

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

Université Amar télidji – Laghouat

Faculté de technologie

Département du tronc commun  
Sciences et Technologie



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عمار تليجي - الأغواط

كلية التكنولوجيا

قسم جذع مشترك للعلوم  
والتكنولوجيا

**Polycopié destiné aux étudiants de la 1ère année socle commun d'enseignement  
supérieur de domaine science et technologie et science de la matière.**

---

# **COURS DE CHIMIE 1**

---

*Fait par* : Dr. BELHADI Badreddine

*Maître de conférences* « A »

2022/2023

## **Avant-propos**

Ce polycopié de structure de la matière, est destiné aux étudiants de la 1<sup>ère</sup> année socle commun d'enseignement supérieur de domaine science et technologie et science de la matière.

Le manuscrit est conforme aux programmes de structure de la matière agréée par le ministère. Sa présentation didactique est le fruit de plusieurs années d'expérience pédagogique de l'auteur. Son contenu résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart sont cités dans les références bibliographiques.

## Table des matières :

### Chapitre I : Notion Fondamentales

I.1 La matière : .....	01
I.2 Changements d'état de la matière : .....	01
I.2.1 Changement physique : .....	02
I.2.2 Changement chimique : .....	02
I.3 Classification de la matière : .....	03
I.3.1 Corps pur : .....	03
I.3.2 Mélange : .....	03
I.4 Les unités fondamentales de mesure de la matière : .....	03
I.5 Notions d'atomes et molécules : .....	05
I.5.1 Atomes : .....	05
I.5.1.1 Constituants de l'atome : .....	05
I.5.2 Molécules : .....	06
I.5.3 La Mole : .....	07
I.5.4 Le nombre de moles : .....	07
I.5.5 Le volume molaire : <i>Loi d'Avogadro-Ampère</i> : .....	07
I.5.6 Unité de masse atomique (u.m.a) : .....	07
I.5.7 Masse molaire moléculaire : .....	08
I.5.8 Les isotopes : .....	08
I.6 Aspect quantitatif de la matière : .....	08
I.6.1 Les solutions : .....	08
I.6.1.1 Solution : .....	08
I.6.1.2 Solvant : .....	09
I.6.1.3 Soluté : .....	09
I.6.2. Les concentrations : .....	09
I.6.2.1 Concentration molaire (La molarité ( $C_M$ )) : .....	09
I.6.2.2 Concentration normale (La normalité ( $C_N$ )) : .....	09
I.6.2.4 Concentration massique (concentration pondérale ( $C_P$ )) : .....	10
I.6.2.5 Fraction molaire : .....	10
I.6.2.6 Le pourcentage massique (P%) : .....	11

## Table des matières :

---

I.6.3 La masse volumique et la densité : .....	11
I.6.4 Dilution d'une solution : .....	11
I.4.5 Loi des solutions diluées : <i>loi de RAOULT</i> .....	12
I.4.5.1 Ebulliométrie : ( <i>1<sup>ère</sup> Loi de Raoult</i> ) .....	12
I.4.5.2 Cryometrie : ( <i>2<sup>ème</sup> loi de raoult</i> ) .....	12

## Chapitre II: Principaux Constituants de la Matière

II.1 Expérience de Faraday : .....	13
II.2 Mise en évidence des constituants de la matière : .....	13
II.2.1 Electron : .....	14
II.2.1.1 Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques: .....	14
II.2.1.1 Expérience de J.J.Thomson : .....	14
II.2.1.2 Expérience de Millikan : .....	17
II.2.2 Proton : expérience de Goldstein : .....	21
II.2.3 Neutron : expérience de Chadwick : .....	21
II.2.4 Découverte du noyau : .....	22
II.3 Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique : .....	23
II.3.1: Spectromètre de Bainbridge : .....	23
II.3.1.1 L'ionisateur : .....	24
II.3.1.2 Le sélecteur de vitesse : .....	24
II.3.1.3 L'analyseur : .....	24
II.3.1.4 Le collecteur : .....	25
II.4 Energie de liaison et de cohésion des noyaux : .....	25
II.4.1 Défaut de masse : .....	25
II.4.2 Equation d'EINSTEIN : .....	25
II.4.3 définition de l'électron-volts : .....	26
II.4.4 Energie de liaison ( $E_l$ ): .....	26
II.4.5 Energie de cohésion ( $E^?$ ): .....	26
II.4.6 Energie de cohésion par nucléon : .....	26
II.4.7 Stabilité des noyaux : .....	26

## Chapitre III : Structure Electronique de l'Atome

Introduction : .....	28
----------------------	----

## Table des matières :

---

III.1 Dualité onde-corpuscule :.....	28
III.1.1 Ondes lumineuses :.....	28
III.1.2 Aspect corpusculaire de la lumière : .....	30
III.1.3 Effet photoélectrique :.....	30
III.2 Interaction entre la lumière et la matière :.....	31
III.2.1 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :.....	31
III.2.2 Relation empirique de Balmer-Rydberg :.....	32
III.2.3 Notion de série de raies :.....	32
III.3 Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène : .....	33
III.3.1 Les postulats de Bohr :.....	33
III.3.2 Rayon des orbites stationnaires :.....	34
III.3.3 Energie de l'électron sur une orbite stationnaire ( $E_T$ ) :.....	36
III.3.4 Etat fondamental et état excité pour l'atome d'hydrogène :.....	37
III.3.5 Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie :.....	37
III.3.6 Applications aux hydrogénoïdes :.....	38
III.3.7 Insuffisance du modèle de Bohr :.....	39
III.4 L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire :.....	40
III.4.1 Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie :.....	40
III.4.2 Principe d'incertitude d'Heisenberg :.....	40
III.4.3 Fonction d'onde et équation de Schrödinger : .....	41
III.4.4 Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger :.....	41
III.4.5 Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique :.....	41
III.4.5.1 Nombre quantique principal ( $n$ ) :.....	41
III.4.5.2 Nombre quantique secondaire ou azimutal ( $\ell$ ) :.....	42
III.4.5.3 Nombre quantique magnétique ( $m_\ell$ ; $m$ ) :.....	43
III.4.5.4 Le nombre de spin ( $m_s$ ; $s$ ) :.....	43
III.5 Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire :.....	45
III.5.1 Le principe d'exclusion de Pauli 1925 : .....	45
III.5.2 Principe de stabilité : .....	45
III.5.3 Règle de Hund : .....	46
III.5.4 Règle de Klechkowski :.....	47
III.5.4.1 Exceptions de la règle de klechkowski :.....	47
III.5.5 Electrons de cœur et électrons de valence :.....	48
III.5.5.1 Electrons de cœur : .....	48

## Table des matières :

---

III.5.5.2 Electrons de valence : .....	48
III.6 Energie d'ionisation : .....	48
III.7. Approximation mono électronique de Slater : .....	49
III.7.1 Règle de Slater : .....	49
III.7.2 Effet d'écran : .....	49
III.7.3 Détermination de la constante d'écran : .....	49

### Chapitre IV: La Classification Périodique des Eléments

IV.1 Classification périodique de D. Mendeleïev : .....	51
IV.2 Classification périodique moderne : .....	51
IV.3 Répartition de tableau périodique : .....	51
IV.3.1 Les périodes : .....	51
IV.3.2 Les familles : .....	51
IV.3.3 Les blocs : .....	52
IV.3.3.1 Bloc s : .....	53
IV.3.3.2 Bloc p : .....	53
IV.3.3.3 Bloc d : .....	54
IV.3.3.4 Bloc f : .....	55
IV.4 Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments : .....	55
IV.4.1 Le rayon atomique : .....	55
IV.4.2 Le rayon ionique : .....	56
IV.4.3 Energie d'ionisation : .....	56
IV.4.5 Affinité électronique ( $E_A$ ) : .....	58
IV.4.6 Electronegativité ( $\chi$ ) : .....	59

### Chapitre V : Liaisons Chimiques

Introduction : .....	61
V.1 Structure de Lewis des atomes : .....	61
V.1.1 La notion de valence : .....	62
V.1.2 Règles de l'octet : .....	63
V.1.3 Structure de Lewis des molécules : .....	63
V.1.4 Structure de Lewis des ions molécules : .....	65

## Table des matières :

---

V.1.5 La mésomérie et la résonance : .....	65
V.1.6 Octet étendu et hypervalence : .....	66
V.2 Les différents types de liaisons : .....	66
V.2.1 Les liaisons fortes : .....	67
V.2.1.1 La liaison covalente : .....	67
1. La liaison covalente simple : .....	67
2. La liaison covalente multiple : .....	67
3. La liaison covalente polarisée : .....	68
V.2.1.2 La liaison dative : .....	69
V.2.1.3 La liaison ionique : .....	70
V.2.1.4 Liaison métallique : .....	70
V.2.2 Les liaisons faibles: .....	71
V.2.2.1 La liaison hydrogène : .....	71
V.2.2.2 Les liaisons de van der Waals : .....	71
V.3 Le moment dipolaire : .....	71
V.4 Géométrie des molécules : .....	72
V.4.1 Règles de Gillespie: .....	73
V.4.1.1 Géométrie de base linéaire ( $AX_2$ ) : .....	73
V.4.1.2 Géométrie de base triangulaire plane ( $AX_3$ et $AX_2E$ ) : .....	73
V.4.1.3 Géométrie de base tétraédrique ( $AX_4$ , $AX_3E_1$ et $AX_2E_2$ ) : .....	74
V.4.1.4 Géométrie de base Bipyramide trigonale ( $AX_5$ , $AX_4E$ , $AX_3E_2$ , $AX_2E_3$ ) : .....	75
V.4.1.6 Géométrie de base octaédrique ( $AX_6$ , $AX_5E$ et $AX_4E_2$ ) : .....	76
V.5 La liaison chimique dans le modèle quantique : .....	79
V.5.1 Aspect physique de la liaison : .....	79
V.5.1.2 Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type $\pi$ : .....	80
V.5.2 Aspect énergétique : .....	80
V.5.3 Les orbitales liante et antiliante: : .....	81
V.5.4 L'indice de liaison $n_1$ : .....	86
V.5.5 Ordre de liaison : .....	86
V.5.6 Propriétés magnétiques : .....	87
V.6 Théorie de l'hybridation : .....	87
V.6.1 Hybridation $sp^3$ : .....	87
V.6.1 Hybridation $sp^2$ : .....	89
V.6.3 Hybridation $sp$ : .....	90

**Table des matières :**

---

Références Bibliographiques : .....92

## Chapitre I : Notion Fondamentales

### I.1 La matière :

La matière constituée tous ce qui possède une masse et qui occupe un volume dans l'espace.

La matière se trouve sous forme de mélanges (homogène ou hétérogène) de corps purs. Un corps pur est caractérisé par ses propriétés physiques (température de fusion, température d'ébullition, masse volumique, indice de réfraction, etc...) ou chimiques. On distingue deux catégories de corps purs :

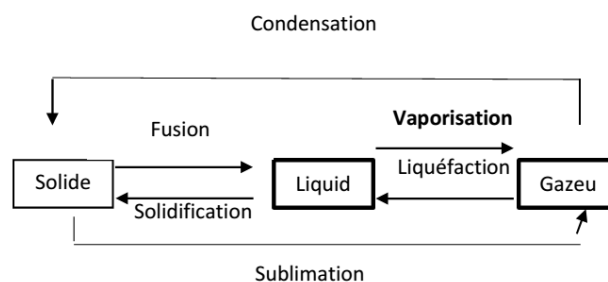
- Corps purs simples constitués d'un seul type d'élément (*exemple* :  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$ ,  $Fe$ , etc...),
- Corps purs composés constitués de deux ou plusieurs éléments (*exemple* :  $H_2O$ ,  $FeCl_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , etc...).

La matière peut exister sous trois états physiques différents :

- **L'état solide** : possède un volume et une forme définis,
- **L'état liquide** : possède un volume définis mais aucune forme précise, il prend la forme de son contenant,
- **L'état gazeux** : n'a ni volume ni forme définis, il prend le volume et la forme de son contenant.

### I.2 Changements d'état de la matière :

La matière existe sous trois formes : solide, liquide et gaz. Le froid et la chaleur jouent un rôle très important dans le changement d'état. Le passage de la matière de l'état solide à l'état liquide se fait par fusion, de l'état liquide à l'état gazeux par vaporisation et de l'état solide à l'état gazeux par sublimation. Ces transformations sont illustrées par la figure 1 ci-dessous :



**Figure 1.** Les états de la matière et ses transformations.

Les changements d'état sont des **changements physiques** importants qui se produisent à des températures qui sont caractéristiques de la substance.

**Exemple:** Température de fusion de l'eau: 0 °C

Température de fusion du cuivre: 1084 °C

### I.2.1 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 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.

On peut reconnaître un changement chimique à certains indices :

- ✓ Formation d'un gaz,
- ✓ Formation d'un précipité,
- ✓ Changement de couleur,
- ✓ Production de l'énergie se forme de lumière et de chaleur.

### I.2.3 Exercice :

Déterminez si chacun des énoncés suivants exprime un changement physique ou chimique.

- A) La glace fond.
- B) Un morceau de papier brûle.
- C) Les feuilles des arbres changent de couleur à l'automne.
- D) Le chlorure de calcium se dissout dans l'eau.
- E) L'explosion d'un feu d'artifice.
- F) L'attraction d'un clou en fer par un aimant.
- G) Du lait qui surit.
- H) L'eau qui s'évapore.
- I) La fabrication d'un fil de cuivre à partir d'un lingot de cuivre.
- J) Une vitre qui casse.

K) La combustion d'une chandelle.

L) Une tomate qui mûrit au soleil.

### I.3 Classification de la matière :

#### I.3.1 Corps pur :

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, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>...) soit un **composé** (constitué de plusieurs éléments ex : l'eau pure H<sub>2</sub>O).

#### I.3.2 Mélange :

Un mélange est un corps constitué de plusieurs sortes d'entités chimiques mélangé ensemble.

Les mélanges sont soit **homogène** (l'eau et le sel...) soit **hétérogène** (possède deux ou plusieurs phases distinctes exemple : l'eau et l'huile...).

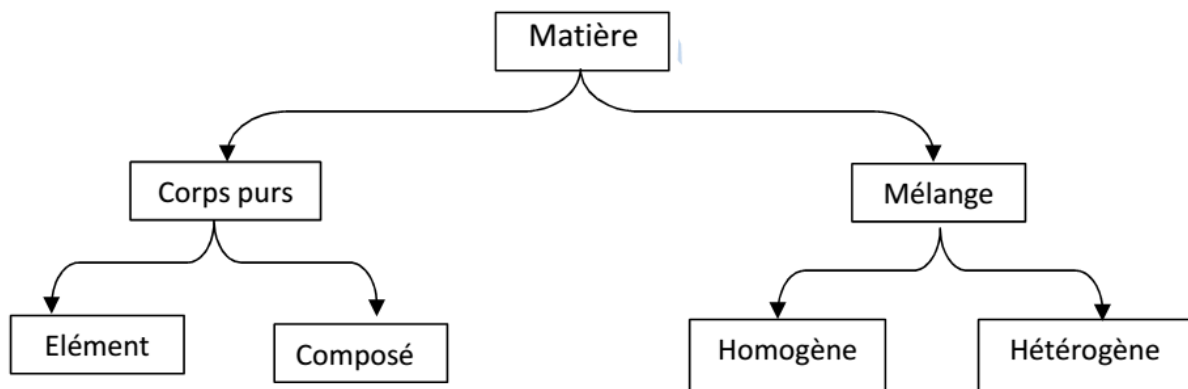


Figure 2. Les classes de la matière.

### I.4 Les unités fondamentales de mesure de la matière :

le Système international d'unités (SI) est l'ensemble des unités de mesure constitué des 7 unités de base associées aux 7 grandeurs de base. Il se complète par des unités dérivées et des préfixes.

**Tableau 1.** Unités fondamentales de mesure de la matière

Grandeur physique	Unité	Symbole
masse	Kilogramme	Kg
Longueur	Mètre	m
Temps	Seconde	s
Courant électrique	Ampère	A
Température	Kelvin	K
Quantité de matière	Mole	mol
intensité lumineuse	Candela	cd

Des sept unités découlent vingt-deux unités dérivées. L'unité de temps, la seconde, apparaissant centrale : toutes les autres unités peuvent être exprimées à partir d'elle, sauf la mole.

**Figure 3.** Les unités fondamentales.

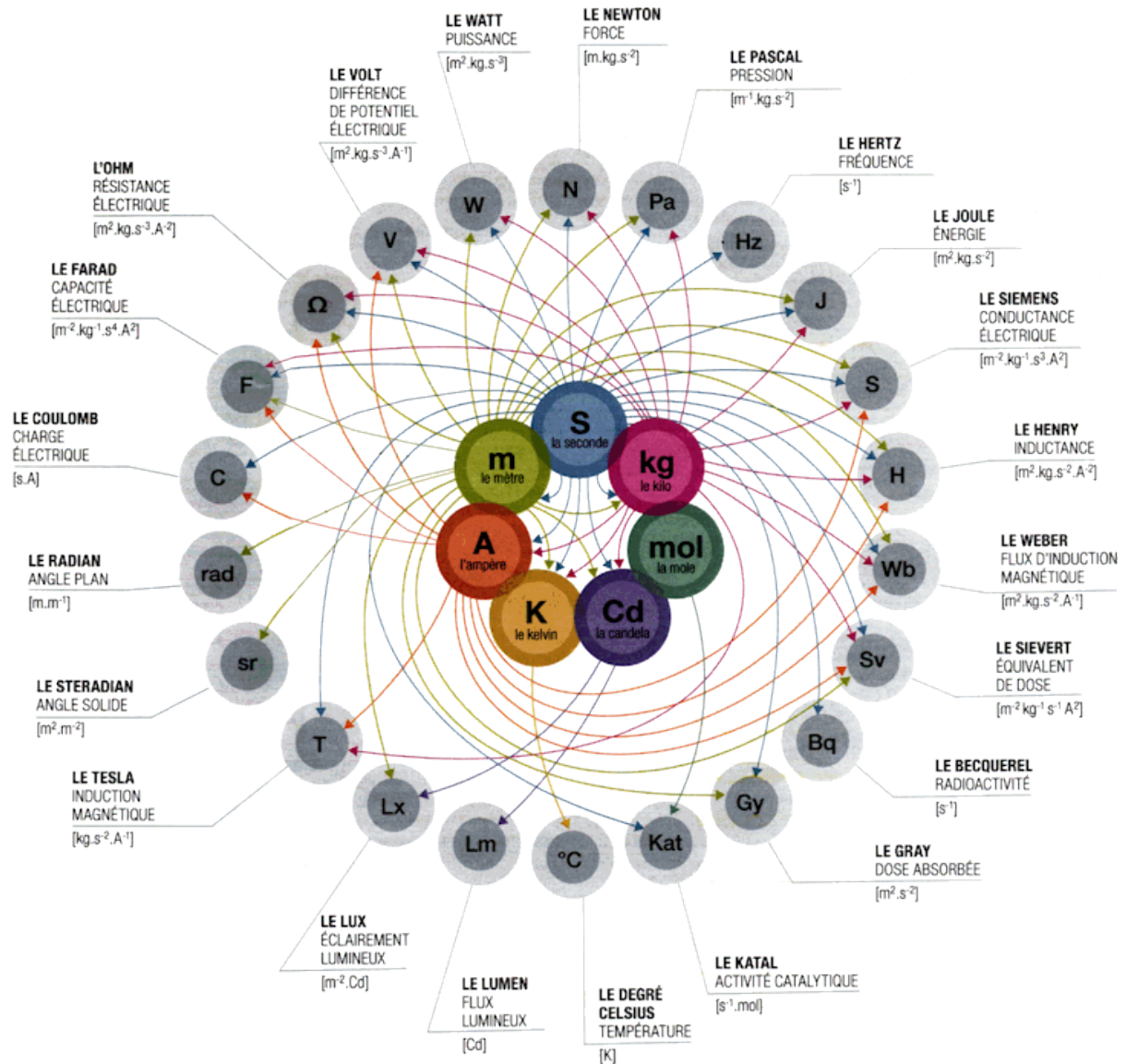


Figure 4. Les unités dérivées du système international.

## I.5 Notions d'atomes et molécules :

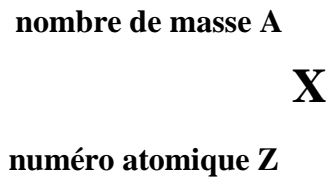
### I.5.1 Atomes :

L'atome est le plus petit composant de la matière (du grec ATOMOS, qui ne peut se diviser). C'est l'élément de base qui peut se combiner avec d'autres pour former la matière. L'atome est constitué de particules élémentaires, il est constitué d'un noyau et d'électrons.

#### I.5.1.1 Constituants de l'atome :

L'atome est constitué d'un noyau et d'électrons. Il est globalement neutre électriquement : un noyau contenant Z protons et N neutrons est entouré de Z électrons.

Chaque atome est caractérisé par les valeurs de  $Z$  et de  $N$ . Un couple de ces deux valeurs définit un nucléide. Un nucléide  $X$  est identifié par le symbolisme suivant (où  $X$  est le symbole de l'élément considéré) :



- ❖  $Z$  (nombre de protons et d'électrons) est le numéro atomique de l'atome ; il permet de l'identifier et donne la valeur de la charge du noyau, qui est égale à  $+Ze$ .
- ❖  $A = Z + N$  est le nombre de masse (nucléons) (protons + neutrons) ; il est appelé nombre de masse.

a) **Les protons** : particules chargées positivement

- ✓ Charge :  $+e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,
- ✓ Masse :  $m_p = 1,6726 \times 10^{-27} \text{ Kg}$ .

b) **Les neutrons** : particules neutres

- ✓ Charge : 0,
- ✓ Masse :  $m_n = 1,6675 \times 10^{-27} \text{ Kg}$  ( $\approx m_p$ ).

c) **Les électrons** : Particules chargées négativement

- ✓ Charge :  $-e = -1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  (– charge du proton),
- ✓ Masse :  $m = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$  (très faible/masse des nucléons).

### I.5.2 Molécules :

Une molécule est une union de deux ou plusieurs atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. C'est la plus petite partie d'un composé qui a les mêmes propriétés que le composé.

Exemples :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ , etc...

**I.5.3 La Mole :**

Les masses des atomes sont toutes très petites (entre  $10^{-24}$  et  $10^{-26}$  kg) et donc peu pratiques à utiliser dans le monde macroscopique. La mole (mol) est l'unité que les chimistes utilisent pour exprimer un grand nombre d'atomes. On définit une mole comme étant le nombre d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre d'atomes (espèces élémentaires) dans une mole est appelé Nombre d'Avogadro ( $N_A=6,023 \cdot 10^{23}$ ).

Donc : 1mole (d'atomes, ions, molécules....) =  $6,023 \cdot 10^{23}$  (atomes, ions, molécules....)

$$1 \text{ mole} = \frac{12 \text{ g}}{1,9926 \times 10^{-23} \text{ g}} = 6,023 \times 10^{23} \text{ espèces élémentaires}$$

**I.5.4 Le nombre de moles :**

Le nombre de mole désigne la quantité de matière. 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.5.5 Le volume molaire : Loi d'Avogadro-Ampère:**

Dans des conditions normales de température et de pression ( $n = 1 \text{ mol}$  ;  $T = 0^\circ\text{C}$  ;  $P = 1 \text{ atm}$ ), une mole de molécules de gaz occupe toujours le même volume. Ce volume est le volume molaire ( $V_m$ ).  $V_m = 22.4 \text{ l/mol}$  dans ce cas ;

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

**I.5.6 Unité de masse atomique (u.m.a) :**

Les masses des particules (é, p, n...) 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 ou (u). L'unité de masse atomique est le 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12.

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} m({}^{12}_6\text{C}) = \frac{1}{12} \times \frac{M({}^{12}_6\text{C})}{N_A} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g}$$

**I.5.7 Masse molaire moléculaire**

Une molécule est caractérisée par sa formule et sa masse molaire moléculaire. C'est la masse d'une mole de molécules. Elle est égale à la somme des masses atomiques des éléments qui la constituent.

**Exemple** :  $M_{\text{NaOH}} = M_{\text{Na}} + M_{\text{O}} + M_{\text{H}} = 40 \text{ g}$  et  $m_{\text{NaOH}} = \frac{40}{N_A} = 40 \text{ u.m.a.}$

**I.5.8 Les isotopes :**

Les isotopes sont des atomes d'un même élément dont les noyaux présentent le même nombre de protons et un nombre différent de neutrons.

**Exemples** : L'hydrogène naturel est constitué de trois isotopes.

${}^1_1\text{H}$  : Hydrogène

${}^2_1\text{H}$  : Deuterium

${}^3_1\text{H}$  : Tritium

Si l'élément présente plusieurs isotopes, sa masse expérimentale ( $\bar{M}$ ) est une moyenne pondérée de la masse atomique des différents isotopes.

$$\bar{M} = \frac{\sum a_i \times M_i}{100}$$

$M_i$  : masse atomique de l'isotope  $i$ ,

$a_i$  : abondance relative de l'isotope  $i$ .

**I.6 Aspect quantitatif de la matière :****I.6.1 Les solutions :**

Une solution est obtenue par dissolution d'une espèce chimique dans un solvant. L'espèce chimique dissoute s'appelle le soluté. Lorsque le solvant utilisé est de l'eau, on appelle cette solution une solution aqueuse.

**I.6.1.1 Solution :**

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs constituants (en phase gazeuse, liquide ou solide).

**I.6.1.2 Solvant :**

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

**I.6.1.3 Soluté :**

Toute substance qui peut être dissoute dans le solvant.

**I.6.2. Les concentrations :**

Les concentrations sont des grandeurs avec unités permettant de déterminer la proportion des solutés par rapport à celle du solvant, Selon la nature de l'unité choisie, on distingue :

**I.6.2.1 Concentration molaire (La molarité ( $C_M$ )) :**

La concentration molaire d'une espèce chimique en solution est la quantité de matière de soluté par litre de solution. La concentration molaire d'une espèce chimique A se note  $C_M$  ou [A]. Elle s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

$$C_M = \frac{n_A (\text{mol})}{V_{\text{solution}} (\text{L})} \text{ ou } [A] = \frac{n_A (\text{mol})}{V_{\text{solution}} (\text{L})} \quad (\text{mol.L}^{-1})$$

Avec :

$n_A$  : nombre de mole (mol),  $V_{\text{solution}}$  : volume de solution en litres (L).

**I.6.2.2 Concentration normale (La normalité ( $C_N$ )) :**

Exprime le nombre d'équivalents grammes de soluté par litre de solution (ég.g/l).

Avec

$$n_{\text{ég.g}} = \frac{m}{\xi} \quad ; \text{ ou } \quad \xi = \frac{M}{e}$$

$\xi$  : L'équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{e}^-$ , etc.),

$M$  : La masse molaire de soluté,

$e$  : le nombre d'équivalence.

Alors,

$$C_N = \frac{n_{\text{ég.g}}}{V_{\text{solution}} (\text{L})} = \frac{m}{\xi \times V_{\text{sol}} (\text{L})} = \frac{m}{\frac{M}{e} \times V_{\text{sol}} (\text{L})} = \frac{m \times e}{M \times V_{\text{sol}} (\text{L})} \quad (\text{ég.g} / \text{L} \text{ ou } N)$$

Lorsque la concentration molaire est connue, on peut également calculer la concentration normale par la relation :

$$C_N = \frac{m \times e}{M \times V_{sol} (L)} = \frac{n \times e}{V_{sol} (L)} = e \times C_M (N)$$

### I.6.2.3 Concentration molaire (La molalité (C<sub>m</sub>)) :

La molalité d'une espèce chimique en solution est la quantité de matière de soluté contenue dans 1000g de solvant. La molalité d'une espèce chimique A se note C<sub>m</sub>. Elle s'exprime en mol.Kg<sup>-1</sup>.

$$C_m = \frac{n_A (mol)}{m_{solvant} (Kg)} \quad (mol.Kg^{-1})$$

### I.6.2.4 Concentration massique (concentration pondérale (C<sub>p</sub>)) :

La concentration massique d'une espèce chimique en solution est la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique se note C<sub>T</sub>, elle s'exprime en g.L<sup>-1</sup>.

$$C_p = \frac{m_A (g)}{V_{solution} (L)} \quad (g.L^{-1})$$

Lorsque la concentration molaire est connue, on peut également calculer la concentration massique par la relation :

$$C_M = \frac{n_A}{V_{solution}} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{m_A}{V_{solution} (L)} \quad \text{et} \quad n_A = \frac{m_A}{M_A}$$

$$\Rightarrow \frac{C_p}{C_M} = \frac{m_A}{n_A} = M \Rightarrow C_p = C_M \times M$$

$$\text{Avec } C_p \text{ en g.L}^{-1} \quad ; \quad C_M \text{ en mol.L}^{-1} \quad ; \quad M \text{ en g.mol}^{-1}$$

### I.6.2.5 Fraction molaire :

Si on considère une solution contient trois constituants (n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> et n<sub>3</sub>). On définit la fraction molaire du constituant par :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} \quad ; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \quad ; \quad x_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}$$

En généralisant pour un mélange contenant « i » composés :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

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

$$\sum x_i = x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

### I.6.2.6 Le pourcentage massique (P%) :

aussi nommé « teneur » est utilisé pour décrire la composition d'un mélange. Il correspond à la masse de soluté contenue dans 100g de solution.

$$P\% = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$$

#### Remarque :

Lorsque les substances sont présentes sous forme de trace dans une solution, il est courant d'utiliser les notions de ppm (partie par million).

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

### I.6.3 La masse volumique et la densité :

La densité et la masse volumique d'un corps sont deux grandeurs liées : la densité se définit par rapport à la masse volumique.

La masse volumique (notée  $\rho$ ) correspond à la masse d'un certain volume de solution. Cette grandeur s'exprime en grammes par litre ( $\text{g.L}^{-1}$ ) ou en kilogrammes par mètre cube ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

$$\rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$$

La densité (notée  $d$ ) d'une solution s'exprime comme le rapport de la masse volumique de cette solution et celle de l'eau. La densité est donc sans dimension.

$$d = \frac{\rho_{\text{solution}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

### I.6.4 Dilution d'une solution :

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

nomme la solution fille. Au cours d'une dilution, la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas :

$$n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}} \quad \text{ou} \quad n_0 = n_1 \Rightarrow C_0 V_0 = C_1 V_1$$

Avec :

$n_{\text{mère}}$  ou  $n_0$ : quantité de matière de la solution mère ;  $n_{\text{fille}}$  ou  $n_1$ : quantité de matière de la solution diluée ;  $C_0$ : concentration de la solution mère ;  $C_1$ : concentration de la solution diluée ;  $V_0$ : volume de la solution mère ;  $V_1$ : volume de la solution diluée.

#### I.4.5 Loi des solutions diluées : loi de RAOULT

Ces techniques permettent de mesurer des masses molaires du corps dissous ainsi que la concentration de la solution.

##### I.4.5.1 Ebulliométrie : (1<sup>ère</sup> Loi de Raoult)

C'est l'augmentation de la température d'ébullition du solvant entre solvant pur ( $T^\circ$ ) et la solution diluée (T).

$$\Delta T_e = T - T^\circ > 0 \quad (\text{car } T > T^\circ)$$

$$\Delta T_e = K_e \times C_m = \frac{K_e \times n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} \quad \text{Avec :}$$

$K_e$  : Constant ébulliométrique du solvant ;  $C_m$  : La molalité de la solution.

##### I.4.5.2 Cryométrie : (2<sup>ème</sup> loi de Raoult)

C'est la diminution de la température de solidification (congélation) du solvant entre solvant pur ( $T^\circ$ ) et la solution diluée (T).

$$\Delta T_f = T - T^\circ < 0 \quad (\text{car } T < T^\circ)$$

$$\Delta T_f = K_f \times C_m = \frac{K_f \times n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}}$$

Avec :

$K_f$ : Constant cryométrie du solvant ;  $C_m$ : La molalité de la solution.

## Chapitre II: Principaux Constituants de la Matière

### II.1 Expérience de Faraday : *Première loi de Faraday* (relation entre la matière et l'électricité)

L'utilisation de la quantité de gaz produite lors de la décomposition de l'eau par le courant, pour évaluer "l'énergie" d'un courant, n'est pas une nouveauté. Mais avec Faraday l'électrolyse de l'eau fournit le principe d'un nouvel instrument de mesure, explicitement destiné à la mesure des quantités d'électricité et qu'il nomme voltamètre. Faraday a montré que la quantité d'un corps produit à l'électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit.

$$m = \frac{I \times t \times M}{e \times F}$$

I : intensité du courant,

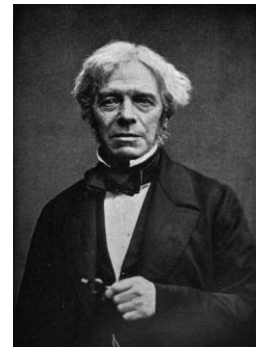
t : temps,

m : la masse du corps,

M : la masse molaire,

e : la charge de l'électron,

F : constant de Faraday,  $F = 96500 \text{ F}$ .



Michael Faraday  
(1791 - 1867)  
Physicien et chimiste  
Britannique

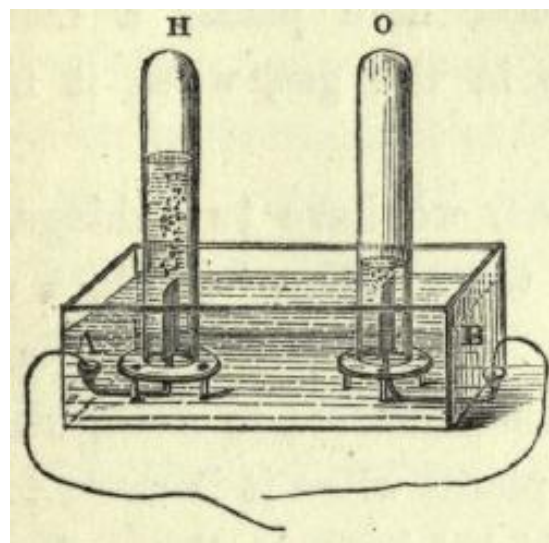


Figure 5 : Principe de voltamètre de Faraday.

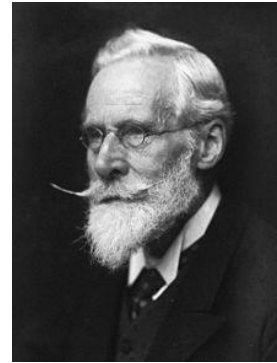
## II.2 Mise en évidence des constituants de la matière :

### II.2.1 Electron :

#### II.2.1.1 Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques:

En 1895, le Britannique William **CROOKES** réalise une expérience qui va se révéler importante pour élargir la connaissance sur les atomes.

Il utilise un tube en verre (aujourd'hui ce tube en verre est appelé tube de Crookes) dans lequel l'air est raréfié (la pression est faible, environ 1Pa).



William Crookes  
(1832-1919)  
Chimiste et physicien  
Anglais

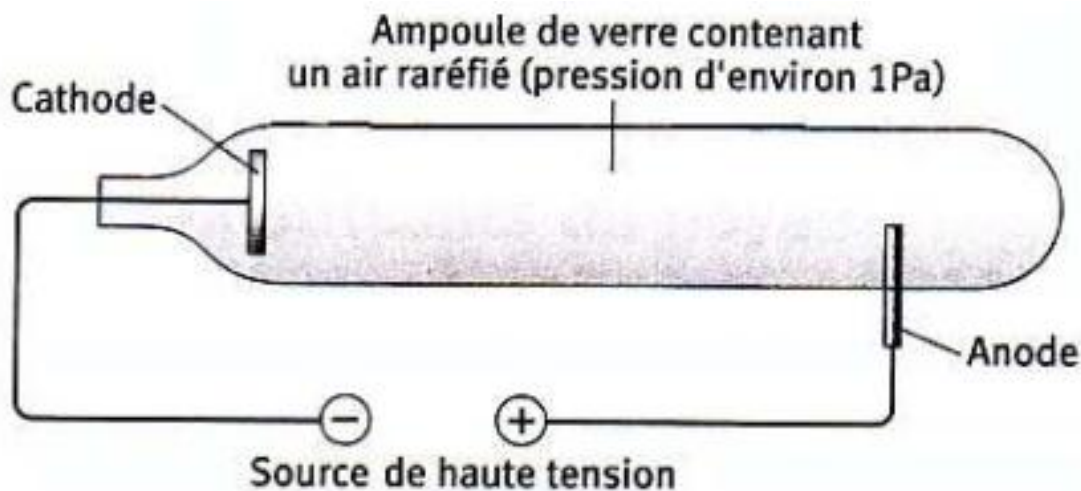


Figure 6 : Tube de Crookes.

Il place dans ce tube 2 électrodes, entre lesquelles il applique une tension d'environ 10 000 volts. Il observe alors que pour une pression faible, un rayonnement issu de la cathode et provoquant une luminescence sur les parois du tube.

Il donne à ces rayonnements le nom de " rayonnements cathodiques ".

Il montre que ces rayons sont électriquement chargés car ils sont déviés par le champ magnétique d'un aimant.

**II.2.1.1 Expérience de J.J.Thomson : Détermination du rapport  $|e|/m$**

L'Anglais J.J. Thomson s'agissait de particules chargées négativement baptisées par la suite « électrons ». La découverte de l'électron valut à Thomson le prix Nobel de physique en 1906.

**Joseph John Thomson**, du Laboratoire Cavendish à l'Université de Cambridge, construisit un dispositif qui ressemblerait à un tube de télévision : une haute différence de potentiel entre l'anode et la cathode ionise le gaz raréfié et crée un mélange d'atomes chargés positivement et d'électrons négatifs.

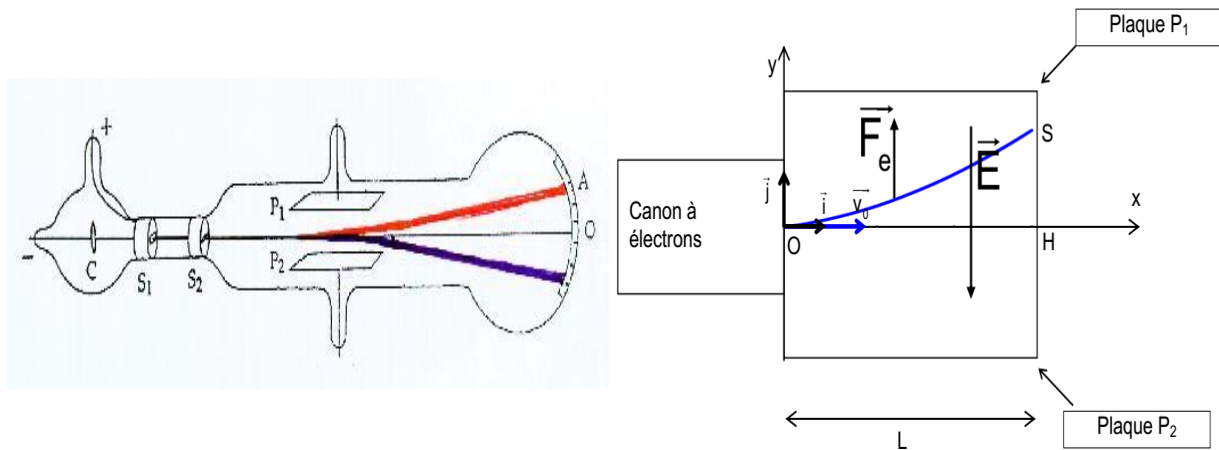


Joseph John Thomson  
(1856-1940)  
Physicien Anglais

Plus loin, à l'intérieur du tube, sont disposées 2 plaques métalliques horizontales auxquelles on applique une différence de potentiel réglable  $U$  (applique un champ électrique  $\vec{E}$ ). Des bobines d'Helmholtz posées à l'extérieur du tube produisent un champ magnétique horizontal  $\vec{B}$  dans la même région que le champ électrique  $\vec{E}$  entre les plaques.

À l'instant  $t = 0$  s, l'électron arrive en un point  $O$  avec une vitesse horizontale  $\vec{v}_0$ .

La trajectoire de l'électron dans un repère  $(O,x,y)$  est :



**Figure 7 :** Expérience de J.J.Thomson.

- 1) **la première étape** est de déterminer la vitesse  $\vec{v}_0$  des électrons en ajustant  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$  pour que les forces dues aux 2 champs soient exactement opposées et pour que le faisceau ne subisse aucune déviation.

$$\begin{aligned} \vec{F}_e &= \vec{F}_m \\ \Rightarrow -e \cdot \vec{E} &= -e(\vec{v}_0 \wedge \vec{B}) \\ \Rightarrow e \times E &= e \times v_0 \times B \\ \Rightarrow v_0 &= \frac{E}{B} \end{aligned}$$

2) La **deuxième étape** permet de mesurer le rapport  $e/m$  de l'électron. Le champ magnétique  $\vec{B}$  est supprimé et le faisceau est dévié par le champ électrique seul ( $\vec{B} = 0$  et  $\vec{E} \neq 0$ ).

Alors il y a une mouvement d'un électron dans le champ électrique  $\vec{E}$ .

On applique la deuxième loi de Newton au système électron :

$$\begin{aligned} \sum \vec{F} &= m \times \vec{a} \\ \Rightarrow \vec{F}_e &= m_e \times \vec{a} \text{ avec } F_e = -e \times \vec{E} \text{ (produit scalaire)} \\ \Rightarrow -e \cdot \vec{E} &= m_e \times \vec{a} \end{aligned}$$

Par projection suivant les axes, on obtient :

$$\vec{a} \begin{cases} a_x = 0 & \Rightarrow \text{mouvement uniforme} \\ a_y = \frac{e \times E}{m_e} & \Rightarrow \text{mouvement uniformément accéléré} \end{cases}$$

Alors:

$$x = v_0 \times t \tag{1}$$

$$y = \frac{1}{2} a_y \times t^2 = \frac{1}{2} \frac{e \times E}{m_e} \times t^2 \tag{2}$$

D'après (1), on a:

$$t = \frac{x}{v_0} \text{ que l'on reporte dans (2).}$$

Il vient:

$$y = \frac{e \times E}{2 \times m_e} \times \frac{x^2}{v_0^2} \tag{3}$$

On remplace  $x$  et  $y$  par les coordonnées du point  $S$  ( $x_s = L$  ;  $y_s$ ), alors

$$y_s = \frac{e \times E}{2 \times m_e} \times \frac{L^2}{v_0^2}$$

On déduit que :

$$\frac{e}{m_e} = \frac{2 \times y_s \times v_0^2}{E \times L^2}$$

AN :

$$\frac{e}{m_e} = (1,75881962 \pm 0,00000053) \times 10^{11} \text{ C.kg}^{-1}$$

### II.2.1.2 Expérience de Millikan : Détermination de la charge $|e|$ de l'électron et déduction de sa masse

L'expérience consiste à placer une gouttelette d'huile de petite taille dans un champ électrique vertical. Les gouttelettes sont ionisées par une petite source radioactive émettant des rayons X. En observant le mouvement des gouttelettes, on peut déduire la charge élémentaire (la charge de l'électron).

La découverte de la charge de l'électron valut à Millikan le prix Nobel de physique en 1923.



Robert Andrews Millikan  
(1868-1953)  
Physicien américain

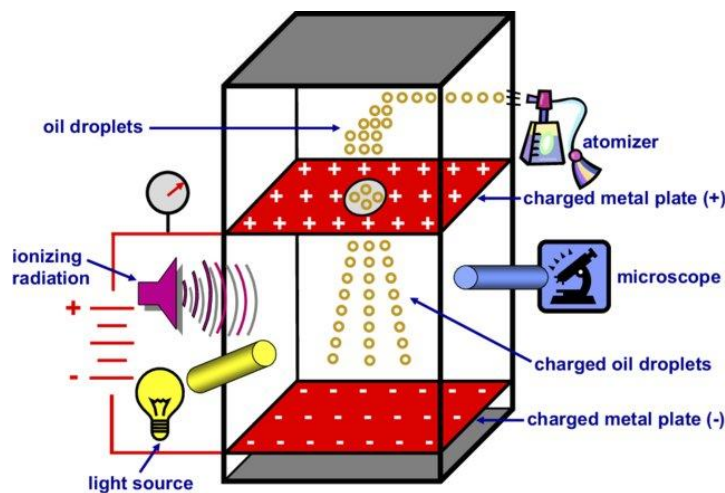
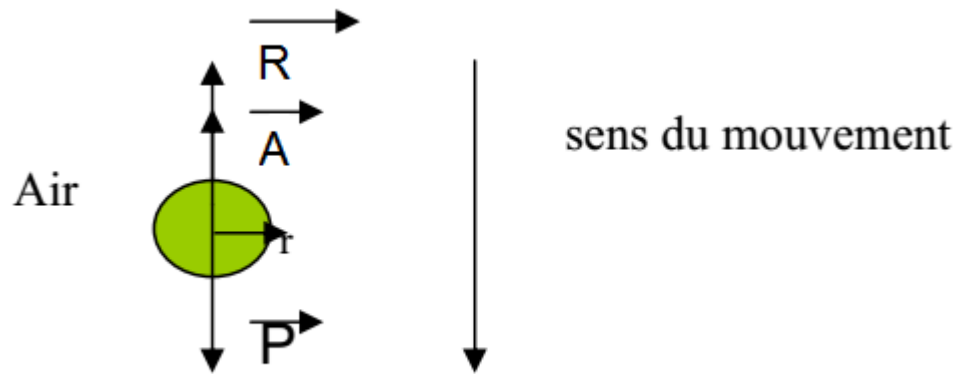


Figure 8 : Dispositif de Millikan

L'expérience est effectuée en deux étapes :

1) **La première étape** : En absence des Rx , une gouttelette n'est soumise qu'à trois forces :



**Figure 9 :** Déplacement de la goutte d'huile avant ionisation (En absence des  $R_x$ ).

➤ **La pesanteur** ( $\vec{P}$ ) :

C'est une force verticale, dirigée du haut vers le bas.

$$\vec{P} = mg = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g$$

$m$  : la masse de la gouttelette,

$r$  : le rayon de la gouttelette,

$g$  : l'accélération de la pesanteur,

$\rho$  : la masse volumique de l'huile.

➤ **La poussée d'Archimède** ( $\vec{A}$ ) :

C'est une force verticale, dirigée de bas en haut et opposée de pesanteur (poids).

$$\vec{A} = m'g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho^{\circ} g$$

$m'$  : la masse de l'air qui est déplacé par la gouttelette,

$\rho^{\circ}$  : la masse volumique de l'air.

➤ **la force de frottement de Stocks** ( $\vec{R}$ ) :

C'est une force verticale, dirigée opposé au mouvement.

$$\vec{R} = 6 \pi r \eta v$$

$\eta$  : est la viscosité de l'air,

$v$  : est la vitesse de déplacement.

Si  $v=0$ , donc :  $R=0$  (à l'équilibre)

Considérons le bilan des forces en prenant comme vitesse, la valeur maximale.

$$\vec{P} + \vec{A} + \vec{R} = m\vec{\gamma}$$

$v_0$  prise comme valeur constant

$$\Rightarrow \gamma = dv/dt = 0$$

Après projection,

$$P - A - R = 0$$

$$\Rightarrow P = A + R \text{ ou encore } P - A = R$$

$$\Rightarrow \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho^o) g = 6 \pi r \eta v_0 \dots \dots \dots (1)$$

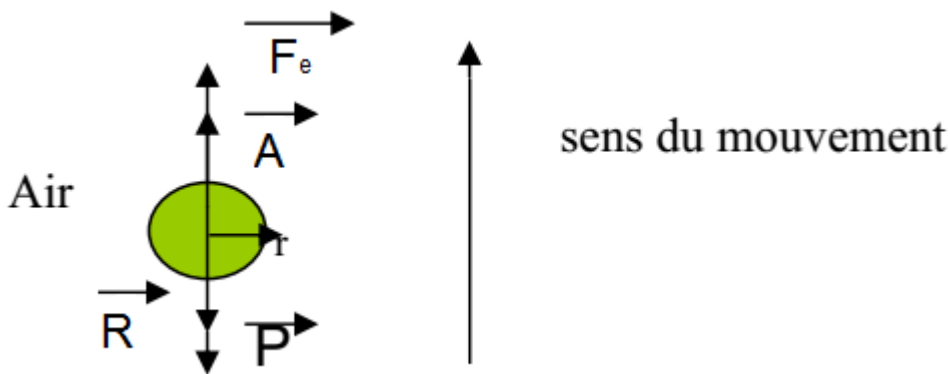
$$\Rightarrow r^2 = \frac{9}{2} \frac{\eta v_0}{(\rho - \rho^o) g}$$

$$\Rightarrow r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta v_0}{(\rho - \rho^o) g}} \dots \dots \dots (2)$$

si nous négligeons la poussée d'Archimède, le rayon de la gouttelette a pour expression :

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta v}{\rho g}} \dots \dots \dots (3)$$

**2) La deuxième étape :** En présence des Rx, les gouttelettes sont cette fois-ci chargées et donc influencées par le champ électrique. La vitesse de déplacement est fonction de l'intensité du champ. Les gouttelettes sont dirigées vers le pôle positif. En jouant sur l'intensité du champ, on peut alors pratiquement les immobiliser.



**Figure 10 :** Déplacement de la goutte d'huile après ionisation (En présence des Rx).

Dans ce cas le bilan de force devient :

$$\vec{P} + \vec{A} + \vec{R} + \vec{F}_e = m\vec{\gamma} = 0$$

Après projection,

$$F_e + A - P - R = 0$$

$$\Rightarrow qE + \frac{4}{3}\pi r^3 \rho^\circ - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g - 6\pi r \eta v = 0$$

$$\Rightarrow qE - \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho^\circ) g - 6\pi r \eta v = 0$$

D'après (1), on à:

$$qE - 6\pi r \eta v_0 - 6\pi r \eta v = 0$$

$$\Rightarrow q = \frac{6\pi r \eta (v_0 + v)}{E} \dots\dots\dots(4)$$

La charge prise par les particules, q est trouvée un multiple de  $1,602 \cdot 10^{-19}$  coulomb, considérée comme la charge élémentaire.

En fonction du volume de la goutte, q peut être égale à :

$$Q = 2 e, 3 e, 4 e, \dots$$

A partir du rapport e/m et de la charge de l'électron, on déduit la masse de la charge élémentaire (électron).

$$e/m = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ coulomb /kg}$$

$$|e| = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$$

Alors ;

$$m = e / 1,759 \cdot 10^{11} = 1,602 \cdot 10^{-19} / 1,579 \cdot 10^{11} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ uma}$$

Cette valeur correspond à la masse de l'électron au repos. Pour des vitesses considérables, cette valeur devrait être corrigée selon la loi relativiste.

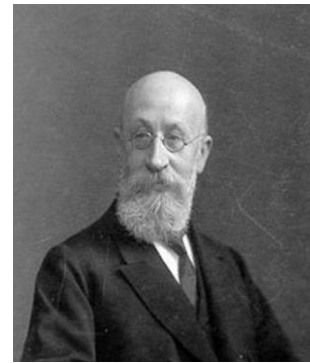
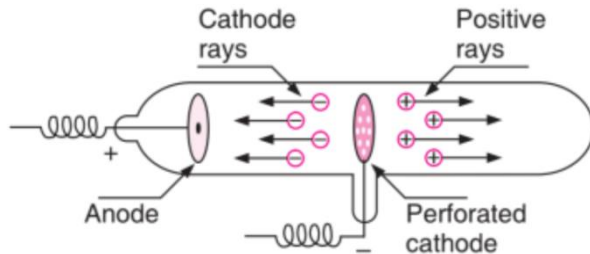
$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Ces caractéristiques sont jusqu'à ce jour approuvées, l'électron demeure un constituant de la matière. Une mole de charge,

$e N = Q = 96484,56$  coulombs qui représente **un Faraday**.

**II.2.2 Proton : expérience de Goldstein** : mise en évidence de la charge positive du noyau

L'atome est électriquement neutre. Il doit donc posséder un constituant de charge positive pour compenser la charge négative des électrons.

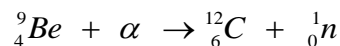


Eugene Goldstein  
(1840-1930)  
Physicien Allemand

**Figure 11:** Expérience de Goldstein la découverte du proton .

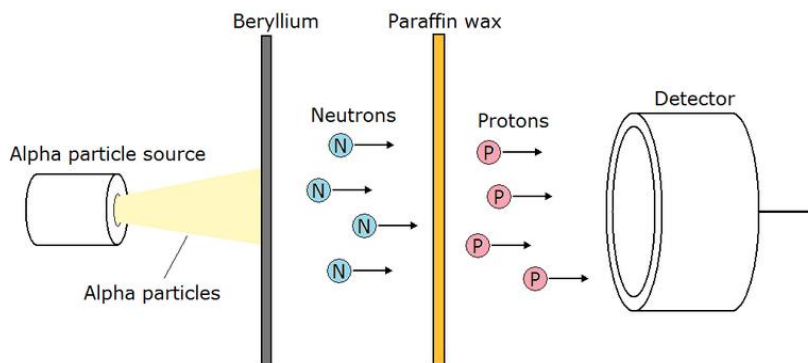
**II.2.3 Neutron : expérience de Chadwick**

Le neutron comme son nom l'indique est neutre (pas de charge). Cependant il a une masse. La particule découverte par Chadwick est attribuée au noyau. La réaction nucléaire qui a permis sa mise en évidence est effectuée sur le béryllium par l'action de particule  $\alpha$  de grande énergie cinétique conduisant à la formation du noyau du carbone-12.



James Chadwick  
(1891-1974)  
Physicien Britannique

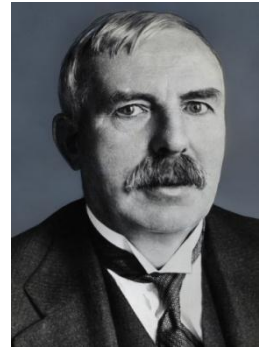
La découverte du neutron en 1932 valut à James Chadwick le prix Nobel de physique en 1935.



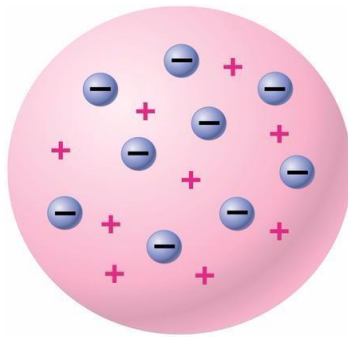
**Figure 12:** Expérience de Chadwick de la découverte du neutron .

### II.2.4 Découverte du noyau : *Modèle planétaire de Rutherford*

L'expérience de Rutherford a pour but de vérifier le modèle de pain de raisin proposé par Thomson, qui proposa que l'atome est sous forme de sphère de charge positive à l'intérieur de laquelle se trouvent les électrons négatifs dispersés au hasard ; ce qui donne conduit à obtenir un atome neutre électriquement.

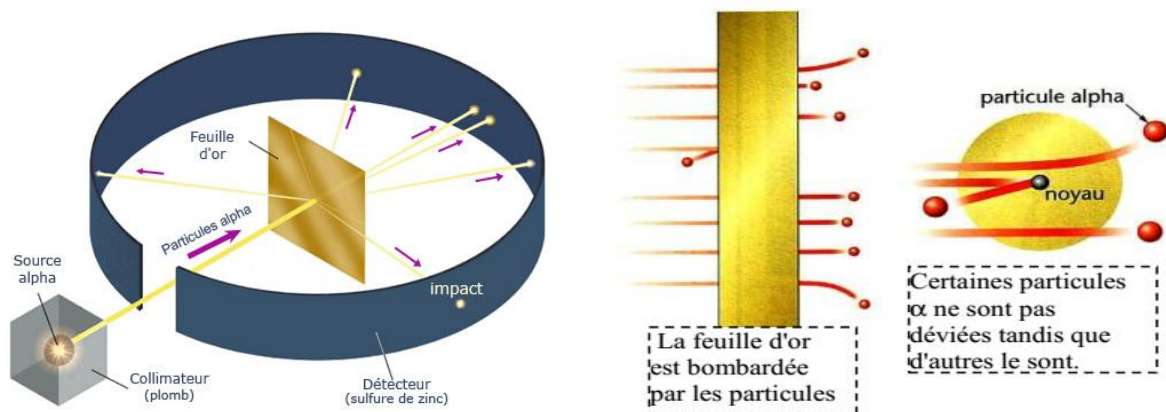


Ernest Rutherford  
(1871-1937)  
Physicien et Chimiste  
Néozélandais



**Figure 13 :** Modèle atomique de Thomson (modèle de pain de raisin).

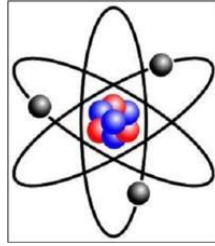
Rutherford bombarde une fine feuille d'or avec des particules alpha (noyaux d'hélium chargé positivement et émis par des atomes radioactifs) de taille bien plus petite que les atomes d'or.



**Figure 14 :** Expérience de Rutherford sur le bombardement d'une feuille d'or par des particules  $\alpha$ .

Rutherford et ses collaborateurs observant que l'essentiel des particules  $\alpha$  traversent la feuille d'or sans déviation. A peine une particule sur 100 000 rebondit au contact de la feuille d'or.

A partir de ces observations, E. Rutherford propose un nouveau modèle pour décrire la structure de l'atome : le modèle planétaire :



**Figure 15 :** Modèle planétaire de Rutherford.

Il a déduit que l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement, autour duquel des électrons chargés négativement. Le noyau est  $10^4$  à  $10^5$  fois plus petit que l'atome. L'atome est constitué de beaucoup de vide et est électriquement neutre.

### II.3 Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique :

#### *Spectrométrie de masse*

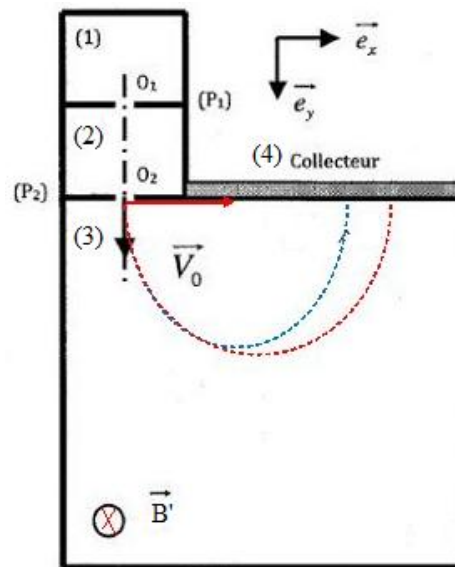
Le spectromètre de masse permet de séparer et de mesurer la masse des isotopes du même élément selon leur rapport (charge/masse ( $q/M$ )). Il existe de nombreux types de spectromètres de masse :

- Spectromètre de masse d'ASTON,
- Spectromètre de masse de DEMPSTER,
- Spectromètre de masse de BAINBRIDGE.

#### II.3.1: Spectromètre de Bainbridge :

spectrographe comprend quatre parties :

- (1). Ionisateur,
- (2). Sélecteur de vitesse,
- (3). Analyseur,
- (4). Collecteur.



Ce

**Figure 16 :** Spectromètre de masse de Bainbridge

**II.3.1.1 L'ionisateur :**

Les ions positifs sont obtenus par bombardement électronique d'atomes vaporisés ou d'un gaz.

**II.3.1.2 Le sélecteur de vitesse :**

Les ions produits sont accélérés par deux forces orthogonales et opposés (la force électrique  $\vec{F}_e$  et la force magnétique  $\vec{F}_m$  ).

$$\begin{aligned} \vec{F}_e &= \vec{F}_m \\ \Rightarrow q \cdot \vec{E} &= q(\vec{v} \wedge \vec{B}) \\ \Rightarrow q \times E &= q \times v \times B \\ \Rightarrow v &= \frac{E}{B} \end{aligned}$$

**II.3.1.3 L'analyseur :**

A la sortie du sélecteur, les ions sont déviés par un autre champ magnétique ( $\vec{B}'$ ) décrivant une trajectoire circulaire.

En fonction de la masse m des particules ( $m_1, m_2, m_3, \dots$ ), des trajectoires sont décrites dans l'analyseur de rayon  $r_1, r_2, r_3$  etc...

$$\begin{aligned} \sum \vec{F} &= m \times \vec{a} \\ \Rightarrow \vec{F}_m &= m \times \vec{a} / \vec{F}_m = q(\vec{v} \wedge \vec{B}') \\ \Rightarrow q(\vec{v} \wedge \vec{B}') &= m_e \times \vec{a} \end{aligned}$$

Dans l'analyseur il y a une trajectoire circulaire à vitesse constante doit subir une accélération tangentielle et autre centripète orientée vers le centre de la trajectoire circulaire.

Par projection suivant les axes, on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{a} \{ \begin{aligned} a_t &= \frac{dv}{dt} = 0 & \Rightarrow & \text{accélération tangentielle} \\ a_N &= \frac{v^2}{r} & \Rightarrow & \text{accélération centripète} \end{aligned} \\ \Rightarrow q \times v \times B' &= m \times \frac{v^2}{r} \end{aligned}$$

L'ion est dévié suivant un cercle de rayon (r), le rayon ne dépend que du rapport (q/m):

$$\frac{m}{q} = \frac{B'}{v} \times r \quad \dots\dots\dots(1)$$

Les ions caractérisés par des rapports ( $q/m$ ) différents se répartissent ainsi sur des trajectoires circulaires différentes.

$$\Rightarrow r = \frac{v}{q \times B'} \times m \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\Rightarrow m = \frac{q \times B'}{v} \times r \quad \dots\dots\dots(3)$$

Avec:  $v = \frac{E}{B}$

Donc :

$$m = \frac{q \times B \times B'}{E} \times r \quad \dots\dots\dots(4)$$

**II.3.1.4 Le collecteur :**

Les ions ainsi sélectionnés subissent un impact sur une plaque photographique ou enregistrés par un détecteur.

**II.4 Energie de liaison et de cohésion des noyaux :**

**II.4.1 Défaut de masse :**

la masse d'un atome est inférieure à la somme des particules qui les constituent. Ce défaut de masse ( $\Delta m$ ) correspond à l'énergie de cohésion du noyau de l'atome.

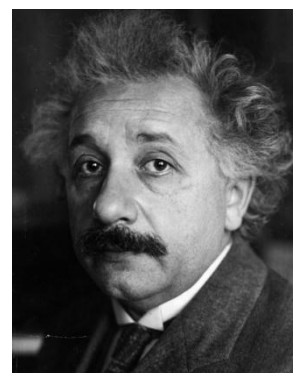
$$\Delta m = \left( (Z m_p + (A - Z) m_N) - m_{\frac{A}{Z}X} \right) > 0$$

**II.4.2 Equation d'EINSTEIN :**

Selon la relation de la relativité, la matière et l'énergie sont interconvertibles ; ce qui signifie que la masse peut être transformé en énergie et réciproquement, l'énergie peut donner la masse. La relation entre l'énergie et la masse est donnée par la relation d'ENSTEIN (1905) :

$$E = m C^2 \quad ; \text{ avec,}$$

C : célérité de la lumière ( $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ).



Albert Einstein  
(1879-1955)  
Physicien Allemand

C'est aussi l'énergie qui a été consommée pour constituer le noyau à partir des particules séparées. A cette énergie correspond une perte de masse  $\Delta m$ , selon la relation d'Einstein :

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

Avec

$E$  : Energie de cohésion ;  $\Delta m$  : défaut de masse.

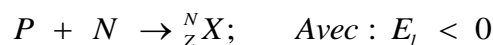
#### II.4.3 définition de l'électron-volts :

L'électron-Volt (eV) est l'énergie acquise par un électron accéléré par une ddp de 1 volt.

$$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ (j)}$$

#### II.4.4 Energie de liaison ( $E_l$ ):

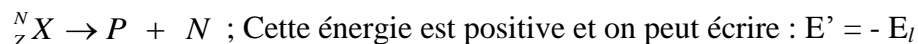
C'est l'énergie nécessaire à la formation d'un noyau quelconque à partir de ses nucléons ( $P + N$ ) suivant la réaction ci-dessous :



La formation d'un noyau nécessite une énergie négative.

#### II.4.5 Energie de cohésion ( $E'$ ):

C'est l'énergie nécessaire à la destruction d'un noyau en ses constituants ( $P + N$ ) selon la réaction :



#### II.4.6 Energie de cohésion par nucléon :

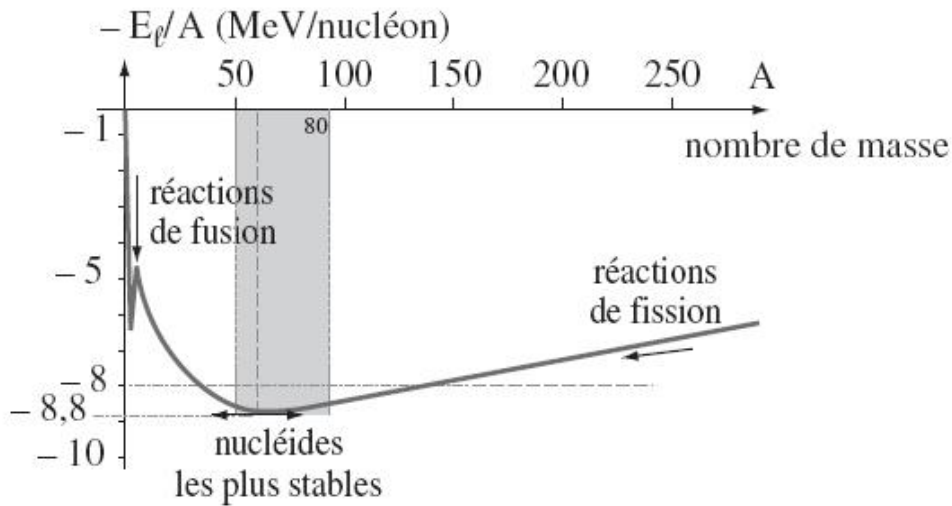
C'est le rapport de l'énergie de cohésion d'un noyau sur le nombre de masse A. on l'exprime en MeV /nucléon. En générale l'énergie de cohésion par nucléon est inférieure à 8.8Mev quel que soit l'élément considéré.

$$E' / \text{nucléon} = \frac{E'}{A}$$

#### II.4.7 Stabilité des noyaux :

La stabilité d'un élément quelconque est d'autant plus grande que l'énergie de liaison par nucléon est plus élevée.

La courbe d'Aston (figure 17) donne la variation de  $-\frac{E_l}{A}$  en fonction de A. cette courbe permet de comparer la stabilité des différents types de noyaux.



**Figure 17 :** Spectromètre de masse de Bainbridge

Sur cette figure, le niveau zéro de l'énergie correspond aux nucléons séparés et au repos. À un minimum de la courbe ( valeur maximale pour  $+\frac{E_l}{A}$  ) correspond une stabilité maximale.

## Chapitre III : Structure Electronique de l'Atome

### Introduction :

La physique classique qui nous permet de connaître l'évolution au cours du temps d'un système à l'échelle macroscopique, révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle atomique. Il a fallu créer une nouvelle mécanique, la mécanique quantique (mécanique ondulatoire). Nous indiquerons les principes de bases et nous montrons comment elle a permis d'élucider la structure électronique des atomes.

### III.1 Dualité onde-corpuscule :

Le modèle planétaire de l'atome (Rutherford 1911) s'est révélé rapidement insuffisant pour expliquer des résultats expérimentaux tels que: les spectres atomiques d'émission ou d'absorption de l'atome d'hydrogène, l'expérience de Franck et Hertz ou l'effet photoélectrique.

#### III.1.1 Ondes lumineuses :

La lumière était une association de champs électrique et magnétique se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire. Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constant  $C$  (célérité de la lumière) égale à  $3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ .

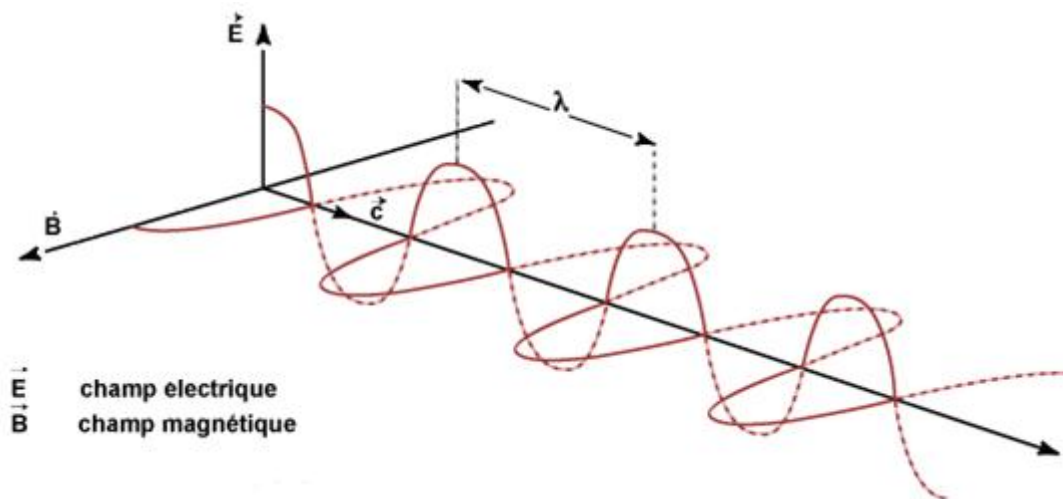


Figure 17 : Schéma d'une onde électromagnétique ou lumineuse.

Il est représenté par :

$$\lambda = c \times T \quad (T : \text{la période})$$

Sa nombre de longueur d'onde  $\bar{\nu}$ , en  $\text{m}^{-1}$  :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Sa fréquence  $\nu$ , en Hz (ou  $\text{s}^{-1}$ ):

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

On appelle spectre, l'ensemble des radiations monochromatiques (une seule couleur et donc  $\lambda$  bien définie) qui composent la lumière visible ou non. On distingue deux types des spectres.

✓ **Spectre continue** : lumière d'une lampe électrique par exemple.

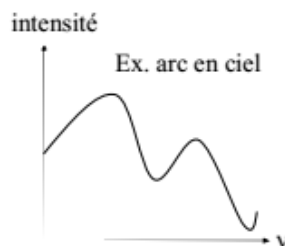


Figure 18 : Spectre continue.

✓ **Spectre discontinue** : spectre de l'atome d'hydrogène par exemple (voir plus loin).

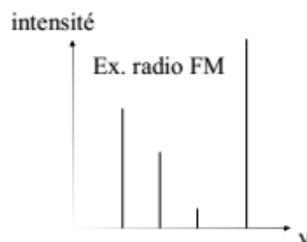


Figure 19 : Spectre discontinue.

Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence  $\nu$  (la longueur d'onde  $\lambda$ ) peut prendre toutes les valeurs de façon continue.

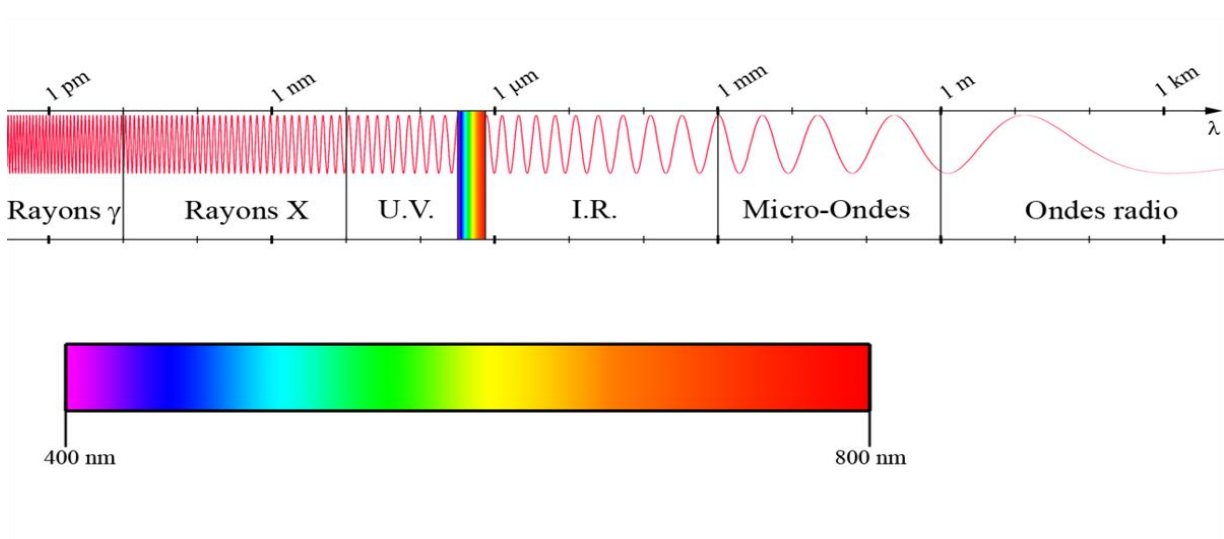


Figure 20 : Spectre électromagnétique.

**III.1.2 Aspect corpusculaire de la lumière :**

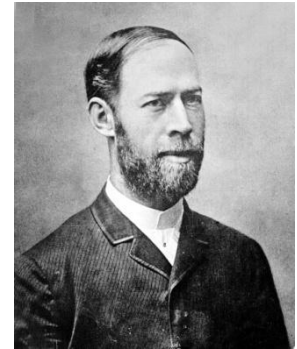
Chaque composante de la lumière blanche est une radiation lumineuse caractérisée par une couleur bien précise (rouge, bleu, violette, ...) et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde.

Sous son aspect corpusculaire une radiation lumineuse peut être considérée comme constituée de très petites particules appelées photons transportant une énergie lumineuse  $E$  suivant la relation :

$$E = h\nu \quad (\text{Avec : } h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s (constante de Planck)}).$$

**III.1.3 Effet photoélectrique :**

En 1886, le physicien allemand Heinrich Rudolf Hertz réalisa expérimentalement qu'un matériau métallique exposé à la lumière pouvait émettre d'électrons à partir d'une fréquence seuil  $\nu_0$  qui est caractéristique du métal utilisé. Cette découverte fut baptisée au nom de l'effet photoélectrique. Malheureusement, Hertz ne fut pas en mesure d'expliquer théoriquement le phénomène, car certaines caractéristiques de cet effet ne fonctionnaient pas avec la théorie classique de l'électromagnétisme de l'époque.



Heinrich Rudolf Hertz  
(1857-1894)  
Physicien Allemand

D'après Einstein, la lumière est porteuse de grains de matière, les « quanta », appelés aussi « photons », porteurs chacun d'une énergie  $E = h\nu$ . Ces grains d'énergie viennent frapper les atomes métalliques de la plaque, et s'ils ont suffisamment d'énergie, arrachent des électrons de la plaque, d'où la production de l'électricité. C'est ce qui constitue l'effet « photoélectrique ».

**Expérience :**

Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence  $\nu$  supérieure à la fréquence seuil  $\nu_0$ , le surcroît 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.

$$E_c = E - E_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

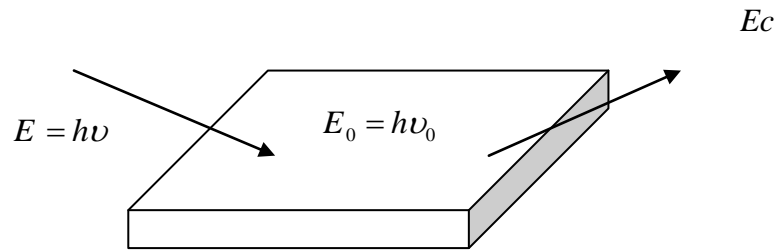


Figure 20 : L'effet photoélectrique.

**Remarques :**

- 1- Seule la lumière de fréquence  $\nu \geq \nu_0$  détermine une émission d'électrons ;
- 2- Si un photon d'énergie  $(E = h\nu) \geq (E_0 = h\nu_0)$  est absorbé, l'électron émis atteindra une énergie cinétique maximale :

$$Ec = \frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_0)$$

**III.2 Interaction entre la lumière et la matière :**

Ce type de rayonnement est observé expérimentalement depuis la matière, sous deux formes:

**Emission lumineuse :**

Si l'électron saute d'une orbite de rang  $m$  à une orbite de rang  $n$  ( $m > n$ ) telle que l'atome passe d'une énergie  $E_m$  à une énergie  $E_n$ .

exemples: tube au néon, fer chauffé « à blanc »,  
antennes TV

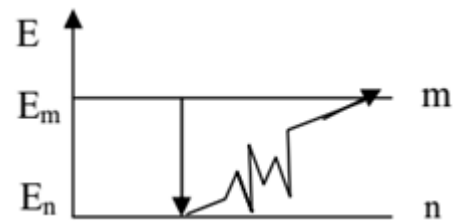


Figure 21 : Emission lumineuse

**Absorption lumineuse :**

Si l'électron saute d'une orbite de rang  $n$  à une orbite de rang  $m$  ( $n < m$ ) telle que l'atome passe d'une énergie  $E_n$  à une énergie  $E_m$ .

exemples: échauffement d'un corps, radiographie X

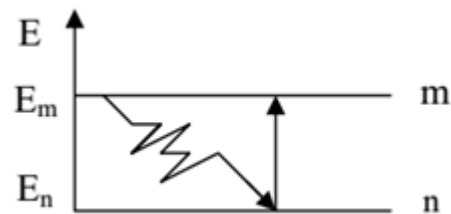


Figure 22 : Absorption lumineuse

**III.2.1 Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :**

Le spectre de l'atome d'hydrogène est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde  $\lambda$  bien définies.

**III.2.2 Relation empirique de Balmer-Rydberg :**

Rydberg a proposé alors une équation empirique qui permet de relier la longueur d'onde  $\lambda$  aux niveaux d'énergie  $n$  par la relation:

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

avec :

$n$ : numéro de la raie qui prend les valeurs successives 3, 4, 5,

6, ...;

$\lambda$  : longueur d'onde correspondante

$R_H$  : constante de Rydberg pour l'hydrogène, trouvée expérimentalement

$$R_H = 1,096776 \times 10^7 m^{-1} = 109677,6 cm^{-1}$$

Ritz a généralisé cette relation empirique pour trouver les longueurs d'onde de toutes les raies des différentes séries observées selon la relation :

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

Avec :  $n_1$  et  $n_2$  nombres entiers positifs ( $n_1 > 0$  et  $n_2 > n_1$ ).



Johannes Robert Rydberg  
(1854-1919)  
Physicien Suédois

**III.2.3 Notion de série de raies :**

Une série de raie correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné  $n$ . Chaque série a reçu le nom de son découvreur :

**Tableau 2** : Séries du spectre de l'atome d'hydrogène, transitions et domaine spectral correspondant

Série	$n_1$	$n_2$	Domaine spectral
LYMAN	1	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ..... , $\infty$	Ultraviolet
BALMER	2	3, 4, 5, 6, 7, 8 ..... , $\infty$	Visible
PASCHEN	3	4, 5, 6, 7, 8 ..... , $\infty$	Infrarouge
BRACKET	4	5, 6, 7, 8 ..... , $\infty$	Infrarouge
PFUND	5	6, 7, 8 ..... , $\infty$	Infrarouge

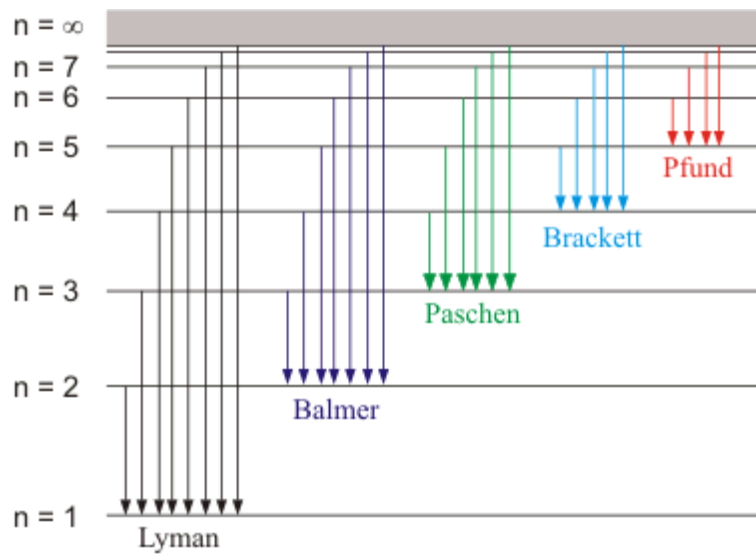


Figure 23 : Séries du spectre de l'atome d'hydrogène.

**Remarque :**  $\lambda_{\text{Max}}$  et  $\lambda_{\text{min}}$

$\lambda_{\text{max}}$  : Correspond à la raie max ( $n_1 = n_1$  et  $n_2 = n_1 + 1$ )

$\lambda_{\text{min}}$  : Correspond à la raie limite ( $n_1 = n_1$  et  $n_2 \rightarrow \infty$ )

### III.3 Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène :

En 1913, le physicien danois Niels Bohr (1885-1962) imagine un modèle « planétaire » de

l'atome afin d'expliquer les raies émises par des atomes d'hydrogène excités. Ce modèle, aujourd'hui obsolète, ne permit pas d'expliquer les spectres des autres atomes. Une nouvelle physique fut nécessaire : la physique quantique.



Niels Bohr  
(1885-1962)  
Physicien Danois

#### III.3.1 Les postulats de Bohr :

Son hypothèse de base reposait sur les postulats suivants :

- ✓ L'énergie de l'électron est quantifiée : elle ne peut prendre que certaines valeurs,
- ✓ l'électron a un mouvement uniforme circulaire de rayon  $r$  et de vitesse  $v$  autour du noyau sur des orbites circulaires de rayons bien définis :

Alors le moment cinétique (L) de l'électron était quantifié et ne pouvait prendre que certaines valeurs multiples de  $(h = \frac{h}{2\pi})$ .

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

n : 1, 2, 3...,

m : masse de l'électron,

v : vitesse de l'électron,

r : rayon de l'orbite

h : constante de Planck reduite (ou constante de Dirac) ;  $h = 6,626.10^{-34} J.s$

- ✓ Le changement d'orbite se produit par absorption ou émission d'un photon. L'énergie du photon absorbé ou émis correspond à la différence d'énergie des deux orbites.

$$\Delta E = h\nu$$

- ✓ Les électrons ne peuvent se trouver que sur certaines orbites permises et un électron n'émet pas de rayonnement lorsqu'il est sur l'une de ces orbites. Sur ces orbites permises, l'énergie de l'électron est constante. Ces orbites sont appelées états stationnaires.

### III.3.2 Rayon des orbites stationnaires :

A partir de ces hypothèses et en employant les lois de la mécanique classique et la loi de coulomb ; nous allons retrouver les expressions suivantes :

L'électron gravite sur une orbite circulaire autour du noyau. La force centripète compense la force électrostatique attractive et l'électron décrit une orbite circulaire à vitesse constant.

➤ La force d'attraction électrostatique ( $\vec{F}_1$ ) :

$$F_1 = -K \frac{e^2}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$$

$\epsilon_0$  : permittivité du vide ;  $\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{unités SI}$

$k = 9 \cdot 10^9 \text{ N.m}^2.\text{C}^{-2}$

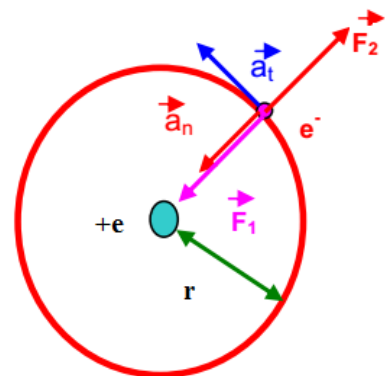


Figure 24 : Schéma de l'atome planétaire à un électron (orbite circulaire).

➤ La force centrifuge ( $\vec{F}_2$ ) :

$$\vec{F}_2 = m_e \times \vec{a}$$

Par projection suivant les axes, on obtient :

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{l} r \\ a \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a_t = \frac{dv}{dt} = 0 \\ a_N = \frac{v^2}{r} \end{array} \right. \Rightarrow \begin{array}{l} \text{accélération tangentielle} \\ \text{accélération centripète} \end{array} \\
 \Rightarrow F_2 = m_e \frac{v^2}{r}
 \end{array}$$

L'électron étant animé d'une vitesse constante sur sa trajectoire, ne peut demeurer sur la trajectoire de rayon r que si :

$$\begin{aligned}
 \sum \vec{F} &= m \times \vec{a} \\
 \Rightarrow \vec{F}_1 + \vec{F}_2 &= 0 \\
 \Rightarrow \|\vec{F}_1\| &= \|\vec{F}_2\| \\
 \Rightarrow K \frac{e^2}{r^2} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r}
 \end{aligned}$$

D'où :

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

Par ailleurs l'hypothèse de Bohr :

$$\begin{aligned}
 m_e v r &= n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi m_e r} \\
 \Rightarrow v^2 &= \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} \dots\dots\dots(2)
 \end{aligned}$$

Apartir de la relation (1) = (2) on tire :

$$\begin{aligned}
 v^2 &= \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e r} \\
 \Rightarrow r &= \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} n^2 \dots\dots\dots(3)
 \end{aligned}$$

Pour  $n = 1$ , qui définit l'orbite de plus basse énergie (état fondamental), on peut calculer la valeur du rayon correspondant :

soit  $r = a_0 = 5,2918 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,52918 \text{ \AA}$

où  $a_0$  est appelé le rayon de l'atome de Bohr.

$$r = a_0 n^2 \dots\dots\dots(4)$$

**III.3.3 Energie de l'électron sur une orbite stationnaire (E<sub>T</sub>) :**

L'énergie totale (E<sub>T</sub>) du système considéré est la somme de l'énergie potentielle (E<sub>P</sub>) et de l'énergie cinétique (E<sub>C</sub>) :

$$E_T = E_C + E_P \dots\dots\dots(4)$$

➤ **Energie cinétique (E<sub>C</sub>) :** L'énergie cinétique  $E_C$  due au mouvement de l'électron autour du noyau :

$$E_C = \frac{1}{2} m_e v^2 \dots\dots\dots(5)$$

D'après l'équation (1) on a :

$$E_C = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = \frac{Ke^2}{2r} \dots\dots\dots(6)$$

➤ **Energie potentielle (E<sub>P</sub>) :** Elle est due à l'attraction du noyau, c'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de l'infini (où son énergie est nulle (par convention)) à la distance  $r$  du noyau.

$$E_P = E_{\text{électrostatique}} = -\int_{\infty}^r W_1 dr = -\int_{\infty}^r F_1 dr = \int_{\infty}^r \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} dr = \left[ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right]_{\infty}^r$$

D'ou :  $E_P = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \dots\dots\dots(7)$

En remplaçant les équations 6 et 7 dans 4 on obtient l'expression de l'énergie totale de l'électron sur une orbite stationnaire:

$$E_T = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ke^2}{2r} \dots\dots\dots(8)$$

Le remplacement de l'équation 3 dans 8 donne :

$$E_T = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2} = -\frac{2\pi^2 K^2 m_e e^4}{h^2 n^2}$$

L'énergie totale de l'électron sur l'orbite dépend uniquement de  $n$ . Elle est donc quantifiée et ne peut prendre que quelques valeurs particulières en accord avec l'expression:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \dots\dots\dots(9)$$

Pour n = 1 :

$$E_n = E_1 = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} = -21.76 \times 10^{-19} \text{ J} = -13.6 \text{ eV}$$

Cette valeur représente l'énergie de l'état fondamentale de l'atome d'hydrogène. D'où :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = \frac{-13.6}{n^2} \text{ (eV)} \dots\dots\dots(10)$$

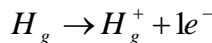
**III.3.4 Etat fondamental et état excité pour l'atome d'hydrogène :**

✓ L'état fondamentale d'hydrogène est l'état électronique d'énergie minimale correspondant à n=1 (l'énergie d'un électron de l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, est -13.6 eV).

✓ Si l'électron se trouve sur un niveau différent de n= 1, on dit que l'atome est dans un **état excité** (par conséquent instable) :

L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite  $n_1$  à une orbite  $n_2(n_1 < n_2)$

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite  $n = 1$  à  $n$  qui tend vers  $\infty$ . Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome :



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

$$E_i = E_\infty - E_1 = -E_1 = +13.6 \text{ eV} \dots\dots\dots(11)$$

**III.3.5 Relation entre le nombre d'onde et les niveaux d'énergie :**

D'après le 3<sup>ème</sup> postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie  $E_{n_1}$  à un niveau d'énergie  $E_{n_2}$ , l'énergie mise en jeu a pour expression :

$$\Delta E = (E_{n_2} - E_{n_1}) = h\nu = h \frac{C}{\lambda} = -\frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4}{8h^3 C \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

On en déduit :

$$R_{H(thé)} = \frac{m_e e^4}{8h^3 C \epsilon_0^2} = \frac{2\pi^2 m_e K^2 e^4}{Ch^3} = 1,096776 \times 10^7 m^{-1} = 109677,6 cm^{-1}$$

Donc :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots \dots \dots (12)$$

Ainsi, on retrouve la formule empirique de Ritz et les différentes séries de raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Les transitions spectrales entre les différents niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène sont représentées dans le diagramme énergétique suivant :

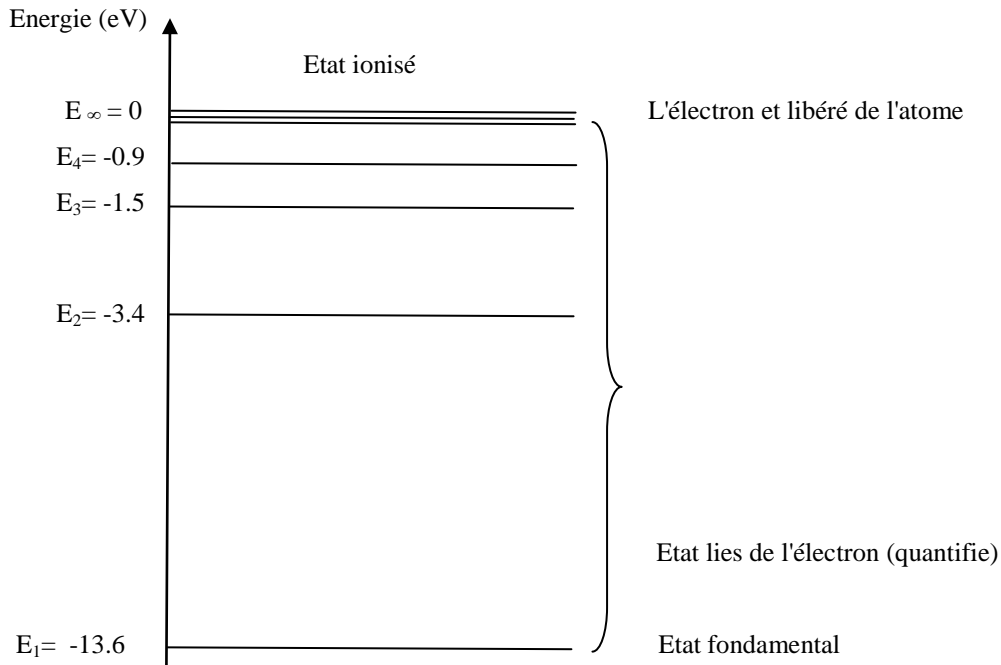


Figure 25 : Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.

**III.3.6 Applications aux hydrogénoides :**

La théorie de Bohr n'est pas générale, elle ne s'applique qu'à l'atome d'hydrogène et aux ions hydrogénoides.

- **Hydrogénoides** : on appelle hydrogénotide, tout système formé d'un seul électron et d'un noyau de charge Ze tels que  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ ,  $Be^{3+}$  etc...

Remarque : La force électrostatique exercée entre le noyau et l'électron est alors :

$$F_1 = -zK \frac{e^2}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{r^2}$$

De la même façon la théorie de Bohr permet de calculer le rayon et l'énergie de l'électron d'un ion hydrogénoïde avec les relations suivantes:

$$r_{(hydrogénoïde)} = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2 z} n^2 = \frac{r_{n(hydrogène)}}{z} = \frac{a_0}{z} n^2 \text{ (Å)} \dots \dots \dots (13)$$

$$E_{n(hydrogénoïde)} = -\frac{m_e e^4 z^2}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2}$$

$$E_{n(hydrogénoïde)} = z^2 E_{n(hydrogène)} = \frac{z^2 E_1}{n^2} = -13.6 \frac{z^2}{n^2} \text{ (eV)} \dots \dots \dots (14)$$

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 :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{m_e e^4 z^2}{8h^3 C \epsilon_0^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = z^2 R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Alors :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = z^2 R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots \dots \dots (15)$$

**III.3.7 Insuffisance du modèle de Bohr :**

Finalement, le modèle de Bohr permet de retrouver simplement les résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène. Ce modèle fut donc reçu avec enthousiasme par les physiciens, Bohr reçu d'ailleurs le prix Nobel en 1922. Malheureusement, il ne permit pas de décrire avec succès les spectres des atomes poly électroniques.

On chercha donc à l'améliorer, Sommerfeld proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu des simples orbites circulaires de Bohr (on retrouve l'analogie du système solaire avec les orbites elliptiques de Kepler). Cette modification entraîne l'apparition de deux autres nombres quantiques (l et m), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. Ce modèle fut donc finalement abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire) que nous étudierons en deuxième période.



Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951) Physicien Allemand

**III.4 L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire :**

Le modèle de Bohr basé sur la mécanique classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes. En effet, la physique classique, qui nous permet de connaître l'évolution au cours du temps d'un système à l'échelle macroscopique, se révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle atomique. Audébut du 20<sup>ème</sup> siècle, une nouvelle théorie mécanique, appelée mécanique ondulatoire ou mécanique quantique capable d'étudier des systèmes microscopiques, est née.

**III.4.1 Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie :**

En 1924 Louis De Broglie émet l'hypothèse que la dualité onde-corpuscule est une propriété générale de la physique. Il énonça qu'à toute particule en mouvement est associé une onde dite "onde associée" de longueur d'onde  $\lambda$  :

$$E = h\nu = mv^2 = h \frac{v}{\lambda}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{h}{mv} \dots\dots\dots(16)$$



Louis Victor de Broglie  
(1892-1987)  
Mathématicien et  
Physicien Français

**III.4.2 Principe d'incertitude d'Heisenberg :**

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

$$\Delta x . \Delta P \geq \frac{h}{4\pi}$$

$$\Rightarrow \Delta x . \Delta v \geq \frac{h}{4m\pi} \dots\dots\dots(17)$$

- $\Delta x$  : incertitude sur la position,
- $\Delta P$  : incertitude sur la quantité de mouvement,
- $\Delta v$  : incertitude sur la vitesse,
- $h$  : constante de Planck.



Werner Karl Heisenberg  
(1901-1976)  
Physicien Allemand

**III.4.3 Fonction d'onde et équation de Schrödinger :**

En 1926 Schrödinger établit l'équation du mouvement associé à l'électron de l'atome d'hydrogène.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + (E_p - E_T) \Psi = 0 \dots \dots \dots (18)$$

Avec :

$$\nabla(\text{nabla}) = \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right]$$

$m$  : la masse de l'électron,

$E_T$  : l'énergie électronique totale associée à l'électron,

$E_p$  : l'énergie potentielle de l'électron dans le champ du noyau de charge  $+e$ ,

$\nabla$  : l'opérateur de Laplace (Nabla),

$\Psi$  : la fonction d'onde associée à l'électron,  $\Psi(x, y, z)$ , n'a pas de signification physique (probabilité de présence).



Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887-1961)  
Physicien, Philosophe et Théoricien Scientifique Autrichien

**III.4.4 Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger :**

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de retrouver l'énergie des électrons à partir de sa fonctions d'onde , les fonctions d'onde sont appelées orbitales atomiques.

Une orbitale atomique est définie comme étant la région d'un atome où l'électron a une probabilité de présence de plus de 90%.

**III.4.5 Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique :**

Chaque orbitale atomique est caractérisée par trois nombres quantiques ( $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$ ), le quatrième ( $m_s$ ) ne concerne que l'électron.

**III.4.5.1 Nombre quantique principal ( $n$ ) :**

C'est un nombre entier positif. Il définit la couche électronique. le nombre maximum d'électron que peut contenir une couche est  $2n^2$ .

$n$  peut prendre les valeurs entières successive suivants :

**Tableau 3** : les valeurs de n et couche correspondante.

Valeurs de n	1	2	3	4	5	6	7
Couche ou orbite	K	L	M	N	O	P	Q

**III.4.5.2 Nombre quantique secondaire ou azimutal ( $\ell$ ) :**

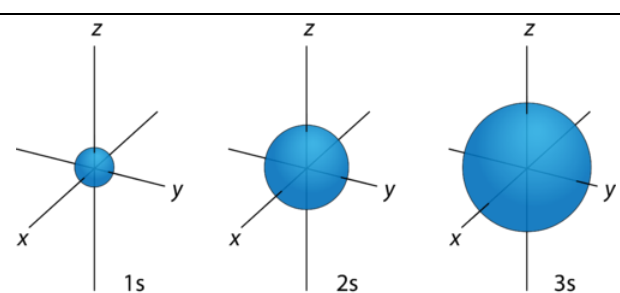
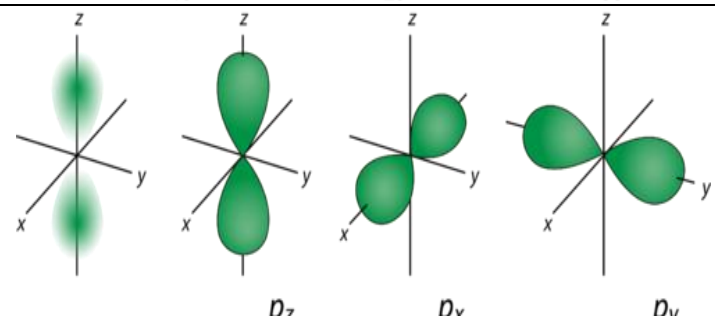
Ce nombre caractérise la sous-couche (ou le sous niveau) occupée par l'électron. Il définit la forme du volume dans lequel se trouve l'électron, c'est-à-dire la forme des orbitales. Il prend des valeurs entières de 0 à (n-1). Chaque type d'orbitale est associé à une lettre : pour une valeur donnée de n,  $\ell$  peut prendre les valeurs entières

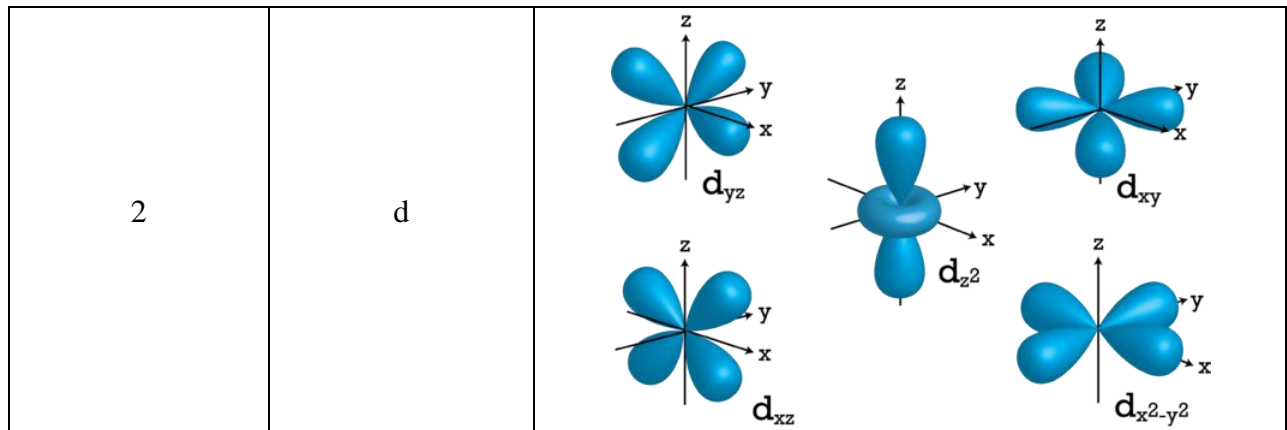
**Tableau 4** : les valeurs de  $\ell$  et sous couche correspondante.

Valeurs de $\ell$	0	1	2	3	4	...(n-1)
Sous couche ou orbitale	s	p	d	f	g	...

La forme de l'orbitale atomique (OA) est représentée dans le tableau suivante:

**Tableau 4** : La forme de l'orbitale atomique (OA).

Valeur de $\ell$	Type d'orbitale	Représentation spatiale
0	S	
1	P	



### III.4.5.3 Nombre quantique magnétique ( $m_\ell$ ; $m$ ) :

Ce nombre définit le nombre d'orientations dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la case quantique occupée par l'électron. pour une valeur de  $\ell$  donnée,  $m_\ell$  peut prendre les valeurs entières :

$$-1 \leq m_\ell \leq +1 \text{ soit } 2l + 1.$$

une case quantique représentée par :

- $\boxed{\uparrow\downarrow}$  s'il y a 2 électrons ou un doublet d'électrons,
- $\boxed{\uparrow}$  s'il y a 1 électron ou électron célibataire,
- $\boxed{\phantom{\uparrow}}$  s'il n'y a pas d'électron ou case quantique vacante ou vide.

### III.4.5.4 Le nombre de spin ( $m_s$ ; $s$ ) :

Ce nombre quantique caractérise le mouvement de l'électron sur lui-même et peut prendre seulement deux valeurs différentes :  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise :

- une flèche vers le haut ( $\uparrow$ ) pour  $m_s = +1/2$  :  $\boxed{\uparrow}$
- une flèche vers le bas ( $\downarrow$ ) pour  $m_s = -1/2$  :  $\boxed{\downarrow}$

En résumé :**Tableau 5** : La forme de l'orbitale atomique (OA).

n	Nombres quantiques			Orbitales
	$\ell$	$m_\ell$	$m_s$	
1 (K)	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	<b>1s</b> (1 orb.)
2 (L)	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	<b>2s</b> (1 orb.)  <b>2p</b> (3 orb.) : x, y, z
	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$	
		0	$\pm \frac{1}{2}$	
1	1	$\pm \frac{1}{2}$		
3 (M)	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	<b>3s</b> (1 orb.)
	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$	<b>3p</b> (3 orb.) : x, y, z
		0	$\pm \frac{1}{2}$	
		1	$\pm \frac{1}{2}$	
	2	-2	$\pm \frac{1}{2}$	<b>3d</b> (5 orb.) : xy, xz, yz, $z^2$ , $x^2 - y^2$
		-1	$\pm \frac{1}{2}$	
		0	$\pm \frac{1}{2}$	
1		$\pm \frac{1}{2}$		
+2	$\pm \frac{1}{2}$			
etc...				

### III.5 Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire :

Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion poly-électronique dans un état donné consiste à indiquer la répartition, dans cet état, des  $Z$  électrons dans les différentes orbitales atomiques.

Le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques doit respecter les quatre règles suivantes :

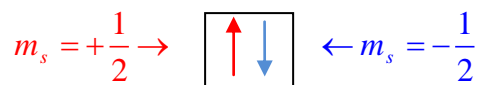
#### III.5.1 Le principe d'exclusion de Pauli 1925 :

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques égaux : Ils doivent différer au moins par leur

spin  $m_s$  :  $(+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2})$ .

**Exemple :** La couche K ( $n = 1$ ) :

Cette première couche pourra contenir au maximum deux électrons a spins anti-parallèles.



Wolfgang Ernst Pauli  
(1900-1958)  
Physicien Autrichien

Alors, les deux électrons de l'orbitale 1s peut prendre que les nombres quantiques suivants :

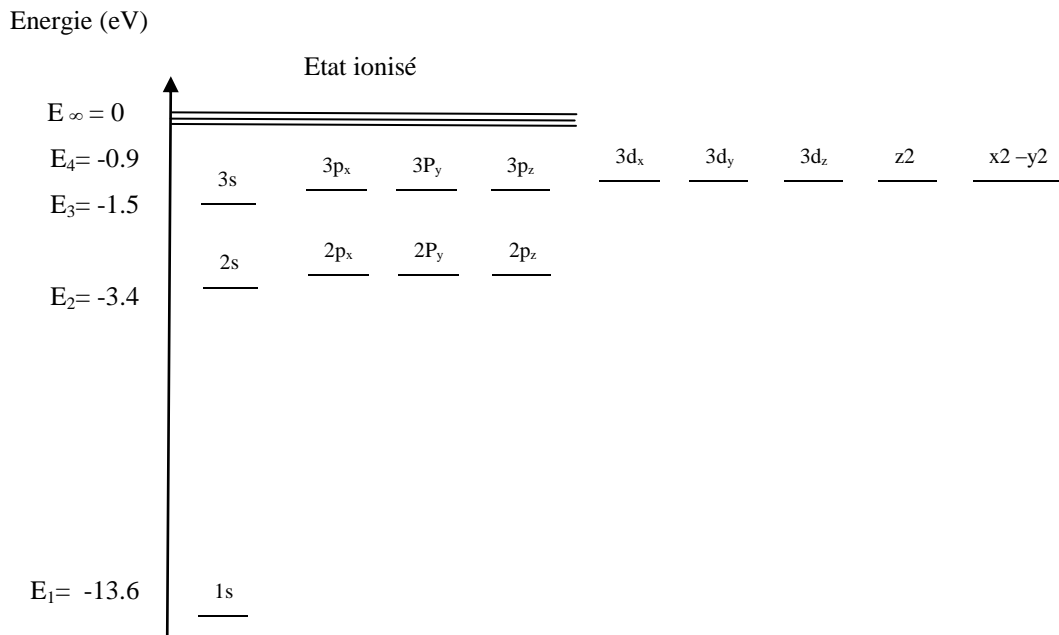
$$(1, 0, 0, +\frac{1}{2}) \quad ; \quad (1, 0, 0, -\frac{1}{2})$$

#### III.5.2 Principe de stabilité : *principe de Aufbau ; principe de bâtiment ver le haut*

On vas occuper les O.A par ordre d'énergie croissante, en commençant par l'orbitale de plus basse énergie.

Le remplissage doit se faire selon l'ordre croissant de l'énergie des O.A. Ainsi, on aboutit à l'état fondamental (le plus stable).

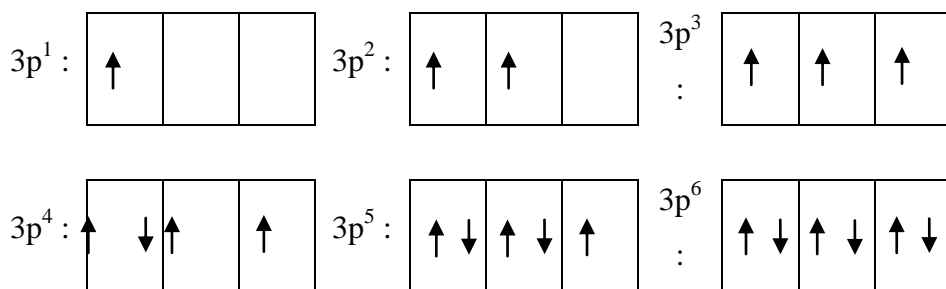
Diagramme d'énergie :



**Figure 26 :** Principe de Aufbau ; principe de bâtiment ver le haut.

**III.5.3 Règle de Hund :**

Lorsque des électrons se placent dans une sous couche multiple, Ils occupent le maximum d'orbitales.



Friedrich Hundli  
(1896-1997)  
Physicien Allemand

### III.5.4 Règle de Klechkowski :

Cette règle montre que le remplissage des O.A se fait par ordre croissant de  $(n+1)l$  et pour la

même valeur de  $(n+1)l$ , il se fait par ordre croissant de  $n$  et décroissant de  $l$ . On obtient ainsi la configuration électronique de l'état fondamental d'un atome poly électronique.

L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est alors:



Vsevolod Mavrikievitch  
Kletchkovski

(Klechkovsky en anglais)

(1900-1972)

Agro-Chimiste de l'époque  
Soviétique

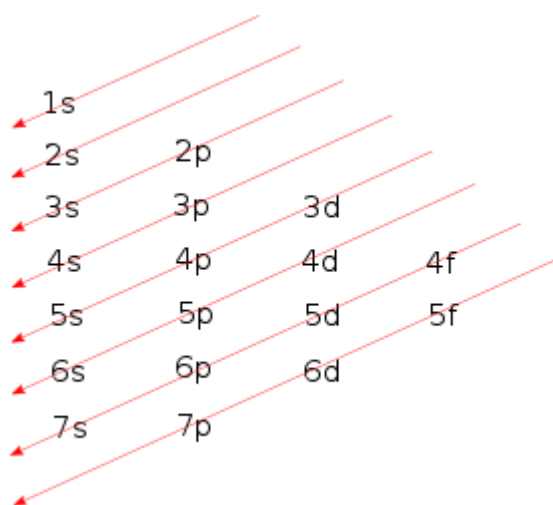
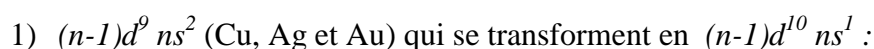


Figure 27 : Représentation schématique de la règle de *klechkowski*.

#### III.5.4.1 Exceptions de la règle de klechkowski :

Une sous couche vide, totalement ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes. Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type :



Un électron de la sous couche  $s$  transite vers la sous couche  $d$  pour la compléter à 10 électrons : la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale.

2)  $(n-1)d^4 ns^2$  (Cr, Mo) qui se transforment en  $(n-1)d5ns$  :

Un électron de la sous couche  $s$  transite vers la sous couche  $d$  pour la compléter à 5 électrons : la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale.

### Exemples :

Elément	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
${}_{24}\text{Cr}$	${}_{18}[\text{Ar}]3d^4 4s^2$	${}_{18}[\text{Ar}]3d^5 4s^1$
${}_{29}\text{Cu}$	${}_{18}[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$	${}_{18}[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$

### III.5.5 Electrons de cœur et électrons de valence :

#### III.5.5.1 Electrons de cœur :

On appelle électrons de cœur les électrons qui sont fortement liés au noyau et qui ne participent donc pas aux liaisons chimiques. Tous les électrons appartenant à des couches électroniques totalement remplies sont des électrons de cœur.

#### III.5.5.2 Electrons de valence :

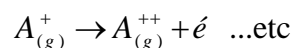
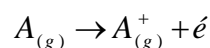
On appelle électrons de valence les électrons d'un atome qui n'appartiennent pas à une couche de cœur. Ce sont les électrons les plus externes d'un atome, Ceux des orbitales de plus haute énergie. Ils sont responsables de la réactivité chimique ainsi que les changements dans les propriétés physiques et chimiques. Ils appartiennent à la couche de valence qui prend naissance après la structure du gaz rare le plus proche.

### III.6 Energie d'ionisation :

pour un atome polyelectronique, l'énergie d'un électron  $i$  qui se trouve sur un niveau  $n$  s'écrit sous la forme :

$$E_p(r) = -\frac{KZ^*e^2}{r}$$

On peut avoir plusieurs ionisations successives.



$$E_i = E_A^+ - E_A$$

$E_A$  : énergie totale de A ;  $E^+$  : énergie totale de  $A^+$

### III.7. Approximation mono électronique de Slater :

#### III.7.1 Règle de Slater :

La règle de Slater permet d'avoir une estimation simple mais approchée de l'énergie des orbitales et par là de l'énergie électronique totale de l'atome étudié. Par analogie avec l'expression de l'énergie des orbitales de l'atome d'hydrogène, on peut écrire selon Slater :

$$E_i = -13.6 \times \frac{Z^*}{n_i^2} \text{ (eV)}$$

$n_i$  : nombre quantique principal définissant l'orbitale  $i$  considérée

$Z^*$  : charge effective relative à l'électron. La charge effective tient compte à la fois de l'attraction noyau-électron et des répulsions électron-électron : effet d'écran.

#### III.7.2 Effet d'écran :

Dans l'approximation de Slater, on considère que l'attraction, entre le  $Z^{\text{ème}}$  électron de l'atome et le noyau, est soumise à l'action d'un noyau dont le nombre de charge n'est plus celle de  $Z$  protons. La charge du noyau de l'atome devient alors une charge effective  $Z^*$ . Cette charge qui est plus faible que la charge réelle du noyau, est obtenue par soustraction des effets d'écran des autres électrons du  $Z$  réel:

$$Z_i^* = Z - \sigma_i \text{ avec } \sigma_i = \sum_j \sigma_{ji}$$

$\sigma_{ji}$ : constante d'écran pour chaque électron  $j$  qui exerce un effet d'écran sur un électron  $i$ .

Cette formule s'appelle l'attraction mono-électronique de Slater.

#### III.7.3 Détermination de la constante d'écran :

Pour un électron de niveau  $n$  la constante  $\sigma$  est la somme des contributions suivantes :

- ❖ 0 pour les électrons d'énergie supérieure à celle de l'électron considéré,
- ❖ 0.35 en général pour tous les électrons du groupe d'orbitales ayant la même valeur de  $n$ ,
- ❖ 0.85 pour les électrons  $s$  ou  $p$  et 1 pour les autres électrons  $d, f, \dots$  pour le niveau  $(n-1)$ ,
- ❖ 1 pour tous les électrons des niveaux  $(n-2)$  et inférieurs.

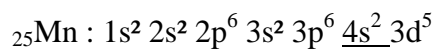
Le tableau ci-dessous donne les valeurs des coefficients  $\sigma$  exercés sur l'électron  $j$  par un électron  $i$ , pour les quatre premières couches.

**Tableau 6 :** Les valeurs des coefficients  $\delta$  exercés sur l'électron ( $e_j$ ) par un électron( $e_i$ ).

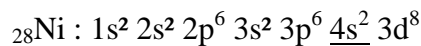
	Etat de l'électron i							
	Groupe de Slater	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f
Etat de l'électron j	1s	0.31						
	2s 2p	0.85	0.35					
	3s 3p	1	0.85	0.35				
	3d	1	1	1	0.35			
	4s 4p	1	1	0.85	0.85	0.35		
	4d	1	1	1	1	1	0.35	
	4f	1	1	1	1	1	1	0.35

**Exemple 1 :**

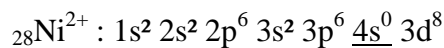
Calculer de charge effective pour les atomes suivants:  ${}_{25}\text{Mn}$  ;  ${}_{28}\text{Ni}$  ;  ${}_{28}\text{Ni}^{2+}$



$$Z^* = 25 - 1(0,35) - 13(0,85) - 8(1) - 2(1) = 3,60$$



$$Z^* = 28 - 1(0,35) - 16(0,85) - 8(1) - 2(1) = 4,05$$



$$Z^* = 28 - 7(0,35) - 18(1) = 7,55$$

**Exemple 2:**

Soit l'atome de sodium ( ${}_{11}\text{Na}$  ;  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ )

L'électron  $3s$  se comporte comme l'électron d'un ion hydrogénoïde possédant 11-  $\sigma$  charges positives avec :

$$\sigma_j = 2 \times 1 + 2 \times 0.85 + 6 \times 0.85 = 8.8$$

Donc :

$$Z^*_j = 11 - 8.8 = 2.2.$$

L'énergie de cet électron sera alors ;

$$E_{3s} = Z_j^{*2} \frac{E_0}{n^2} = (2.2)^2 \times \frac{(-13.6)}{3^2}$$

## Chapitre IV: La Classification Périodique des Éléments

### IV.1 Classification périodique de D. Mendeleïev :

La classification des éléments a été créée en 1869 par le Russe Dmitri Mendeleïev. Mendeleïev eut l'idée de classer les éléments, connus à son époque, en colonnes et en lignes par ordre de masses molaires atomiques croissantes, de telle manière que les éléments figurant dans une même colonne présentent des propriétés chimiques semblables.



Dmitri Ivanovitch  
Mendeleïev  
(1834-1907)  
Chimiste Allemand

### IV.2 Classification périodique moderne :

Le tableau périodique des éléments moderne regroupe tous les éléments chimiques connus, classés par ordre croissant de Z (numéro atomique). Le tableau est nommé tableau périodique car on retrouve les éléments avec même propriétés à des intervalles réguliers (donc en colonne).

La place d'un élément dans la classification est donc directement reliée à sa configuration électronique.

### IV.3 Répartition de tableau périodique :

Le tableau périodique est constitué de :

#### IV.3.1 Les périodes : *7 lignes horizontales appelées periods*

Chaque ligne (ou période) de la classification est associée à un nombre quantique  $n$  : la  $n$ -ième ligne débute par le remplissage de l'orbitale  $ns$  et se termine lorsque la sous-couche  $np$  est remplie.

#### IV.3.2 Les familles : *18 colonnes verticales appelées familles*

Chaque colonne (ou groupe) de la classification rassemble les éléments de même configuration électronique de valence. Les familles des lanthanides et des actinides correspondant respectivement au remplissage des orbitales  $4f$  et  $5f$  ont été placées en bas du tableau périodique. Les colonnes du tableau périodique sont désignées par :

- ✓ **Actuel IUPAC** (Union internationale de chimie pure et appliquée) : utilisation une numérotation de 1 à 18.
- ✓ **Ancien IUPAC** : les chiffres romains suivis d'un indice : A (pour les blocs s et p) et B (pour le bloc d)

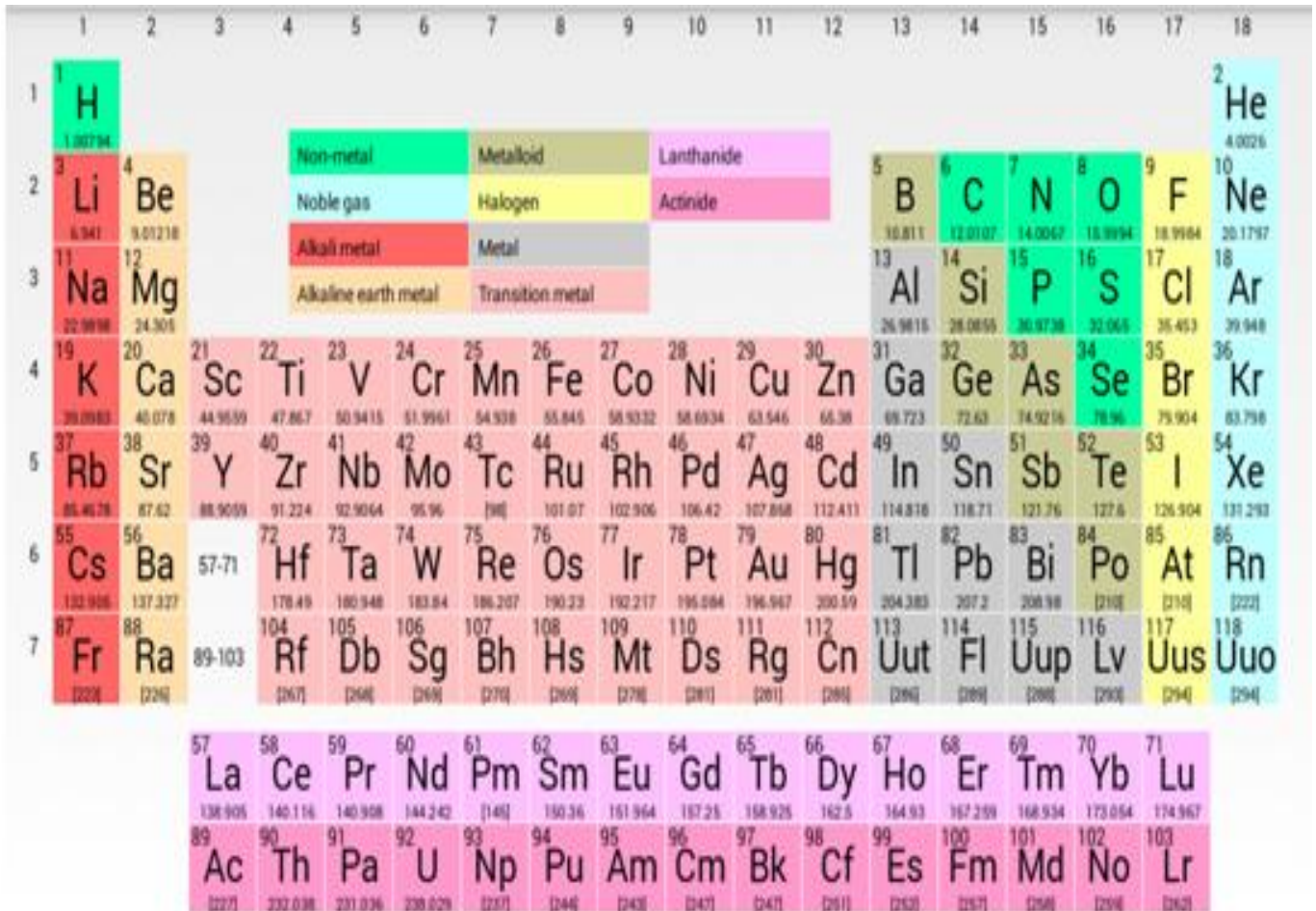


Figure 28 : Tableau périodique moderne.

### IV.3.3 Les blocs :

La classification périodique des éléments comporte plusieurs ensembles ou blocs d'éléments :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
K	H																	He	
L	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
M	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
N	K	Ca																Br	Kr
O																		I	Xe
P																		At	Rn
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	
	bloc s		bloc d										bloc p						

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
La														
Ac		U												
	un bloc interne : bloc f													

Figure 29 : Les blocs du tableau périodique.

IV.3.3.1 Bloc s :

Il correspond aux éléments des colonnes ns :

(les métaux vrais)

- a. La colonne 1 (Groupe IA) :  $ns^1$  appelés alcalins
- b. La colonne 2 (Groupe IIA) :  $ns^2$  appelés alcalino-terreux.

	1	2
	H	
	Li	Be
	Na	Mg
	K	Ca
	1	2
	bloc s	

Figure 30 : Bloc S.

IV.3.3.2 Bloc p :

Il correspond aux éléments de configuration :  $ns^2 np^{1,6}$ , appartenant aux groupes :

- a. Les métaux trivalents (13; IIIA),
- b. Les metalloïdes (14; IVA, 15; VA, 16; VIA),
- c. Les halogènes (17; VIIA),
- d. Les gaz rares (nobles) (18; VIIIA).

	13	14	15	16	17	18
						He
	B	C	N	O	F	Ne
	Al	Si	P	S	Cl	Ar
					Br	Kr
					I	Xe
					At	Rn
	1	2	3	4	5	6

bloc p

Figure 31 : Bloc P.

## IV.3.3.3 Bloc d :

Il existe quatre séries d'éléments de transition  $3d^i$ ,  $4d^i$ ,  $5d^i$ ,  $6d^i$  avec  $i$  variant de 1 à 10. On appelle ces nouvelles colonnes groupes : III<sub>B</sub>, IV<sub>B</sub>, V<sub>B</sub>, VI<sub>B</sub>, VII<sub>B</sub>, VIII<sub>B</sub>, IB, IIB.

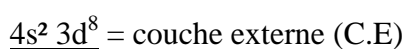
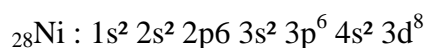
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

bloc d

Figure 32 : Bloc d.

Remarque :

- Chaque configuration électronique se termine par une couche périphérique qu'on appelle aussi couche externe ou couche de valence, a ne pas confondre avec orbitale atomique externe.
- L'orbitale atomique externe est l'O.A de la couche externe qui a le nombre quantique principal ( $n$ ) le plus élevé.

Exemple:

Donc, les électrons de l'orbitale atomique externe sont qui partent les premiers.

IV.3.3.4 Bloc f :

Il correspond au remplissage des orbitales 4f et 5f. Il correspond aux Lanthanides (du  $_{57}\text{La}$  au  $_{71}\text{Lu}$ ) et aux Actinides (du  $_{89}\text{Ac}$  au  $_{103}\text{La}$ ).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
La														
Ac			U											

un bloc interne : bloc f

Figure 33 : Bloc f.

**Remarque :** H et He n'appartiennent à aucun de ces 4 blocs :

- a. He à sa couche externe saturée ( $1s^2$ ) et se situe en tête de la colonne des gaz rares.
- b. H est placé au-dessus des alcalins ( $ns^1$ ) soit juste avant He ( $n=1$ ).

IV.4 Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments :

Les propriétés chimiques d'un élément dépendent essentiellement de la configuration électronique de la couche de valence. Etant la plus énergétique, elle contient donc les électrons les plus réactifs.

IV.4.1 Le rayon atomique :

Le rayon atomique d'un élément correspond à la moitié de la distance séparant deux noyaux de même nature liés par une seule liaison simple.

- ✓ Pour une période donnée, le rayon atomique diminue de gauche à droite (diminue à l'intérieur d'une période) (excepté quelques irrégularités pour les éléments des blocs d et f).
- ✓ Pour une colonne donnée, le rayon atomique augmente avec Z (augmente à l'intérieur d'un groupe).

	$_{1}\text{H}$ 53 pm $Z^* = 1$	$r \nearrow$												$_{2}\text{He}$ 31 pm $Z^* = 1,7$
	$_{3}\text{Li}$ 163 pm $Z^* = 1,3$	$_{4}\text{Be}$ 109 pm $Z^* = 1,95$	$_{5}\text{B}$ 82 pm $Z^* = 2,6$	$_{6}\text{C}$ 65 pm $Z^* = 3,25$	$_{7}\text{N}$ 55 pm $Z^* = 3,9$	$_{8}\text{O}$ 45 pm $Z^* = 4,55$	$_{9}\text{F}$ 41 pm $Z^* = 5,2$	$_{10}\text{Ne}$ 36 pm $Z^* = 5,85$						
$r \nearrow$	$_{11}\text{Na}$ 217 pm $Z^* = 2,2$	$_{12}\text{Mg}$ 168 pm $Z^* = 2,85$	$_{13}\text{Al}$ 137 pm $Z^* = 3,5$	$_{14}\text{Si}$ 115 pm $Z^* = 4,15$	$_{15}\text{P}$ 100 pm $Z^* = 4,8$	$_{16}\text{S}$ 88 pm $Z^* = 5,45$	$_{17}\text{Cl}$ 78 pm $Z^* = 6,1$	$_{18}\text{Ar}$ 71 pm $Z^* = 6,75$						
	$_{19}\text{K}$ 332 pm $Z^* = 2,2$	$_{20}\text{Ca}$ 256 pm $Z^* = 2,85$	$_{31}\text{Ga}$ 146 pm $Z^* = 5$	$_{32}\text{Ge}$ 129 pm $Z^* = 5,65$	$_{33}\text{As}$ 116 pm $Z^* = 6,3$	$_{34}\text{Se}$ 105 pm $Z^* = 6,95$	$_{35}\text{Br}$ 96 pm $Z^* = 7,6$	$_{36}\text{Kr}$ 88 pm $Z^* = 8,25$						

Figure 34 : Périodicité du rayon atomique.

**Exemple :**

Classer par ordre croissant du rayon atomique les éléments suivants : Li, B, O, C et Na

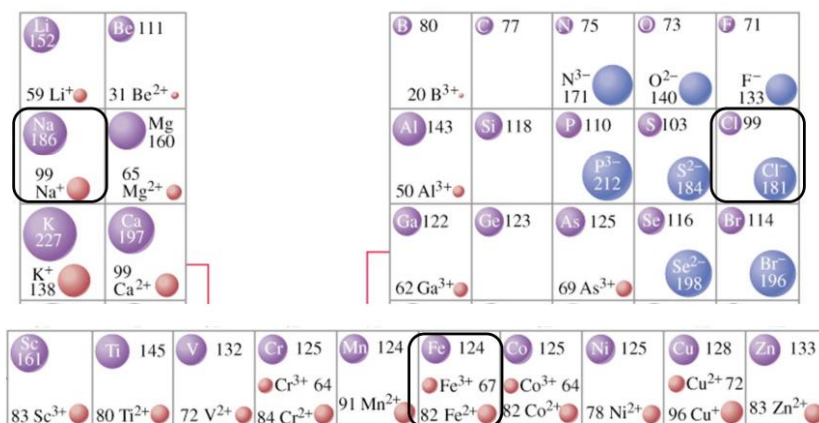
- le rayon diminue dans une période :  $r(\text{Li}) > r(\text{B}) > r(\text{C}) > r(\text{O})$
- le rayon augmente dans une famille :  $r(\text{Na}) > r(\text{Li})$

Donc:

$$r(\text{Na}) > r(\text{Li}) > r(\text{B}) > r(\text{C}) > r(\text{O})$$

**IV.4.2 Le rayon ionique :**

Les ions n'ont pas la même taille que les atomes dont ils dérivent, les anions étant plus grands et les cations plus petits, mais ils suivent les mêmes tendances périodiques.



**Figure 35 :** Périodicité du rayon ionique.

**Exemple :** quelque rayons atomiques et ceux des ions correspondants.

**Tableau 7 :** Différence entre le rayon atomique et le rayon ionique.

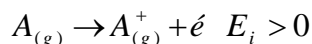
Elément	Ion	Z	Rayon atomique (A°)	Rayon ionique (A°)
Al	Al <sup>3+</sup>	13	1,43	0,50
Zn	Zn <sup>2+</sup>	30	1,38	0,74
N	N <sup>3-</sup>	7	0,92	1,71

**IV.4.3 Energie d'ionisation :**

Un ion résulte de la perte d'un ou de plusieurs électrons par atome. Il acquiert une charge positive et devient un cation.

Si un atome perd un seul électron, il devient un ion positif portant une charge +1.

L'énergie d'ionisation  $E_i$  (ou potentiel d'ionisation) est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome à l'état gazeux dans son état fondamental.



✓ Pour une période donnée, l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite (augmente à l'intérieur d'une période).

Pour une colonne donnée, l'énergie d'ionisation diminue de haut en bas (diminue à l'intérieur d'un groupe).

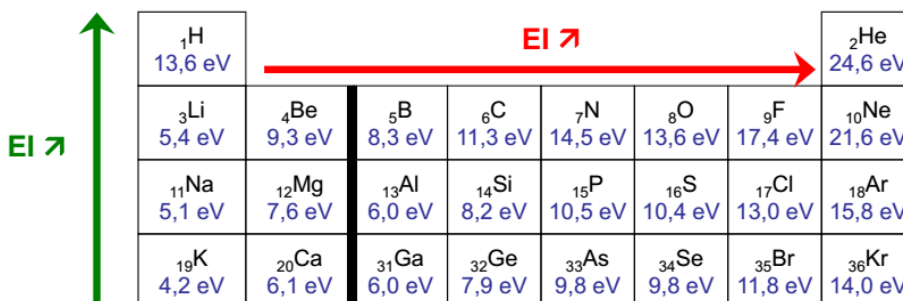


Figure 36 : Périodicité de l'énergie d'ionisation.

D'une manière générale  $E_i$  Augmente de gauche à droite et de bas en haut dans le tableau périodique :

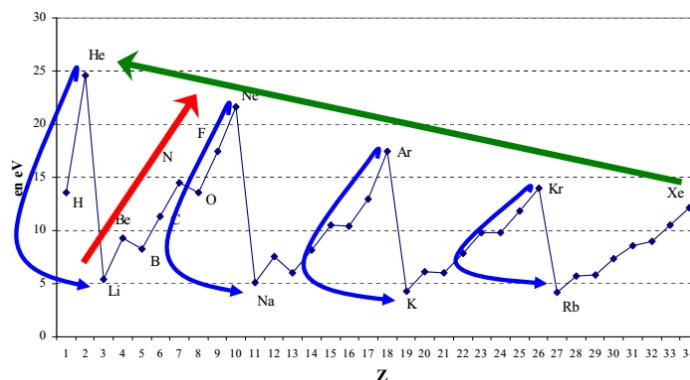


Figure 37 : Evolution de l'énergie d'ionisation.

**Remarques :**

- Il y a des exceptions à cette tendance générale, par exemple :

$$E_i(\text{B}) < E_i(\text{Be}) \text{ ainsi que } E_i(\text{O}) < E_i(\text{N})$$

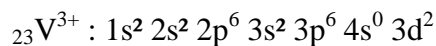
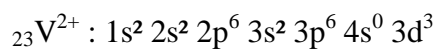
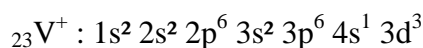
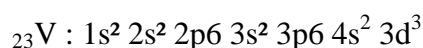
2. Les métaux alcalins et alcalino-terreux présentent les énergies d'ionisation les plus faibles dans le tableau périodique. Les valeurs des potentiels d'ionisation des alcalins sont données dans le tableau 8.

**Tableau 8** : Potentiels de 1<sup>ière</sup> et de 2<sup>ème</sup> ionisation des éléments alcalins.

Potentiel d'ionisation en eV		
	1 <sup>ière</sup> ionization $M \rightarrow M^+ + e$	2 <sup>ème</sup> ionization $M^+ \rightarrow M^{++} + e$
<i>Li</i>	5,39	75,6
<i>Na</i>	5,14	47,3
<i>K</i>	4,34	31,8
<i>Rb</i>	4,18	27,4
<i>Cs</i>	3,89	23,4

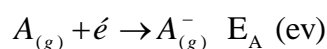
3. Lorsqu'il y'a ionisation d'un élément :
- Les électrons placés dans l'orbitale atomique de la couche externe (O.A .E) qui partent les premiers.
  - Pour un élément de transition, l'orbitale atomique de la couche externe (O.A .E) est celle dont le nombre quantique principal est le plus grand.

**Exemple:** écrire les configuration électroniques de vanadium ( $Z=23$ ) et leurs ions ?



#### IV.4.5 Affinité électronique ( $E_A$ ) :

L'affinité électronique est l'énergie libérée par la réaction de capture d'un électron par l'atome gazeux correspondant à la réaction suivante :



C'est une notion très complexe puisqu'elle dépend de plusieurs paramètres :

L'électroaffinité varie comme l'énergie d'ionisation, en sens inverse du rayon atomique :

- ✓ Pour une période donnée,  $E_A$  augmente de gauche à droite (augmente à l'intérieur d'une période).
- ✓ Pour une colonne donnée,  $E_A$  diminue de haut en bas (diminue à l'intérieur d'un groupe).



**Figure 38** : Périodicité de l'affinité électronique.

#### IV.4.6 Electronégativité ( $\chi$ ) :

L'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer vers lui les électrons des autres atomes avec lesquels il est engagé par des liaisons covalentes. C'est une grandeur qui ne peut être déterminée sur un atome isolé.

Dans une molécule, composée d'un atome A lié chimiquement à un atome B, l'atome le plus électronégatif portera un supplément de charge négative et l'atome le plus électropositif un déficit électronique équivalent. La liaison est alors dite polarisée, elle résulte d'une probabilité de présence des électrons plus grande sur l'atome le plus électronégatif.

L'électronégativité est une valeur définie empiriquement, dans une échelle numérique arbitraire. Il en existe plusieurs échelles dont les plus connues sont l'échelle de Pauling et l'échelle de Mulliken.

- ❖ La définition de Pauling, encore utilisée aujourd'hui comme référence, est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaison qui est comprise entre 0,7 et 4,0,
- ❖ Selon Mulliken, par contre, elle est égale à la moyenne arithmétique de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique.

$$\chi = \frac{1}{2}(E_i + E_A)$$

Bien que les méthodes utilisées soient différentes, les classements auxquels elles conduisent sont sensiblement identiques avec des valeurs numériquement voisines et respectant toutes la même tendance dans le tableau périodique.

L'électronégativité :

- ✓ Elle augmente quand  $Z$  augmente dans une période avec quelques exceptions pour les éléments de transition,
- ✓ Elle diminue dans un même groupe lorsque  $Z$  augmente.

<i>Échelle de Mulliken</i> <i>Échelle de Pauling</i>							
<sup>1</sup> H 2,2 2,2							<sup>2</sup> He
<sup>3</sup> Li 0,94 1,0	<sup>4</sup> Be 1,46 1,5	<sup>5</sup> B 2,01 2,0	<sup>6</sup> C 2,63 2,5	<sup>7</sup> N 2,33 3,0	<sup>8</sup> O 3,17 3,5	<sup>9</sup> F 3,91 4,0	<sup>10</sup> Ne
<sup>11</sup> Na 0,93 0,9	<sup>12</sup> Mg 1,32 1,2	<sup>13</sup> Al 1,81 1,5	<sup>14</sup> Si 2,44 1,8	<sup>15</sup> P 1,81 2,2	<sup>16</sup> S 2,41 2,5	<sup>17</sup> Cl 3,00 3,2	<sup>18</sup> Ar
<sup>19</sup> K 0,81 0,8	<sup>20</sup> Ca / 1,0	<sup>31</sup> Ga 1,95 1,6	<sup>32</sup> Ge / 1,8	<sup>33</sup> As 1,75 2,0	<sup>34</sup> Se 2,23 2,4	<sup>35</sup> Br 2,76 2,8	<sup>36</sup> Kr

Figure 39 : Périodicité de l'électronégativité.

## Chapitre V : Liaisons Chimiques

### Introduction :

Les interactions entre les atomes peuvent conduire à des liaisons chimiques. Les différents types de liaisons chimiques impliquent différentes propriétés.

Les liaisons se forment par l'intermédiaire des électrons de valence. Leur nature dépend essentiellement de l'électronégativité des atomes qui est définie comme la tendance de l'atome à attirer les électrons de la liaison.

En 1916, deux classes de liaisons chimiques ont été décrites :

- ✓ La liaison ionique par Walther Kossel: liaison entre atomes d'électronégativités très différentes. Elle associe les métaux aux non-métaux.
- ✓ La liaison covalente par G. N. Lewis (Université de Californie) : liaison entre atomes d'électronégativités voisines. Elle relie les atomes de non-métaux.

Par l'intermédiaire des liaisons, les atomes ont généralement tendance à prendre la configuration électronique externe d'un gaz rare (2 ou 8 électrons de valence).

### V.1 Structure de Lewis des atomes :

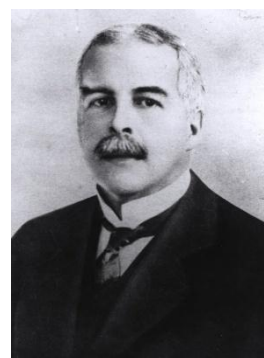
C'est un système de représentation par paire de points électroniques. Dans le modèle de Lewis, seuls les électrons de valence sont pris en compte. On identifie chaque électron de valence autour du symbole de l'atome. Les électrons célibataires dans leur case quantique sont notés par un point et les électrons formant une paire dans chaque case quantique sont notés par un trait : c'est un doublet électronique.

La démarche est la suivante :

1. identifier les électrons de valence dans la configuration électronique ;
2. écrire les électrons de valence dans leur cases quantiques ;
3. ajouter autour du symbole chimique autant de points que d'électrons célibataires et autant de traits que de paires d'électrons.

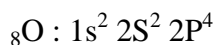


Walther Ludwig Julius  
Kossel  
(1888-1956)  
Physicien Allemand



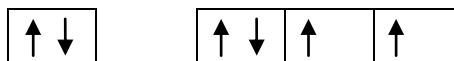
Gilbert Newton Lewis  
(1875-1946)  
Chimiste et Physicien  
Américain

**Exemple 1 :** modèle de lewis de l'atome d'oxygène



Les électrons de valence sont :  $2s^2 2p^4$

Les électrons de valence dans les cases quantiques :



On a donc 2 électrons célibataires et 2 doublets électroniques. On écrira donc :



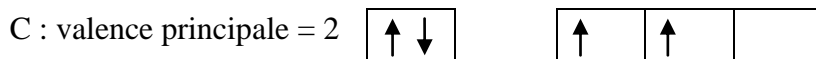
### V.1.1 La notion de valence :

La valence d'un élément correspond en fait à son nombre d'électrons célibataires.

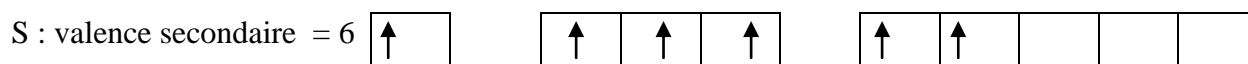
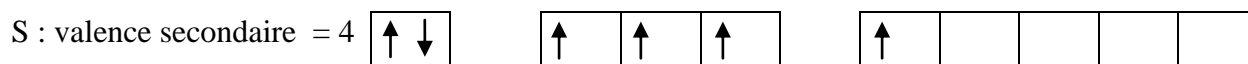
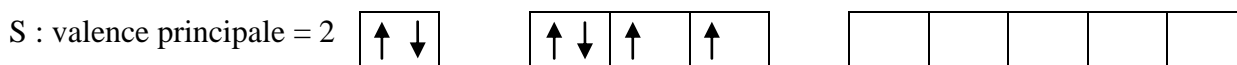
Une ou des valence (s) dites « secondaires » peuvent s'observer sur certains éléments si ils possèdent des cases quantiques vides partageant le même nombre quantique que les orbitales atomiques de valence. Les doublets non-liants dans les électrons de valence peuvent alors se séparer en 2, en empruntant ces cases quantiques vides. On parle d'atomes "hypervalents".

#### Exemple 2:

L'atome de carbone peut avoir une valence de 2 ou alors passer en état de valence secondaire qui vaut 4.



L'atome de phosphore ou celui de soufre peuvent aussi avoir des valences secondaires.



Dans le tableau 9, sont représentées les valences de quelques atomes et leurs structures de Lewis correspondantes.

**Tableau 9 :** Valences de quelques atomes et structures de Lewis correspondantes.

Atome	Nombre d'é célibataires	Valence	Structure de Lewis
H	1	Monovalent	H·
O	2	Divalent	· $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}$ ·
N	3	Trivalent	· $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}$ ·
C	4	Tétravalent	· $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}$ ·

### V.1.2 Règles de l'octet :

Un atome cherche toujours à acquérir la configuration électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique en  $s^2 p^6$  (soit 8 électrons = octet sur sa couche de valence). Les atomes ordinaires vont donc chercher à acquérir cette structure en  $s^2 p^6$  afin de devenir plus stables.

**Remarque :** Les atomes de la première période de la classification périodique (H et He) ne sont pas régis par la règle de l'octet mais par la règle du "**duet**" (deux électrons). car la couche de valence de ces atomes est 1s qui ne peut contenir que deux électrons.

Pour acquérir une structure électronique en octet, les atomes peuvent soit :

- ✓ Gagner ou perdre des électrons pour former des ions.
- ✓ Former des liaisons covalentes par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons.

### V.1.3 Structure de Lewis des molécules :

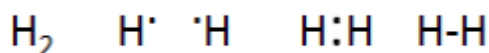
La représentation de Lewis de la molécule indique tous les électrons de valence de manière à respecter, autant que faire se peut, la règle de l'octet pour tous les atomes (éventuellement du duet pour l'hydrogène). Chaque électron célibataire de chaque atome se lie avec un électron célibataire d'un autre atome. C'est un système de représentation par paire de points électroniques.

Cas general:

- ❖ Chercher le nombre d'électron de valence de chacun des atomes,
- ❖ Placer les électrons de manière à assurer son octet à chacun des atomes sauf pour l'atome H qui sera entouré d'un doublet.

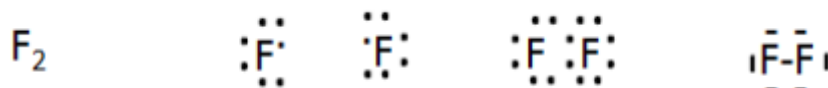
Exemple 3 :

- 1) **Formation de la molécule dihydrogène** : dans la molécule de dihydrogène, il y a une liaison covalente entre les deux atomes H qui résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons.



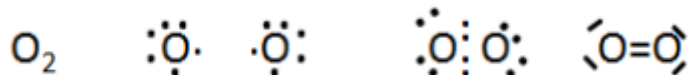
Chaque atome H est entouré de 2 électrons (un doublet électronique), la règle de duet est respectée.

- 2) **Formation de la molécule fluor** : La molécule de fluor possède des doublets d'électrons qui ne sont pas engagés dans la liaison, ce sont des doublets libres, des paires libres ou doublets non liants.

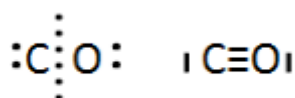


Chaque atome F est entouré de 8 électrons (4 doublets électroniques), la règle d'octet est respectée.

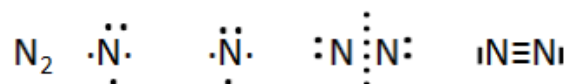
- 3) **Formation de la molécule oxygène** : Ils se forment des doubles liaisons entre les atomes d'oxygène :



- 4) **Formation de la molécule monoxide de carbone** : Formation d'une triple liaison entre le carbone et l'oxygène :



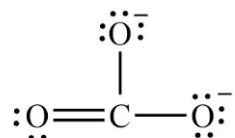
- 5) Formation de la molécule diazote : Formation d'une triple liaison entre des atomes d'azote :



Une triple liaison est forte cela entraîne une faible réactivité du diazote.

#### V.1.4 Structure de Lewis des ions molécules :

L'ion de carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  :

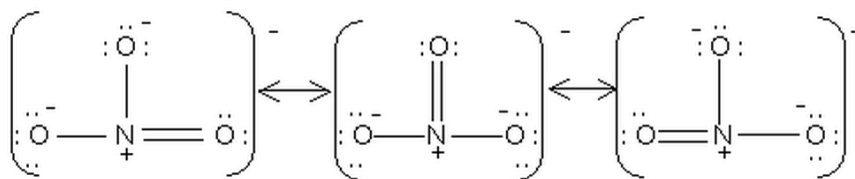


#### V.1.5 La mésomérie et la résonance :

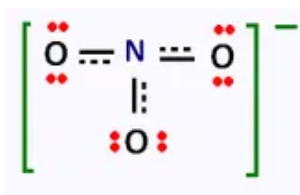
Mésomérie et résonance sont deux termes synonymes, le premier étant plutôt français, le second anglais, mais de plus en plus on utilise indifféremment l'un ou l'autre.

On peut parfois écrire plusieurs schémas de Lewis pour une même molécule (possédant des électrons délocalisés). Dans ces cas, la molécule n'est pas correctement décrite à l'aide d'un seul de ces schémas. Les différents schémas de Lewis possibles sont nommés formes limites de résonance.

La mésomérie désigne une délocalisation d'électrons dans des molécules dites conjuguées. Une molécule conjuguée est molécule dans laquelle il y a une succession de simples et de doubles liaisons alternées.



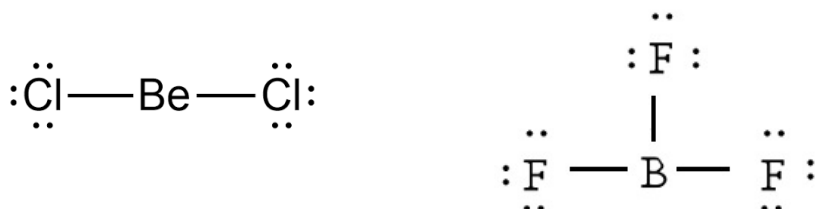
La réalité est représentée par la structure hybride de résonance définie comme la moyenne pondérée de toutes les structures limites de résonance.



**V.1.6 Octet étendu et hypervalence** : non respect de la règle de l'octet

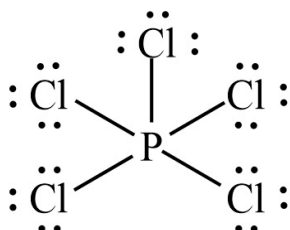
Pour les éléments de la deuxième période  $\Rightarrow$  la règle de l'octet est respectée.

**Exceptions** : le béryllium Be dans  $\text{BeCl}_2$  ou le bore B dans  $\text{BF}_3$ .



Pour les autres éléments de la classification périodique : la règle de l'octet n'est pas toujours respectée : extension de l'octet  $\Leftrightarrow$  Hypervalence.

**Exemple 4:**  $\text{PCl}_5$

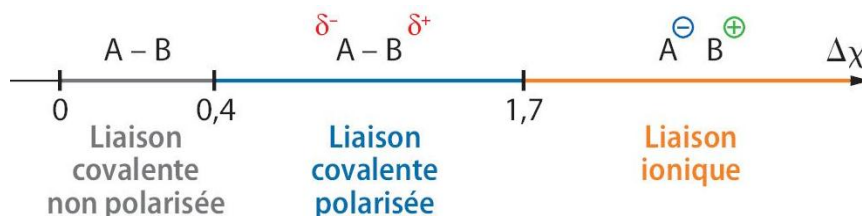


L'atome de phosphore P est entouré de 10 électrons. La molécule de  $\text{PCl}_5$  présente un octet étendu.

**V.2 Les différents types de liaisons :**

Dans le modèle de Lewis, la liaison chimique entre deux atomes résulte de la mise en commun d'un doublet électrons.

La nature de la liaison entre deux atomes A et B dépend de la différence d'électronégativité notée  $\Delta\chi = (\chi_A - \chi_B)$  entre ces deux atomes.

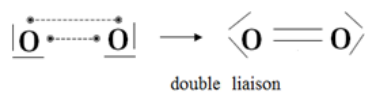


**Figure 40** : Les différents types de liaisons.



soit 2 électrons célibataires et un état de valence égal à 2.

On aura pour  $O_2$ , 12 électrons de valence et on pourra écrire pour la molécule de dioxygène la structure de Lewis suivante :

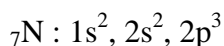


On peut construire deux liaisons covalentes entre les deux atomes d'oxygène. On dit qu'il existe une double liaison entre ces deux atomes.

La structure de Lewis de la molécule  $O_2$  possède donc : 2 doublets de liaison et 4 doublets libres soit au total 6 doublets donc 12 électrons (électrons de valence). Chaque atome d'oxygène respecte la Règle de l'octet.

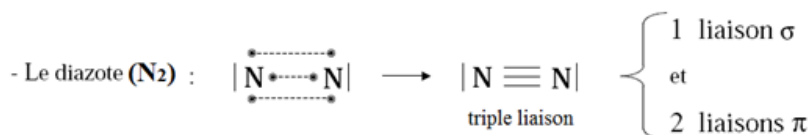
**Exemple 6 :** La molécule de diazote  $N_2$  (triple liaison)

L'atome d'azote a pour structure électronique :



soit 3 électrons célibataires et un état de valence égal à 3.

On aura pour  $N_2$ , 10 électrons de valence et on pourra écrire pour la molécule de diazote la structure de Lewis suivante :



On a pu construire trois liaisons covalentes entre les deux atomes d'azote. On dit qu'il existe une triple liaison entre ces deux atomes.

La structure de Lewis de la molécule  $N_2$  possède donc : 3 doublets de liaison et deux doublets libres soit au total 5 doublets donc 10 électrons (électrons de valence). Chaque atome d'azote respecte la Règle de l'octet.

### 3. La liaison covalente polarisée :

Une liaison covalente simple entre deux atomes est dite polarisée si les deux électrons mis en commun ne sont pas répartis de manière équivalente entre les atomes.

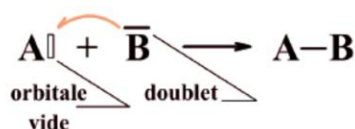
L'un des atome de la liaison exerce une attraction plus importante sur la paire d'électrons partagée par conséquent la zone dans laquelle ils évoluent est plus proche de ce dernier: statistiquement les électrons ont alors une probabilité plus élevée de se trouver à proximité de l'atome le plus "influent" que de son partenaire.

L'influence des atomes sur le doublet liant est traduite par électronégativité. On considère en général qu'une différence d'électronégativité comprise entre 0,4 et 1,7 est associée à une liaison polarisée.

**Exemple 7 :** H-O, C-F, N-O

**V.2.1.2 La liaison dative :** (liaison de covalence dative ou de liaison de coordination)

C'est une liaison chimique formée lorsqu'un atome fournit un doublet et l'autre atome le reçoit dans une case vide.

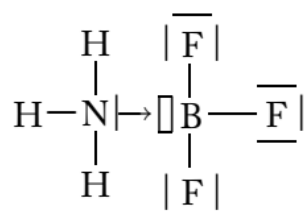


**Exemple 8 :**

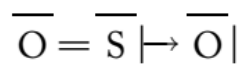
1) l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  est l'association de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}^+$



2) Le doublet libre de  $\text{NH}_3$ , par exemple, peut être *donné* au bore dans  $\text{BF}_3$  formant ainsi la molécule de borazane  $\text{NH}_3\text{BF}_3$  :

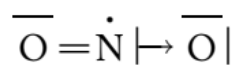
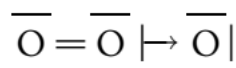


3)  $\text{SO}_2$  :



4)  $\text{N}_2\text{O}$  :

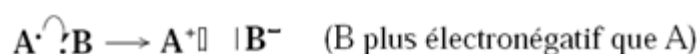


5) NO<sub>2</sub> :6) O<sub>3</sub> :

### V.2.1.3 La liaison ionique :

C'est une liaison chimique formée par le transfert d'électrons d'un atome à un autre et l'attraction qui s'ensuit entre les ions ainsi formés. Ce type de liaison apparaît principalement lorsque la molécule est formée d'un métal (un bon donneur d'électron : I<sub>A</sub>, II<sub>A</sub>, III<sub>A</sub>).

**Condition :** une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes ( $\Delta\chi > 2$ ). Il y a un transfert total d'un ou de plusieurs électrons de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif.

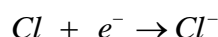


#### Exemple 9 : NaCl

Lorsque Na et Cl sont en présence l'un de l'autre, Na cède son électron :



Le Cl capte l'électron :



La cohérence entre les ions est assurée par l'attraction électrostatique qui s'exerce entre les charges opposées qu'ils portent Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Donc, ces liaisons mettent en jeu la force électrostatique classique.

### V.2.1.4 Liaison métallique :

La liaison métallique s'établit entre des atomes d'électronégativités faibles et possédant peu d'électrons sur leur couche externe, mais elle ne peut se former que s'il y a un nombre suffisamment grand de tels atomes. C'est pourquoi on ne l'observe guère que dans certains solides ou liquides. Comme la liaison ionique, ce n'est pas une liaison dirigée.

### V.2.2 Les liaisons faibles:

Les liaisons faibles ont des énergies de dissociation allant d'environ 1 à 40 kJ·mol<sup>-1</sup>, en tout cas moins de 50 kJ·mol<sup>-1</sup>. Ces liaisons sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées. Il existe deux types de liaisons : La liaison hydrogène et Les liaisons de van der Waals.

#### V.2.2.1 La liaison hydrogène :

La liaison hydrogène se produit entre un atome d'hydrogène déjà lié à un atome très électronégatif, et un autre atome très électronégatif qui est, lui aussi, déjà engagé dans une molécule.

#### V.2.2.2 Les liaisons de van der Waals :

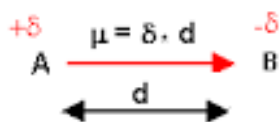
Les liaisons de van der Waals sont en général très faibles (exemples : He, Ne, Ar liquides ou solides), mais peuvent parfois être plus fortes (exemple : iode I<sub>2</sub> solide, un des deux types de liaison du graphite). Ce sont elles qui sont la cause de la condensation en liquide ou en solide de toutes les molécules ou atomes à basse température, lorsqu'il n'y a pas d'autres liaisons plus fortes à l'œuvre. Outre les « gaz » inertes, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, etc. se condensent grâce aux liaisons de van der Waals entre les molécules.

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

### V.3 Le moment dipolaire :

Pour une molécule diatomique hétéronucléaire AB (B plus électronégatif que A) : les électrons mise en commun sont plus proches de B que de A : on dit que la molécule est polaire ou qu'elle possède un moment dipolaire (noté  $\vec{\mu}_{AB}$ ).

Il est habituellement représenté par une flèche orientée conventionnellement du centre des charges négatives vers le centre des charges positives.



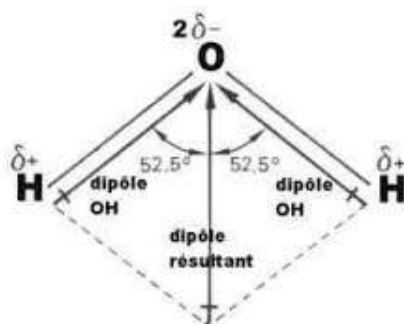
L'unité du moment dipolaire dans le système international (SI) est le Coulomb. Mètre (en abrégé C.m), est mal adapté, pour cela on utilise plus le Debye (en abrégé D), défini par :

$$1D = 3,34.10^{-30} \text{ C.m}$$

Pour les molécules polyatomiques : Le moment dipolaire permanent d'une molécule polyatomique est la somme vectorielle des différents moments dipolaires de toutes les liaisons.

$$\vec{\mu} = \sum \vec{\mu}_i$$

### Exemple 10 : H<sub>2</sub>O



**Figure 41** : Le moment dipolaire de la molécule H<sub>2</sub>O.

$$\mu = 2 \times \mu_{OH} \times \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 2 \times 1,51 \times \cos(52,5) = 1,84 \text{ Debyes}$$

## V.4 Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR

Le modèle de Lewis ne rend pas compte de la forme géométrique des molécules. Or, l'expérience montre que les molécules ont une forme bien déterminée. Plusieurs auteurs (Sidgwick, Powell, Nyholm, puis Gillespie) ont proposé le modèle de répulsion électrostatique des paires électroniques de valence (sigle anglais : VSEPR, valence shell electron pair repulsion).

Dans le modèle VSEPR, on admet que la disposition, à l'intérieur d'une molécule, des atomes liés à un atome A donné, considéré comme central, s'effectue en répartissant les paires d'électrons de valence de cet atome de façon à ce que les répulsions électrostatiques entre ces paires s'équilibrent mutuellement. Les règles obtenues par ce modèle sont souvent appelées règles de Gillespie.

la géométrie des molécules ou ions simples du type :

$AX_mE_n$ , où :

A : atome central,

X : atome lié à A ,

m : nombre d'atomes X liés à A,

E : doublet libre autour de A,

n : nombre de doublets libres autour de A.

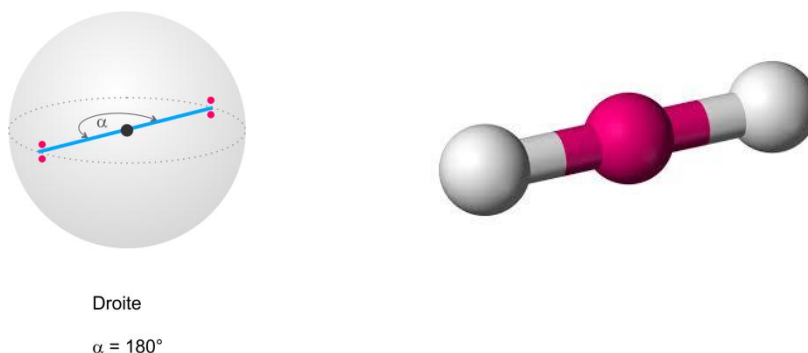
La somme (m+n) appelé nombre total de doublets renseigne sur la géométrie de base de la molécule.

#### V.4.1 Règles de Gillespie:

Gillespie est basée sur la répartition des doublets électroniques autour d'un noyau centrale et de leur répulsion. En fonction du nombre de doublets autour du noyau centrale on obtient plusieurs formes géométriques de la molécule :

##### V.4.1.1 Géométrie de base linéaire ( $AX_2$ ) :

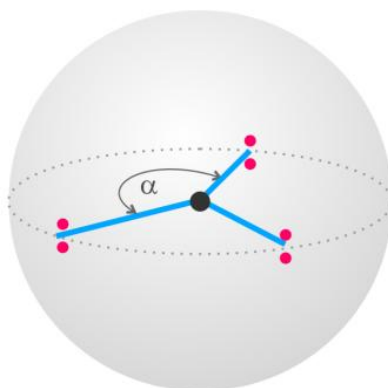
Deux doublets vont se placer aux deux extrémités d'un diamètre de la sphère. La figure de répulsion est un segment de droite.



**Figure 42** : La géométrie de base linéaire ( $AX_2$ ).

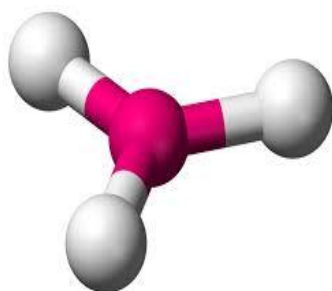
##### V.4.1.2 Géométrie de base triangulaire plane ( $AX_3$ et $AX_2E$ ) :

Trois doublets vont se placer sur un plan équatorial de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un triangle équilatéral à  $120^\circ$  les unes des autres.



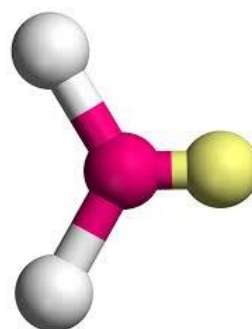
Triangle équilatéral

$$\alpha = 120^\circ$$



**AX<sub>3</sub>**

Triangulaire plane



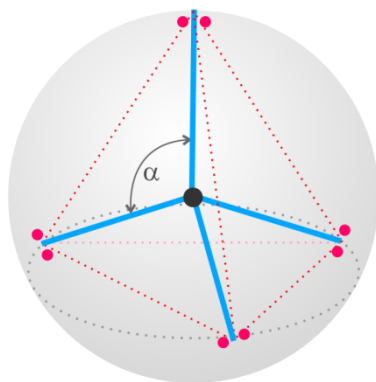
**AX<sub>2</sub>E**

coudée en forme de V  
ou angulaire

**Figure 43** : La géométrie de base triangulaire plane (AX<sub>3</sub> et AX<sub>2</sub>E).

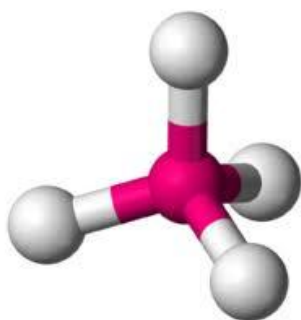
#### V.4.1.3 Géométrie de base tétraédrique (AX<sub>4</sub>, AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub> et AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>) :

Quatre doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un tétraèdre à 109,5° les unes des autres.

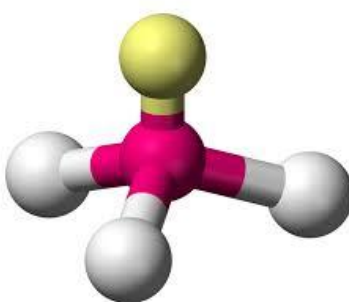


Tétraèdre

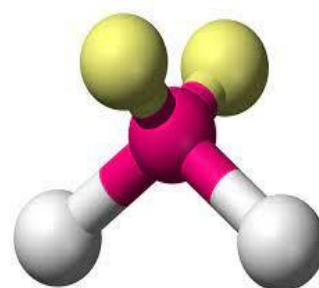
$$\alpha = 109^{\circ}28'$$

 $AX_4$ 

Tétraédrique

 $AX_3E$ 

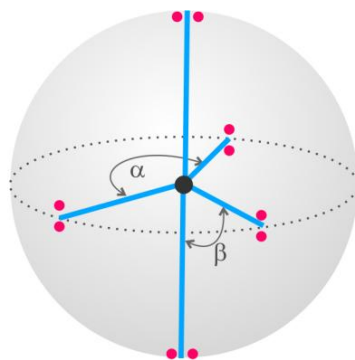
Pyramide trigonale

 $AX_2E_2$ coudée en forme de V  
ou angulaire

**Figure 44** : La Géométrie de base tétraédrique ( $AX_4$ ,  $AX_3E_1$  et  $AX_2E_2$ ).

#### V.4.1.4 Géométrie de base Bipyramide trigonale ( $AX_5$ , $AX_4E$ , $AX_3E_2$ , $AX_2E_3$ ) :

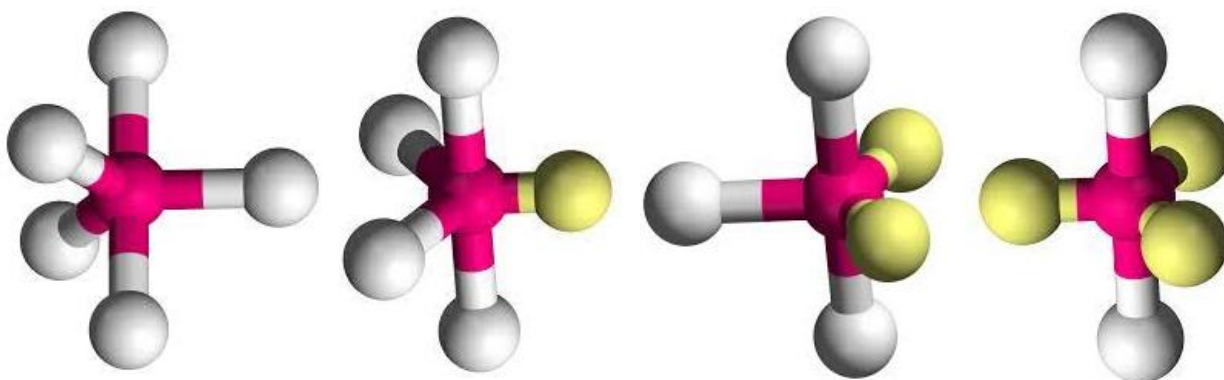
Cinq doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un bipyramide à base triangulaire. Les trois premiers se plaçant à  $120^{\circ}$  les uns des autres sur un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.



Bipyramide trigonale

$$\alpha = 120^\circ$$

$$\beta = 90^\circ$$

**AX<sub>5</sub>**

Bipyramide trigonale

**AX<sub>4</sub>E**Tétraédrique  
irrégulière**AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub>**

Bipyramide trigonale

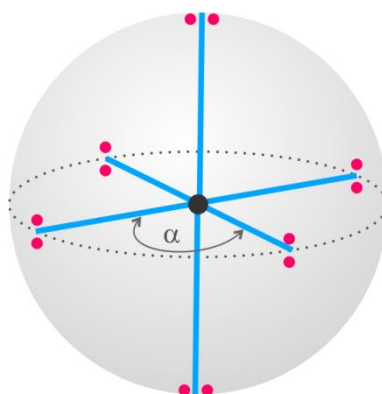
**AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>**

Linéaire

**Figure 45** : La Géométrie de base Bipyramide trigonale (AX<sub>5</sub>, AX<sub>4</sub>E, AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub>, AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>).

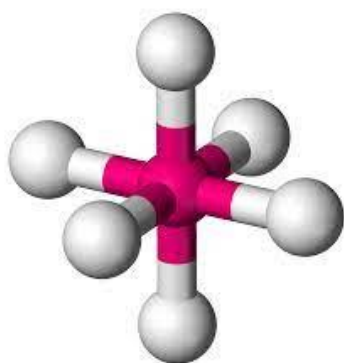
#### V.4.1.6 Géométrie de base octaédrique (AX<sub>6</sub>, AX<sub>5</sub>E et AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>) :

Six doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'une bipyramide à base carrée ou octaèdre, les quatre premiers se plaçant aux sommets d'un carré dans un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.

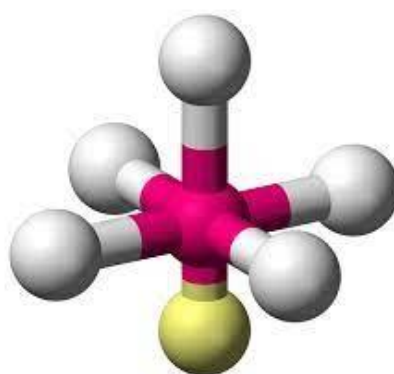


Octaèdre

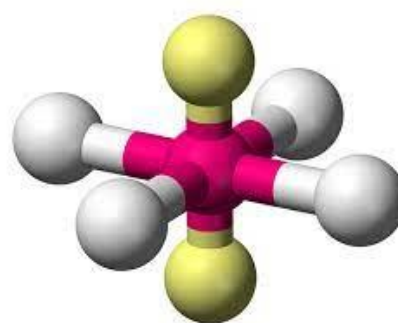
$$\alpha = 90^\circ$$

 $AX_6$ 

Octaèdre

 $AX_5E$ 

Pyramidale

 $AX_4E_2$ 

Plan carré

**Figure 46** : Géométrie de base octaédrique ( $AX_6$ ,  $AX_5E$  et  $AX_4E_2$ ).

Le tableau suivant regroupe les 6 géométries de base étudiées:

Tableau 10 : Les géométries de base des molécules:

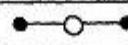
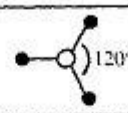
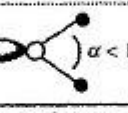
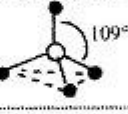
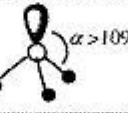
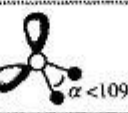
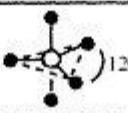
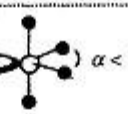
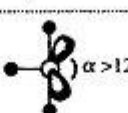
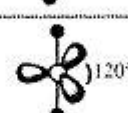
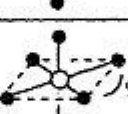
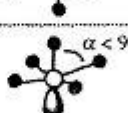
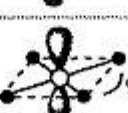
Type de molécule	Nombre total de doublets	Nombre de liaisons	Figure de répulsion	Géométrie de la molécule	Forme de la molécule	Exemples
$AX_2E_0$	2	2	droite		linéaire	$BeH_2, CO_2$
$AX_3E_0$	3	3	triangle		triangulaire	$BF_3, AlCl_3, SO_3, NO_3^-$
$AX_2E_1$		2			en V	$SnCl_2, SO_2, NOCl, O_3$
$AX_4E_0$	4	4	tétraèdre		tétraédrique	$CH_4, NH_4^+, POCl_3, SO_4^{2-}$
$AX_3E_1$		3			pyramide trigonale	$NH_3, PH_3, SOBr_2, H_3O^+$
$AX_2E_2$		2			en V	$NH_2^+, H_2O, ClO_2^-$
$AX_5E_0$	5	5	bipyramide trigonale		bipyramide trigonale	$PCl_5, SOF_4$
$AX_4E_1$		4			tétraédrique irrégulière	$SF_4, TeCl_4, IOF_3$
$AX_3E_2$		3			en T	$ClF_3, ICl_3$
$AX_2E_3$		2			linéaire	$XeF_2, ICl_2^-, I_3^-$
$AX_6E_0$	6	6	octaèdre		octaèdre	$SF_6, Fe(CN)_6^{4-}$
$AX_5E_1$		5			pyramidale	$TeF_5^-, XeF_4O, BrF_5$
$AX_4E_2$		4			plan carré	$XeF_4, ICl_4^-$

Tableau V-1. Géométrie de quelques ions et molécules (théorie de Gillespie)

○ = atome central    ◐ = doublet non liant    ●— = liaison simple ou multiple

## V.5 La liaison chimique dans le modèle quantique :

Comme pour l'atome, il existe une équation de Schrödinger moléculaire dont la résolution fournit les fonctions d'ondes décrivant le comportement des électrons dans la molécule. La résolution exacte de cette équation n'est possible que dans le cas le plus simple, celui de la molécule de dihydrogène  $H_2$ . Des méthodes de résolution approchées existent pour les autres molécules.

### V.5.1 Aspect physique de la liaison :

La liaison chimique se fait par recouvrement d'orbitales atomiques conduisant à la formation d'orbitales moléculaires. Il existe deux types de recouvrements différents qui correspondront à deux types différents de liaisons.

#### V.5.1.1 Recouvrement axial conduisant à des liaisons de type $\sigma$ :

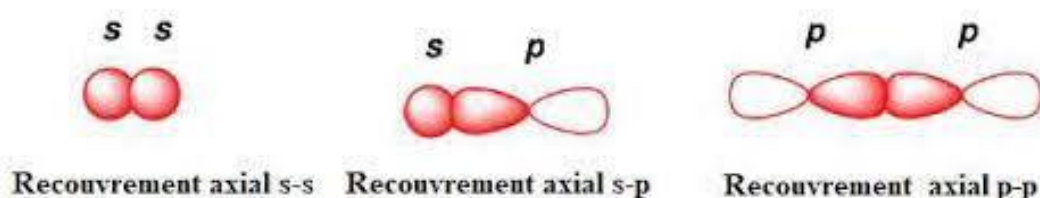
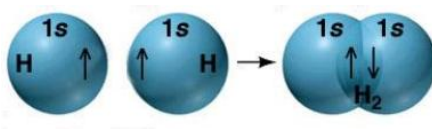


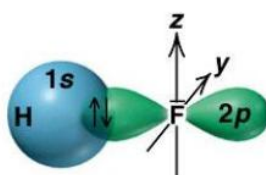
Figure 47 : Recouvrement axial d'orbitales atomiques.

#### Exemples 11 :

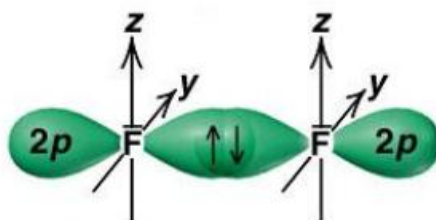
- **Hydrogène** : pour le  $H_2$ , on a le recouvrement de deux orbitales  $1s$ , une de chaque H



- **Hydrogène fluoride** : pour le HF, on a le recouvrement d'une orbitale  $1s$  sur l'H et d'une orbitale  $2p$  sur le F.



- **Fluorine** : pour le  $F_2$ , on a le recouvrement de deux orbitales 2p, une de chaque F



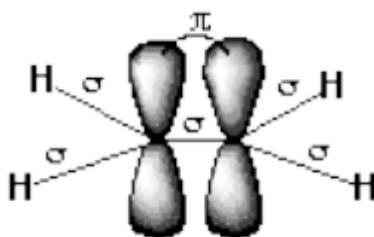
### V.5.1.2 Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type $\pi$ :



**Figure 47** : Recouvrement latérale d'orbitales atomiques p-p.

### Exemple 12 : Ethylène

Cas de liaisons multiples  $CH_2=CH_2$ , La deuxième liaison C-C est due au recouvrement latéral des 2 autres OA pures  $2p_z$



Les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  sont deux types de liaisons différentes. En général les liaisons de type  $\sigma$  sont plus fortes que les liaisons de type  $\pi$ , car elles correspondent à un meilleur recouvrement.

### V.5.2 Aspect énergétique :

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

En définitive, en se recouvrant les deux orbitales atomiques de même énergie donnent naissance à deux orbitales moléculaires d'énergies différentes, l'une liante stabilisée et l'autre anti-liante déstabilisée (Figure 40).

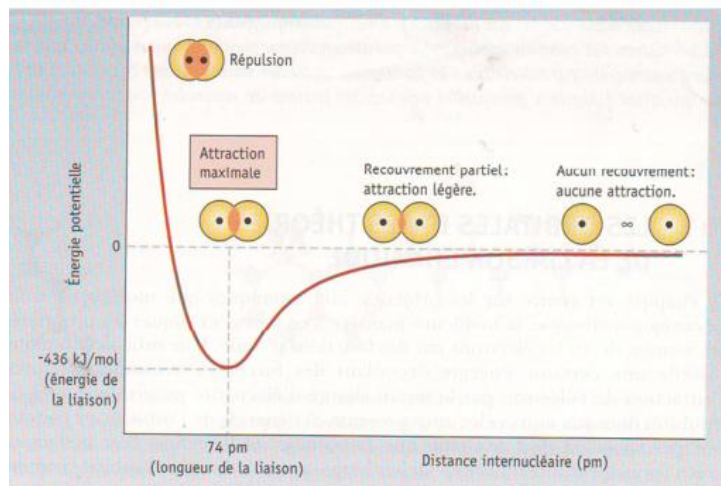


Figure 48 : Variation avec la distance internucléaire des énergies  $E_+$  et  $E_-$ .

### V.5.3 Les orbitales liante et antiliante:

Dans le cas de la combinaison positive la probabilité de trouver des électrons entre les atomes est élevée partout. Elle conduit à une orbitale liante. Les orbitales liantes sont stables et conduisent à une liaison persistante. Les orbitales antiliantes sont instables et les liaisons ne sont pas faites. Par convention les orbitales sont désignées par la lettre  $\sigma$  et on met une étoile « \* ». Les orbitales moléculaires résultant des orbitales ns sont appelées sigma  $\sigma$ :

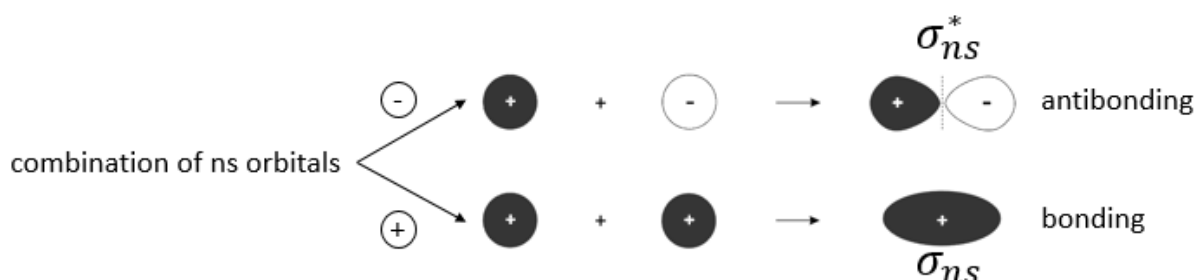
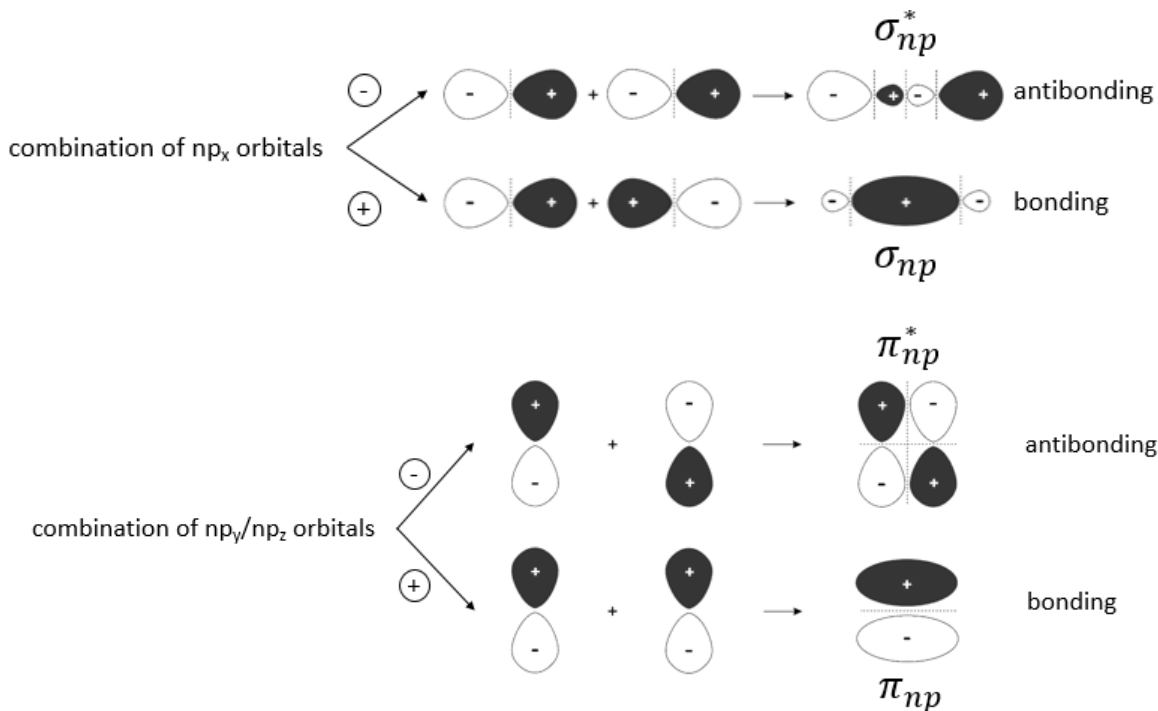


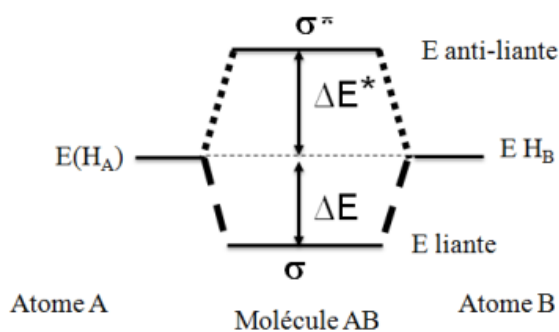
Figure 49 : Les orbitales moléculaires  $\sigma_{ns}$  et  $\sigma_{ns}^*$ .

Le même genre de liaison et orbitales antiliantes existent pour les orbitales np, nd et nf. Les orbitales np dans le sens de la liaison forment un orbital sigma et les autres orbitales np sont responsables des liaisons doubles et triples et sont appelés liaisons pi :



**Figure 50 :** Les orbitales moléculaires  $\sigma_{np}$ ,  $\sigma_{np}^*$ ,  $\pi_{np}$  et  $\pi_{np}^*$ .

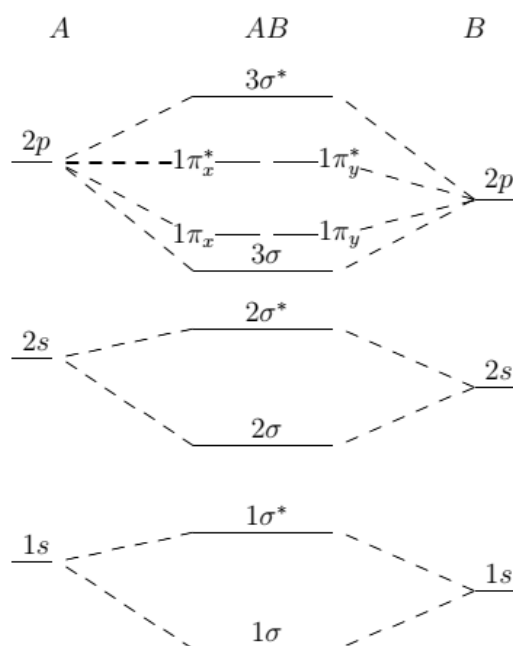
On peut montrer et nous l'admettrons que la déstabilisation de l'orbitale antiliante est supérieure à la stabilisation de l'orbitale liante, en exposant pour les orbitales anti-liantes avec  $\Delta E^* > \Delta E$  (figure 41).



**Figure 51.** Niveaux énergétiques des orbitales liante et anti-liante de la molécule  $AB$ .

Les orbitales moléculaires ont des énergies différentes et nous allons maintenant expliquer comment déterminer quelles orbitales sont utilisées et quelles autres ne le sont pas.

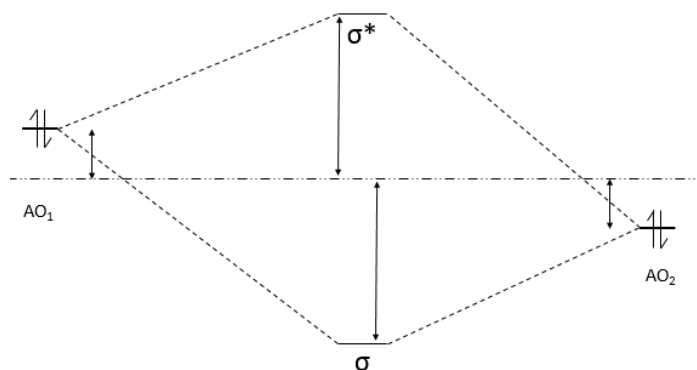
Les orbitales atomiques des deux atomes sont placées sur la gauche et sur la droite. Sur le milieu nous plaçons les orbitales moléculaires qui résultent des orbitales atomiques.



**Figure 52.** Orbitale moléculaire d'une diatomique hétéronucléaire AB.

Chaque orbitale donne une orbitale moléculaire liante et une antiliante. Les orbitales moléculaires sont placées de bas en haut en allant de la moins énergétique à la plus énergétique. Pour déterminer l'énergie d'une orbitale moléculaire nous utilisons la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO).

Cependant, comme il est une combinaison linéaire, l'énergie moyenne de l'orbitale moléculaire obtenu à partir d'orbitales atomiques est égal à l'énergie moyenne de ces orbitales atomiques. Par exemple l'énergie des orbitales moléculaires  $\sigma_{2s} + \sigma^*_{2s}$  est égale à l'énergie des orbitales atomiques  $2s + 2s$ . C'est également le cas lorsque les orbitales atomiques ne possèdent pas la même énergie :



**Figure 53.** Energie des orbitales moléculaires  $\sigma_{2s}$  et  $\sigma^*_{2s}$ .

La deuxième étape consiste à distribuer les électrons sur la MO. Les électrons sont répartis de bas en haut et chaque orbitale moléculaire accepte deux électrons appariés.

Les orbitales moléculaires (OM) résultent du rapprochement des orbitales atomiques (OA).

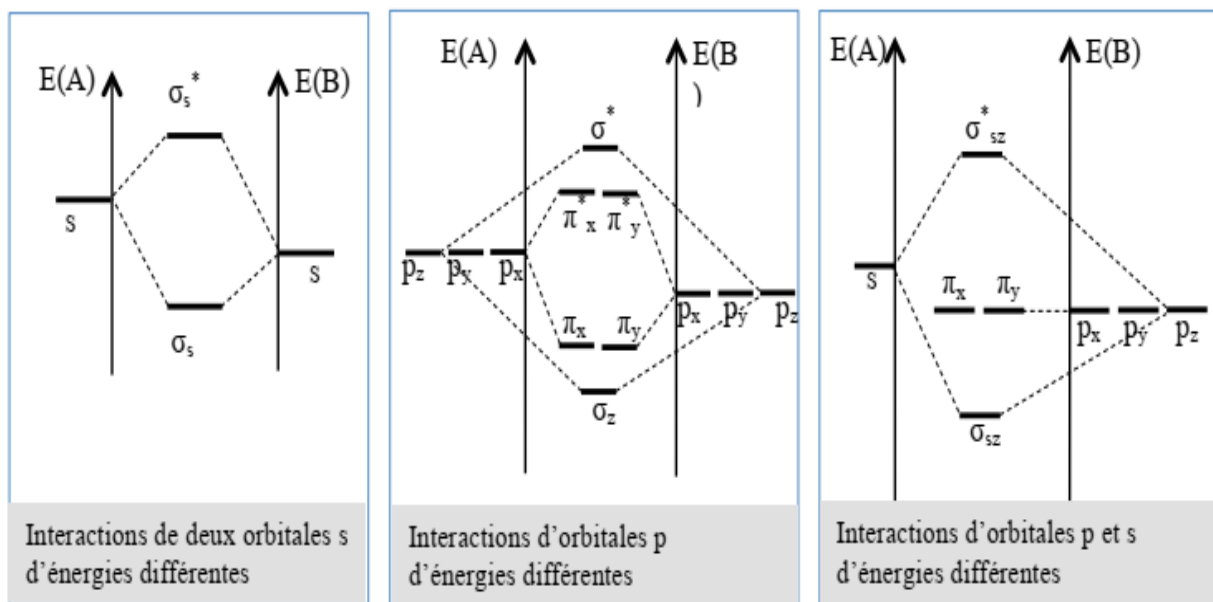


Figure 54. Interaction de deux différents orbitales atomiques .

Comme le cas des atomes, la structure électronique des molécules est écrite dans l'ordre énergétique croissant. Le remplissage des O.M se fait en respectant les règles de stabilité, de Hun et de Pauli.

- Le diagramme énergétique est valable pour les molécules de type  $A_2$  dont  $Z_A > 7$  :

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

- Le diagramme énergétique est valable pour les molécules de type  $A_2$  dont  $Z_A \leq 7$  :

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

**Exemple 13** : Application à la molécule  $O_2$  :

La structure électronique de la molécule  $O_2$  est :

$$\sigma_{1s}^2 < \sigma_{1s}^{*2} < \sigma_{2s}^2 < \sigma_{2s}^{*2} < \sigma_z^2 < \pi_x^2 = \pi_y^2 < \pi_x^{*1} = \pi_y^{*1}$$

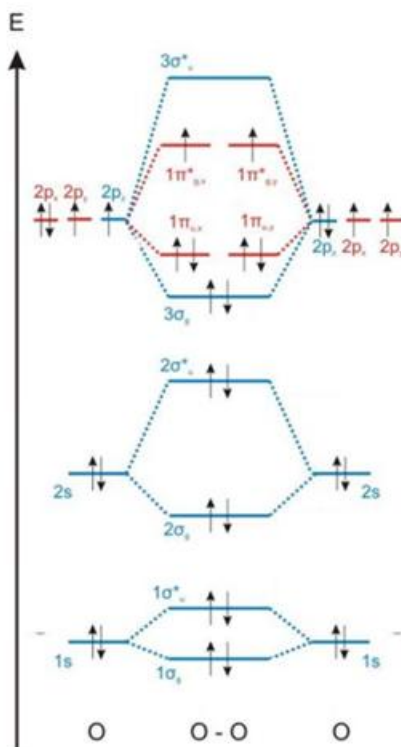


Figure 55. Diagramme énergétique de la molécule O<sub>2</sub>.

Exemple 14 : Application à la molécule N<sub>2</sub> :

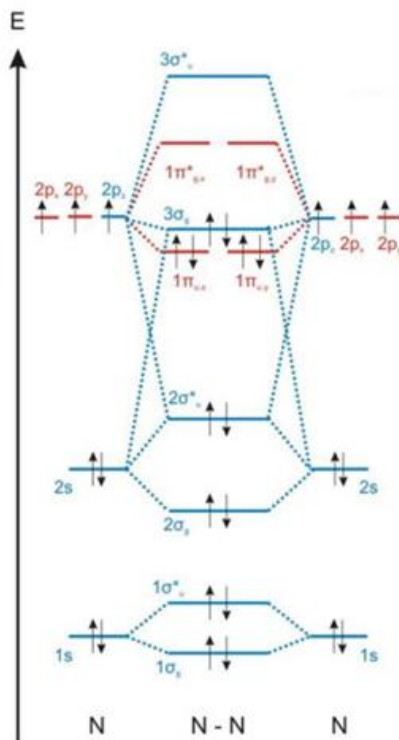


Figure 55. Diagramme énergétique de la molécule N<sub>2</sub>.

Alors, la structure électronique de la molécule N<sub>2</sub> est :

$$\sigma_{1s}^2 < \sigma_{1s}^{*2} < \sigma_{2s}^2 < \sigma_{2s}^{*2} < \pi_x^2 = \pi_y^2 < \sigma_z^2$$

**V.5.4 L'indice de liaison n<sub>l</sub> :**

On définit l'indice de liaison n<sub>l</sub> comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons antiliant n\*. Il est calculé suivant cette relation :

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

Plus l'ordre de liaison est élevé, plus la molécule est stable, plus la distance internucléaire est courte.

Si n<sub>l</sub> = 0 la molécule n'existe pas.

**Exemple15 :**

	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	He <sub>2</sub>
config. électronique	$\sigma_{1s}^1 \sigma_{1s}^{*0}$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*0}$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*1}$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$
ordre de liaison	0,5	1	0,5	0

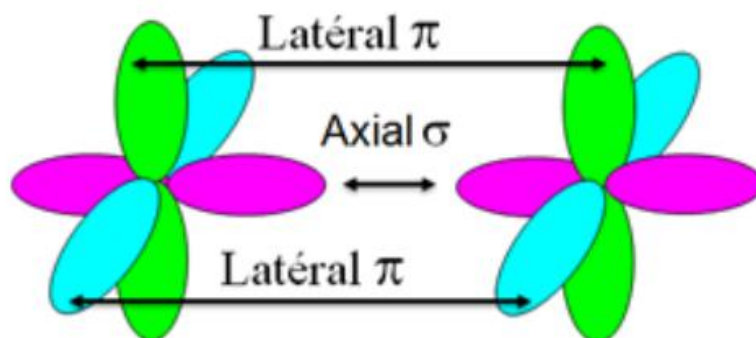
**V.5.5 Ordre de liaison :**

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

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

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

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



**Figure 56** : Schéma de formation d'orbitales moléculaires par recouvrement axial et d'orbitales moléculaires par recouvrement latéral d'orbitales atomiques.

### V.5.6 Propriétés magnétiques :

La configuration électronique d'une molécule dans son état fondamental est établie en occupant, avec les électrons de valence, les O.M. de niveau d'énergie les plus bas en respectant le principe de Pauling et la règle de Hund.

- La molécule qui ne comporte que des électrons appariés (en doublets) est dite diamagnétique.

**Exemple 16** :  $F_2$ ,  $N_2$ .

- La molécule considérée est paramagnétique si elle possède au moins un électron célibataire dans sa configuration électronique.

**Exemple 17** :  $O_2$ ,  $NO$ .

## V.6 Théorie de l'hybridation :

L'hybridation est la combinaison d'orbitales atomiques d'un atome pour former un ensemble de nouvelles orbitales atomiques, soit des orbitales hybrides.

### V.6.1 Hybridation $sp^3$ :

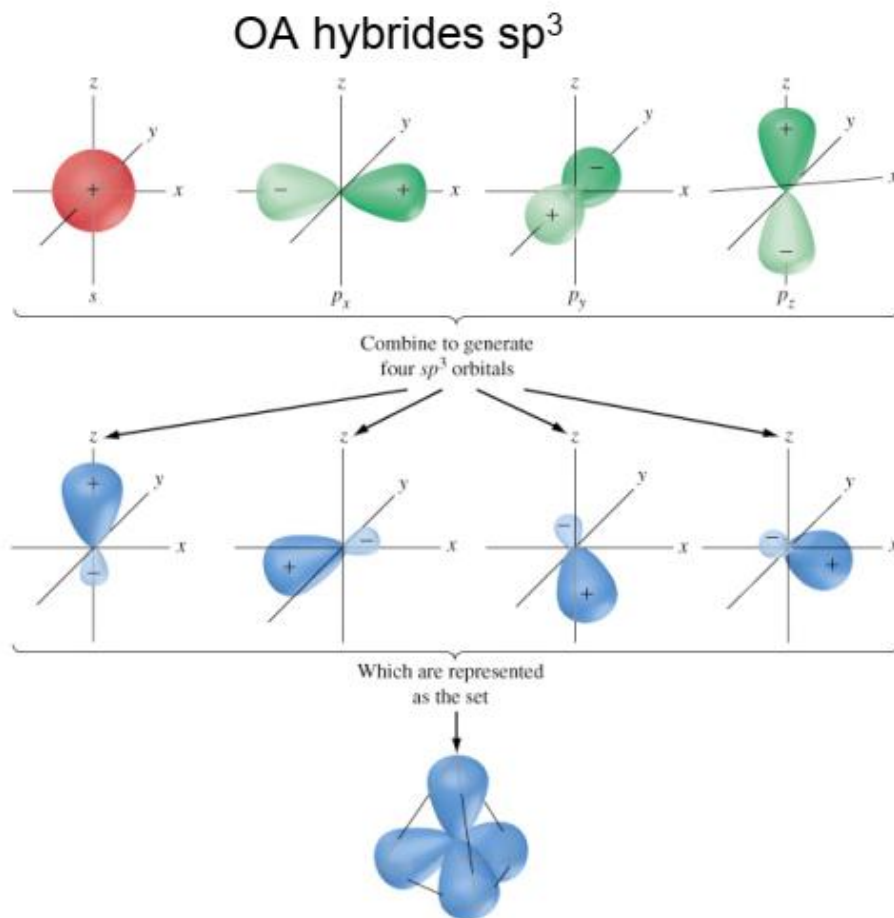
L'hybridation  $sp^3$  est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule tétraédrique .

**Exemple 18** :

La théorie de l'hybridation permet d'expliquer la molécule de  $CH_4$  . L'atome de carbone est le centre de la molécule de  $CH_4$  .

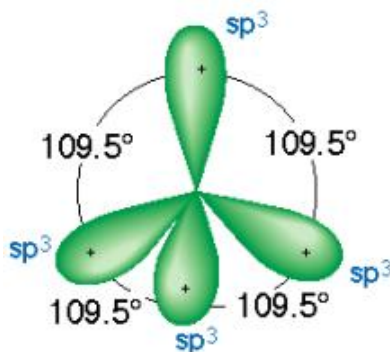
Pour former les quatre liaisons, on doit exciter un électron de l'orbitale s à une orbitale p vide.

Avant d'engager des liaisons avec les atomes d'hydrogène, l'atome de carbone va hybrider ses orbitales de valence.



**Figure 57 :** Hybridation  $sp^3$ .

Chacune des 4 OA du carbone intervenant dans la formation de la molécule de  $CH_4$  est une combinaison linéaire (ou hybridation) des OA pures 2s, 2px, 2py, 2pz; notées  $sp^3$ . Elles sont équivalentes, possèdent  $\frac{1}{4}$  de caractère s et  $\frac{3}{4}$  de caractère p.

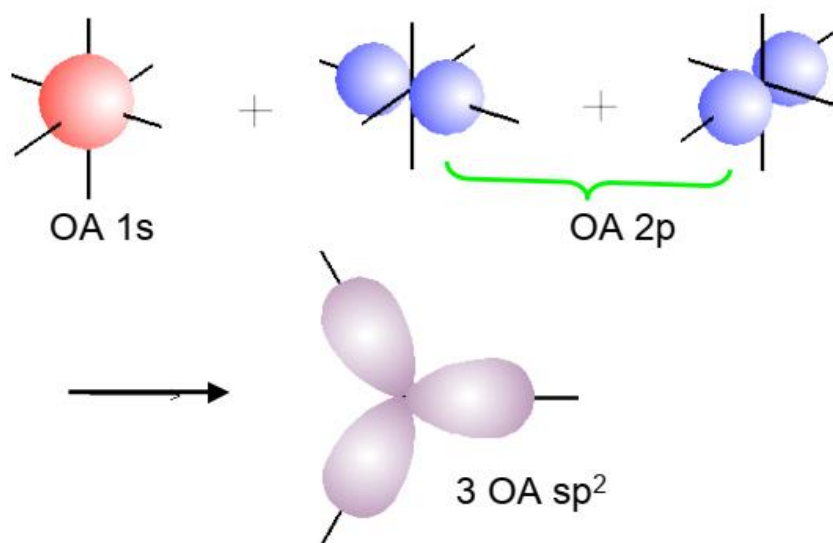


**Figure 58 :** Formation de la molécule de  $CH_4$ .

### V.6.2 Hybridation $sp^2$ :

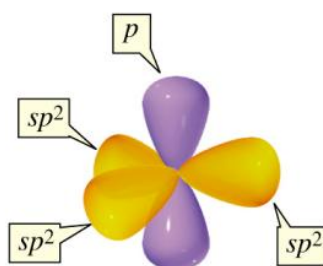
L'hybridation  $sp^2$  est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule trigonale plane.

Pour former trois liaisons, on doit exciter un électron de l'orbitale s à une orbitale p vide. La combinaison de l'orbitale 2s avec 2 orbitales 2p pour former 3 orbitales hybrides  $sp^2$  équivalentes:

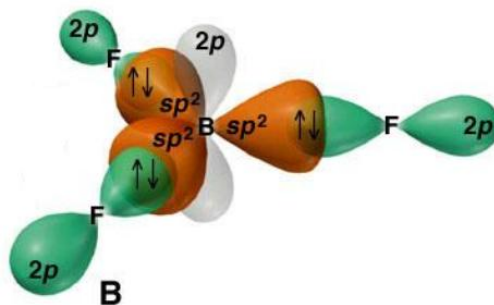


**Figure 59 :** Formation des orbitales atomiques de type  $sp^2$ .

- les orbitales hybrides  $sp^2$  sont situées dans un plan,
- Elles sont dirigées vers les sommets d'un triangle équilatéral (angle de  $120^\circ$  entre chaque lobe),
- L'électron restant occupe l'orbitale 2p restante dont l'axe est perpendiculaire au plan formé par les 3 orbitales  $sp^2$ .

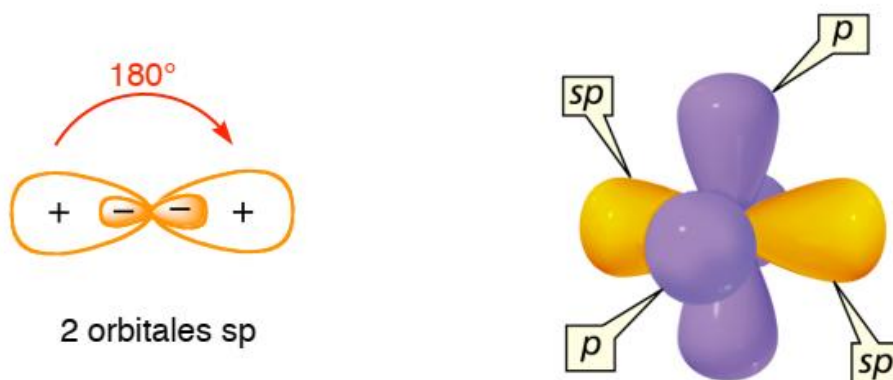


**Figure 60 :** Hybridation  $sp^2$ .

**Exemple 19** : Molécule de  $\text{BF}_3$ **Figure 61** : Formation de la molécule de  $\text{BF}_3$ .**V.6.3 Hybridation  $sp$ :**

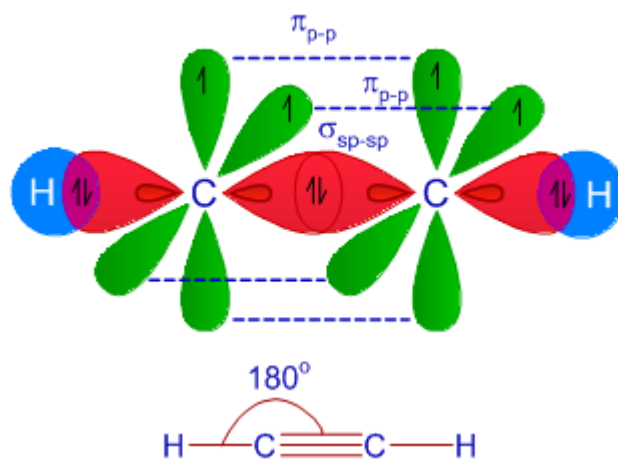
L'hybridation  $sp$  est utilisée pour décrire les liaisons covalentes autour de l'atome central dans une molécule linéaire.

- une excitation d'un électron de l'orbitale  $s$  à une orbitale  $p$  est nécessaire afin qu'on puisse, dans chaque liaison, coupler un électron de l'atome central avec un électron de l'atome terminal,
- combinaison de l'orbitale  $2s$  avec une orbitale  $2p$  pour former 2 orbitales hybrides  $sp$  équivalentes:
  - ✓ les orbitales  $sp$  sont coplanaires, situées à  $180^\circ$  l'une de l'autre,
  - ✓ les 2 orbitales  $p$  restantes sont perpendiculaires entre elles et perpendiculaires au plan formé par les 2 orbitales  $sp$ .

**Figure 62** : Hybridation  $sp$ .

**Exemple 20** :  $C_2H_2$ .

Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation  $sp$ , deux orbitales p pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées  $sp$  équivalentes et formées à partir de l'orbitale s et de la troisième orbitale p de la couche 2 du carbone.



**Figure 63** : Formation de la molécule de  $C_2H_2$ .

## Référence :

Jérôme Golebiowski, Philippe Aplincourt. Chimie générale. Cours et QCM corrigés et comentés. 2e édition. Ellipses. 2012.

Gisela Boeck. Précis de chimie. Maloine. 2006.

Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète. Chimie tout-en-un. Dunod. 2013.

Mc Quarrie, Rock, Gallogly. Chimie générale. 3e édition. De boeck. 2012.

Y. Verchier, A.-L. Valette-Delahaye, F.Lemaitre, Chimie Générale, 2e édition, Dunod, Paris,(2011)

Raymond Chang. Chimie générale. 3e édition. Chenelière McGraw-Hill. 2009.

Jacques LE COARER. CHIMIE LE MINIMUM A SAVOIR. Nouvelle édition. EDP Sciences, Paris 6,2003.

M. Jaw, Chimie Générale, ChapitreII : Liaisons chimiques. ([www.courspdf.com](http://www.courspdf.com))