7 - 3,10 = 3,9$

Chlore ${}_{17}\text{Cl}$: Charge effective d'un électron 3s du zinc

La configuration du ${}_{17}\text{Cl}$ est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ que l'on réécrit comme :

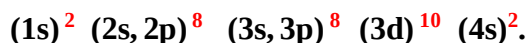
$$(1s)^2 (2s, 2p)^8 (3s, 3p)^7.$$



$$Z^* = 17 - (6 * 0.35) - (8 * 0.85) - (2 * 1) = 6,1$$

Zinc $_{30}\text{Zn}$: Charge effective d'un électron 4s du zinc

La configuration du $_{30}\text{Zn}$ est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ que l'on réécrit comme :



Pour un électron 4s, l'écran est dû à :

1 électron s de la couche n : $\delta_i = 0,35$,

10 électrons d de la couche n-1 : $\delta_i = 0,85$,

8 électrons (s, p) de la couche n-1 : $\delta_i = 0,85$,

8 électrons (s, p) de la couche n-2 : $\delta_i = 1$,

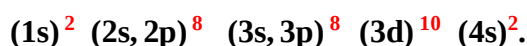
2 électrons s de la couche n-3 : $\delta_i = 1$.

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

Donc la charge effective : $Z^* = Z - \delta = 30 - 25,65 = 4,35$

Zinc $_{30}\text{Zn}$: Charge effective d'un électron 3d du zinc

La configuration du $_{30}\text{Zn}$ est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ que l'on réécrit comme :



Pour un électron 3d, l'écran est dû à :

2 électron s de la couche n+1 : $\delta_i = 0$,

9 électrons d de la couche n : $\delta_i = 0,35$,

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

8 électrons (s, p) de la couche n-1 : $\delta_i = 1$,

8 électrons (s, p) de la couche n-2 : $\delta_i = 1$,

2 électrons s de la couche n-3 : $\delta_i = 1$.

On calcule : $\delta = (9 \times 0,35) + (18 \times 1) = 21,15$

Donc la charge effective : $Z^* = Z - \delta = 30 - 21,15 = 8,85$

III-10-Application au calcul de l'énergie d'atomes légers polyélectroniques (non-hydrogénoïdes)

III-10-1 Généralités

Pour un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z, l'énergie se calcule par ;

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

Pour un atome non-hydrogénoïde, chaque électron contribue à une énergie de :

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2}$$

L'énergie totale de l'atome est la somme de la contribution de chaque électron :

$$E_T = \sum E_i$$

Exemple d'application cas de lithium

Le lithium ${}_3\text{Li}$ a pour configuration électronique $1s^2 2s^1$.

L'électron 2s a pour charge effective : $Z_2^* = 3 - (2 \times 0,85) = 1,3$

Son énergie est :

$$E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} = E_2 = -13,6 \frac{(1,3)^2}{2^2} = -5,75 \text{ eV}$$

Un des électrons 1s a pour charge effective : $Z_1^* = 3 - (1 \times 0,30) = 2,7$

Son énergie est : $E_i = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2} = E_1 = -13,6 \frac{(2,65)^2}{1^2} = -99,14 \text{ eV}$

L'énergie totale est donc :

$$E_T = E_2 + 2 E_1 = (-5,75) - 2 \times (99,14) = -200,94 \text{ eV}$$

III-10-2- Calcul des énergies d'ionisation

L'énergie d'ionisation (EI) est l'énergie minimale nécessaire pour enlever un électron d'un atome ou d'un ion neutre en phase gazeuse. Cette énergie est généralement exprimée en électronvolts (eV) ou en joules (J).

Chapitre III : Structure Electronique de l'atome

Soit l'atome X qui va subir une première ionisation : $X \rightarrow X^+ + e^-$

L'énergie d'ionisation est donnée par la relation : $E_{I1} = (E_{X^+}) - (E_X)$

L'énergie totale de l'atome va tout simplement être évaluée par la somme des énergies individuelles de tous ses électrons.

Déduction de l'énergie de première ionisation Lors de la réaction : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$ c'est l'électron 2s qui est éjecté. L'énergie de première ionisation E_{I1} est donc égale :

$$E_{I1} = (E_{Li^+}) - (E_{Li}) ; \text{ avec } E_{Li^+} = 2 E_1 ; \quad E_{Li} = E_2 + 2 E_1$$

$$\Rightarrow E_{I1} = (2 E_1 - E_2 - 2 E_1) = - E_2 = - (-5,75) = + 5,75 \text{eV}.$$

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

Introduction

Les liaisons chimiques sont des forces qui maintiennent ensemble les atomes dans une molécule ou un composé. Les atomes peuvent former des liaisons chimiques pour atteindre une configuration électronique stable, c'est-à-dire un état dans lequel tous les électrons de valence sont répartis de manière optimale entre les différents atomes.

Il existe plusieurs types de liaisons chimiques, notamment les liaisons ioniques, covalentes et métalliques. Les liaisons ioniques se forment entre des ions positifs et négatifs, tandis que les liaisons covalentes se forment lorsque les atomes partagent des électrons. Les liaisons métalliques se forment entre des atomes métalliques qui partagent des électrons de valence.

Les propriétés physiques et chimiques des composés dépendent en grande partie des liaisons chimiques qui les maintiennent ensemble. Par exemple, les composés ioniques ont une structure cristalline rigide et une haute température de fusion, tandis que les composés covalents ont tendance à être plus mous et à avoir une température de fusion plus basse.

La compréhension des liaisons chimiques est essentielle pour comprendre la chimie et la structure de la matière.

IV-1- Conception classique de la liaison atomique

La conception classique de la liaison atomique est basée sur la théorie de l'octet, qui stipule que les atomes tendent à former des liaisons chimiques pour compléter leur couche externe d'électrons et atteindre une configuration électronique stable ($ns^2 np^6$) soit 8 électrons externe. Cette théorie a été proposée par Lewis et Kossel au début du XXe siècle.

Selon cette théorie, les atomes peuvent former des liaisons covalentes en partageant des électrons de leur couche externe. Dans une liaison covalente, les atomes partagent un ou plusieurs électrons pour former une paire d'électrons liante. Ces électrons liants sont représentés par des traits entre les atomes dans les schémas de Lewis.

Les atomes peuvent également former des liaisons ioniques en transférant des électrons de leur couche externe. Dans une liaison ionique, un atome cède des électrons pour former un ion positif, tandis qu'un autre atome accepte ces électrons pour former un ion négatif. Les forces électrostatiques entre les ions positifs et négatifs maintiennent les atomes ensemble dans un réseau cristallin.

La conception classique de la liaison atomique peut expliquer de nombreuses propriétés chimiques des composés, telles que leur réactivité et leur géométrie moléculaire. Cependant, elle ne peut pas expliquer toutes les propriétés, en particulier celles des molécules complexes qui impliquent des interactions électroniques plus subtiles. Les théories plus avancées de la

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

liaison chimique, telles que la théorie de l'orbitale moléculaire, ont été développées pour expliquer ces propriétés plus complexes.

IV-1-1- Couche de valence

La couche de valence est la couche électronique la plus externe d'un atome qui contient des électrons actifs dans les réactions chimiques. Les électrons de valence sont les électrons situés dans cette couche de valence, et ils jouent un rôle crucial dans la formation de liaisons chimiques entre les atomes.

Les atomes du bloc s ou p les éléments qui se termine par $ns^x np^y$, avec $0 \leq x \leq 2$ et

$0 \leq y \leq 6$, le nombre d'électrons de valence est égale à : $\sum x + y$.

Exemple : ${}_5\text{B} : 1s^2 2s^2 2p^1 \Rightarrow$ que ${}_5\text{B}$ a une couche de valence : $2s^2 2p^1 \Rightarrow$ les électrons de valence = $2+1=3$.

Les électrons de valence sont les électrons caractérisés par les plus grandes valeurs de couche n si $(n-1)d^y$ n'est pas rempli ($y < 10$) les électrons de la couche d seront pris en considération.

Exemple : Manganèse ${}_{25}\text{Mn} [\text{Ar}] 3d^5 4s^2 \Rightarrow$ le nombre des électrons de valence : $5+2=7$.

IV-2- Les différents types de liaisons

Les électrons de valence des atomes sont impliqués dans toutes les liaisons chimiques, cependant, ils interagissent de diverses manières, ce qui conduit à la formation de plusieurs types de liaisons. Il existe plusieurs types de liaisons chimiques notamment : La liaison covalente, la liaison dative, la liaison ionique, la liaison métallique

IV-2-1- La liaison covalente

La liaison covalente : cette liaison se produit lorsque deux atomes partagent des électrons de valence pour former une molécule stable. Autrement dit ; La liaison covalente entre deux atomes A et B non métalliques est la mise en commun de deux électrons, chaque atome fournit un électron de valence. (**Figure V-1**)

Dans ce type de liaison, il doit y avoir une différence d'électronégativité inférieure à 1,7 sur l'échelle de Pauling.

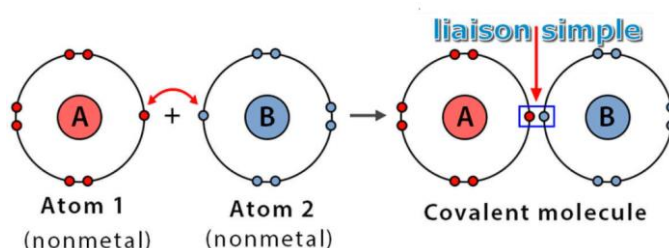
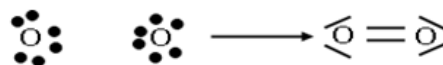
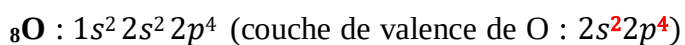


Figure V-1 : Liaison covalente simple

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

Exemple :

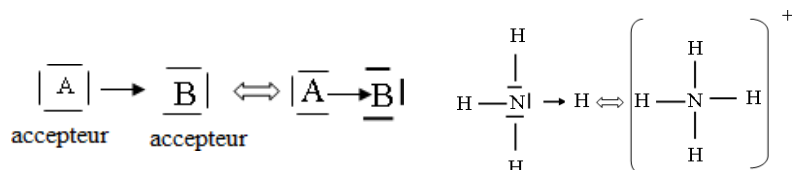


IV-2-2- La liaison dative

La liaison dative, également appelée liaison covalente datante ou liaison covalente coordinative, est un type de liaison chimique dans lequel les deux électrons partagés proviennent d'un seul atome, plutôt que des deux atomes impliqués dans la liaison.

Dans ce type de liaison, l'atome qui fournit les deux électrons est appelé le donneur (ou le ligand), tandis que l'atome qui reçoit les deux électrons est appelé l'accepteur (ou l'ion central). La liaison dative est souvent représentée par une flèche ($\rightarrow$) qui pointe de l'atome donneur vers l'atome accepteur. La liaison dative est fréquemment observée dans les complexes de coordination, où un atome central (le métal) est lié à plusieurs autres atomes (les ligands) par des liaisons dative. Elle peut également se produire dans d'autres types de molécules organiques et inorganiques.

Exemple: NH_4^+



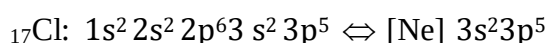
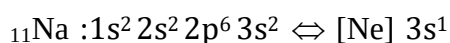
IV-2-3- La liaison ionique

La liaison ionique est un type de liaison chimique qui se forme entre des ions positifs et négatifs. Elle résulte de l'attraction électrostatique entre les charges opposées des ions, qui se lient pour former un composé ionique.

Les ions positifs (appelés cations) sont des atomes qui ont perdu un ou plusieurs électrons de valence, tandis que les ions négatifs (appelés anions) sont des atomes qui ont gagné un ou plusieurs électrons de valence. Les ions positifs et négatifs sont généralement formés à partir d'éléments métalliques et non-métalliques, respectivement.

Par exemple, le chlorure de sodium (NaCl) est un composé ionique formé d'ions sodium positifs et d'ions chlorure négatifs. Dans NaCl , chaque atome de sodium donne un électron de valence à chaque atome de chlorure, formant ainsi une liaison ionique. (**Figure V-2**)

Soit le cristal NaCl



Chapitre IV : La Liaison Chimiques

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

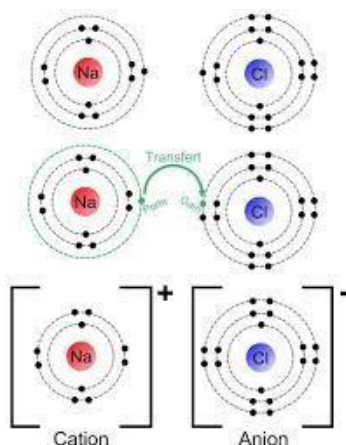


Figure V-2 : La liaison ionique de chlorure de sodium (NaCl)

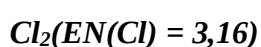
IV-2-4- La liaison polaire

La liaison polaire est un type de liaison covalente dans laquelle les électrons de valence sont partagés de manière inégale entre les deux atomes qui forment la liaison. Cela se produit lorsque l'un des atomes a une plus grande électronégativité (capacité à attirer les électrons) que l'autre. L'atome le plus électronégatif attire les électrons de valence plus fortement que l'autre atome, ce qui crée un déplacement de charge partielle à travers la liaison. Cela signifie que l'atome le plus électronégatif a une charge partielle négative et l'atome moins électronégatif a une charge partielle positive.

Par exemple, dans la liaison HCl, le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène. Par conséquent, il attire les électrons de valence plus fortement que l'hydrogène, créant une charge partielle négative sur le chlore et une charge partielle positive sur l'hydrogène. Cela crée une liaison polaire.

Remarque

Si un élément A d'électronégativité $EN(A)$ et un élément B d'électronégativité $EN(B)$. Lorsque ces deux éléments sont mis en présence l'un de l'autre, Si $EN(A) - EN(B) = 0$, la liaison A-B sera covalente pure.



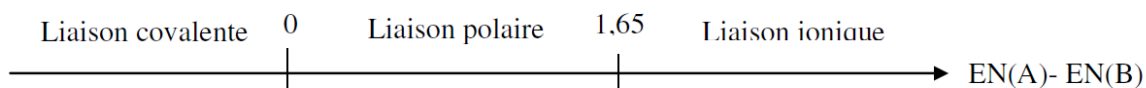
- ***Si $EN(A) - EN(B) < 1,65$; la liaison sera covalente avec certain caractère ionique ou liaison polaire***

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

Exemple HCl : $EN(Cl) = 3,16$; $EN(H) = 2,1 \Rightarrow EN(Cl) - EN(H) = 1,06$

- Si $EN(A) - EN(B) > 1,65$ la liaison sera ionique

En résumé on peut schématiser ces trois liaisons comme suite :



IV-2-5- La liaison métallique

La liaison métallique est un type de liaison chimique qui se produit entre les atomes de métaux. Dans une liaison métallique, les atomes de métal partagent leurs électrons de valence avec les atomes voisins, créant ainsi une structure en réseau tridimensionnelle.

Dans cette structure, les électrons de valence se déplacent librement à travers le réseau, créant une "mer" d'électrons qui entoure les ions métalliques positifs. Cette mer d'électrons est ce qui permet aux métaux de conduire l'électricité et la chaleur.

IV-2-6- La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est un type de liaison chimique faible qui se produit entre un atome d'hydrogène et un atome plus électronégatif, comme l'oxygène, le fluor ou l'azote.

Dans une liaison hydrogène, l'atome d'hydrogène est partiellement positif en raison de la différence d'électronégativité entre l'hydrogène et l'atome plus électronégatif. L'atome plus électronégatif possède une charge partielle négative, créant ainsi une attraction électrostatique entre les deux atomes. Bien que la liaison hydrogène soit plus faible que les liaisons covalentes ou ioniques, elle peut jouer un rôle important dans la stabilité et la structure des molécules.

IV-2-7- La liaison van der Waals

La liaison van der Waals est une interaction faible entre des molécules ou des atomes qui se produit en raison de l'attraction entre des charges partielles opposées. Cette interaction est également appelée force de dispersion de London.

Dans une molécule, les électrons sont en mouvement constant, créant des fluctuations dans la distribution des charges électriques. Ces fluctuations créent des dipôles électriques temporaires, qui peuvent interagir avec les dipôles électriques temporaires d'autres molécules voisines. Cette interaction faible peut créer une attraction entre les molécules, créant ainsi une liaison van der Waals.

Il existe trois types de forces de van der Waals : la force de dispersion, la force dipôle-dipôle et la force de liaison hydrogène. Les forces de dispersion sont les plus faibles et sont présentes

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

dans toutes les molécules, tandis que les forces dipôle-dipôle et les forces de liaison hydrogène sont plus fortes et ne se produisent que dans les molécules ayant des dipôles permanents ou des liaisons hydrogène.

IV-3- Diagramme de LEWIS

Le diagramme de Lewis est une représentation visuelle des électrons de valence d'un atome et de la manière dont ils sont partagés ou transférés dans une liaison chimique. Le diagramme utilise des symboles pour représenter les atomes et des points ou des lignes pour représenter les électrons de valence.

Pour construire un diagramme de Lewis, on commence par noter le symbole de l'atome au centre, entouré par les électrons de valence représentés par des points. Les électrons sont placés en paires autour de l'atome, en respectant la règle de l'octet qui stipule que les atomes tendent à former des liaisons pour atteindre une configuration électronique stable avec 8 électrons de valence dans leur couche externe (à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, qui ont seulement deux électrons de valence).

Les liaisons entre les atomes sont représentées par des paires d'électrons partagés qui sont représentées par une ligne entre les deux atomes. Les électrons non liants sont représentés par des points autour de l'atome.

Le diagramme de Lewis est utile pour comprendre la structure moléculaire, la polarité et la réactivité des composés chimiques. Il peut également aider à prédire la géométrie moléculaire et les propriétés physiques et chimiques des molécules.

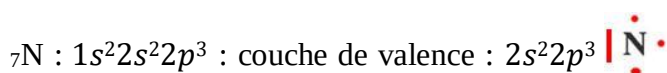
En générale ; La représentation de Lewis schématise la structure électronique externe, on parle aussi de couche de valence.

Les électrons appariés sont représentés par des tirets —

Les électrons célibataires sont représentés par des points •

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

Exemple :



IV-3-1-Diagramme de Lewis des molécules

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

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

Ex

emple : Molécule de dioxyde de carbone (CO₂) :

L'atome de carbone partage deux paires d'électrons avec chaque atome d'oxygène pour former deux liaisons covalentes doubles.



IV-3-2-Règle de l'octet

La règle de l'octet est une règle empirique en chimie qui stipule que la plupart des atomes tendent à former des liaisons chimiques de manière à avoir huit électrons de valence dans leur couche externe, ou deux électrons pour les atomes d'hydrogène et d'hélium. Cette couche externe est également appelée couche de valence.

Lorsqu'un atome a moins de huit électrons de valence, il peut former des liaisons chimiques avec d'autres atomes afin de compléter sa couche de valence et atteindre une configuration électronique plus stable. Les atomes peuvent partager des électrons pour former des liaisons covalentes, ou transférer des électrons pour former des liaisons ioniques.

La règle de l'octet est utile pour prédire la géométrie moléculaire et les propriétés des composés chimiques. Par exemple, les molécules qui respectent la règle de l'octet ont une géométrie plus symétrique et sont souvent plus stables que les molécules qui ne respectent pas cette règle.

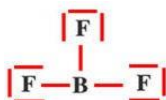
Cependant, il existe des exceptions à la règle de l'octet, notamment pour les éléments de la troisième période et au-delà, tels que le soufre, le phosphore et le chlore, qui peuvent former des liaisons chimiques en ayant plus de huit électrons de valence dans leur couche externe.

Remarque :

De nombreux cas font l'exception de cette règle et ne sont pas régis par la règle de l'octet mais la règle de duet (C'est une règle empirique en chimie qui concerne les atomes de la première période de la classification périodique des éléments, c'est-à-dire l'hydrogène et l'hélium. Cette règle stipule que ces atomes ont tendance à former des liaisons chimiques de manière à avoir deux électrons de valence dans leur couche externe, plutôt que huit électrons comme pour les atomes des périodes suivantes)

${}_1\text{H} : 1s^1$, ${}_2\text{H} : 1s^2$; ${}_5\text{B} : 1s^2 2s^2 2p^1$

Exemple: BF₃

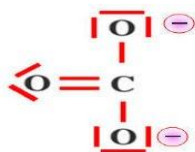


Chapitre IV : La Liaison Chimiques

IV-4- Diagramme de LEWIS des ions moléculaire

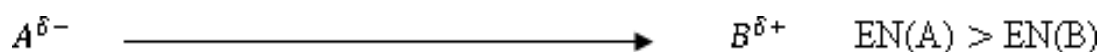
Les diagrammes de Lewis peuvent également être utilisés pour représenter les ions moléculaires, qui sont des molécules qui portent une charge électrique globale.

L'ion carbonate CO_3^{2-} :



IV-5- Moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison

Lorsqu'une molécule hétéronucléaire AB est partiellement polarisée, une partie de la charge électrique (représentée par la lettre δ , avec $\delta < 1,6 \times 10^{-19}$) est transférée de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif que l'on schématise par :



La molécule devient alors un dipôle électrique, représenté par un vecteur allant de la charge négative à la charge positive, c'est-à-dire de l'élément le plus électronégatif à l'élément le moins électronégatif. Ce dipôle est caractérisé par son moment dipolaire (ou moment électrique) μ_{AB} , qui dépend de la distance entre les deux éléments (l) et de la charge transférée (δ), selon la relation : $\mu_{AB} = \delta \times l$. Le moment dipolaire est exprimé en coulombs x mètres (Cb x m) dans le système international (SI), mais il peut également être exprimé en unité plus commode, le Debye (D) : $1\text{D} = 3,33 \times 10^{-30}$ coulomb.

Dans le cas d'une liaison ionique à 100%, le moment dipolaire est égal à la charge élémentaire (e) multipliée par la distance internucléaire (l) : $\mu_{AB} = e.l$. Pour une molécule polyatomique, le moment dipolaire est la somme géométrique des moments dipolaires des différentes liaisons de la molécule : $\mu = \sum \mu_i$, où μ_i est le moment dipolaire de chaque liaison.

Exemple : H_2O : $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{O-H}} + \mu_{\text{O-H}}$

Pour les liaisons covalentes polarisées on calcule le pourcentage de caractère ionique de la liaison à partir de la formule suivante:

$$\% \text{ Ionique (A-B)} = 100 \frac{\mu_{A-B} \text{ (expérimentale)}}{\mu_{A-B} \text{ (théorique)}} = 100 \cdot \frac{\delta}{e}$$

Avec :

l : Longueur de la liaison A-B ; e : Charge de l'électron ; δ : Charge partielle

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

Exemple : soit à calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans la molécule d'eau.

On donne :

$$l(\text{O-H}) = 0,98 \text{ \AA}$$

$$\text{HOH} = 105^\circ$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,84 \text{ D}$$

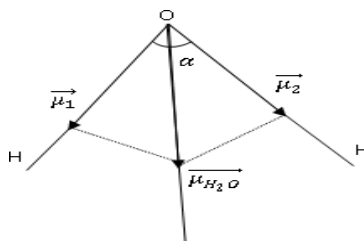


Figure IV-5--1 : Décomposition du moment dipolaire de H_2O

$$\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2, |\vec{\mu}_1| + |\vec{\mu}_2| = \mu_{\text{H}_2\text{O}}, \mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \mu_{\text{O-H}} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} \Rightarrow$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cos \frac{\alpha}{2}} = \frac{1,84}{2 \cos \frac{105^\circ}{2}} = 1,60 \text{ D (expérimental)}$$

$$\mu_{\text{O-H}}(100\% \text{ ionique}) = e \cdot l(\text{O} - \text{H}) = 1,910^{-19} \cdot 0,958 \cdot 10^{-10} = 1,53610^{-29} \text{ Cb.m}$$

$$1\text{D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ Cb.m} \Rightarrow \mu_{(\text{O-H})} = 4,598 \text{ D}$$

$$\text{Le pourcentage ionique de la liaison O-H est : } \% \text{ ionique (O-H)} = \frac{1,6}{4,598} = 34,8 \%$$

IV-6- Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR

La représentation de Lewis des molécules permet de déterminer l'agencement des atomes et des liaisons covalentes entre eux, mais elle ne permet pas de prédire la géométrie réelle des molécules. Pour cela, il est nécessaire de faire appel à une théorie qui tient compte de la répulsion entre les paires d'électrons autour de l'atome central pour prédire la forme tridimensionnelle de la molécule.

La théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) est l'une des théories les plus utilisées en chimie pour prédire la géométrie des molécules. Elle se base sur l'idée que les paires d'électrons autour de l'atome central cherchent à se repousser mutuellement afin de minimiser les interactions électroniques et atteindre une configuration électronique la plus stable possible. En fonction du nombre de paires d'électrons de valence autour de l'atome central, on peut prédire la géométrie moléculaire de la molécule. Ainsi, la théorie VSEPR permet de prédire la forme tridimensionnelle réelle des molécules en prenant en compte la répulsion entre les paires d'électrons autour de l'atome central. Cela permet de mieux comprendre les propriétés physiques et chimiques des molécules et leur comportement lors de réactions chimiques.

La méthode VSEPR permet, après analyse du schéma de Lewis, de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples. Elle s'applique à des molécules ou des ions du type : $\text{A X}_n \text{E}_p$

A désigne l'atome central qui est lié à **n** atomes **X** et qui possède **p** paires d'électrons libres

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

(ou p doublets non liants). (Figure V-6-1)

Remarque : une double liaison ne compte que pour 1 doublet liant

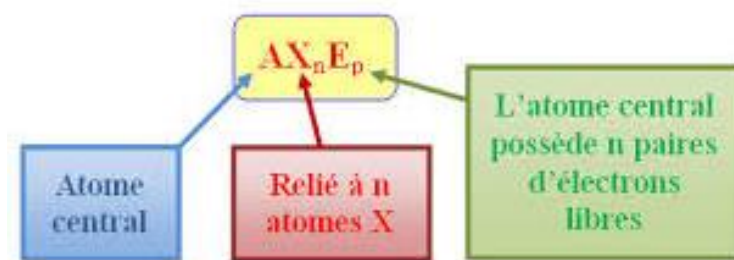


Figure IV-6--1 : représentation VSEPR des molécules

IV-6- 1- Principe de la méthode

La géométrie d'une molécule ou d'un ion est déterminée par le nombre total de paires d'électrons (aussi appelées doublets d'électrons) présentes dans la couche de valence de l'atome central A. Les paires d'électrons se placent de manière à minimiser leurs répulsions mutuelles, c'est-à-dire à maximiser leurs distances les unes par rapport aux autres.

IV-6- 2- Molécules de type AX_n avec liaisons simples

Les molécules de type AX_n avec des liaisons simples sont des molécules qui possèdent un atome central (A) lié à n atomes périphériques (X) par des liaisons covalentes simples. La géométrie moléculaire de ces molécules dépend du nombre de paires d'électrons de valence autour de l'atome central et de la répulsion entre ces paires d'électrons, selon la théorie VSEPR.

En générale ; pour appliquer la méthode VSEPR :

- On compte les paires liantes de la couche de valence de l'atome central en s'aidant de la formule de Lewis
- On en déduit la géométrie de la molécule ou de l'ion en s'aidant du tableau.

Applications (**Tableau V-6-1**)

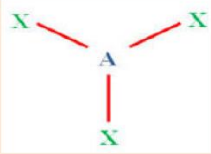
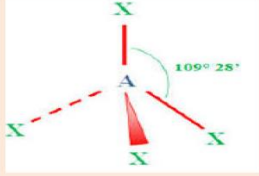
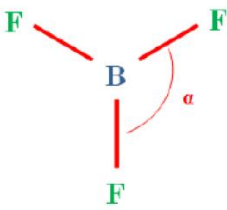
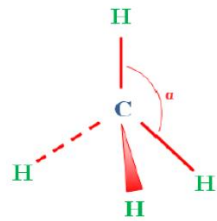
Exemple : Donner la géométrie des molécules suivantes : $BeCl_2$, BF_3 , CH_4 .

Pour appliquer la méthode VSEPR :

- On compte les paires liantes de la couche de valence de l'atome central en s'aidant de la formule de Lewis
- On en déduit la géométrie de la molécule ou de l'ion en s'aidant du tableau

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

Tableau IV-6-1: Configuration des molécules de type AX_n avec liaisons simples

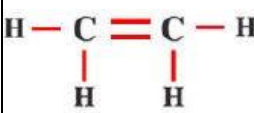
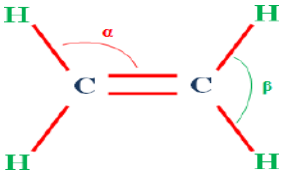
Type de molécule	AX_2	AX_3	AX_4
Nombre de paires liantes d'électrons	2	3	4
Géométrie de la molécule	Atome central digonal $X - A - X$ Molécule linéaire	Atome central trigonal  Molécule trigonale plane	Atome central tétragonal  Molécule tétraédrique
Exemple	 $\ell_{Be-Cl} = 225 \text{ pm}$ $\alpha = 180^\circ$ Molécule linéaire	 $\ell_{B-F} = 129 \text{ pm}, \alpha = 120^\circ$	 $\ell_{C-H} = 109 \text{ pm}, \alpha = 109^\circ 28'$

IV-6- 3- Molécules de type AX_n avec liaisons multiples.

- ✓ On compte le nombre de liaisons entourant l'atome central, chaque liaison multiple comptant comme une liaison simple.
- ✓ On en déduit la géométrie de la molécule ou de l'ion conditionnée par la répulsion minimale. (**Tableau V-6-2**).
- Une liaison multiple est toutefois plus répulsive qu'une simple liaison.
- Une triple liaison est plus répulsive qu'une double liaison.
- Les angles formés par des doubles liaisons sont plus grands que ceux formés par des simples liaisons

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

Tableau IV-6-2: Exemples de molécules de type AX_n :

Exemple de la molécule	Schéma de Lewis de la molécule :	Géométrie de la molécule	Type de molécule
La molécule de dioxyde de carbone CO_2		 Molécule linéaire	AX_2
La molécule de dioxyde de carbone C_2H_4		 $\alpha = 117,4^\circ$, $\beta = 121,3^\circ$, $\ell_{C-H} = 109$ pm $\ell_{C-C} = 134$ pm Les angles sont voisins de 120° pour les atomes trigonaux.	AX_3

IV-6- 4- Molécules de types AX_nE_p

Méthode VSEPR. (**Tableau V-6-3**).

- On compte le nombre total de paires d'électrons liés et libres entourant l'atome central sans les différencier.
- On en déduit la géométrie de la molécule ou de l'ion conditionnée par la répulsion minimale.
- Une paire d'électrons libres est plus répulsive qu'une paire d'électrons liés.
- L'angle entre deux paires libres est plus grand que l'angle entre deux paires liées.

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

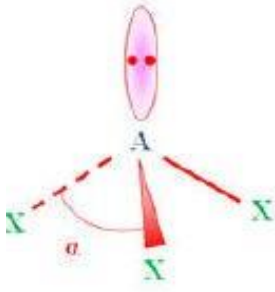
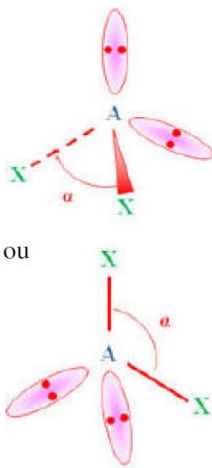
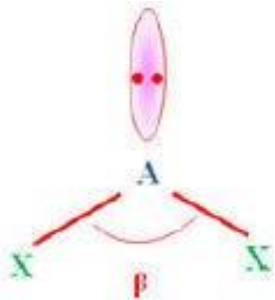
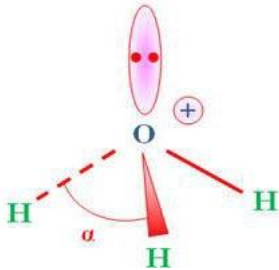
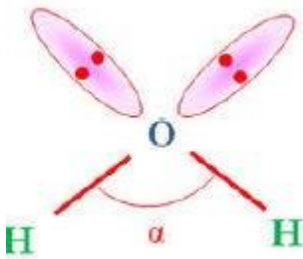
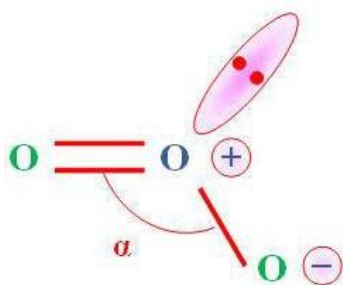
Paires libres p	1	2	3
Type de molécules	AX_3E_1	AX_2E_2	AX_2E_1
Géométrie		 ou	
Angle	$\alpha < 109,5^\circ$	$\alpha < 109,5^\circ$	$\beta < 120^\circ$
Structure	Pyramidale trigonale	Angulaire ou coudée	Structure angulaire
Exemple	 L'ion oxonium H_3O^+ a une structure Pyramidale à base triangulaire $\alpha < 109,5^\circ$ $\alpha \approx 107,5^\circ$	 La molécule d'eau H_2O Molécule coudée $\alpha < 109,5^\circ$, $\alpha \approx 104,5^\circ$	 La molécule d'ozone O_3 $\alpha \approx 120^\circ$

Tableau IV-3: Configuration des molécules de type AX_nE_p

IV-7- La liaison chimique dans le modèle quantique

La liaison chimique dans le modèle quantique est une des applications les plus importantes de

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

la mécanique quantique en chimie. Elle permet de comprendre comment les atomes se lient entre eux pour former des molécules.

Selon le modèle quantique, les atomes sont composés d'un noyau central chargé positivement et d'électrons orbitant autour de ce noyau. Les électrons sont décrits par des fonctions d'onde quantiques, qui sont des solutions de l'équation de Schrödinger. Ces fonctions d'onde décrivent la probabilité de trouver l'électron à un endroit donné dans l'espace.

Lorsque deux atomes se rapprochent, leurs électrons se trouvent alors dans des zones de recouvrement, où les fonctions d'onde des électrons des deux atomes se superposent. Cette superposition conduit à la formation d'orbitales moléculaires, qui sont des fonctions d'onde quantiques qui décrivent la probabilité de trouver les électrons dans la molécule.

La liaison chimique est alors le résultat de la stabilisation de ces orbitales moléculaires, qui ont une énergie inférieure à la somme des énergies des orbitales atomiques individuelles. Cette stabilisation est due à une redistribution des électrons dans les orbitales moléculaires, qui conduit à une diminution de l'énergie totale du système.

Le modèle quantique permet ainsi de comprendre comment les atomes se lient entre eux pour former des molécules, et comment les propriétés chimiques des molécules sont déterminées par la structure de leurs orbitales moléculaires.

IV-7-1- Principe

La théorie de la liaison de valence (LV) explique que lorsqu'une liaison covalente se forme entre deux atomes A et B, seuls les électrons partagés perdent leur caractère individuel et se localisent entre les deux atomes, tandis que les orbitales atomiques des électrons non liants restent inchangées. Cette méthode étudie chaque doublet de liaison de manière indépendante du reste de la molécule.

Si A et B partagent chacun un électron (1) et (2) respectivement, avant la formation de la liaison, chaque électron est décrit par une fonction d'onde distincte, à savoir $\psi(1)$ pour l'électron (1) et $\psi(2)$ pour l'électron (2), qui correspond à deux domaines de probabilité de présence, à savoir OA(1) et OA(2).

Dans la molécule AB liée, les électrons (1) et (2) ne peuvent être distingués et appartiennent à la fois à A et à B. Ils sont décrits par une fonction d'onde unique, ψ_{AB} , qui peut être exprimée comme suit : $\psi_{AB} = c_1\psi_A(1)\psi_B(2) + c_2\psi_A(2)\psi_B(1)$.

Cette fonction d'onde unique correspond à un domaine de probabilité de présence des électrons de liaison résultant de l'interpénétration ou du recouvrement des orbitales atomiques OA(1) et OA(2), appelé orbitale moléculaire (OM).

IV-7-2- Formation et nature des liaisons

La formation d'une liaison nécessite que les signes de la fonction d'onde ψ soient identiques sur les orbitales qui se recouvrent. Le recouvrement se produit dans la direction où les lobes orbitaux sont concentrés, et la force de la liaison dépend de l'importance du recouvrement des orbitales atomiques (OA). Plus le recouvrement est important, plus la liaison est forte.

I V-7-2-1- liaison σ

La liaison σ (sigma) est une liaison covalente qui se forme lorsque deux atomes partagent des électrons par recouvrement frontal de leurs orbitales atomiques. Cette liaison est caractérisée par une symétrie cylindrique autour de l'axe de la liaison, et les électrons sont localisés dans un plan perpendiculaire à cet axe.

Dans une liaison σ , le recouvrement des orbitales atomiques se fait par une superposition directe des lobes orbitaux des atomes impliqués, ce qui crée une région de densité électronique maximale sur l'axe de la liaison. Cette densité électronique est responsable de la stabilité de la liaison et de la distance entre les deux atomes.

La liaison σ est la liaison la plus forte et la plus courante dans les molécules organiques et inorganiques. Elle peut être simple, double ou triple, selon le nombre de paires d'électrons partagés entre les atomes. (**Figure V7-1**)

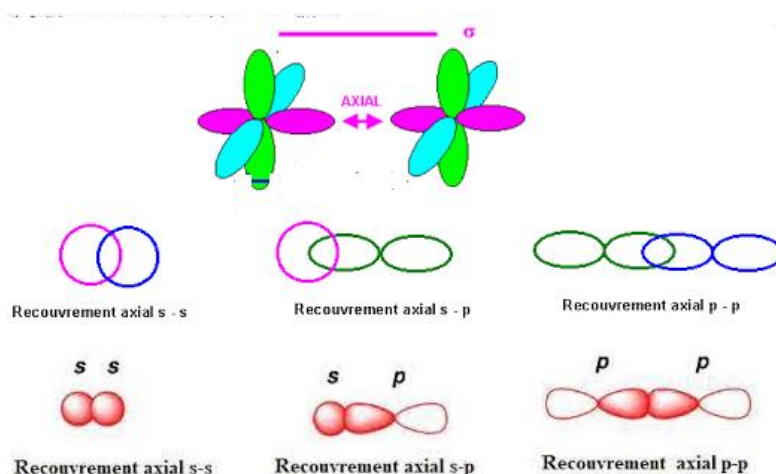


Figure V7-1: Liaison σ qui se résulte du recouvrement axial de deux orbitales s, p

IV-7-2-2- liaison π

Une liaison chimique covalente est dite π (prononcée "pi") lorsqu'elle résulte du recouvrement de deux lobes d'une orbitale atomique occupée par un électron unique avec deux lobes d'une orbitale occupée par un électron d'un autre atome. Le recouvrement des orbitales est latéral et se produit dans un plan nodal unique passant par l'axe internucléaire où la densité électronique

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

est nulle. Les liaisons π se trouvent généralement dans les doubles et triples liaisons, mais rarement dans les liaisons simples. (**Figure V7-2**)

Le symbole π fait référence aux orbitales p en raison de la symétrie de ces liaisons dans l'axe de la liaison. Les orbitales d peuvent également former des liaisons π , notamment dans les liaisons multiples entre les métaux.

Remarque :

Du point de vue énergétique, la liaison (π) est plus faible que la liaison (σ).

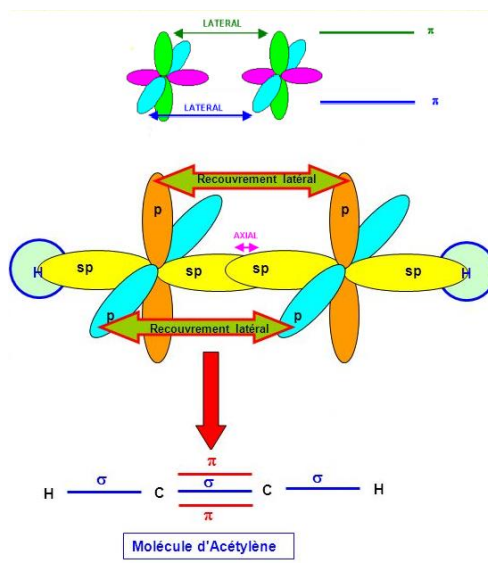


Figure IV-7-2: Liaison π qui se résulte du recouvrement latéral de deux orbitales p, p

IV-8- Théorie des orbitales moléculaires (T.O.M) (méthode LCAO)

La théorie des orbitales moléculaires (T.O.M) est une méthode en chimie quantique qui permet de décrire la structure électronique des molécules. Elle repose sur la notion d'orbitale moléculaire, qui est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (O.A.) des atomes constituant la molécule.

La méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) consiste à combiner mathématiquement les fonctions d'ondes des orbitales atomiques pour former les orbitales moléculaires. Cette combinaison est effectuée de manière linéaire, en pondérant les O.A. avec des coefficients, appelés coefficients de Slater.

La méthode T.O.M. permet de prédire les propriétés électroniques des molécules, telles que leur énergie, leur stabilité, leur géométrie, leur réactivité, etc. Elle est particulièrement utile pour étudier les interactions entre les électrons de différents atomes dans une molécule, ainsi que les liaisons chimiques qui en résultent.

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

La T.O.M. est une méthode théorique qui nécessite des calculs mathématiques complexes pour résoudre les équations dites de Schrödinger. Ces calculs sont généralement effectués à l'aide de logiciels de chimie quantique, qui permettent de simuler le comportement des électrons dans les molécules avec une grande précision.

IV-8-1- Principe

Hund et Milliken ont développé la théorie des orbitales moléculaires à peu près à la même époque que la théorie de la liaison de valence (LV). Comparée à la LV, la méthode des orbitales moléculaires considère que les atomes liés perdent leur individualité et que la molécule est traitée comme un tout. Chaque électron contribue à créer les liaisons moléculaires, de sorte que la molécule peut être considérée comme un ensemble de noyaux entourés d'un nuage électronique formé par tous les électrons des atomes liés. Cette approche peut être comparée à celle d'un atome, qui est constitué d'un noyau entouré d'un cortège électronique.

Un électron d'un atome A est décrit par une fonction ψ_A . Un électron d'une molécule AB, dans la T.O.M. sera décrit par une fonction ψ_{AB} combinaison linéaire des fonctions d'onde ψ_A et ψ_B :

$$\psi_{AB} = C_1 \psi_A \pm C_2 \psi_B$$

De même qu'à toute fonction d'onde atome associée une orbitale atomique (O.A), à toute fonction d'onde d'une molécule correspond une orbitale moléculaire (O.M.) (**Figure V8-1**)

La fonction d'onde : $\psi_{AB}^l = C_1 \psi_A + C_2 \psi_B$, correspond à une orbitale moléculaire : Liante dénommé O.M.L ou bien O.M^L.

La fonction d'onde : $\psi_{AB}^* = C_1 \psi_A + C_2 \psi_B$, correspond à une orbitale moléculaire : antiliante dénommé O.M.AL ou bien O.M*.

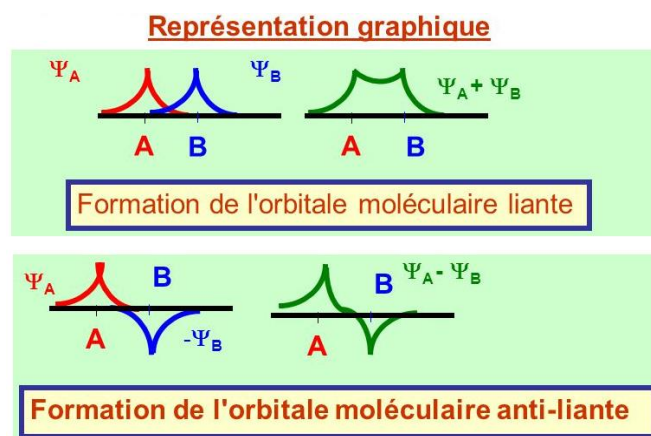


Figure IV8-1: Représentation graphique des Orbitales Moléculaire (O.M)

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

Remarque :

La théorie des orbitales moléculaires (TOM) élabore un ensemble d'orbitales moléculaires pour une molécule, qui seront occupées par les électrons en obéissant aux mêmes règles de remplissage que celles appliquées à l'atome. Chaque orbitale moléculaire représente la zone de probabilité de présence d'un électron d'une molécule. Tout comme une orbitale atomique, une orbitale moléculaire ne peut contenir plus de deux électrons de spins opposés.

IV-8-2- Aspect énergétique

La résolution complète de l'équation de Schrödinger permet de déterminer les énergies des deux orbitales moléculaires. On constate que l'énergie de l'orbitale liante est plus faible que celle des atomes séparés, ce qui correspond à une stabilisation de la molécule. À l'inverse, l'orbitale anti-liante a une énergie plus élevée, ce qui correspond à une déstabilisation de la molécule. (Figure V8-2)

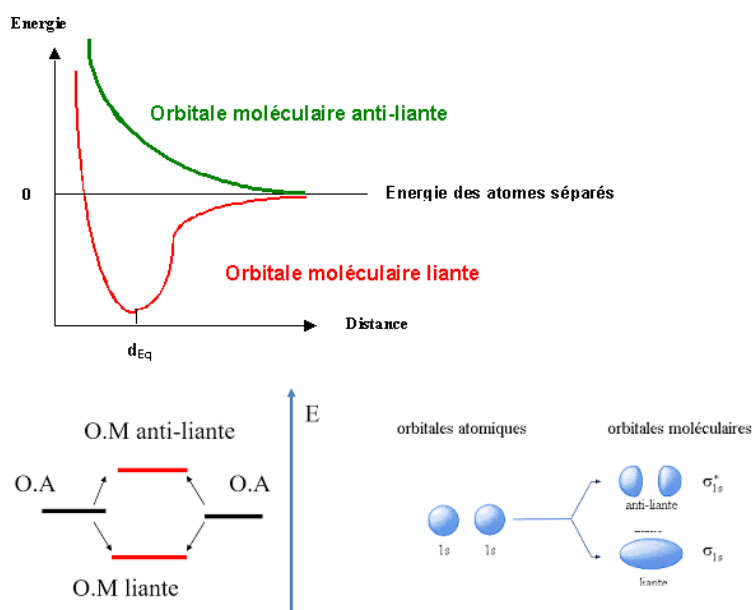


Figure IV-8-2 : Aspect énergétique de formation des orbitales moléculaires

Remarque :

La combinaison des deux orbitales moléculaires de même énergie donne naissance à deux nouvelles orbitales moléculaires d'énergies différentes : une orbitale liante stabilisée et une orbitale anti-liante déstabilisée. Cependant, la déstabilisation de l'orbitale anti-liante est plus importante que la stabilisation de l'orbitale liante.

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

IV-8-3- Recouvrement des orbitales atomiques

Le recouvrement des orbitales atomiques est un concept important en chimie quantique qui décrit la façon dont les orbitales atomiques se chevauchent lorsqu'elles se lient pour former une molécule. Le recouvrement est déterminé par la forme et l'orientation des orbitales atomiques et peut être classé en trois types:

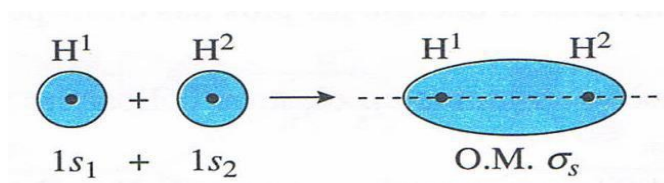
1. **Recouvrement axial** (ou sigma) : ce type de recouvrement se produit lorsque les orbitales se chevauchent directement le long de l'axe de liaison entre les deux atomes. Les liaisons sigma sont généralement plus fortes que les liaisons pi.
2. **Recouvrement latéral** (ou pi) : ce type de recouvrement se produit lorsque les orbitales se chevauchent latéralement par rapport à l'axe de liaison. Les liaisons pi sont généralement plus faibles que les liaisons sigma.
3. **Recouvrement non liant** : ce type de recouvrement se produit lorsque les orbitales atomiques ne se chevauchent pas mais sont situées à proximité les unes des autres. Ce type de recouvrement est important pour les interactions entre molécules et pour la stabilité de certaines structures moléculaires.

Le recouvrement des orbitales atomiques joue un rôle clé dans la détermination de la géométrie moléculaire et des propriétés chimiques des molécules. Par exemple, la liaison entre deux atomes d'hydrogène est une liaison sigma, tandis que la liaison entre deux atomes d'oxygène dans une molécule d'oxygène est une liaison pi.

Remarque

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

Exemple: $\text{H}_2: 1s(1) + 1s(2) = \sigma^l$



Règle générale :

Pour pouvoir être combiné linéairement, les O.A. doivent obéir aux trois règles suivantes :

1. Les énergies des O.A. qui se combinent doivent être du même ordre de grandeur.
2. Les lobes orbitaux des O.A. doivent se couvrir au maximum.
3. Les O.A. qui se recouvrent doivent avoir la même symétrie par rapport à l'axe de la molécule (**Tableau V8-1**).

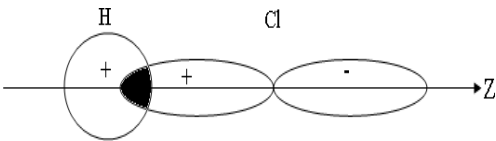
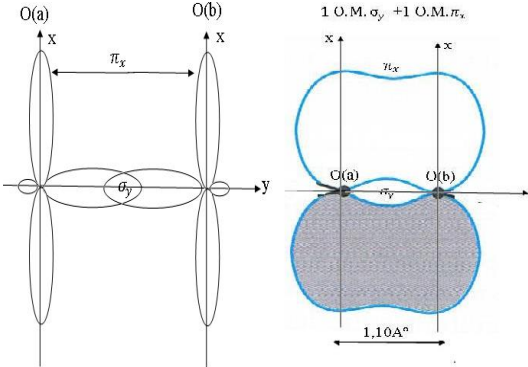
Recouvrement permis	Exemple	Recouvrement interdits
s-p p_x-p_x p_y-p_y p_z-p_z	HCl  O ₂ , 	p_x-p_y p_y-p_z p_x-p_z

Tableau IV8-1: Recouvrement permis et interdits entre les différents orbitales

Le recouvrement S de deux O.A. est caractérisé par l'intégrale de recouvrement :

$$S = \iiint \psi_A \psi_B dV \quad \text{avec ;}$$

ψ_A : Fonction d'onde associée à l'orbitale atomique de A

ψ_B : Fonction d'onde associée à l'orbitale atomique de B

dV : volume infiniment petit = $d_x d_y d_z$

Selon le signe du recouvrement, on distingue trois types d'orbitales moléculaires:

Si $S > 0 \Rightarrow$ orbitale moléculaire liante (O.M.L. ou O.M^l).

Si $S < 0 \Rightarrow$ orbitale antiliante (O.M.AL. ou O.M^{*}).

Si $S = 0 \Rightarrow$ orbitale moléculaire non liante (O.M.N.L.).

IV-8-4- Ordre de liaison

En chimie, l'ordre de liaison est une mesure de la force d'une liaison chimique entre deux

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

atomes dans une molécule. L'ordre de liaison est déterminé par le nombre d'électrons liants qui sont partagés entre les deux atomes.

L'ordre de liaison est généralement calculé en utilisant la formule suivante :

$$\text{Ordre de liaison} = (\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons anti-liants}) / 2$$

$$\text{O.L} = \frac{\sum e^{-}(\text{O.M.L}) - \sum e^{-}(\text{O.M.A.L})}{2}$$

Les électrons liants sont des électrons qui sont partagés entre les deux atomes impliqués dans la liaison, tandis que les électrons anti-liants sont des électrons qui sont situés dans des orbitales anti-liantes et qui ont un effet de répulsion sur les électrons liants. Le nombre total d'électrons liants et anti-liants est égal au nombre d'électrons dans la liaison.

L'ordre de liaison peut avoir une valeur entière ou fractionnaire.

Les liaisons simples ont un ordre de liaison de 1,

Les liaisons doubles ont un ordre de liaison de 2 et

Les liaisons triples ont un ordre de liaison de 3.

Les ordres de liaison fractionnaires sont possibles dans certains cas, tels que les liaisons aromatiques.

L'ordre de liaison est une propriété importante des molécules car il est corrélé avec la longueur de liaison et l'énergie de liaison. Les liaisons avec un ordre de liaison plus élevé sont généralement plus courtes et plus fortes que les liaisons avec un ordre de liaison plus faible.

Remarque :

- *Plus l'ordre de la liaison est élevé, plus la molécule est stable.*
- *Si l'ordre de liaison est nul la molécule ne peut pas exister*

IV-8-5- propriétés magnétiques

La configuration électronique fondamentale d'une molécule est établie en remplissant les orbitales moléculaires de plus basse énergie avec les électrons de valence, conformément au principe de Pauling et à la règle de Hund. Si la molécule contient au moins un électron célibataire dans sa configuration électronique, elle est considérée comme **paramagnétique**. En revanche, si elle ne contient pas d'électrons célibataires, elle est considérée comme **diamagnétique**.

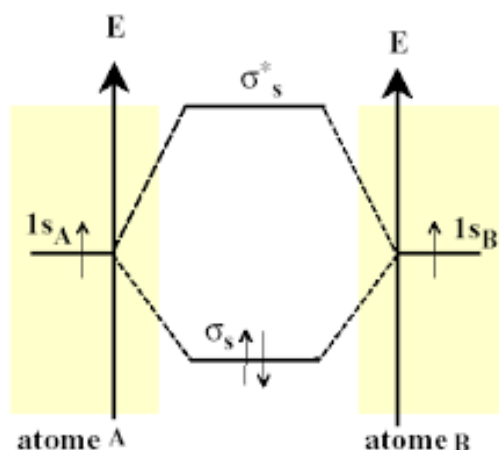
En résumé ; magnétisme

- Si tous les électrons sont appariés la molécule est « diamagnétique ».

- S'il reste des électrons célibataires, elle est « paramagnétique ».

IV-9- Diagramme des niveaux d'énergie

Un diagramme des niveaux d'énergie est une représentation graphique des niveaux d'énergie possibles pour un système quantique, tel qu'un atome ou une molécule. Dans un diagramme des niveaux d'énergie, les niveaux d'énergie sont représentés par des lignes horizontales, et les transitions entre ces niveaux sont représentées par des flèches.



En chimie, les diagrammes des niveaux d'énergie sont souvent utilisés pour représenter les orbitales atomiques, les orbitales moléculaires et les transitions électroniques dans les molécules. Les orbitales atomiques sont représentées par des lignes horizontales pour chaque niveau d'énergie, tandis que les orbitales moléculaires sont représentées par des combinaisons linéaires des orbitales atomiques, également appelées orbitales moléculaires liantes ou anti-liantes.

Les diagrammes des niveaux d'énergie sont utiles pour comprendre les propriétés électroniques des atomes et des molécules, telles que leur configuration électronique, leur réactivité chimique et leur spectre d'absorption ou d'émission.

01) Diagramme des molécules diatomiques Homonucléaires (A_2)

Les diagrammes des molécules diatomiques homonucléaires sont des représentations graphiques des orbitales moléculaires et des niveaux d'énergie associés pour les molécules diatomiques homonucléaires, c'est-à-dire celles composées de deux atomes identiques, tels que H_2 , N_2 ou O_2 . Ces molécules diatomiques ont des niveaux d'énergie qui sont déterminés par la combinaison des orbitales atomiques des deux atomes. Les orbitales moléculaires résultantes peuvent être liantes ou anti-liantes, et leur énergie dépend de la distance entre les

deux atomes dans la molécule.

Dans un diagramme des molécules diatomiques homonucléaires, les orbitales moléculaires liantes sont représentées par des lignes horizontales en dessous de l'axe horizontal, tandis que les orbitales moléculaires anti-liantes sont représentées par des lignes horizontales au-dessus de l'axe horizontal. Les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires augmentent à mesure que l'on se déplace de bas en haut dans le diagramme.

Les électrons sont placés dans les orbitales moléculaires en suivant le principe de remplissage de Pauli et la règle de Hund. Les électrons remplissent d'abord les orbitales moléculaires les plus basses en énergie, en respectant également la limite de deux électrons par orbital.

Les diagrammes des molécules diatomiques homonucléaires sont utiles pour comprendre les propriétés des molécules diatomiques, telles que leur stabilité, leur énergie de liaison, leur moment dipolaire et leur spectre d'absorption ou d'émission. (*Figure V9-1*).

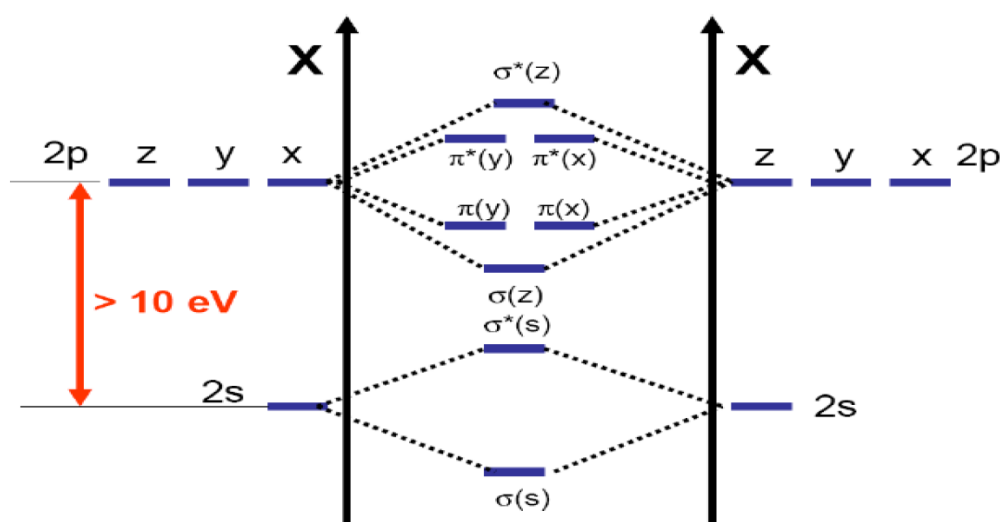
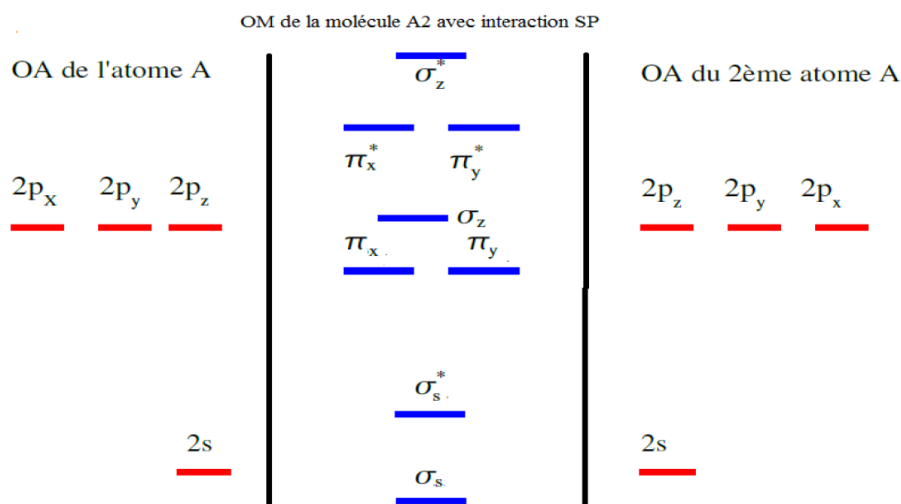


Figure IV9-1 : Diagramme des molécules diatomiques Homonucléaires A_2

02) Diagramme des molécules diatomiques Homonucléaires (A_2) Interaction SP

Interaction SP : a lieu lorsqu'une liaison entre **1 orbitale s** et **1 orbitale p** se produit à une distance inférieure à **10 eV**. Pour qu'elle ait lieu il faut un **recouvrement pz/pz et s/s**. La proximité entre les 2 liaisons crée une sorte de « désordre » énergétique. La conséquence de cette interaction SP est que le recouvrement **σ remonte**, passe au-dessus des recouvrements $\pi(y)$ et $\pi(x)$. (*Figure V9-2*).



Ordre avec interaction s-p Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂

Ordre sans interaction s-p : O₂, F₂, Ne₂

Figure IV9-2 : Diagramme des molécules diatomiques (A₂) Interaction SP

03) Les molécules diatomiques hétéronucléaires (AB)

Les molécules diatomiques hétéronucléaires, de type AB se distinguent des molécules A₂ par le fait que leurs niveaux atomiques ns et np ne sont plus à la même énergie. Les OM ne sont plus symétriques et sont polarisées sur l'atome le plus électronégatif quand elles sont liantes et sur le moins électronégatif quand elles sont antillaises. Des études montrent que le diagramme énergétique des molécules AB a la même forme que les molécules A₂, mais n'oublie pas que on a deux atomes avec une électronégativité différentes. **Figure V9-3 :**

Remarque

Par convention, on représente toujours les O.A. de l'atome le plus électronégatif à droite.

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

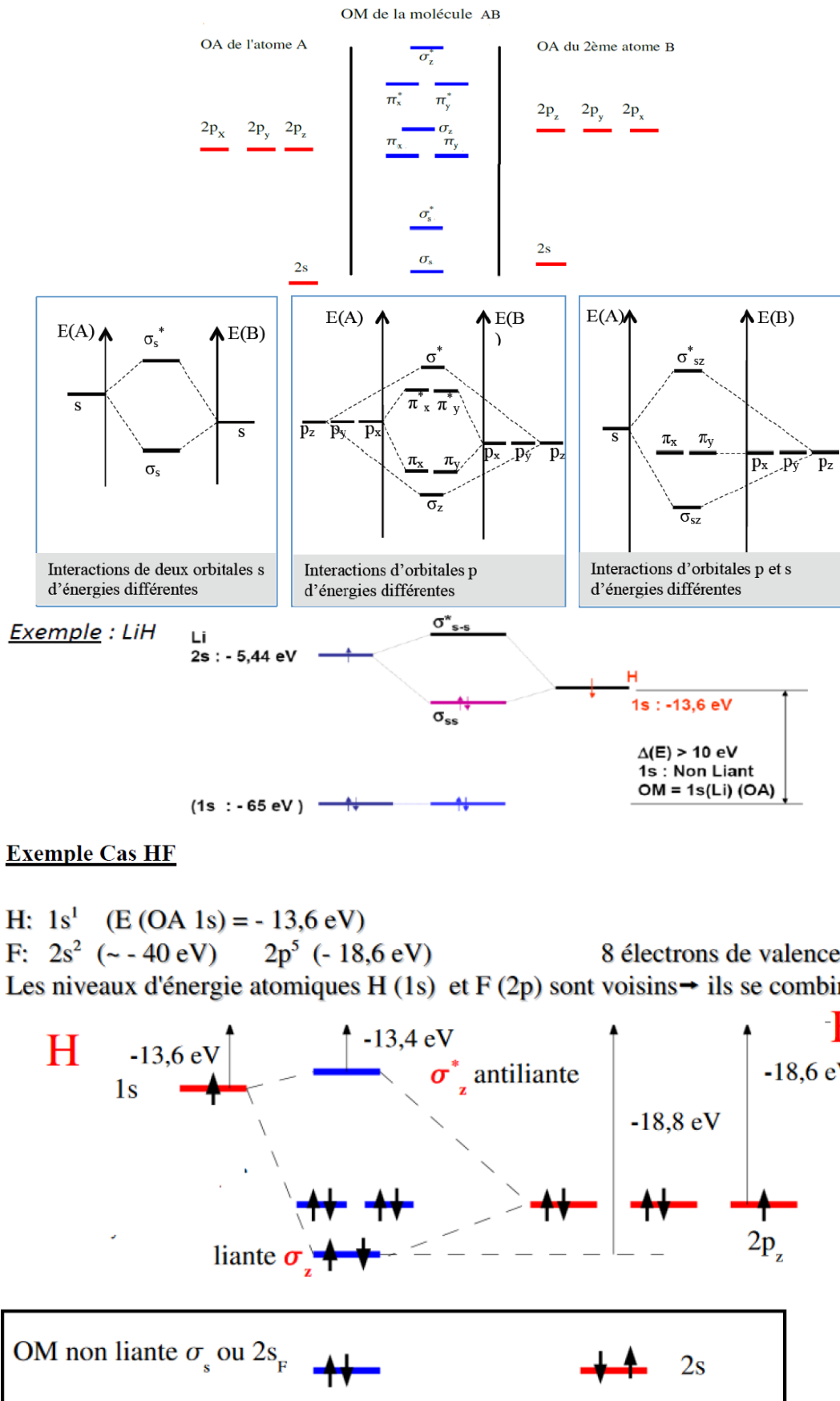


Figure IV9-3 : Les molécules diatomiques hétéronucléaires (AB)

IV-10- Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

La théorie de l'hybridation, ou théorie de la liaison de valence est une théorie en chimie qui décrit la manière dont les orbitales atomiques d'un atome se combinent pour former des orbitales hybrides dans le but de former des liaisons covalentes avec d'autres atomes.

Cette théorie a été développée au cours des années 1930, notamment par le chimiste américain Linus PAULING, prix NOBEL de Chimie en 1954. C'est une théorie descriptive de la liaison chimique qui eu, et a encore, un grand succès en chimie organique, car elle rend assez bien compte de faits expérimentaux, absolument incompréhensibles par la théorie de LEWIS, tels que l'existence de liaisons **s** et **p**. C'est également une théorie qui a ses limites, limites qui seront dépassées, du moins en partie, par la théorie des orbitales moléculaires

La théorie de l'hybridation des orbitales atomiques est largement utilisée en chimie organique pour expliquer la structure moléculaire et les propriétés physiques et chimiques des composés organiques. Elle est également utile pour prédire la géométrie moléculaire et les angles de liaison dans les molécules

IV-10-1- Principe d'hybridation

Le principe d'hybridation des orbitales atomiques est basé sur l'idée que les orbitales atomiques d'un atome peuvent se combiner pour former des orbitales hybrides ayant des propriétés intermédiaires entre les orbitales atomiques d'origine.

L'hybridation se produit lorsque les orbitales atomiques d'un atome sont modifiées pour former des orbitales hybrides qui ont des énergies et des formes différentes des orbitales atomiques d'origine. Cela se produit généralement lorsque l'atome forme des liaisons covalentes avec d'autres atomes.

L'hybridation permet aux atomes de former des liaisons covalentes plus fortes et plus stables avec d'autres atomes, ce qui rend les composés plus stables et plus résistants aux réactions chimiques. Lorsque les orbitales atomiques se combinent pour former des orbitales hybrides, les électrons sont répartis plus uniformément entre les atomes impliqués dans la liaison, ce qui réduit la polarité de la liaison.

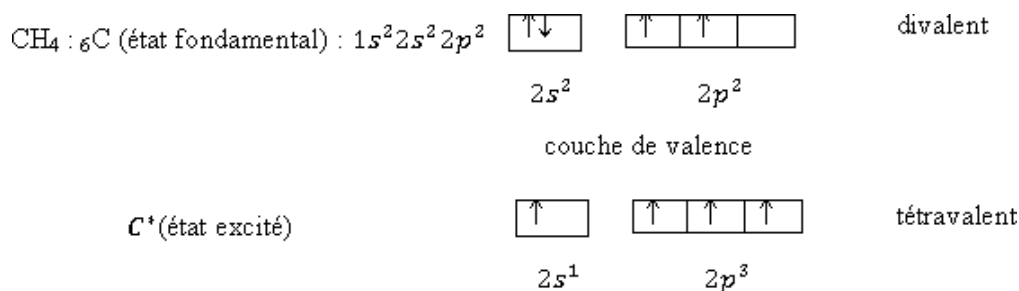
La théorie de l'hybridation, ou théorie de la liaison de valence a réussi d'interpréter certaines structures moléculaires pour lesquelles les calculs théoriques ne concordaient pas avec les mesures expérimentales. Grace à l'hybridation, il est possible de justifier :

- ❖ L'équivalence de liaisons de certains composés : BeCl_2 , BCl_3 , CH_4 , PCl_5
- ❖ Les angles de liaisons dans certains composés : H_2O , NH_3

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

- ❖ Le phénomène d'hybridation consiste en une réorganisation de O.A d'un atome pour donner des orbitales hybrides (O.H) identiques , de même énergie et de même forme orientées suivant une symétrie bien défini et qui est celle de la molécule.
- ❖ Les O.H sont des combinaisons linéaires de O.A. qui ont été hybridées.
- ❖ Le nombre d'orbitale hybridé est égal à celui des orbitales atomiques participant à l'hybridation.
- ❖ Dans une molécule AX_n ,l'hybridation concerne généralement les O.A. de l'atome central A (CH_4 : hybridation des O.A. s, p_x , p_y et p_z du carbone ce qui implique 4O.H
- ❖ Très souvent, avant de procéder à l'hybridation des O.A. d'un atome, il faut imaginer un état excité de l'atome. Cet état excité permet de retrouver la valence réelle de l'élément.

Exemple : soit la molécule CH_4



L'hybridation est un procédé de calcul et les O.H. n'ont aucune réalité physique.

IV-10-2- Les différents types d'hybridation

En général, l'hybridation concerne principalement les orbitales atomiques de type s et p. Selon le nombre et le type d'orbitales atomiques qui sont hybridées, il existe plusieurs types d'hybridation.

IV-10-2-1- L'hybridation sp^3

L'hybridation sp^3 est un type d'hybridation des orbitales atomiques qui se produit lorsqu'une orbitale s et trois orbitales p se combinent pour former quatre orbitales hybrides sp^3 tétraédriques. Ce type d'hybridation se produit lorsque l'atome central d'une molécule est entouré de quatre atomes liants et pas d'autres paires d'électrons non liantes.

Les orbitales hybrides sp^3 ont une forme tétraédrique et sont orientées de manière à maximiser la distance entre elles, ce qui permet aux atomes liés de se trouver aux quatre coins d'un tétraèdre. L'hybridation sp^3 est courante dans les molécules telles que le méthane (CH_4) et l'eau (H_2O). L'hybridation sp^3 permet aux atomes de former des liaisons covalentes plus

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

fortes et plus stables avec d'autres atomes, ce qui rend les molécules plus stables et plus résistantes aux réactions chimiques. Elle est également utile pour expliquer la géométrie moléculaire et les angles de liaison dans les molécules.

Exemple : On déposera d'un exemple illustrant la méthode générale: la molécule de méthane, CH_4 .

- ✓ La structure électronique suivante pour l'atome de l'élément carbone, pris dans son état fondamental, le numéro atomique Z du carbone étant égal à 6: $1s^2 2s^2 2p^2$.

La présence de deux électrons non appariés dans la sous-couche $2p$ de l'atome de carbone ne permet pas de comprendre la tétravalence du carbone dans le méthane, la théorie d'hybridation des orbitales atomique a résolu ce problème :

Etant donné que les sous-couches (orbitales atomiques) $2s$ et $2p$ de l'atome de l'élément carbone sont très proches en énergie on va, dans la théorie de la liaison de valence, les "hybrider", c'est à dire les "mélanger", afin de "créer de nouvelles espèces", qu'on appellera "orbitales atomiques hybrides de l'atome central" qui l'on peut écrire comme suit :

$1 \text{ orbitale atomique } 2s + 3 \text{ orbitales atomiques } 2p \rightarrow 4 \text{ orbitales atomiques hybrides } "sp^3"$

- ✓ Les quatre électrons qui se trouvaient dans les deux sous-couches $2s$ et $2p$ se retrouvent, maintenant, répartis de façon uniforme dans chacune des quatre orbitales atomiques hybrides sp^3 . Cette répartition uniforme des quatre électrons est justifiée ("expliquée") par l'équivalence des quatre liaisons chimiques dans la molécule de méthane.
- ✓ Les quatre électrons, contenus chacun dans une orbitale hybride sp^3 , se positionneront dans quatre directions faisant entre elles, deux à deux, des angles de $109^\circ 28'$. C'est la façon qui minimise au maximum les répulsions inter-électroniques entre quatre charges ponctuelles de même nature dans l'espace.
- ✓ On retrouve les données de la VSEPR (GILLESPIE) qui classent les molécules comme CH_4 dans la classe AX_4 . La géométrie imposée, pour la future molécule de méthane, sera alors la géométrie tétraédrique.
- ✓ Une fois les quatre orbitales atomiques hybrides " sp^3 " construites, on terminera la construction de la molécule de méthane en unissant chaque orbitale atomique hybride sp^3 à une orbitale $1s$, provenant d'un atome d'hydrogène, porteur d'un électron célibataire.

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

- ✓ On créera ainsi quatre orbitales moléculaires de type "s", grâce à la fusion axiale de chaque orbitale atomique hybride sp^3 avec une orbitale atomique 1s.

La (Figure V10-1) récapitule tous les étapes citées en dessus

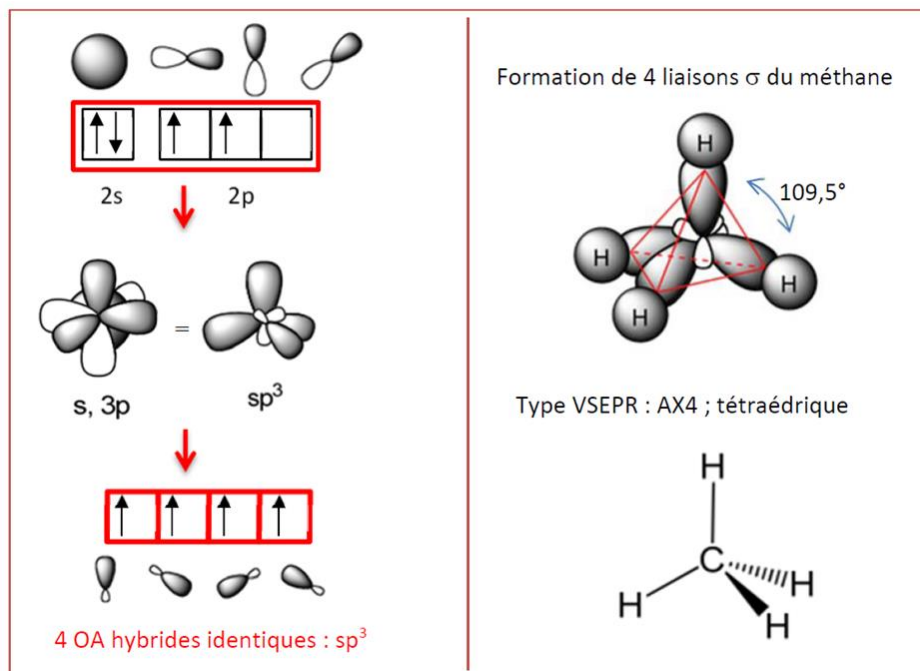


Figure IV10-1 : la géométrie moléculaire de méthane, CH_4 .

IV-10-2-2- L'hybridation sp^2

L'hybridation sp^2 est un type d'hybridation des orbitales atomiques qui se produit lorsqu'une orbitale s et deux orbitales p se combinent pour former trois orbitales hybrides sp^2 trigonales planes. Ce type d'hybridation se produit lorsque l'atome central d'une molécule est entouré de trois atomes liants et pas d'autres paires d'électrons non liantes.

Les orbitales hybrides sp^2 ont une forme trigonale plane et sont orientées de manière à maximiser la distance entre elles, ce qui permet aux atomes liés de se trouver dans le même plan. L'hybridation sp^2 est courante dans les molécules telles que le benzène (C_6H_6) et l'éthylène (C_2H_4).

L'hybridation sp^2 permet aux atomes de former des liaisons covalentes plus fortes et plus stables avec d'autres atomes, ce qui rend les molécules plus stables et plus résistantes aux réactions chimiques. Elle est également utile pour expliquer la géométrie moléculaire et les angles de liaison dans les molécules.

Exemple : la molécule d'éthylène (éthène, très officiellement) C_2H_4 .

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

- ✓ La structure électronique $1s^2 2s^1 2p^3$ pour l'atome de carbone, au lieu de $1s^2 2s^2 2p^2$.
- ✓ A partir de là on hybride les orbitales atomiques suivantes de l'atome de carbone: $2s$, $2p_x$ et $2p_y$.
- ✓ On laisse volontairement, et arbitrairement, l'orbitale $2p_z$ non hybridée.
- ✓ On réalise alors la combinaison suivante pour les trois orbitales atomiques, d'énergie voisine, de l'atome de carbone:

1 orbitale atomique $2s$ + 2 orbitales atomiques $2p \rightarrow 3$ orbitales atomiques hybrides " sp^2 "

Chacune de ces orbitales hybrides contient dès lors un électron. La façon de répartir dans l'espace trois électrons de manière à minimiser au maximum les répulsions inter-électroniques obéit à une géométrie plane avec, entre chacune des directions choisies, un angle de 120° . L'orbitale $2p_z$ n'étant pas touchée par l'hybridation des trois orbitales précédentes, elle occupe une direction perpendiculaire au plan où se situent les trois orbitales hybrides sp^2 . Cette orbitale contient elle aussi un électron.

- ✓ On recommence la même opération pour l'atome de carbone numéro deux de la future molécule d'éthylène.
- ✓ Entre les deux orbitales atomiques hybrides sp^2 , provenant chacune d'un atome de carbone différent, entrant en fusion axiale on crée ce que l'on appelle une "liaison s".
- ✓ Entre les deux orbitales atomiques non hybridées $2p_z$, provenant chacune d'un atome de carbone différent, possédant chacune un électron, on crée ce qu'on appelle une "liaison p". La fusion entre ces deux orbitales atomiques $2p_z$ est une fusion latérale.
- ✓ On remarque dès lors, contrairement à ce que permettrait d'expliquer la théorie de LEWIS, que les deux liaisons carbone-carbone, dans la molécule d'éthylène, sont de nature essentiellement différente. C'est là une très grande avancée par rapport à la théorie de LEWIS.

Pour terminer la construction de la molécule d'éthylène on crée enfin quatre liaisons, c'est à dire quatre orbitales moléculaires, de type "s", entre, d'une part, une orbitale atomique hybride sp^2 et, d'autre part, une orbitale atomique $1s$ provenant d'un atome d'hydrogène. A chaque fois le principe d'exclusion de PAULI (spins antiparallèles) doit être respecté. **La (Figure V10-2)** récapitule tous les étapes citées en dessus

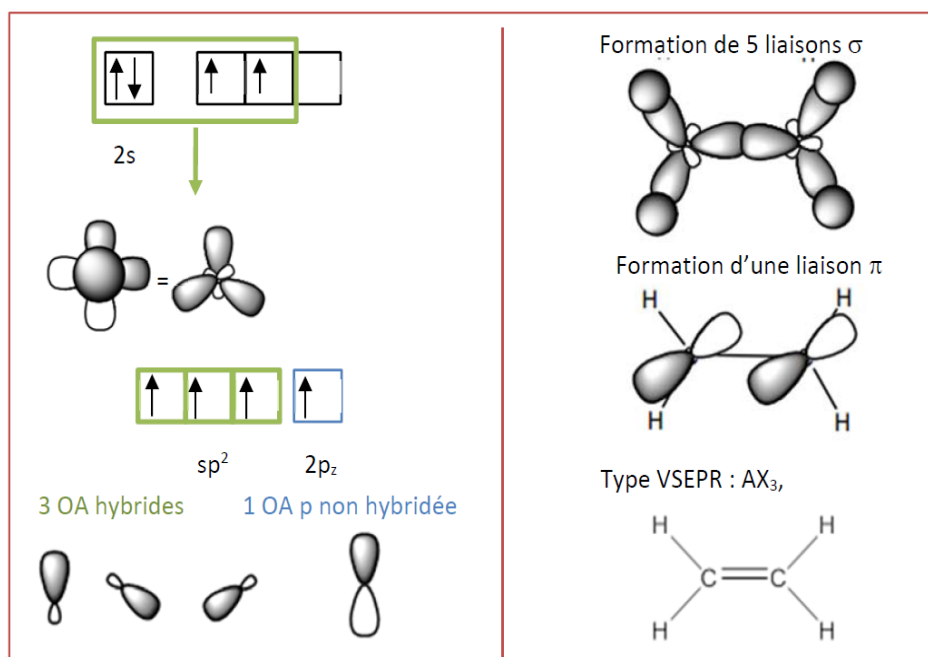


Figure IV10-2 : la géométrie moléculaire de l'éthylène (C_2H_4).

V-10-2-3- L'hybridation sp

L'hybridation sp est un type d'hybridation des orbitales atomiques qui se produit lorsqu'une orbitale s et une orbitale p se combinent pour former deux orbitales hybrides sp linéaires. Ce type d'hybridation se produit lorsque l'atome central d'une molécule est entouré de deux atomes liants et pas d'autres paires d'électrons non liantes.

Les orbitales hybrides sp ont une forme linéaire et sont orientées à 180 degrés l'une par rapport à l'autre, ce qui permet aux atomes liés de se trouver sur une même ligne droite. L'hybridation sp est courante dans les molécules telles que le dioxyde de carbone (CO_2) et l'acétylène (C_2H_2).

L'hybridation sp permet aux atomes de former des liaisons covalentes plus fortes et plus stables avec d'autres atomes, ce qui rend les molécules plus stables et plus résistantes aux réactions chimiques. Elle est également utile pour expliquer la géométrie moléculaire et les angles de liaison dans les molécules.

Exemple : On prendra le cas de la molécule d'acétylène (éthyne, très officiellement) C_2H_2 .

Comme précédemment, on ne comprend pas la tétravalence du carbone si l'on n'imagine pas la structure électronique suivante pour ce dernier: $1s^2 2s^1 2p^3$.

A partir de là on choisit, le plus arbitrairement du monde, d'hybrider, pour chaque atome de carbone, une orbitale atomique $2s$ avec une orbitale atomique $2p$.

On laisse donc de côté, pour chaque atome de carbone, deux orbitales atomiques, les orbitales

Chapitre IV : La Liaison Chimiques

atomiques $2p_x$ et $2p_z$. On écrira donc:

1 orbitale atomique $2s$ + 1 orbitale atomique $2p \rightarrow 2$ orbitales atomiques hybrides " sp ".

Comme chaque orbital hybride possède un électron, la seule façon qui minimise au maximum les répulsions inter-électroniques est... l'alignement des deux orbitales hybrides, faisant entre elles un angle plat de 180° .

A partir de là on construit la molécule d'acétylène en réalisant:

1. Une fusion axiale de deux orbitales hybrides " sp ", provenant chacune d'un atome de carbone différent. On obtient ainsi une orbitale moléculaire de type " s " entre les deux atomes de carbone.
2. Une fusion latérale de deux orbitales non hybridées, $2p_x$, provenant chacune de deux atomes de carbone différent. On obtient ainsi une orbitale moléculaire de type " p " entre les deux atomes de carbone.
3. Une seconde fusion axiale entre les deux orbitales atomiques non hybridées $2p_z$, provenant là aussi, de deux atomes de carbone différents. On obtient ainsi une seconde orbitale moléculaire de type " p " entre les deux atomes de carbone. Bien entendu, à chaque fois, le principe d'exclusion de PAULI s'appliquera. **La (Figure V10-3)** récapitule tous les étapes citées en dessus

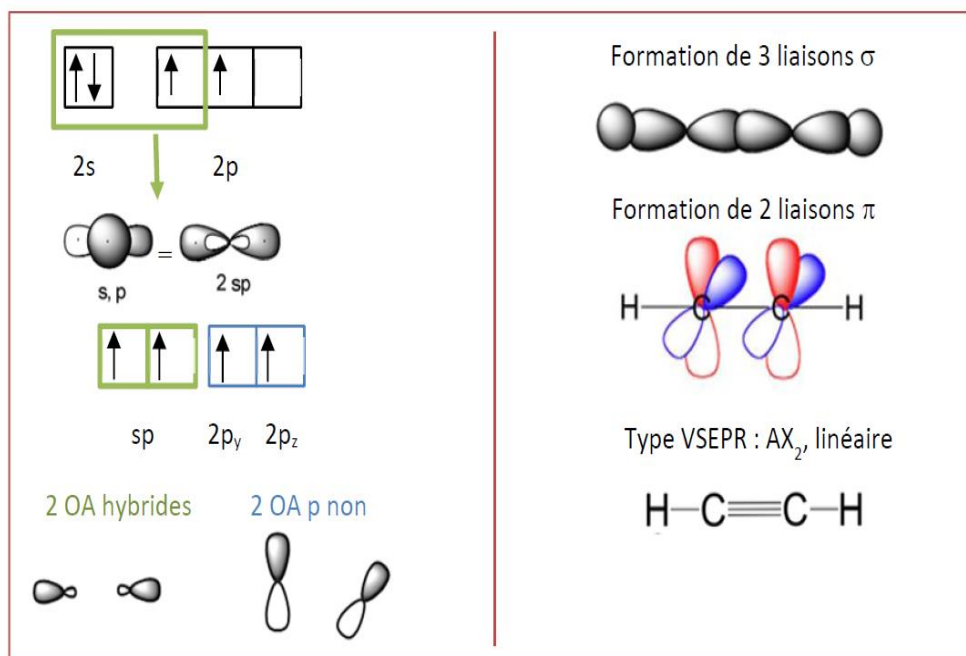


Figure IV10-3 : la géométrie moléculaire de l'éthylène (C_2H_2).

IV-11- Correspondance entre Hybridation et VSEPR

La théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) et la théorie d'hybridation des orbitales atomiques sont toutes deux utilisées pour expliquer la géométrie moléculaire des composés chimiques.

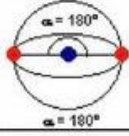
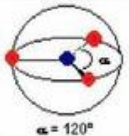
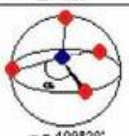
La théorie VSEPR prédit la géométrie moléculaire en se basant sur la répulsion électrostatique entre les paires d'électrons de valence autour de l'atome central.

D'autre part, la théorie d'hybridation des orbitales atomiques décrit comment les orbitales atomiques d'un atome se combinent pour former des orbitales hybrides qui permettent à l'atome de former des liaisons covalentes avec d'autres atomes. L'hybridation permet de déterminer le nombre et le type d'orbitales hybrides formées, ainsi que leur orientation spatiale.

Il existe une correspondance entre ces deux théories : le type d'hybridation des orbitales atomiques d'un atome détermine le nombre et le type de paires d'électrons autour de l'atome central, ce qui permet de prédire la géométrie moléculaire selon la théorie VSEPR. Par exemple, une hybridation sp^3 conduit à une géométrie tétraédrique, tandis qu'une hybridation sp^2 conduit à une géométrie trigonale plane. (**Figure V11-1**).

Ainsi, la théorie d'hybridation des orbitales atomiques et la théorie VSEPR sont complémentaires et sont toutes deux nécessaires pour comprendre la géométrie moléculaire des composés chimiques.

Correspondance entre Hybridation et VSEPR

Fig. Répulsion	AX_nE_m	$n+m$	n	Géométrie	Exemples
	AX_2	2	2	Linéaire	$BeCl_2$, CO_2 , HCN
	AX_3	3	3	Trigone plan	BF_3 , $AlCl_3$, NO_3^- , CO_3^{2-} , $COCl_2$
	AX_2E_1		2	en V	SO_2 , $SnCl_2$, NO_2^-
	AX_4	4	4	Tétraèdre	CH_4 , $SiCl_4$, NH_4^+ , PO_4^{3-}
	AX_3E_1		3	Pyramide	NH_3 , H_3O^+ , PCl_3
	AX_2E_2		2	en V	H_2O , H_2S , TeF_2

VSEPR AX_mE_n	Hybridation	Géométrie
AX_2	sp	linéaire
AX_3	sp^2	trigonale plan
AX_4	sp^3	Tétraèdre

Figure IV11-1 : Correspondance entre Hybridation et VSEPR

Références bibliographiques

- 1· <http://www2.univ-reunion.fr/~briere>
- 2· <http://biomimetic.crihan.fr/orga1/ORG1A.ppt>
- 3- https://www.univ-usto.dz/coursenligne/sm_pdf
- 4- R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale,² Editions OPU - Alger, 04-1993.2- P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
- 5- M. Quarrie. RoCk, Chimie générale, de boeck, 1993.
- 6- J.R. Kotz-Treichel, Chimie générale, de boeck, 2006.5- R. et C. Ouahes, Chimie physique, Ellipses, 1995.
- 7- P.W. Atkins, Elément de chimie physique, de boeck, 1993.
- 8- E. Flamand et J.L Allard, chimie générale, Modulo, 2004.

Annexe

Annexe 1 Constantes physique fondamentales

masse volumique	ρ	kilogramme par (mètre) ³	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (ou kg/m^3)
volume massique		(mètre) ³ par kilogramme	$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ (ou m^3/kg)
force	F	newton	N
travail, énergie	W	joule	J
puissance	P	watt	W
pression	p	pascal	Pa
rendement (machine)	r	sans unité	
constante d'un ressort	k	newton par mètre	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ (N/m)
moment d'une force	M	newton×mètre	$\text{N}\cdot\text{m}$
3. Les unités électriques et magnétiques			
intensité électrique	I	ampère	A
charge électrique	q	coulomb	C
tension électrique	U	volt	V
résistance électrique	R	ohm	Ω
conductance électrique	G	siemens	S
champ électrique	E	volt par mètre	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ (V/m)
champ magnétique	B	tesla	T
capacité d'un condens.	C	farad	F
inductance d'une bob.	L	henry	H
4. Les unités thermiques			
température	T	kelvin	K
5. Les unités optiques			
indice d'un milieu	n	sans unité	
vergence (lentille)	C	dioptrie	δ
6. Les unités photométriques			
intensité lumineuse	J	candela	cd
flux lumineux	Φ	lumen (ou candela×sr)	lm
luminance	L	candela par (mètre) ²	$\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ (cd/m^2)
éclairage	E	lux (ou lumen par m ²)	$\text{lx} = \text{lm}\cdot\text{m}^{-2}$ (lm/m^2)
7. Les unités radioactives			
activité	A	becquerel	Bq
dose absorbée	D	gray	Gy
7. Les unités chimiques			
quantité de matière	n	mole	mol
concentration molaire	c	mole par (mètre) ³	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (mol/m^3)
8. Unités électrochimiques			
conductivité	σ	siemens par mètre	$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ (S/m)
conductivité molaire	λ	siemens×m ² par mole	$\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

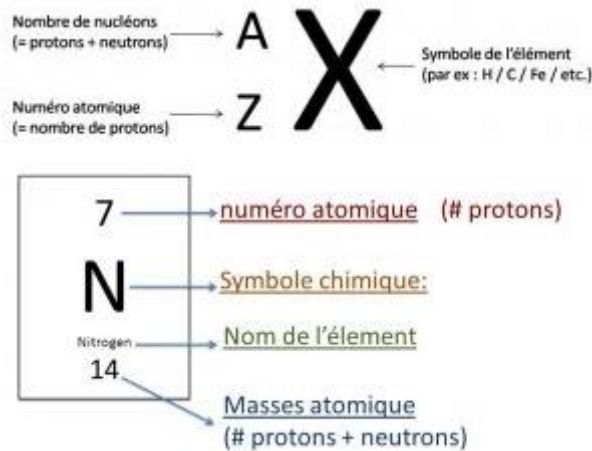
Annexe

Annexe 2 Les unités de base du SI

Vitesse de la lumière :	$c = 2,997\,93 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante de la gravitation :	$G = 6,670 \cdot 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
Constante de Planck :	$h = 6,626\,20 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Charge de l'électron :	$e = 1,602\,19 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron :	$m_e = 9,109\,56 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann :	$k = 1,380\,62 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Masse de l'atome d'hydrogène :	$m_H = 1,673\,33 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Stefan-Boltzmann :	$\sigma = 5,669\,56 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
Constante de la loi de Wien :	$\lambda_m \cdot T = 2,897\,89 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Rydberg :	$R = 1,097\,37 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Electron-volt :	$1 \text{ eV} = 1,602\,19 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Angström :	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Nombre d'Avogadro :	$N_A = 6,022\,17 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Rayon de Bohr :	$a_0 = 5,291\,78 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Constante des gaz parfaits :	$R = 8,314\,34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

c	vitesse de la lumière dans le vide	$c = 2,997\,924\,58 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
G	constante d'attraction universelle	$G = 6,672 \cdot 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
e	charge élémentaire	$E = 1,602\,177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
N	nombre d'Avogadro	$N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
k	constante de Boltzmann	$K = 1,380\,6 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
h	constante de Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
R	constante des gaz parfaits	$R = 8,314\,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_e	masse de l'électron	$m_e = 9,109\,5 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
m_p	masse du proton	$m_p = 1,672\,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
m_n	masse du neutron	$m_n = 1,674\,9 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
μ_0	perméabilité magnétique du vide	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$
ϵ_0	permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0 = 8,854\,188 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
u	unité de masse atomique	$u = 1,660\,54 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Annexe 3 Symbole et nom des éléments



Periodic Table of the Elements

1 IA																		18 VIIIA																			
1 H Hydrogen 1.008		2 IIA		Atomic Number →														1 H Hydrogen 1.008		← Symbol														2 He Helium 4.0026			
3 Li Lithium 6.94		4 Be Beryllium 9.012		Name →														Hydrogen 1.008		← Atomic Weight														9 F Fluorine 18.998		10 Ne Neon 20.180	
11 Na Sodium 22.98976928		12 Mg Magnesium 24.305		Electrons per shell →														1																17 Cl Chlorine 35.45		18 Ar Argon 39.948	
19 K Potassium 39.0983		20 Ca Calcium 40.078		21 Sc Scandium 44.955908		22 Ti Titanium 47.88		23 V Vanadium 50.9415		24 Cr Chromium 51.9961		25 Mn Manganese 54.938044		26 Fe Iron 55.845		27 Co Cobalt 58.933		28 Ni Nickel 58.6934		29 Cu Copper 63.546		30 Zn Zinc 65.38		31 Ga Gallium 69.723		32 Ge Germanium 72.6305		33 As Arsenic 74.9216		34 Se Selenium 78.9718		35 Br Bromine 79.904		36 Kr Krypton 83.798			
37 Rb Rubidium 85.4678		38 Sr Strontium 87.62		39 Y Yttrium 88.90584		40 Zr Zirconium 91.224		41 Nb Niobium 92.90637		42 Mo Molybdenum 95.96		43 Tc Technetium 98		44 Ru Ruthenium 101.07		45 Rh Rhodium 102.91		46 Pd Palladium 106.42		47 Ag Silver 107.87		48 Cd Cadmium 112.41		49 In Indium 114.82		50 Sn Tin 118.71		51 Sb Antimony 121.76		52 Te Tellurium 127.60		53 I Iodine 126.90		54 Xe Xenon 131.29			
55 Cs Cesium 132.90545196		56 Ba Barium 137.327		57-71 Lanthanides		72 Hf Hafnium 178.49		73 Ta Tantalum 180.94788		74 W Tungsten 183.84		75 Re Rhenium 186.207		76 Os Osmium 190.23		77 Ir Iridium 192.22		78 Pt Platinum 195.084		79 Au Gold 196.967		80 Hg Mercury 200.59		81 Tl Thallium 204.38		82 Pb Lead 207.2		83 Bi Bismuth 208.9804		84 Po Polonium 209		85 At Astatine 210		86 Rn Radon 222			
87 Fr Francium 223		88 Ra Radium 226		89-103 Actinides		104 Rf Rutherfordium 261		105 Db Dubnium 262		106 Sg Seaborgium 266		107 Bh Bohrium 264		108 Hs Hassium 277		109 Mt Meitnerium 268		110 Ds Darmstadtium 281		111 Rg Roentgenium 282		112 Cn Copernicium 285		113 Nh Nihonium 284		114 Fl Flerovium 289		115 Mc Moscovium 290		116 Lv Livermorium 293		117 Ts Tennessine 294		118 Og Oganesson 294			
57 La Lanthanum 138.90547		58 Ce Cerium 140.12		59 Pr Praseodymium 140.90768		60 Nd Neodymium 144.24		61 Pm Promethium 144.9127		62 Sm Samarium 150.36		63 Eu Europium 151.964		64 Gd Gadolinium 157.25		65 Tb Terbium 158.92534		66 Dy Dysprosium 162.50014		67 Ho Holmium 164.93032		68 Er Erbium 167.259		69 Tm Thulium 168.934		70 Yb Ytterbium 173.054		71 Lu Lutetium 174.967									
89 Ac Actinium 227		90 Th Thorium 232.0377		91 Pa Protactinium 231.03688		92 U Uranium 238.02891		93 Np Neptunium 237		94 Pu Plutonium 244		95 Am Americium 243		96 Cm Curium 247		97 Bk Berkelium 247		98 Cf Californium 251		99 Es Einsteinium 252		100 Fm Fermium 257		101 Md Mendelevium 258		102 No Nobelium 259		103 Lr Lawrencium 260									

Annexe

Annexe 5 Configurations électroniques des éléments

	→ Colonne Période ↓	1	2	13	14	15	16	17	18
K	1	H $1s^1$							He $1s^2$
L	2	Li $1s^2 2s^1$	Be $1s^2 2s^2$	B $1s^2 2s^2 2p^1$	C $1s^2 2s^2 2p^2$	N $1s^2 2s^2 2p^3$	O $1s^2 2s^2 2p^4$	F $1s^2 2s^2 2p^5$	Ne $1s^2 2s^2 2p^6$
M	3	Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	Mg $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	Al $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	Si $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	S $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	Ar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Électrons de valence →		1	2	3	4	5	6	7	8
Famille chimique →		alcalins	alcalino-terreux					halogènes	gaz rares

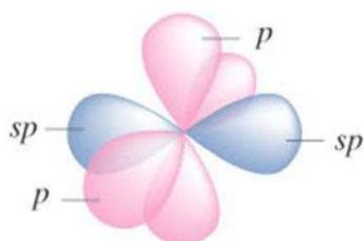
Annexe 6 Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR

	0 lone pairs	1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs	4 lone pairs
2	linear 180° 				
3	trigonal planar 120° 	bent $> 120^\circ$ 			
4	tetrahedral 109° 	trigonal pyramid $> 109^\circ$ 	bent $< 109^\circ$ 		
5	trigonal bipyramid 90° and 120° 	$> 90^\circ$ and $> 120^\circ$ 	T-shape $< 90^\circ$ 	linear 180° 	
6	octahedral 90° 	square pyramid $< 90^\circ$ 	square planar 90° 	T-shape $< 90^\circ$ 	linear 180°

Annexe 7 Les différents types d'hybridation

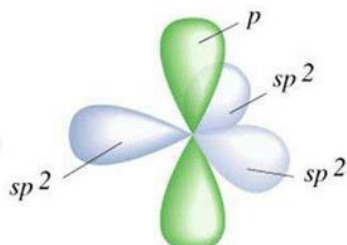
Nombre de voisins	Type moléculaire principal	Figure de répulsion	Hybridation
2	AX_2	Droite	sp
3	AX_3	Triangle équilatéral	sp^2
4	AX_4	Tétraèdre	sp^3
5	AX_5	Bi-pyramide triangle	sp^3d
6	AX_6	Octaèdre	sp^3d^2 ou d^2sp^3

Hybridation sp



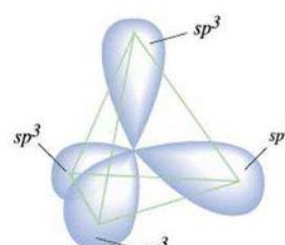
Linéaire

Hybridation sp^2



Planaire

Hybridation sp^3



Tétraédrique