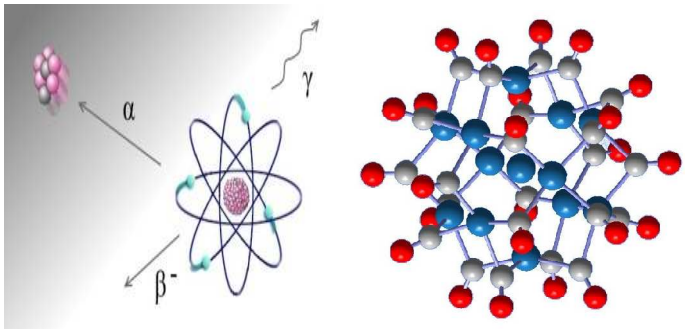
Université Mohammed Seddik Ben Yahia – Jijel –
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département d'Enseignement Fondamental des Sciences et Technologie

Polycopié de Cours
<< Structure de la matière >>



Présenté par :

Dr. Yazid BOUDJADJA

Destiné aux étudiants de parcours LMD

1ère Année socle commun, domaine : Sciences et Technologie

-2017-

Avant-propos

Avant-propos

Le présent polycopié est un support pédagogique du cours "Structure de la matière ". Il s'adresse principalement aux étudiants de parcours LMD de la 1ère Année socle commun, domaine : Sciences et Technologie (ST). Le contenu de ce cours est rédigé conformément au programme officiel élaboré par le Comité Pédagogique National de Domaine Sciences et Technologie entré en vigueur depuis 2014.

L'enseignement de cette matière permet à l'étudiant l'acquisition des formalismes de base en chimie notamment au sein de la matière décrivant l'évolution de l'historique de l'atome, du nucléon jusqu'à la molécule. En plus sa structure, ses constituants, ses combinaisons et les propriétés s'y rapportant. Des références bibliographiques intéressantes sont indiquées à la fin de ce document, permettant aux étudiants d'enrichir plus loin leurs connaissances.

Ce polycopié est organisé en six chapitres :

Chapitre I : Notions fondamentales

Chapitre II : Principaux constituants de la matière

Chapitre III : Radioactivité - Réactions nucléaires

Chapitre IV : Structure électronique de l'atome

Chapitre V : Classification périodique des éléments chimiques

Chapitre VI : Liaisons chimiques

Table des matières

Table des matières

Chapitre I : Notions fondamentales

I.1. Introduction.....1
I.2. Etats et caractéristiques des états de la matière.....1
I.2.1. Etat gazeux.....1
I.2.2. Etat liquide.....2
I.2.3. Etat solide.....2
I.2.4. Changements d'état de la matière.....2
I.3. Notions d'atome, molécule, mole et nombre d'Avogadro.....3
I.3.1. Atome.....3
I.3.2. Molécule.....3
I.3.3. Mole et nombre d'Avogadro.....4
I.4. Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire.....4
I.4.1. Unité de masse atomique (u-m-a).....4
I.4.2. Masse molaire atomique et moléculaire.....4
I.4.2. Volume molaire (V_m).....5
I.5. Réaction chimique et loi de conservation de la masse.....5
I.5.1. Réaction chimique.....5
I.5.2. Loi de conservation de la masse (Lavoisier).....5
I.6. Aspect qualitatif de la matière.....5
I.6.1. Corps pur.....5
I.6.2. Corps composé.....5
I.6.3. Mélange homogène et hétérogène.....6
I.6.4. Notions de solution, soluté, solvant, dilution, saturation et dissolution.....7
I.7. Aspect quantitatif de la matière.....7
I.7.1. Quantité de matière.....7
I.7.2. Concentration molaire (Molarité).....8
I.7.3. Molalité.....8
I.7.4. Normalité.....8
I.7.5. Concentration massique.....8
I.7.6. Fraction massique ou pondérale (w_i).....8
I.7.7. Fraction molaire x_i.....8
I.7.8. Masse volumique et densité.....9
I.7.9. Lois de Raoult.....9

Chapitre II : Principaux constituants de la matière

II.1. Introduction.....10
II.2. Mise en évidence des constituants de la matière.....10
II.2.1. L'électron.....10
II.2.1.1. L'expérience de Crookes (1878).....10
II.2.1.2. L'expérience de J-J- Thomson (1897).....11
II.2.1.3. L'expérience de Millikan (1909).....12
II.2.2. Le noyau.....13
II.2.2.1. L'expérience de Goldstein (1911).....14
II.2.2.2. L'expérience de Rutherford (1918).....14
II.2.2.3. L'expérience de Chadwick (1930).....14
II.3. Présentation et caractéristiques de l'atome.....14
II.4. Notion d'isotopie.....15
II.4.1. Masse moyenne d'un atome.....15
II.4.2. Séparation des isotopes.....16
II.4.2.1. Spectrométrie de masse.....16
II.5. Energie de liaison ou de cohésion des noyaux (ΔE_l).....17
II.5.1. Défaut de masse ''Δm''.....17
II.5.2. Energie de liaison par nucléon ($\Delta E_{l(moy)}$).....18
II.6.2. Stabilité et nombre de nucléons.....18
II.6. Stabilité des noyaux.....18
II.6.1. Courbe d'Aston.....19

Chapitre III : Radioactivité – Réactions nucléaires

III.1. Introduction.....20
III.2. Radioactivité naturelle.....20
III.2.1. Rayonnements α.....20
III.2.2. Rayonnements β.....21
III.2.3. Rayonnements γ.....21
III.3. Radioactivité artificielle et réactions nucléaires.....22
III.3.1. Réaction de fusion.....22
III.3.2. Réaction de fission.....22
III.3.3. Réaction de transmutation.....23
III.4. Cinétique de la désintégration radioactive.....23
III.4.1. Loi de décroissance radioactive.....23
III.4.2. Activité radioactive '' A''.....25
III.4.3. Période radioactive ou temps de demi vie ($T = t_{1/2}$).....25
III.4.4. Constante de temps '' τ''.....26

III.5. Applications et dangers de la radioactivité.....26
III.5.1. Applications.....26
III.5.2. Dangers.....27

Chapitre IV : Structure électronique de l'atome

IV.1. Introduction.....28
IV.2. Dualité onde-corpuscule de la lumière.....28
IV.3. Interaction entre la lumière et la matière.....29
IV.3.1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....29
IV.3.2. Relation empirique de Balmer – Rydberg.....29
IV.3.3. Notion de série de raies.....30
IV.4. Modèle atomique de Bohr.....31
IV.4.1. Postulats de Bohr.....31
IV.4.2. Rayon des orbites stationnaires.....32
IV.4.3. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire.....32
IV.4.4. Expression de la constante de Rydberg.....34
IV.4.5. Applications du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes.....34
IV.4.6. Insuffisance du modèle de Bohr.....35
IV.5. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire.....35
IV.5.1. Relation de De Broglie.....35
IV.5.2. Principe d'incertitude de Heisenberg.....35
IV.5.3. Fonction d'onde et équation de Schrödinger.....35
IV.5.5. Notion d'orbitale atomique (O-A).....37
IV.5.6. Nombres quantiques.....37
IV.5.6.1. Nombre quantique principal ''n''.....39
IV.5.6.2. Nombre quantique secondaire ''l''.....39
IV.5.6.3. Nombre quantique magnétique ''m''.....39
IV.5.6.4. Nombre quantique magnétique de spin ''m_s''.....39
IV.6. Configurations électroniques des éléments chimiques.....40
IV.6.1. Principe de stabilité.....40
IV.6.2. Principe de Pauli.....40
IV.6.3. Règle de Hund.....40
IV.6.4. Règle de Klechkowski.....41
IV.6.5. Exceptions de la règle de Klechkowski.....41
IV.6.6. Couche de valence.....42
IV.6.7. Règle de Stater : effet écran.....43

Chapitre V : Classification périodique des éléments chimiques

V.1. Introduction.....45
V.2. Classification périodiques de Mendeleïev.....45
V.3. Classification périodiques moderne.....45
V.3.1. Période.....46
V.3.2. Groupe.....47
V.3.3. Blocs.....48
V.4. Familles du tableau périodique.....49
V.4.1. Alcalins (sous-groupe I_A, couche de valence ns^1).....49
V.4.2. Alcalino-terreux (sous-groupe II_A, couche de valence ns^2).....49
V.4.3. Familles des Chalcogènes (sous-groupe VI_A) et des Halogènes (sous-groupe VII_A).....50
V.4.4. Familles des gaz rares (sous-groupe VIII_A, couche de valence ns^2np^6)...50
V.4.5. Familles des éléments de transition.....50
V.4.6. Familles des triades.....50
V.4.7. Familles des terres rares (bloc f).....51
V.5. Evolution des propriétés physico-chimiques des éléments.....51
V.5.1. Evolution des rayons atomiques (r_a).....51
V.5.2. Evolution de l'énergie d'ionisation (E_i).....52
V.5.3. Affinité électronique (A_e).....52
V.5.4. Electronégativité (χ).....53
V.5.4.1. Echelle de Pauling (1932).....53
V.5.4.2. Echelle de Mulliken (1934).....53
V.5.4.3. Echelle d'Allred et Rochow(1958).....53
V.5.5. Comportement métallique des éléments.....54
V.5.5.1. Les métaux.....54
V.5.5.2. Les non-métaux.....54
V.5.5.3. Les semi-métaux.....54
V.5.5.4. Critères de reconnaissance chimique.....54
V.5.5.5. Règle de Sanderson.....55

Chapitre VI : Liaisons chimiques

VI.1. Introduction.....56
VI.2. Diagramme de Lewis des atomes et des molécules.....56
VI.2.1. Diagramme des atomes.....56
VI.2.2. Diagramme des molécules.....56
VI.3. Règle de l'octet.....57

VI.4. *Différents types de liaisons*.....57
VI.4.1. *Liaison covalente*.....57
VI.4.2. *Liaison dative*.....58
VI.4.3. *Liaison ionique*.....58
VI.4.4. *Liaison ionique polarisée*.....59
VI.4.4.1. *Moment dipolaire électrique*.....59
VI.4.4.2. *Moment dipolaire d'une molécule polyatomique*.....59
VI.4.4.3. *Caractère ionique (% i)*.....60
VI.5. *Théorie de Gillespie ou méthode VSEPR*.....60
VI.5.1. *Géométrie des molécules*.....60
VI.5.2. *Notations*.....62
VI.5.3. *Choix de l'atome central*.....62
VI.5.4. *Influence du doublet non-liant*.....62
VI.5.5. *Influence de l'électron célibataire*.....63
VI.5.6. *Influence de l'électronégativité*.....63
VI.5.7. *Influence des liaisons multiples*.....63
VI.5.8. *Représentation AX_nE_m selon la méthode VSEPR*.....63
VI.6. *Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO)*.....65
VI.7. *Hybridation des orbitales atomiques*.....66
VI.7.1. *Hybridation tétragonale sp^3*.....66
VI.7.2. *Hybridation trigonale sp^2*.....66
VI.7.3. *Hybridation diagonale sp*.....67

Bibliographie.....68

Chapitre I :
Notions fondamentales

I.1. Introduction

Au cours de ce premier chapitre nous allons rappeler les notions fondamentales concernant la structure de la matière. La matière se trouve sous trois états différents : Solide, liquide et gaz. Toute matière est constituée d'atomes ou de molécules et chaque état se caractérise par la façon dont ces atomes sont liés les uns aux autres : liaison forte dans un solide, plus faible dans un liquide et quasi nulle dans un gaz, ce qui explique une partie des propriétés propres à chacun de ces états.

I.2. Etats et caractéristiques des états de la matière

Les trois états les plus classiques de la matière (figure I.1) sont :

- l'état gazeux

- l'état liquide

- l'état solide

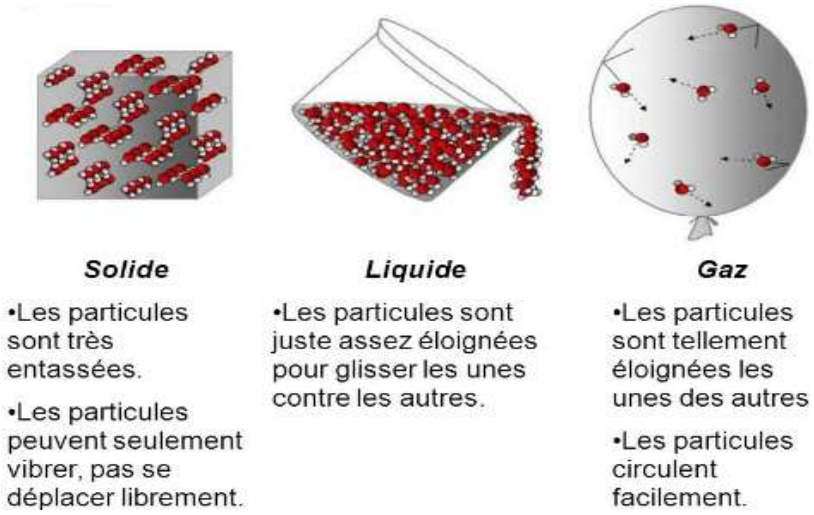


Fig. I.1. Les trois états de la matière.

I.2.1. Etat gazeux

Un état gazeux ne possède ni forme propre, ni propre, il tend à occuper tout le volume disponible. A l'état gazeux, les particules sont très faiblement liées et se déplacent grâce à l'agitation thermique en un mouvement désordonné. Elles entrent en collision les unes avec les autres et avec les parois du récipient.

I.2.2. Etat liquide

Un liquide :

- possède un volume propre

- il ne possède pas de forme propre

- il prend la forme du récipient qui le contient

A l'état liquide, les particules sont faiblement liées, elles peuvent se déplacer spontanément les unes par rapport aux autres, mais elles ne sont pas indépendantes. A l'échelle de l'atome ou de la molécule, un liquide se révèle être une phase compacte partiellement désordonnée.

I.2.3. Etat solide

A l'échelle macroscopique, un solide :

- possède un volume propre

- son volume ne dépend quasiment que de la température par effet de dilatation thermique.

- possède une forme propre

A l'échelle microscopique, on distingue :

- les cristaux dans lesquels les atomes sont ordonnés et disposés de façon régulière.
- les solides amorphes dans lesquels il ne règne pas un tel ordre.

Les solides sont très divers dans leurs structures et leurs propriétés, certains sont très durs comme le diamant, certains sont légers comme l'Aluminium et d'autres sont lourds comme l'Or et le Platine, d'autres sont conducteurs d'électricité comme le Cuivre, l'Argent, d'autres sont des isolants comme le bois et la céramique.

I.2.4. Changements d'état de la matière

Un corps passe d'un état à un autre (changement d'état) selon les conditions expérimentales bien déterminées de pression et de température du milieu environnant. Cela se manifeste par des modifications de son aspect. A titre d'exemple, la figue I.2 présente les

principaux changements d'état de l'eau. Les différents changements d'état portent des noms distincts :

- **Solidification** : passage de l'état liquide à l'état solide
- **Fusion** : passage de l'état solide à l'état liquide
- **Liquéfaction** (condensation liquide): passage de l'état gazeux à l'état liquide
- **Vaporisation** : passage de l'état liquide à l'état gazeux
- **Sublimation** : passage de l'état solide à l'état gazeux
- **Condensation** (condensation solide): passage de l'état gazeux à l'état solide

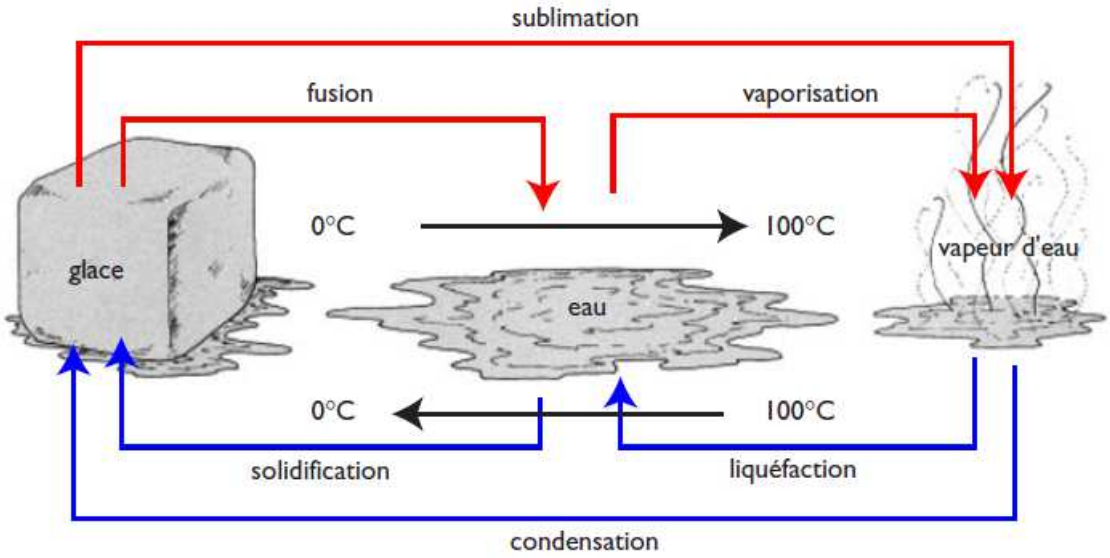


Fig. I.2. Les principaux changements d'état de l'eau.

I.3. Notions d'atome, molécule, mole et nombre d'Avogadro

I.3.1. Atome

Un atome est la plus petite partie d'un corps simple pouvant se combiner chimiquement avec un autre. Exemple : Ca, Fe, O, Ar, La…etc.

I.3.2. Molécule

Une molécule est l'assemblage chimique électriquement neutre d'au moins deux atomes, solidement liés entre eux, formant le plus petit échantillon d'un corps pur, un élément

simple ou composé. Exemple : La molécule de méthane (H_2O) est constituée d'un atome d'oxygène et de deux atomes d'hydrogène.

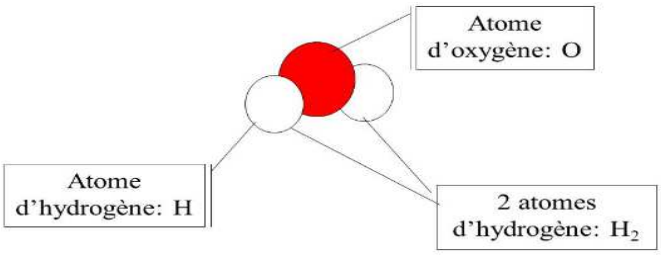


Fig. I.3. Formule de la molécule d'eau.

I.3.3. *Mole et nombre d'Avogadro*

La mole (n) est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 grammes de ^{12}C, son symbole est ''mol''. Une mole d'atomes contient environ $6{,}02214040.10^{23}$ atomes. Ce nombre est appelé nombre d'Avogadro, son symbole est N_A. Le nombre d'atomes est égal à la multiplication entre la quantité de matière et le nombre d'Avogadro, $N_{atomes} = n \cdot N_A$.

I.4. *Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire*

I.4.1. *Unité de masse atomique (u·m·a)*

La masse élémentaire de référence, appelée unité de masse atomique, est définie comme 1/12 de la masse d'un atome du ^{12}C. En conséquence :

$1 \text{ u.m.a} = 1/12 \cdot 12/N_A = 1{,}66.10^{-24} \text{ g} = 1{,}66.10^{-27} \text{ Kg}$.

I.4.2. *Masse molaire atomique et moléculaire*

La masse molaire atomique est la masse d'une mole d'un nucléide $_zX$ ($_8O$, $_7N$, $_{29}Cu$, $_{56}Ba$…etc), elle s'exprime en g/mol. $M_{atomique} = m/n$.

m = masse de l'atome.

n = quantité de matière de l'atome.

Exemple : $M_F = 19$ g/mol, $M_{Na} = 23$ g/mol).

La masse molaire moléculaire c'est la somme des masses molaires atomiques des atomes constituants une molécule.

Exemple : $M_{H2O} = 2 . M_{(H)} + 1. M_{(O)} = 2.1 + 1.16 = 18$ g/mol

I.4.2. Volume molaire (V_m)

Le V_m est le volume occupé par une mole de la substance, $V_m = V / n$. Son unité est $L.mol^{-1}$.

I.5. Réaction chimique et loi de conservation de la masse

I.5.1. Réaction chimique

Une réaction chimique est une transformation de la matière, les espèces chimiques consommées sont appelées réactifs et les espèces formées sont appelées produits.

Exemple : Combustion du méthane

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2$$

I.5.2. Loi de conservation de la masse (Lavoisier)

La conservation de la masse est une loi fondamentale de la chimie, Lavoisier a été le premier à montrer qu'au cours d'une réaction chimique la masse se conserve (∑masse des réactifs = ∑masse des produits)

Exemple : $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

$m_{réactifs} = 14.2 + 3.2 = 34g$, $m_{produits} = 2.(14+3) = 34g$

I.6. Aspect qualitatif de la matière

I.6.1. Corps pur

Un corps pur simple est un corps constitué d'un seul type d'atomes sous forme d'atomes indépendants (gaz rares) ou se forme de molécules (H_2, O_2).

I.6.2. Corps composé

Un corps composé est un corps constitué à partir d'atomes de natures différentes. Il peut être sous la forme d'une molécule, d'un complexe et d'un sel ionique.

Exemple : H_2O, NaCl, $C_6H_{12}O_6$…etc.

I.6.3. Mélange homogène et hétérogène

Nous disons qu'il y a un mélange si au moins deux phases différentes sont réunies dans le même récipient.

- Un mélange est homogène si on ne peut pas distinguer les différents constituants à l'œil nu. Exemple : Eau + Sel.

- Un mélange est hétérogène si on peut distinguer les différents constituants (non miscibles). En plus, les propriétés physico-chimiques ne sont pas identiques en tout point du mélange.

Exemple : Eau + Huile.

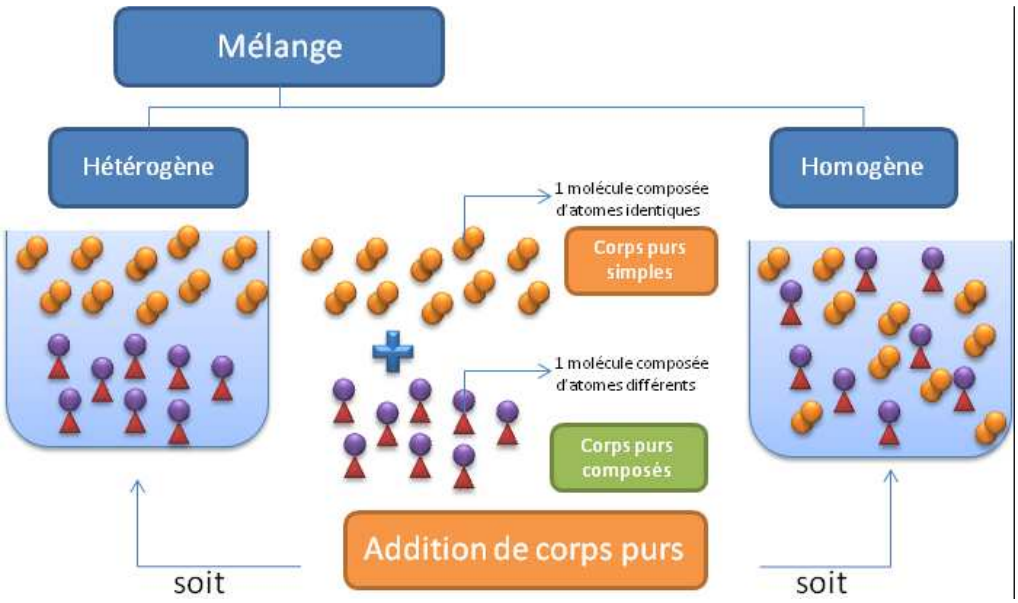


Fig. I.3. Représentation du Mélange homogène et hétérogène

I.6.4. Notions de solution, soluté, solvant, dilution, saturation et dissolution

a) Solution : est un mélange homogène résultant de la dissolution d'un ou plusieurs espèces chimiques (soluté(s)) dans un solvant. La solution obtenue peut être solide, gazeuse ou liquide. Une solution ayant l'eau comme solvant est appelée solution aqueuse.

b) Soluté : est une substance qui se dissout dans un liquide. On distingue :

- **Soluté moléculaire :** les molécules se répartissent uniformément parmi les molécules de solvant. Exemple : Le sucre en solution dans l'eau.
- **Soluté ionique** : Les espèces ioniques sont formées de cations et d'anions, lorsqu'elles sont mises en solution dans un solvant. Exemple : Le sel en solution dans l'eau.

c) Solvant : est une substance qu'a la propriété de dissoudre, de diluer d'autres substances sans les modifier chimiquement.

Exemple : Solution = Eau (solvant) + Sel (soluté).

d) Dilution : est un procédé consistant à obtenir une solution finale de concentration inférieure à celle de départ.

e) Saturation : est la limite de la possibilité que possède une substance d'en dissoudre ou d'en absorber une autre et qui dépend de la température, et de la nature du solvant et du soluté.

***f)* dissolution :** est le processus physico-chimique par lequel un soluté est dissous dans un solvant pour former un mélange homogène.

I.7. Aspect quantitatif de la matière

I.7.1. Quantité de matière

Pour dénombrer les entités élémentaires (atomes, ions, molécules…) les chimistes utilisent une unité adaptée appelée quantité de matière et qui s'exprime en moles. Il existe une relation simple pour passer de la masse à la quantité de matière : $n = m/M$.

m : masse de l'échantillon, M : masse molaire de l'échantillon

I.7.2. Concentration molaire (Molarité)

La molarité est le nombre de moles de soluté dissout dans 1L de solution, C = n/V en $mol.l^{-1}$

I.7.3. Molalité

Elle correspond au nombre de moles de soluté dissout dans 1000g de solvant.

Molalité = $n_{soluté}$ / $m_{solvant}$ en $mol.g^{-1}$

I.7.4. Normalité

La normalité *N* exprime le nombre d'équivalents grammes de soluté par litre de solution, *N* = eq-g/V.

L'équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées (H^+, e^- …etc.).

I.7.5. Concentration massique

La concentration massique est le rapport entre la masse m_i du soluté et le volume V de solution. [massique] = $m_{solué}$ / $V_{solution}$ en $g.l^{-1}$

I.7.6. Fraction massique ou pondérale (w_i)

La fraction massique est utilisée pour désigner les proportions massiques de chaque composant dans le mélange.

$w_i = m_i/m_{totale\ du\ mélange} = m_i/\sum m_i$ en (%). $\sum w_i = 1$.

I.7.7. Fraction molaire x_i

La fraction molaire x_i est une grandeur pour exprimer les proportions molaires de chaque constituant dans le mélange. Elle correspond au rapport du nombre de moles d'un constituant d'une solution sur le nombre de moles total présent dans la solution.

$x_i = n_i/n_{total\ du\ mélange}$ en (%). $\sum x_i = 1$

I.7.8. Masse volumique et densité

La masse volumique d'un échantillon désigne une grandeur physique qui définit le rapport de sa masse à son volume.

$\rho = m_{échantillon} / V_{échantillon}$ en $Kg.l^{-1}$

La densité d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique de l'eau. $d = \rho_{corps} / \rho_{eau}$ (sans unité). $\rho_{eau} = 1\ Kg.l^{-1}$

I.7.9. Lois de Raoult

Les notions des lois des solutions diluées ont joué un rôle important dans le développement de la physicochimie. La loi de Raoult est une loi de la thermodynamique émise par le physicien Français François-Marie Raoult en 1882. Elle dit que la variation de la température d'ébullition (ΔT_{eb}) et celle de fusion (ΔT_f) sont proportionnelles à la molarité de la solution.

a) Loi relative à l'ébulliométrie

Il s'agit de la conséquence de l'abaissement de la pression de vapeur du solvant par introduction d'un soluté : on observe l'augmentation de la température d'ébullition (T_{eb}) tel que : $\Delta T_{eb} = K_e$. molalité

K_e: est appelé constante ébulliométrique caractéristique du solvant.

b) Loi relative à la cryométrie

Lors de l'ajout d'un solvant dans un soluté, on observe un abaissement de la température de congélation (T_f) de la solution: c'est l'abaissement cryoscopique, noté ΔT_f.

$$\Delta T_f = K_f . molarité = K''. C \text{ en } mol.l^{-1}$$

- K' : est appelé constante cryométrique caractéristique du solvant.
- K'' : est appelé constante cryoscopique.
- C : est la concentration molaire du soluté.

Chapitre II :
Principaux constituants de la matière

II.1. Introduction

En 1808, J. Dalton annonça la théorie atomique : « Toute matière est constituée de particules extrêmement petites, indivisibles et indestructibles appelées ‘‘Atome’’ ». en 1833, M. Faraday découvrit par ses travaux que l'électricité se décompose en particules élémentaires et que les atomes contiennent de telles particules. A la fin du 19ième siècle, J.J. Thomson supposait que l'atome a la forme sphérique de diamètre de l'ordre de l'Angstrom dans la quelle sont réparties les charges (+) et (-). En 1918, E. Rutherford formula une nouvelle théorie sur la structure de l'atome. Selon lui, l'atome a une structure lacunaire, un noyau sphérique central, dense et compacte, formé de particules de charges (+) : les protons, autour du noyau gravitent des particules de charges (-) : électrons. Plus tard, le physicien S. J. Chadwick (1930) confirma l'existence d'une troisième particule : le neutron de charge neutre. Alors, nous considérons l'atome comme le constituant fondamental qui permet d'élaborer la structure de la matière. Il existe approximativement 114 espèces d'atomes, ceux-ci diffèrent l'un de l'autre par leurs structures et masses ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques.

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

Trois particules élémentaires de très petites dimensions composent toute la matière de l'univers. Ces particules fondamentales ont été découvertes entre 1878 et 1930, ce sont : l'électron, le proton et le neutron, par :

- ✓ L'expérience de Crookes : mise en évidence de l'existence de la charge de l'électron.
- ✓ L'expérience de J.J. Thomson : détermination de la charge massique $|e|/m$.
- ✓ L'expérience de Millikan : mesure de la charge de l'électron et déduction de sa masse.
- ✓ L'expérience de Goldstein : mise en évidence de l'existence de la charge positive du noyau.
- ✓ L'expérience de Rutherford: mise en évidence du proton existant dans le noyau.
- ✓ L'expérience de Chadwick : mise en évidence du neutron existant dans le noyau.

II.2.1. L'électron

II.2.1.1. L'expérience de Crookes (1878)

Crookes, physicien anglais, a fait une étude qualitative des rayons cathodiques sur un tube en verre.

Le tube de Crookes ou tube à décharge, portant deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel assez élevée (15000 volts), et lorsque la pression du gaz

est abaissée à 10^{-4} atmosphère l'écran en verre devient fluorescent ⇒ le tube est traversé par des particules qui sont responsables de la fluorescence du verre.

Si on place un objet métallique sur le trajet d'un rayonnement, son ombre se projette sur l'écran. On peut dire que le rayonnement est arrêté par la matière ⇒ ce rayonnement est constitué de particules énergétiques et possèdent une masse.

Si on place un condensateur chargé à l'extérieur du tube, on constate que le faisceau du rayonnement est attiré vers la plaque positive ⇒ le rayonnement est constitué de particules chargées négativement.

Le physicien irlandais G. Stoney avait proposé de les appeler "électrons" en 1891.

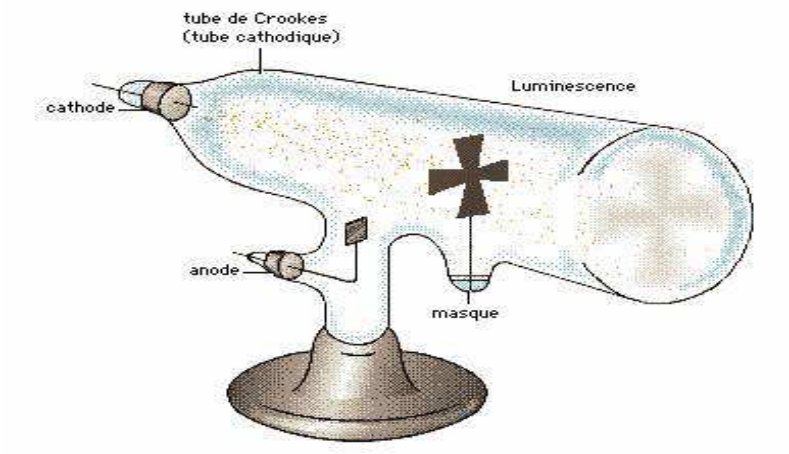


Fig. II.1. Tube de Crookes.

II.2.1.2. *L'expérience de J.J. Thomson (1897)*

J.J. Thomson a fait une étude quantitative des rayons cathodiques. Lorsqu'un faisceau d'électrons traverse un champ électrique $\overrightarrow{F_e}$ et un champ magnétique $\overrightarrow{F_m}$, l'action de l'un de ces champs suffit à faire dévier le faisceau de sa trajectoire initiale. Pour minimiser le nombre d'inconnues et simplifier les calculs, on prend $\left|\overrightarrow{F_e}\right| = \left|\overrightarrow{F_m}\right|$.

$F_e = q \cdot E$; q : charge de l'é ; E : champ électrique.

$F_m = B.q.v$; B : induction magnétique ; v : vitesse de l'électron.

$F_e = F_m \Rightarrow q \cdot E = B.q.v \Rightarrow v = E/B$ ...(1)

Lorsqu'on supprime le champ magnétique et on mesure la déviation (y) produite par $\overrightarrow{E}$:

$\overrightarrow{F_e} = q.\overrightarrow{E}$; $\overrightarrow{F} = m.\overrightarrow{\gamma}$

$q.E = m.\gamma \Rightarrow \gamma = q.E/m$ ...(2)

Le temps passé entre les armatures du condensateur est :

$t = a / v$ …(3), (1) et (3) ⇒ $t = a.B/E$ …(4)

La déviation "y" est donnée par : $y = 1/2 .\gamma.t^2$ …(5)

(2), (4) et (5) ⇒ $y = ½. q.E/m .a^2B^2/E^2$

⇒ $q/m = 2.y.E/a^2.B^2$

Les données de l'appareil de J.J. Thomson conduisent à : $q/m \approx 1{,}76.10^{11}$ C/Kg.

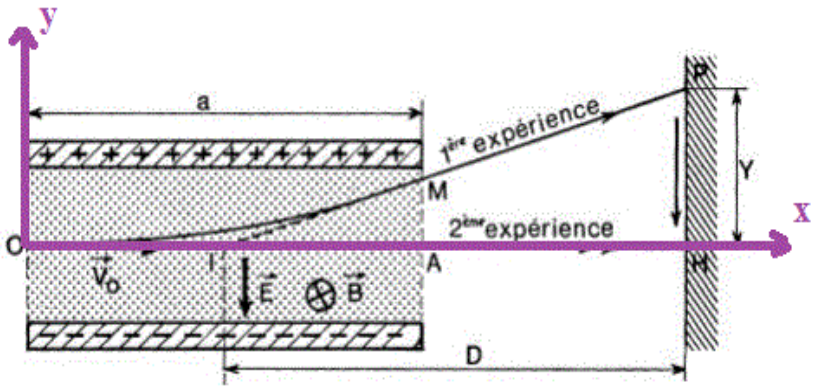


Fig. II.2. Expérience de J.J. Thomson.

II.2.1.3. *L'expérience de Millikan (1909)*

Lorsque Millikan entreprit ses travaux sur la valeur de la charge électrique élémentaire *q*, l'existence de l'électron était bien établie, le rapport e/m correctement estimé et la valeur probable de la charge électrique élémentaire évaluée. Restait à la mesurer directement. En se basant sur le rapport q/m déterminé par J. J. Thomson, Millikan en déduira la masse de l'électron. L'expérience consiste à pulvériser de minuscules gouttes d'huiles dans une enceinte. L'appareil, muni d'un condensateur, d'une source de rayons X et d'un microscope optique (permet de mesurer la distance parcourue par les gouttelettes). Le mouvement de la gouttelette est étudié en présence et en absence du champ électrique.

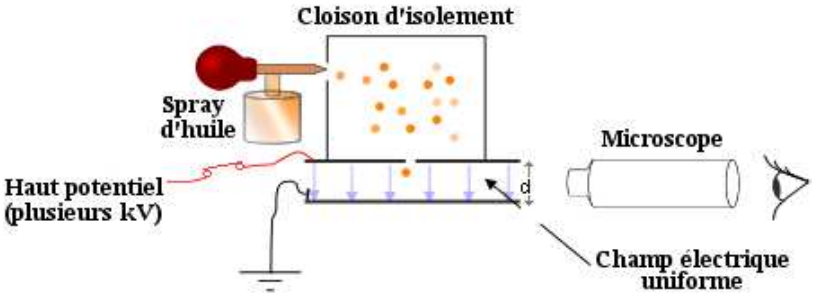


Fig. II.3. Schéma de l'expérience de Millikan.

* Cas ou il n'y a pas de RX et $\vec{F_e}$:

La gouttelette d'huile est soumise à 3 forces : $\vec{P}$, $\vec{P}_0$ et $\vec{F}_s$.

- ✓ Le poids :

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

r : rayon de la gouttelette (forme sphérique);

ρ : masse volumique d'huile ;

g : accélération de la pesanteur.

- ✓ La poussée d'Archimède :

$\vec{P}_0 = m.\vec{g} \Rightarrow P_0 = m_0.g = V.\rho_0.g = 4/3.\pi^3.\rho_0.g$

- ✓ La force de Stokes (frottements):

$\vec{F}_s = 6\pi\eta r.\vec{v} \Rightarrow F_s = 6\pi\eta rv$

η : viscosité de l'air.

Nous avons :

$\sum\vec{F} = m.\vec{\gamma}$; v = cte ; $\gamma = 0$.

$P - P_0 - F_s = 0 \Rightarrow 4/3.\pi^3.\rho.g - 4/3.\pi^3.\rho_0.g - 6\pi\eta rv = 0$

$\Rightarrow r = (9\eta v/2g(\rho-\rho_0))$

* Cas ou il y a de RX et $\vec{F_e}$:

Lorsqu'on envoie les *RX*, on va ioniser les molécules contenues dans l'enceinte. Les électrons arrachés ou les ions positifs se fixent sur les gouttelettes d'huile, donc les gouttelettes seront chargées. Si on applique un champ électrique $\vec{E}$, les gouttelettes seront attirées par l'une des deux plaques du condensateur. La gouttelette d'huile est soumise à 4 forces : $\vec{P}$, $\vec{P}_0$, $\vec{F}_s$ et $\vec{F}_e$.

Nous avons : $\sum\vec{F} = m.\vec{\gamma}$; v = cte ; $\gamma = 0$.

$P + F_s - P_0 - F_e = 0$

$m.g + 6\pi\eta rv' - m_0.g - q.E = 0$

v' : vitesse de la gouttelette en présence du champ électrique $\vec{E}$.

$$q = (m.g + 6\pi\eta rv' - m_0.g)/E$$

Les données de Millikan conduisent à $q = -1{,}6021.10^{-19}$ C et, connaissant q/m_e de J.J. Thomson $\Rightarrow m_e = 9{,}1093.10^{-31}$ Kg.

II.2.2. Le noyau

II.2.2.1. L'expérience de Goldstein (1911)

Il a repris l'expérience du tube de Crookes mais avec du H_2, celui-ci est décomposé en H^+ par les rayons cathodiques. En réalisant les mêmes expériences que dans le cas de l'électron, Goldstein a mis en évidence que ce rayonnement est composé de charges positives et possède une énergie cinétique et donc une masse ⇒ ce sont en fait les ions positifs obtenus en arrachant les électrons aux atomes du gaz contenu dans l'enceinte lorsqu'on applique une ddp assez élevée 15000 volts ⇒ Goldstein a mis en évidence l'existence d'une matière chargée positivement dans l'atome.

II.2.2.2. L'expérience de Rutherford (1918)

En bombardant de l'azote gazeux par des particules α (l'Hélium $_2$He), Rutherford a montré l'existence d'une particule positive plus légère que toutes les autres : ''le proton''. La réaction réalisée est la suivante :

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}X \text{ , avec } ^{1}_{1}X \text{ est : } ^{1}_{1}H$$

Charge du proton = + 1,6021.10^{-19} C.

Masse du proton = 1,6726.10^{-27} Kg ≈ 1,0072 u.m.a ≈1836 m_e

II.2.2.3. L'expérience de Chadwick (1930)

Chadwick a mis en évidence une particule de charge nulle ''le neutron'' en bombardant d'un écran de Béryllium avec des particules α selon la réaction:

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}X \text{ , avec } ^{1}_{0}X \text{ est : } ^{1}_{0}n$$

Masse du neutron = 1,6749.10^{-27} Kg ≈ 1,0086 u.m.a ≈1839 m_e

II.3. Présentation et caractéristiques de l'atome

Les protons et les neutrons sont appelés ''nucléons'' et sont contenus dans le noyau. Un nucléide $^{A}_{Z}X$ est caractérisé par trois grandeurs essentielles :

Z : c'est le numéro atomique = nombre de protons = nombre d'électrons. Il n'en va pas de même dans le cas des ions. Les différences de comportement chimique entre les éléments viennent de ce que leurs atomes n'ont pas le même numéro atomique.

A : c'est le nombre de masse = nombre de protons + nombre de neutrons, tel que :

$$A = Z + N$$

N : c'est le nombre de neutrons.

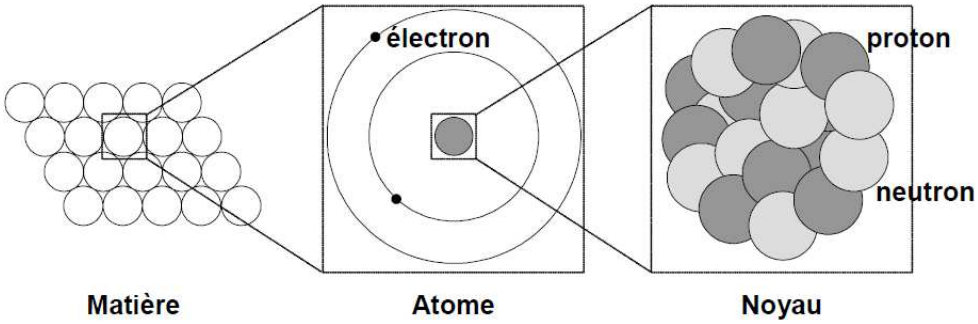


Fig. II.4. Vue schématique de la structure de la matière.

Exemples :

- Pour l'atome du chrome $^{52}_{24}Cr$, nous avons : A = 52 ; Z = 24 ; N = 28

  nombre de masse = 52

  nombre de protons = nombre d'électrons = 24.

  nombre de neutrons = 28

- Pour l'ion $^{22}_{13}Al^{3+}$, nous avons : A = 22 ; Z = 13 ; N = 09

  nombre de masse = 22

  nombre de protons = 13

  nombre d'électrons = 10.

  nombre de neutrons = 09

* La masse de l'atome est égale à la somme de la masse de ses différents constituants :

$$m_{atome} = Z.m_{proton} + (A-Z).m_{neutron} + Z.m_{électron} \approx \text{masse du noyau}$$

II.4. Notion d'isotopie

Les isotopes du même élément sont des atomes dont les noyaux ayant le même nombre de protons (même numéro atomique Z) mais un nombre de masse différent.

Exemples :

$^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$, $^{18}_{8}O$ - $^{11}_{6}C$, $^{12}_{6}C$, $^{13}_{6}C$ - $^{6}_{3}Li$, $^{7}_{3}Li$

Les isotopes auront les mêmes propriétés physico-chimiques, car ils ont le même nombre d'électrons dans la couche électronique, et comme on le sait, ces propriétés étant liées au nuage électronique de l'atome, plus précisément de sa couche externe.

II.4.1. Masse moyenne d'un atome

La masse atomique correspond à la moyenne des masses des différents isotopes pondérée par leur abondance naturelle. On désigne par Abondance naturelle le pourcentage en

nombre d'atomes de chacun des isotopes présents dans le mélange naturel. Soit l'atome ${}^{A}_{Z}X$ et ses isotopes ${}^{A'}_{Z}X$ et ${}^{A''}_{Z}X$. La masse molaire moyenne de l'atome X sera :

$M_X = M({}^{A}_{Z}X).\%i({}^{A}_{Z}X) + M({}^{A'}_{Z}X).\%i({}^{A'}_{Z}X) + M({}^{A''}_{Z}X).\%i({}^{A''}_{Z}X) / 100$

Exemple :

Isotope	Masse isotopique (u.m.a)	Abondance %
${}^{16}_{8}O$	15,995	99,76
${}^{17}_{8}O$	16,999	0,04
${}^{18}_{8}O$	17,999	0,20

$M_{(8}O_{)} = (15,995.\ 99,76 + 16,999.\ 0,04 + 17,999.\ 0,20) / 100$

$M_{(8}O_{)} =$ 15,999 u.m.a

II.4.2. Séparation des isotopes

II.4.2.1. Spectrométrie de masse :

La spectrographie de masse permet d'identifier les différents isotopes d'un élément en déterminant leurs masses respectives ainsi que leurs abondances isotopiques. Il existe de nombreux types de spectrographes (Aston, Smythe, Dempster…). Celui que nous étudions est le spectrographe de Bainbridge.

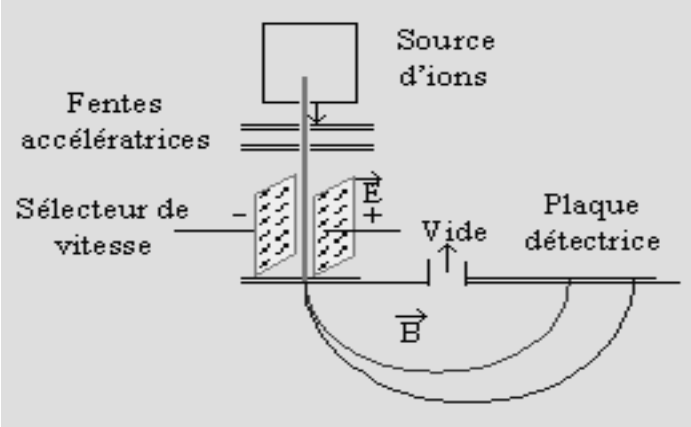


Fig. II.4. Schéma du spectrographe de masse de Bainbridge.

- ✓ *Dans la chambre d'ionisation :*

  Les atomes d'un jet de gaz sont ionisés par des électrons. Les ions formés sont animés de vitesses différentes.

- ✓ *Dans le filtre de vitesse :*

Les ions sont soumis à l'action simultanée des champs $\overrightarrow{F_e}$ et $\overrightarrow{F_m}$ tel que :

$\overrightarrow{F_e} = q.\overrightarrow{E}$, $\overrightarrow{F_m} = q.v.\overrightarrow{B}$ avec v = E/B …(6)

Seul les ions pour lequel $F_e = F_m$ seront analysés pour ceux la, le mouvement sera donc monocinétique (de même vitesse).

- ✓ *Dans l'analyseur :*

$\overrightarrow{F_e}$ est annulés, les ions sont soumis à un champ magnétique B' qui leur génère un mouvement circulaire d'accélération $\gamma = v^2/r$. r : le rayon de la trajectoire circulaire.

Les ions sont alors séparés selon leurs q et m. On pourra écrire : $q.v.B = m.v^2/r$…(7)

(6) et (7) $\Rightarrow m/r = qBB'/E$

- ✓ *Dans le détecteur :*

Les ions sont recueillis séparément selon leur masse isotopique sur une plaque photographique.

II.5. Energie de liaison ou de cohésion des noyaux (ΔE_l)

D'une façon générale, la cohésion de l'atome (attraction électron-noyau) est assurée par les forces électriques tandis que la cohésion du noyau est assurée par les forces nucléaires. ΔE_l *:* représente l'énergie nécessaire qu'il faudrait fournir à la formation d'un noyau quelconque à partir de ces nucléons. En fait, le maintien de la cohésion du noyau est assuré par l'énergie développée au défaut de masse (perte de masse).

II.5.1. Défaut de masse ''Δm''

On appelle défaut de masse ''Δm'' d'un noyau donné $^{A}_{Z}X$, la différence entre sa masse théorique (calculée à partir des nucléons) et sa masse réelle m_x (calculée à partir de ses isotopes isolés). Le défaut de masse s'exprime par :

$$\Delta m = [Z.m_p + (A-Z).m_n] - m_x$$

m_x : est la masse réelle du noyau $^{A}_{Z}X$.

En réalité, le défaut de masse ''Δm'' dans le noyau est transformé en énergie nucléaire selon la loi masse – énergie d'Einstein : Δm

$$\Delta E_l = \Delta m \,.\, c^2$$

c : est la vitesse de la lumière, $c = 2{,}9979.10^8$ m/s.

<u>Exemples :</u>

1°/ Si masse réelle du noyau $^{7}_{3}Li$ est égale à 7,0160 u.m.a, calculer l'énergie de cohésion de ce noyau en Joule, eV et MeV.

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

$= [3.1,0074 + 4.1,0086] - 7,0160$

$= 0,041$ u.m.a $= 0,068.10^{-27}$ Kg / (1 u.m.a $= 1,66.10^{-27}$ Kg)

$\Delta E_l = \Delta m \,.\, c^2 = 0,068.10^{-27} \,.\, (2,9979.10^8)^2$

$\Delta E_l = 6,125.10^{-12}$ J.

$\Delta E_l = 38,28.10^6$ eV / (1 eV $= 1,6021.10^{-19}$ J)

$\Delta E_l = 38,28$ MeV / (1 MeV $= 10^6$ eV)

2°/ Calculer ΔE_l mise en jeu pour une masse de 1 u.m.a.

Nous avons : 1 u.m.a $= 1,66.10^{-27}$ Kg.

$\Delta E_l = 1,66.10^{-27} . (2,9979.10^8)^2$

$\Delta E_l = 1,494.10^{-10}$ J

$\Delta E_l = 933.10^6$ eV

$\Rightarrow$ 1 u.m.a $\approx$ 933 MeV

II.5.2. Energie de liaison par nucléon ($\Delta E_{l,moy}$)

La stabilité d'un noyau s'exprime par la valeur de son énergie de liaison par nucléon $\Delta E_{l,moy}$. Cette dernière correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un nucléon au noyau.

$$\Delta E_{l,moy} = \Delta E_l / A$$

NB : plus $\Delta E_{l,moy}$ est élevée, plus le noyau est stable.

Exemple :

Pour $^{7}_{3}Li$: $\Delta E_l = 38,28$ MeV

alors : $\Delta E_{l,moy} = 38,28/7 = 5,47$ MeV

II.6. Stabilité des noyaux

II.6.1. Courbe d'Aston

La courbe d'Aston consiste à representer $\Delta E_{l,moy}$ en fonction de A. La courbe d'Aston montre que l'énergie de liaison par nucléon '' $\Delta E_{l,moy}$'' passe par un maximum $\approx$ 8,7 MeV vers un noyau de fer, et diminue en suite lentement. On constate trois paliers dans cette courbe :

- ✓ lorsque $1 < A < 40$: les noyaux légers fusionnent pour produire des noyaux plus lourds et donc plus stable.

  Exemple : $^{14}N + {}^{17}He \longrightarrow {}^{17}O + {}^{1}H$
- ✓ lorsque $40 < A < 190$: noyaux stables.
- ✓ lorsque $A \geq 190$: les noyaux lourds fissionnent pour produire des noyaux plus légers et donc plus stable.

  Exemple : $^{235}U + {}^{1}n \longrightarrow {}^{94}Sr + {}^{139}Xe$

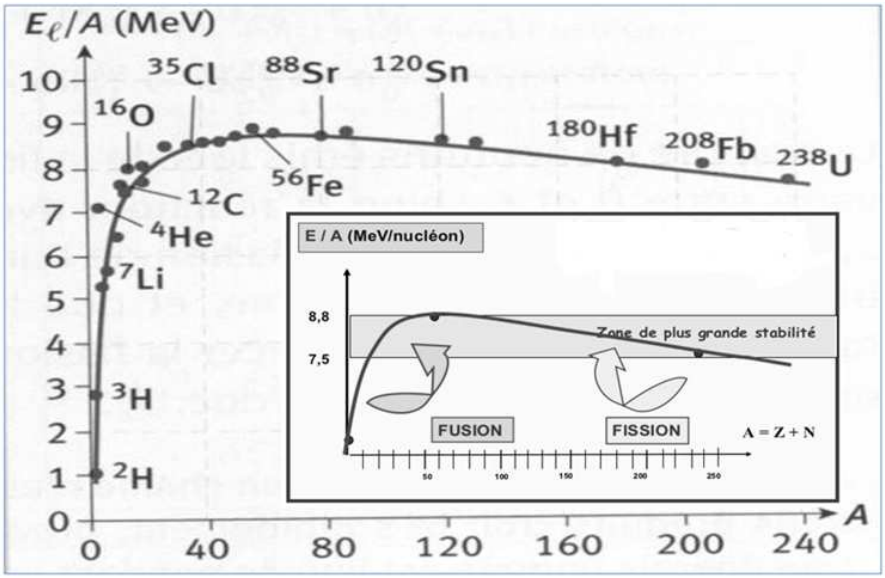


Fig. II.5. Courbe d'Aston : $\Delta E_{l,moy}$ en fonction de A.

II.6.2. *Stabilité et nombre de nucléons*

Les nucléides naturels stables ($Z \leq 83$) se situent dans une étroite ''bande de stabilité''. Dans le prolongement de cette zone, jusqu'à $Z = 92$, se trounent encore des nucléides naturels, mais tous radioactifs.

Au-dela de $Z = 92$ se trouvent les ''transuraniens'' obtenus artificielement. Les nucléides radioactifs, naturels ou artificiels, émetteurs β^- se situent au-dessus de la bande de stabilité, et les émetteurs β^+ en-dessous.

Si N ou Z sont égaux à 2, 8, 20, 28, 50, 82 et 126 (nombres magiques), ces noyaux jouissent d'une stabilité particuliere.

Les émetteurs α se situent presque tous au-dela de $Z = 83$, dans une région qui n'a pas de limite précise connue vers les grandes valeurs de Z. En plus, l'effet de dilution des charges positives (les protons se repoussent) par les neutrons devient inefficace ⇒ n'existe plus de noyaux stables.

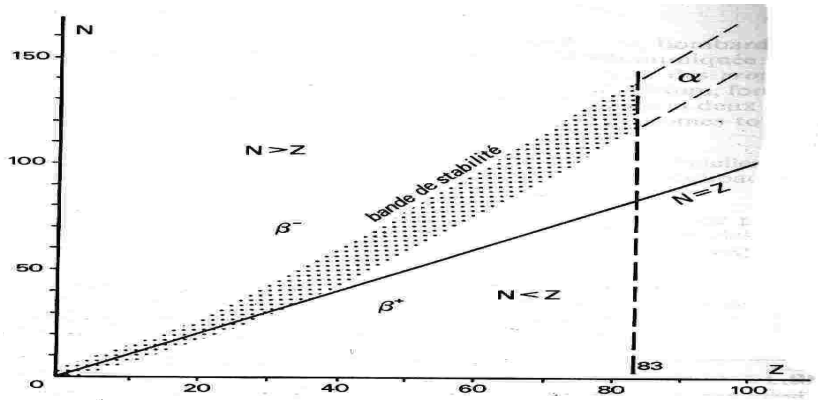


Fig. II.6. Stabilité des nucleides en fonction du *N* et *Z* de leur noyau.

Chapitre III :
Radioactivité – Réactions nucléaires

III.1. Introduction

Au niveau macroscopique, la radioactivité pourrait se définir comme l'état d'une matière (atmosphère, eaux, roches, matériaux de construction...) émettant un rayonnement constitué de particules qui est à l'origine nucléaire. Au niveau microscopique, la radioactivité se définit comme des transitions nucléaires, des processus au cours desquels les noyaux évoluent d'un état quantique initial caractérisé par une certaine énergie vers un état final situé à une énergie moins élevée.

- ✓ 1896 : Becquerel constate que certains sels d'uranium émettent des "rayonnements uraniques" pouvant traverser la matière et pouvant impressionner des plaques photos placées dans l'obscurité.
- ✓ 1903 : Pierre et Marie Curie (ainsi que H. Becquerel) ont le Prix Nobel de Physique pour la découverte de la Radioactivité naturelle
- ✓ 1934 : Frédéric et Irène Joliot- Curie isolent deux nouveaux éléments, le polonium et le radium : prix Nobel de Chimie pour la découverte de la radioactivité artificielle

III.2. Radioactivité naturelle

La radioactivité naturelle est l'émission spontanée de rayonnements, corpusculaires et électromagnétiques par désintégrations ou désexcitations par le noyau de certains éléments dits radioactifs. Une désintégration est une transformation d'un noyau « père » en un noyau « fils » appartenant à un autre élément. Elle est accompagnée de l'émission de corpuscules. Une désexcitation est la transition d'un état énergétiquement excité vers l'état fondamental en émettant des radiations électromagnétiques.

Les rayonnements émis sont appelés : rayons α, rayons β et rayons γ. Un élément chimique manifeste une radioactivité naturelle si le rapport $N/Z \geq 1.5$. Cependant, il reste des atomes radioactifs qui ne vérifient pas cette condition (^{60}CO, ^{24}Na et ^{30}P) car se sont en fait des isotopes du (CO, Na et P).

III.2.1. Rayonnements α

Les nucléides lourds sont radioactifs et possèdent une énergie de liaison par nucléon relativement basse. Le processus pouvant les transformer en nucléides plus légers avec $\Delta E_l/A$ plus fortes sera favorisé selon la réaction suivante :

$$^{A}_{Z}X^{*} \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He$$

noyau père noyau fils particule α

Exemple :

$$^{232}_{90}Th \longrightarrow {}^{228}_{88}Ra + {}^{4}_{2}He$$

NB :

- Le rayonnement α ionise très fortement mais peu pénétrant et possède des énergies cinétiques très élevées. Les particules α sont stoppées par une feuille de papier.

III.2.2. *Rayonnements β*

Lorsque le rapport N/Z est trop élevée (N/Z > 1,5) les nucléides émettent des électrons β^-, et plus rarement des positons β^+. L'un de ces processus, qui est la conversion d'un neutron en un proton a lieu comme suit :

$$^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{-1}e\ (\beta^-) + {}^{0}_{0}\upsilon$$

neutron proton négaton neutrino

On peut rencontrer aussi la conversation d'un proton en neutron avec la libération d'un positon β^+ :

$$^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e\ (\beta^+) + {}^{0}_{0}\upsilon$$

proton neutron positon neutrino

NB : Le rayonnement β est peu ionisant mais pénétrant (traverse une plaque de Pb d'épaisseur 0,4 mm).

III.2.3. *Rayonnements γ*

Un rayonnement γ est une radiation électromagnétique. Les particules γ sont non chargées et analogues du point du vue propriétés à la lumière. Le rayonnement γ a une très faible longueur d'onde et très pénétrant. Les rayons γ sont dangereux par leur capacité à détruire les cellules vivantes. Ils sont aussi utilisés en médecine pour détruire les cellules cancéreuses (radiothérapie).

$$^{A}_{Z}X^{*} \longrightarrow {}^{A}_{Z}X + \gamma$$

NB : La plupart des réactions nucléaires, surtout artificielles, sont exothermiques.

III.3. *Radioactivité artificielle et réactions nucléaires*

La radioactivité artificielle est l'ensemble des phénomènes crées artificiellement en bombardant des éléments avec divers faisceaux de particules (neutron, proton, hélion…). Elle fut découverte par Irène et Frédéric Joliot-Curie en 1934. En bombardant l'aluminium avec des rayons alpha, le phosphore radioactif est produit. Ils multiplient les expériences et produisent de l'azote radioactif à partir du bore, du silicium radioactif à partir du magnésium, etc. Après ce résultat, il est possible de synthétiser de nouveaux éléments radioactifs qui n'existent pas à l'état naturel.

Les réactions nucléaires rencontrées dans ce type de la radioactivité sont : la fusion, la fission et la transmutation. Toutes ces réactions sont liées à la nature du noyau cible, la particule bombardant et son énergie. Une réaction nucléaire s'écrira :

$$X + x \longrightarrow Y + \mathbf{y}$$

noyau cible	particule incidente	noyau produit	particule produite

L'écriture simplifiée est : X (x, y) Y

III.3.1. *Réaction de fusion*

Deux noyaux légers s'unissent pour former un noyau plus lourd avec l'expulsion d'un neutron ou d'un proton et libération d'une très grande énergie, c'est la fusion, elle a lieu comme suit :

$${}^{A}_{Z}X + {}^{A'}_{Z'}X \longrightarrow {}^{A''}_{Z''}X$$

<u>Exemple :</u>

$${}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}H + {}^{1}_{0}n + E \nearrow$$

III.3.2. *Réaction de fission*

Un noyau lourd se casse et produit deux nouveaux noyaux plus légers, selon le processus suivant :

$$^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A'}_{Z'}X + {}^{A''}_{Z''}X$$

Exemple :

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{91}_{36}Kr + ^{142}_{56}Ba + 3^{1}_{0}n + E \nearrow$$

III.3.3. Réaction de transmutation

Dans ce type de réaction, on obtient un nucléide dont le nombre de masse A très proche de celui du noyau cible.

Exemple :

$$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{30}_{15}P + ^{1}_{0}n + E \nearrow$$

noyau cible noyau obtenu

III.4. Cinétique de la désintégration radioactive

III.4.1. Loi de décroissance radioactive

Dans un échantillon donné, le nombre de noyaux radioactifs varie avec le temps. Deux cas peuvent se présenter :

1^{ier} Cas : le nucléide forme n'est pas radioactif, il reste stable et ne se désintègre pas.

2ième Cas : le nucléide forme est lui-même radioactif et se désintègre.

Nous nous limitons au premier cas, ceci afin d'alléger le formalisme mathématique de la loi de désintégration radioactive. Soit la désintégration suivante :

	A* ⟶	B
à l'instant initial t_0 :	$n = n_0$	0
Après un instant t :	n_t	$n_0 - n_t$

D'où :

n_0 : le nombre de noyaux initiaux.

n_t : le nombre de noyaux restants à l'instant t.

$n_0 - n_t$: le nombre de noyaux désintégrés après un instant t.

La variation du nombre de noyaux radioactifs ''dn'' pendant le temps ''dt'' est une loi linéaire qui s'écrit : $- dn / dt = \lambda n$.

D'où :

λ : la constante radioactive (constante de vitesse de désintégration) en temps^{-1}. Elle ne dépend que de la nature des noyaux radioactifs et est indépendante de la température.

$- dn / dt$: le nombre de noyaux désintégrés par unité de temps (vitesse de désintégration).

Le signe (-) exprimant la diminution du nombre des noyaux restants en fonction du temps.

Nous avons : $- dn / dt = \lambda n$.

$\Rightarrow - dn /n = \lambda.dt \quad \Rightarrow - dn /n = \lambda.dt$

$\Rightarrow [-\ln n] = \lambda [t] \quad \Rightarrow -\ln (n/n_0) = \lambda.t$

$\Rightarrow \ln (n/n_0) = - \lambda.t \quad \Rightarrow \exp(\ln (n/n_0)) = \exp(- \lambda.t)$

$\Rightarrow n/n_0 = e^{-\lambda.t} \Rightarrow n = n_0 .e^{-\lambda.t}$

Le nombre de noyaux restant à l'instant t suit une loi exponentielle.

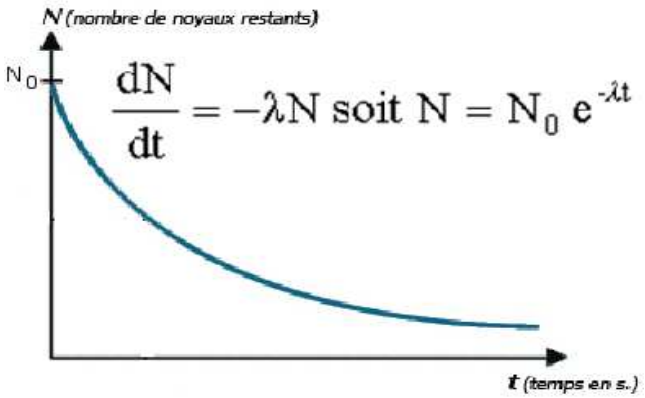
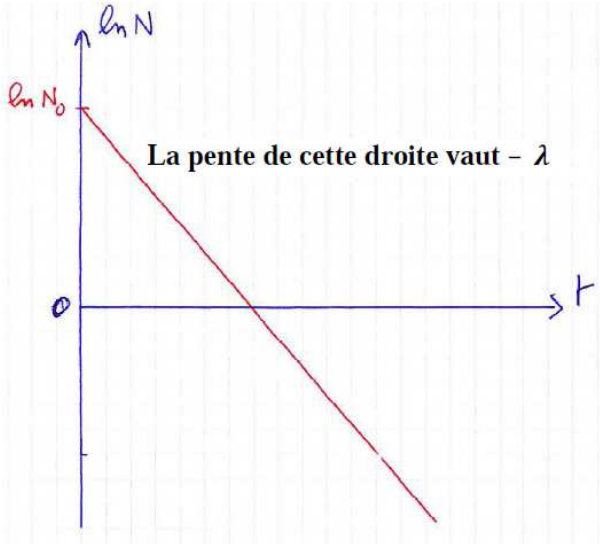


Fig. III.1. Décroissance radioactive en fonction du temps.



III.4.2. Activité radioactive '' A''

On appelle activité radioactive, le nombre de désintégrations par unité de temps.

$$A = - dn / dt = \lambda n$$

L'activité est donnée :

en d.p.s (désintégrations / seconde)

en d.p.min (désintégrations / minute)

en d.p.h (désintégrations / heure)

en Becquerel (Bq) ou en Curie (Ci).

1 Bq = 1 d.p.s

1 Curie = $3{,}7.10^{10}$ d.p.s

III.4.3. Période radioactive ou temps de demi vie ($T = t_{1/2}$)

La période radioactive est le temps au bout duquel la moitié des noyaux ont subi la désintégration.

$n = n_0 .e^{-\lambda.t}$

à $t = T = t_{1/2} \Rightarrow n = n_0/2$

$\Rightarrow n_0/2 = n_0 .e^{-\lambda.T} \Rightarrow ½ = e^{-\lambda.T}$

$\Rightarrow \ln(1/2) = \ln(e^{-\lambda.T}) \Rightarrow \ln 2 = \lambda.T$

$\Rightarrow T = t_{1/2} = \ln 2/ \lambda = 0{,}69/ \lambda$

NB : La valeur de T est indépendante de N_0.

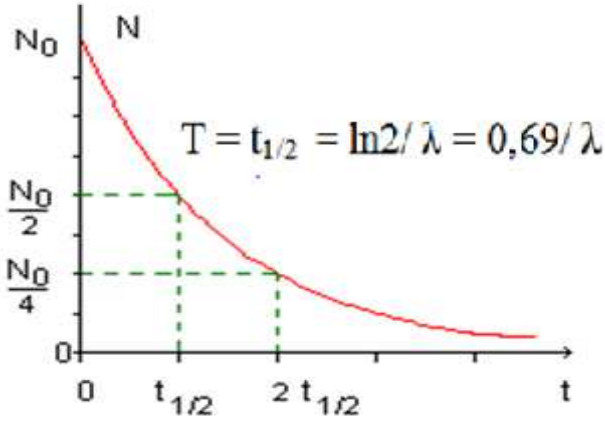


Fig. III.2. Représentation de la période radioactive.

III.4.4. Constante de temps " τ "

$\tau = 1 / \lambda$, à une durée, est appelée constante de temps de l'échantillon radioactif. à l'instant $t = \tau$, le nombre de noyaux est égal à ce qui représente une diminution de 63% par rapport au nombre initial de noyaux N_o. La tangente à l'origine de la courbe représentative de la décroissance radioactive N(t) coupe l'axe des abscisses en $t = \tau$.

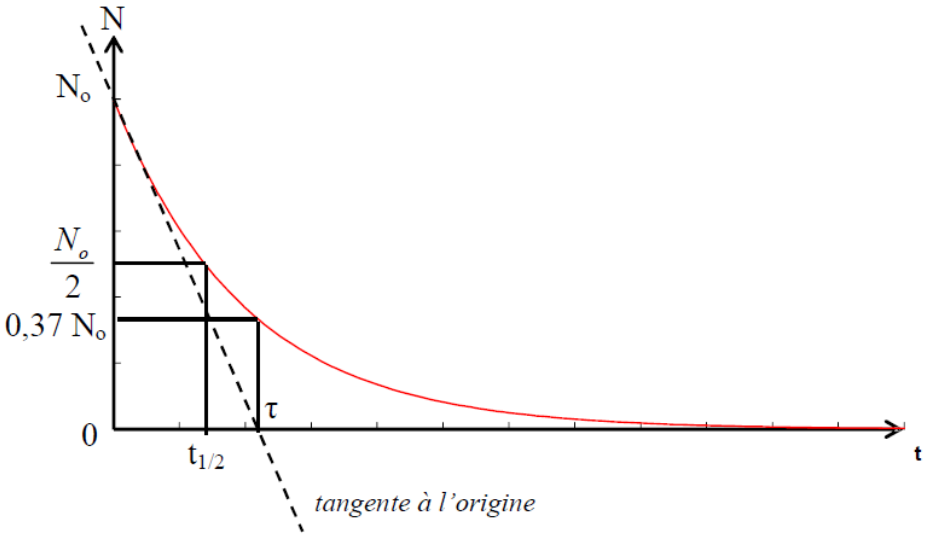


Fig. III.3. Représentation de la constante de temps.

III.5. Applications et dangers de la radioactivité

III.5.1. Applications

- ✓ **Traceurs**

  - Injecter un traceur pour l'exploration de l'organisme humain.

  - Pour l'étude des mécanismes réactionnels.

  Exemple: $SO_3 + S^* Cl_2 \longrightarrow SO_2 + S^*OCl_2$

- ✓ ***Médecine***

  - Imagerie, radio, scanner, scintigraphie radiothérapie

  - Traitement de certaines tumeurs par irradiation, bombe au cobalt 60.

- ✓ **Alimentation**

  Stérilisation et conservation

- ✓ ***Armes nucléaires***

  Missiles nucléaires, bombe Atomique, bombe à Hydrogène et bombe à neutron.

- ✓ **Source d'énergie**

  Les piles atomiques (réacteurs nucléaires).

- ✓ **Datation d'échantillons anciens**

  Exemple : Si la période de $^{14}C^*$ est de 5568 ans et qu'un échantillon de charbon de bois donne une activité de A_0 = 15.3 d.p.min, Quel est l'âge de l'échantillon de bois trouvé pour A_t = 9.65 d.p.min.

  Solution : Nous avons, $A_0 = N_0.\lambda$, $A_t = N_t.\ \lambda$ et $N_t = N_0.e^{-\lambda t}$

  $\Rightarrow t = T/\ln 2\ .\ \ln (A_0/ A_t) = 3695$ années.

III.5.2. *Dangers*

- ✓ **Essais nucléaires et bombes**

  1ères armes nucléaires, 6 août Hiroshima, 9 août 1945 Nagasaki.

  Essais nucléaires français en Algérie, essais aériens à Reggane (1960).

- ✓ **Accidents**

  Three Miles Island, fusion d'un cœur de réacteur (1979).

  Tchernobyl, destruction d'un réacteur (1986).

- ✓ **Réacteurs nucléaires**

  En 2016, 441 réacteurs sont opérationnels dans le monde et 67 sont en construction.

- ✓ **Déchets nucléaires**

  Le temps d'attente pour que des déchets ne présentent plus de danger est d'autant plus bref que leur demi-vie est courte. Effets pathologiques et génétiques…etc.

Chapitre IV :
Structure électronique de l'atome

IV.1. Introduction

La découverte de la dualité onde corpuscule et le principe d'incertitude de Heisenberg ont donné naissance au modèle atomique de la mécanique quantique. En effet, de multiples observations expérimentales montrent qu'à l'échelle de l'atome, les comportements ne sont plus soumis au règne de la mécanique classique. Le but de ce chapitre est d'aborder les fondements expérimentaux de la chimie quantique ainsi que les concepts et définitions de base. Dans un deuxième temps, la répartition des électrons dans les diverses couches et sous-couches de l'atome sera évoqué. La connaissance des arrangements électroniques dans les atomes permet d'interpréter la plupart des propriétés physico-chimiques des éléments et de prédire leur évolution.

IV.2. Dualité onde-corpuscule de la lumière

En physique, la dualité onde-corpuscule est un principe lequel tous les objets peuvent présenter des propriétés d'ondes ou de particules. La lumière constituée de photons ''hυ'' de masse apparente ''m'' se déplace à une vitesse ''c'' en prenant le mouvement d'une onde de longueur d'onde $\lambda = h/m.c$, avec :

λ : la longueur d'onde en mètre (la distance parcourue par l'onde au cours d'une période)

h : constante de Planck, $h= 6{,}6253.10^{-34}$ J.s.

c : célérité de la lumière dans le vide, $c = 2{,}9979.10^{8}$ m/s.

υ : fréquence de l'onde en Hertz (nombre de vibrations par seconde).

Donc, la lumière présente un double aspect, ondulatoire et corpusculaire.

- ✓ La lumière porte une énergie de : $\Delta E = h.\upsilon = h.\ c/\lambda$ …(1) ⇒ Aspect ondulatoire.
- ✓ Einstein a montré l'équivalence masse-énergie : $\Delta E = m.c^2$ …(2) ⇒ Aspect corpusculaire

(1) et (2) : $h.\ c/\lambda = m.c^2 \Rightarrow \lambda = h/m.c$

Le spectre électromagnétique va de rayonnements de longueurs d'onde très courtes et très pénétrantes, tels les rayons γ produits par les désintégrations nucléaires, jusqu'à ceux de longueurs d'onde pouvant atteindre près de 1 km, comme les ondes radio. Selon la valeur de λ, on distingue les différents domaines du spectre électromagnétique comme le montre la figure suivante :

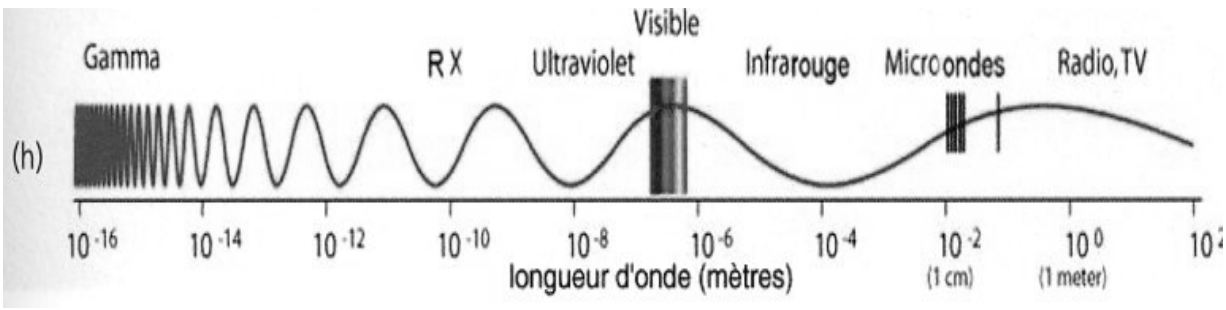


Fig. IV.1. Spectre électromagnétique de la lumière.

IV.3. Interaction entre la lumière et la matière

IV.3.1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Lorsqu'on excite par une décharge électrique un tube contenant de l'hydrogène, il émet un rayonnement rouge que l'on peut analyser à l'aide d'un prisme. La plaque photographique montre un spectre de raies (discontinues) et, chaque raie correspond à une fréquence '' υ'' et donc à une longueur d'onde ''λ'' caractéristique de l'hydrogène. L'ensemble des raies brillantes constitue le spectre d'émission de l'hydrogène.

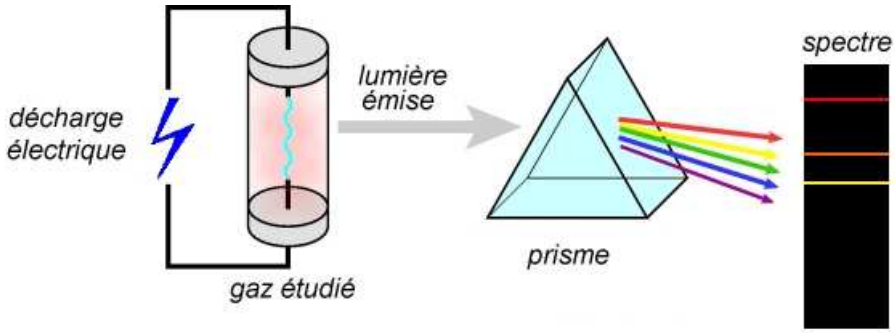


Fig. IV.2. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

IV.3.2. Relation empirique de Balmer - Rydberg

L'étude du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène montre aussi que les valeurs de ces fréquences obéissent à une relation empirique (relation mathématique déduite de l'expérience). Le physicien suisse, J. J. Balmer, proposa une formule donnant les longueurs d'onde des quatre raies dans le visible de l'atome d'hydrogène. Le physicien suédois J. R. Rydberg donna ensuite la relation suivante, plus intéressante :

$$\bar{\upsilon} = \upsilon/c = 1/\lambda = R_H \,.\, (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

R_H : constant de Rydberg, $R_H = 1{,}09678.10^7\ m^{-1}$.

$\bar{\upsilon}$: nombre d'onde en m^{-1}.

n_1 et n_2 : niveaux d'énergie

IV.3.3. Notion de série de raies

Lorsque les électrons passent d'un niveau d'énergie à un autre plus bas, ils émettent l'énergie sous forme de photons $\Delta E = h\upsilon$.

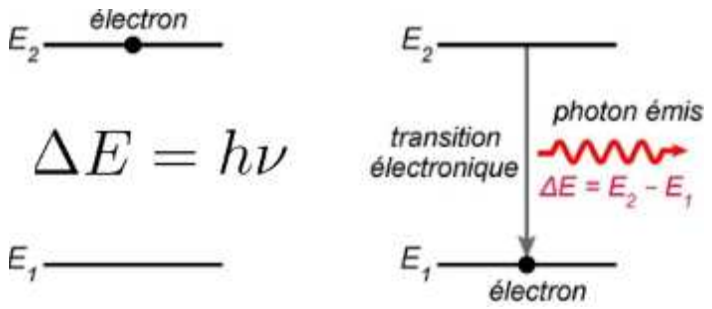


Fig. IV.3. Transition d'un électron entre deux niveaux énergétiques.

Le spectre, ensemble des longueurs d'onde des photons, forme des groupes de raies est appelés '' une série'' et porte le nom du chercheur qui l'a découverte.

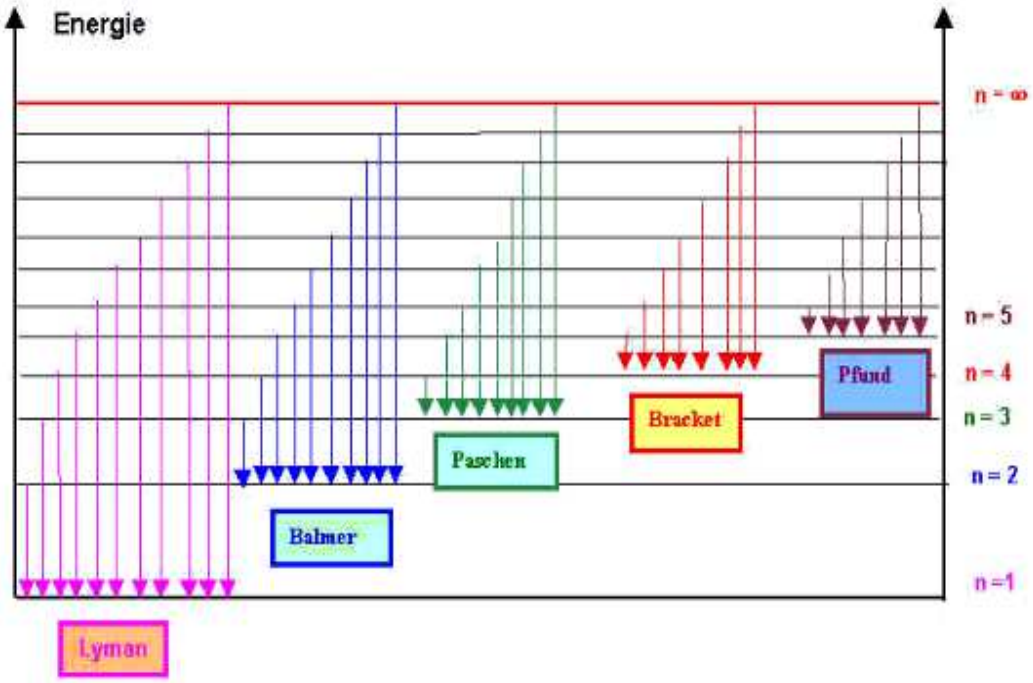


Fig. IV.4. Série de raies d'un spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

✓ ***Série de Lyman*** : ∈ UV

- première raie, $\lambda(1:2) = 121.6$ nm
- raie limite, $\lambda(1:\infty) = 91.2$ nm

✓ ***Série de Balmer*** : ∈ Visible

- première raie, $\lambda(2:3) = 656.3$ nm
- raie limite, $\lambda(2:\infty) = 364.7$ nm

✓ ***Série de Paschen*** : ∈ IR

- première raie, $\lambda(3:4) = 1876.0$ nm
- raie limite, $\lambda(3:\infty) = 820.6$ nm

✓ ***Série de Brackette*** : ∈ IR

- première raie, λ (4 ; 5) = 4052 nm
- raie limite, λ (4 ; ∞) = 1458 nm

✓ ***Série de Pfund*** : ∈ IR

- première raie, λ (5 ; 6) = 7460 nm
- raie limite, λ (5 ; ∞) = 2280 nm

IV.4. Modèle atomique de Bohr

IV.4.1. Postulats de Bohr

Bohr suggéra un model atomique, introduisant le nombre quantique n, à travers les quatre postulats suivants :

✓ Dans un atome, l'énergie de l'électron est quantifiée c-à-d, un électron ne peut se trouver que sur certaines orbites et, chacune de celle-ci correspond à un niveau énergétique bien déterminé.

✓ Durant son mouvement sur l'une de ces orbites, correspond une trajectoire circulaire et stable, l'électron ne rayonne pas de l'énergie, son énergie ne varie pas et reste à distance constante noyau-électron ⇒ orbite stationnaire.

✓ Le passage de l'électron d'une orbite à une autre ne peuvent s'effectuer que par des sauts discontinus appelés transitions électroniques, tel que : $\Delta E = E_f - E_i = h\upsilon$.

E_i = énergie correspondant à l'orbite de départ.

E_f = énergie correspondant à l'orbite d'arrivée.

✓ En absence des excitations extérieures, un électron se trouve sur le niveau d'énergie le plus bas possible de l'atome et donc à l'état fondamental (n = 1), sinon il est dans un état excité.

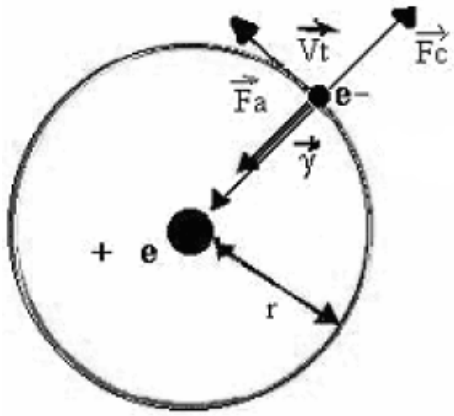
IV.4.2. Rayon des orbites stationnaires

L'électron est attiré du noyau avec la force d'attraction (coulomb) : $F_a = K.e^2/r^2$

K : constante de Colombe, $K = 9.10^9$ $N.m^2/c^2$.

L'électron se déplace avec une vitesse v sur une orbite circulaire de rayon ''r'' subit une force centrifuge, $F_c = m.v^2/r$.

Pour que l'orbite soit stationnaire et stable il faut



$\Rightarrow m.v^2/r = K.e^2/r^2 \Rightarrow m.v^2 = K.e^2/r$ …(1)

m : masse de l'électron

v : vitesse de l'électron

e : charge de l'électron

r : rayon de l'électron

n : nombre quantique principal

Le moment cinétique angulaire de l'électron, est égale au produit de la quantité de mouvement ''mv'' par le rayon ''r'', est un multiple de $h/2\pi \Rightarrow m.v.r = n . h/2\pi$

$\Rightarrow v = n . h/2\pi.m.r$ …(2)

(1) et (2) $\Rightarrow m. (n.h/2.\pi.m.r)^2 = K.e^2/r$

$\Rightarrow r = (h^2/4.\pi^2.m.K.e^2).n^2$ …(3)

$\Rightarrow r_n = r_1 . n^2$, avec :

$r_1 = (h^2/4.\pi^2.m.K.e^2) = 0,53.10^{-10}$ m = 0,53Å

- $r_1 = 0,53$Å : le rayon de la 1^{ére} orbite de Bohr.
- Les rayons des différentes couches K, L, M, N..., sont proportionnels au carré du nombre quantique principal n.

IV.4.3. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire

L'énergie totale (E_n) de l'électron sur son orbite englobe est égale à la somme de l'énergie cinétique (E_c) et potentielle (E_p).

$E_c = ½.m.v^2 = ½.K.e^2/r$, (voir relation 1)

$E_p = - \int_0^r F_a . dr = - K.e^2/r$

$E_n = E_c + E_p$

$E_n = -1/2. K.e^2/r$, avec la relation (3) : $r = (h^2/4.\pi^2.m.K.e^2).n^2$

$E_n = (- 2.\pi^2.m.K^2.e^4/h^2).1/n^2$

$\Rightarrow E_n = E_1/n^2$, avec :

$E_1 = - 2.\pi^2.m.K^2.e^4/h^2 = 2,1787.10^{-18}$ J = -13,6 eV

- E_1= -13,6 eV : l'énergie de l'électron dans la 1^{ére} orbite de Bohr (n = 1).
-
- Le rayon r et l'énergie totale de l'électron dépendent du nombre quantique n, qui présente le niveau énergétique.
- Les énergies de l'électron dans les orbites sont négatives. Cela est dû à notre choix arbitraire du niveau de référence de l'énergie potentielle à savoir : E_p ($r \longrightarrow \infty$) = 0. Ce choix est judicieux car le bon sens nous suggère d'attribuer à un électron libre au repos une énergie nulle.
- les couches correspondant à un nombre quantique n élevé sont les couches les plus énergétiques.
- Plus n augmente, plus r_n augmente et moins l'électron est lié au noyau. A la limite, si $n \longrightarrow \infty$, l'électron est sorti de l'atome. Ce dernier est alors ionisé.
- Si n augmente, les niveaux énergétiques se rapprochent de plus en plus.
- Le niveau d'énergie le plus bas correspond à n = 1 (couche K). C'est l'état fondamental de l'atome. Si n > 1, l'atome se trouve dans un état excité.
- L'énergie d'ionisation $E_{ionisation}$ de l'atome d'hydrogène est l'énergie minimale qu'il faut lui fournir pour arracher l'électron à partir de l'état fondamental. On voit que : $E_{ionisation} = |E_1|$. Donc, $E_{ionisation}$ = 13,6 eV pour l'atome d'hydrogène.

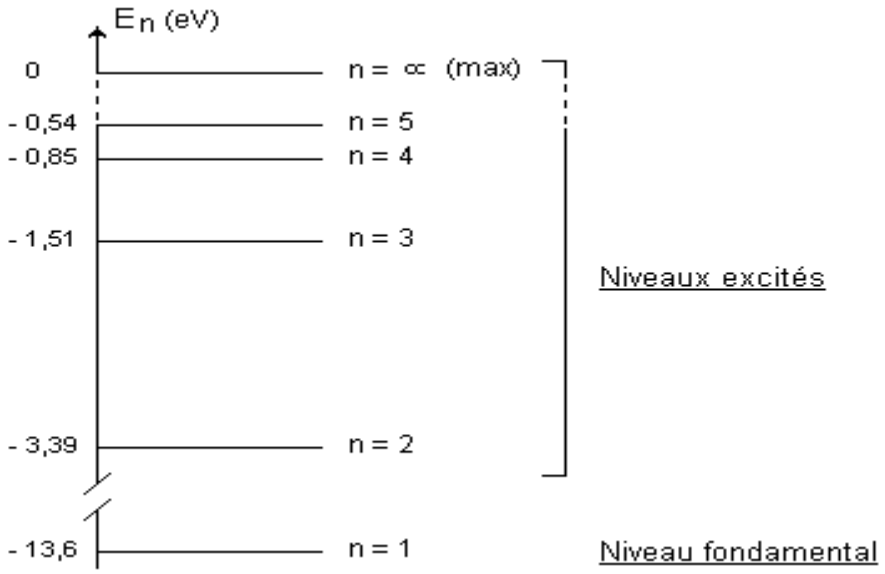


Fig. IV.5. Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.

- Lors de la transition de l'électron vers un niveau supérieur, il y a absorption d'énergie; lors de la transition de l'électron vers un niveau inférieur, il y émission d'énergie.

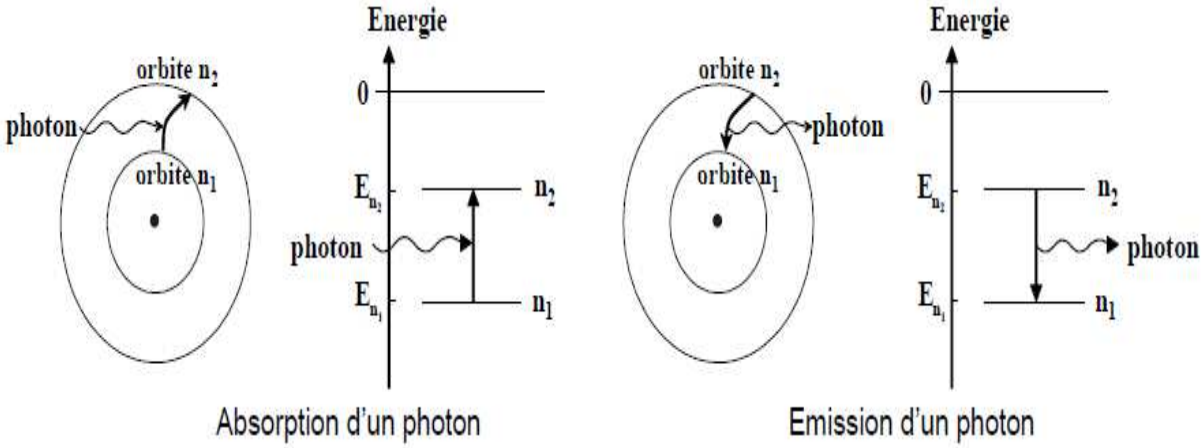


Fig. IV.6. Emission et absorption d'un photon.

IV.4.4. *Expression de la constante de Rydberg*

On a : $\Delta E_{n1 \rightarrow n2} = E_{n2} - E_{n1}$

$= -1/n_2^2 . (2k^2e^4\pi^2m / h^2) + 1/n_1^2 . (2k^2e^4\pi^2m / h^2)$

$= (2k^2e^4\pi^2m / h^2). (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$

$\Delta E = h\upsilon \Rightarrow \upsilon = \Delta E / h$

Donc, $\upsilon = (2k^2e^4\pi^2m / h^3) . (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$

$\bar{\upsilon} = \upsilon / c \Rightarrow \bar{\upsilon} = (2k^2e^4\pi^2m / h^3.c) . (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$

$\Rightarrow R_H = 2k^2e^4\pi^2m / h^3.c$: constate de Rydberg.

IV.4.5. *Applications du modèle de Bohr aux hydrogénoïdes*

L'hydrogénoïde est un ion possédant qu'un seul électron, c'est donc, un atome auquel on a arraché tous les électrons sauf un et, ayant une formule générale : ${}^{A}_{Z}X^{(z-1)+}$.

<u>Exemples</u> :

${}^{4}_{2}He^{+}$; ${}^{7}_{3}Li^{2+}$; ${}^{9}_{4}B^{3+}$

L'application de la théorie de Bohr aux hydrogénoïde mène aux expressions suivantes :

- $r_n = r_1 . n^2 / z$
- $E_n = E_1 . z^2/n^2$

- $\bar{\upsilon} = \upsilon/c = 1/\lambda = R_H \,.\, z^2.\, (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$

IV.4.6. Insuffisance du modèle de Bohr

- Le model de Bohr est incapable d'expliquer le spectre des atomes poly-électroniques.
- Dans ce model et pour les atomes poly-électroniques, il n'est pas possible de considérer l'électron comme une particule dont position et vitesse peuvent être connues à tout instant.
- Le modèle ne peut pas expliquer le dédoublement des raies dans le spectre de l'atome en présence d'un champ magnétique intense (effet Zeeman) ou d'un champ électrique (effet Stark).

IV.5. L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

IV.5.1. Relation de De Broglie

Louis De Broglie émet l'hypothèse qu'à toute particule de masse ''m'' se déplaçant a une vitesse ''v'', et notamment les électrons, on peut associer un phénomène ondulatoire de longueur d'onde λ, telle que :

$$\lambda = h/m.v$$

<u>Exemple :</u>

- Particule macroscopique (balle de tennis) : m = 50g ; v = 40 m/s

$\lambda = h/m.v = 6{,}62.10^{-34}/50.10^{-3}.40 = 3{,}31.10^{-31}$ m $\Rightarrow$ λ n'a aucun sens.

- Particule microscopique (électron) : m = $9{,}1.10^{-31}$ Kg ; v = 10^7 m/s.

  $\lambda = h/m.v = 6{,}62.10^{-34}/9{,}1.10^{-31} \,.\, 10^7 = 0{,}73.10^{-10}$ m = 0,73 Å $\approx \lambda_{RX} \Rightarrow$ valeur tout à fait mesurable.

En résumé, la longueur d'onde n'a de signification physique que si elle est appliquée à l'échelle microscopique.

IV.5.2. Principe d'incertitude de Heisenberg

Heisenberg énonça son inégalité suivante :

Il est impossible de déterminer avec exactitude et au même moment, la quantité de mouvement ''mv'', ainsi que la position ''x'' d'une particule en mouvement. Cette affirmation s'exprime par : $\Delta P.\Delta x \geq h/2\pi \Rightarrow \Delta v.\Delta x \geq h/2\pi.m$

ΔP : l'incertitude sur sa quantité de mouvement.

Δx : l'incertitude sur sa position x.

Δv : l'incertitude sur sa vitesse v.

IV.5.3. Fonction d'onde et équation de Schrödinger

L'orbitale de chaque électron d'un atome donné est exprimée par une fonction d'onde $\Psi_{(x,y,z)}$, c.à.d., de considérer l'électron comme une onde. L'onde stationnaire $\Psi_{(x,y,z)}$ est une fonction purement mathématique :

- Elle n'a pas de signification physique.
- Elle est fonction des coordonnées de l'électron (x,y,z,t).
- Elle donne un couple de solutions : la fonction d'onde (Ψ) et l'énergie totale (E) associée.

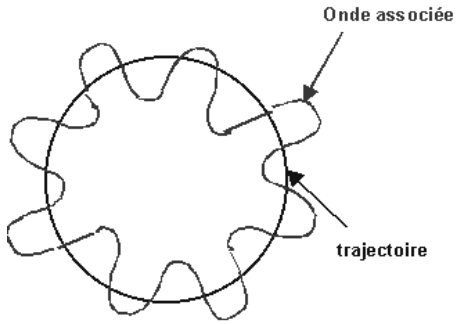


Fig. IV. 7. Représentation de l'électron considéré comme une onde stationnaire.

L'équation que doit vérifier la fonction d'onde est obtenue par Schrödinger en 1927, telle que :

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\,\Psi = 0$$

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

Ψ : la fonction d'onde

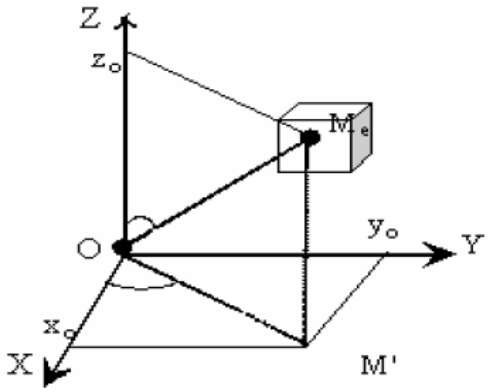
E : Energie total de la particule

V : Energie potentielle la particule

∇ : L'opérateur laplacien

h : constante de Planck

x, y et z : les coordonnées de la particule



L'équation de Schrödinger permet de :

- relier l'énergie de la particule à sa fonction d'onde.
- régir l'évolution dans l'espace de la fonction d'onde.
- de trouver, ou d'estimer la valeur de E de la particule étudiée.

<u>NB:</u> La résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes poly-électroniques est complexe.

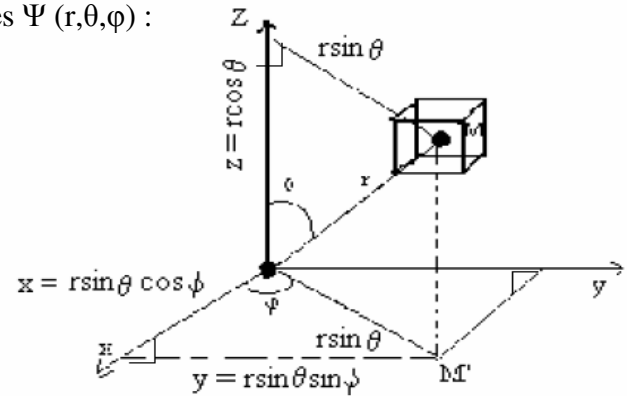
IV.5.4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger

Les solutions de l'équation de Schrödinger peuvent être exprimées, plus facilement, en fonction des coordonnées sphériques Ψ (r,θ,φ) :

x = r.sinθ.cosφ

y = r.sinθ.sinφ

z = r.cosθ



La fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$ solution de l'équation de Schrödinger prend la forme suivante :

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = R(r) \cdot Y(\theta,\varphi)$$

Partie radiale Partie angulaire

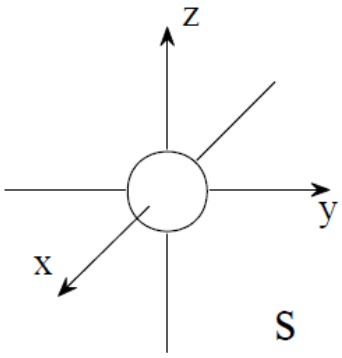
- $\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi)$: est appelée orbitale atomique.
- R(r) : renseigne sur l'espace dans lequel peut évoluer l'électron (variation de l'orbitale avec la distance ''*r*'' au noyau), soit la densité électronique.
- Y(θ,φ) : nous renseigne sur le forme de l'espace ou peut évoluer l'électron, soit l'orbitale atomique.
- $\Psi^2_{n,l,m}$: permet d'obtenir la densité de probabilité de présence de l'électron.

IV.5.5. Notion d'orbitale atomique (O·A)

Selon les éléments de symétrie de la fonction d'onde (Ψ), on distingue les orbitales suivantes :

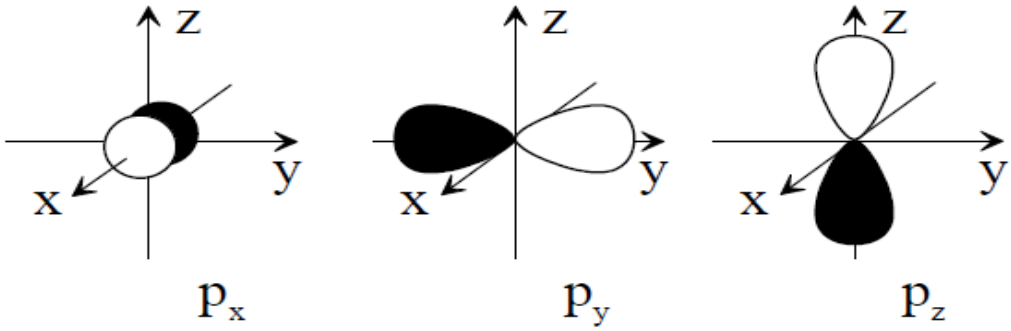
✓ **Les orbitales S :**

- sont définies par l = 0 et m = 0.
- sont représentées par une sphère centrée sur l'origine.
- n'ont pas de dépendance angulaire.



✓ **les orbitales P :**

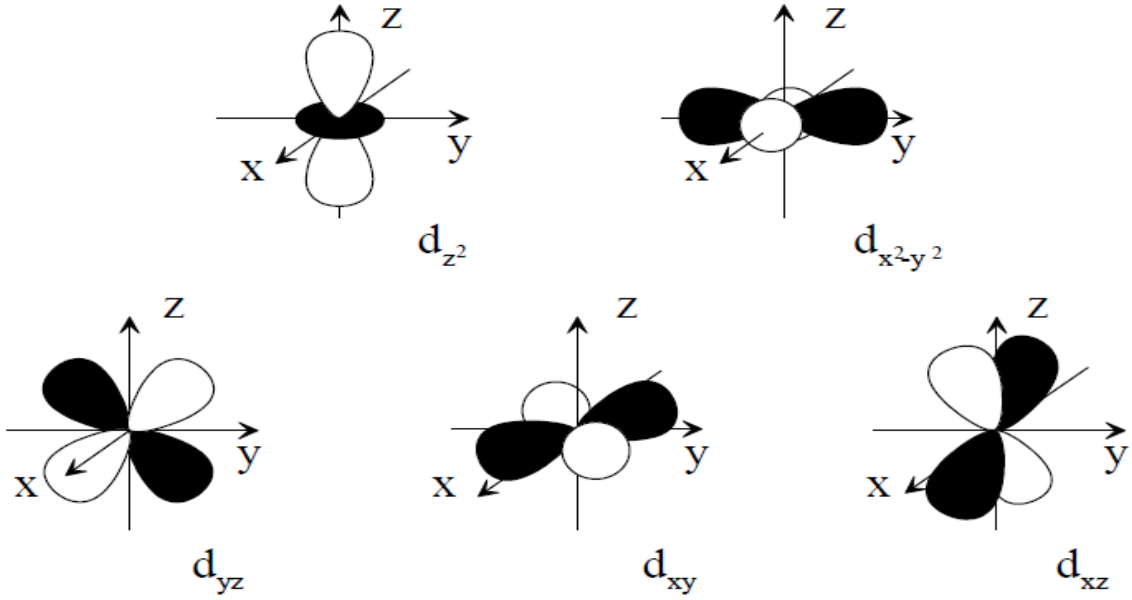
- sont définies par l = 1 et m = -1, 0, +1.
- sont représentées par deux lobes tangents à l'origine.
- ont une symétrie de révolution autour d'un des axes de coordonnées, d'où : P_x, P_y et P_z.
- ont deux lobes de signes opposés : signe + pour la partie claire et signe - pour la partie sombre.



✓ **Les orbitales d :**

- sont définies par l = 2 et m = -2, -1, 0, +1, +2
- Les OA d_z^2 et d_x^2-y^2 qui se développent sur les axes.
- Les OA d_{xz}, d_{xy}, d_{yz} qui se développent sur les bissectrices des axes.
- Les lobes opposés sont de même signe.

- Elles présentent deux plans nodaux, sauf d_z^2 qui présentent des surfaces nodales.



IV.5.6. Nombres quantiques

Dans le modèle ondulatoire, l'état quantique de l'électron dans un atome est caractérisé par quatre nombres quantiques n, l, m et s.

IV.5.6.1. Nombre quantique principal ''n''

Il définit la couche électronique (niveau d'énergie), $n \geq 1$.

Valeur de n	1	2	3	4	5	6	…
Couche électronique	K	L	M	N	O	P	…
Nombre d'électrons	2	8	18	32	50	72	…

IV.5.6.2. Nombre quantique secondaire "ℓ"

Ce nombre caractérise la sous couche (ou le sous niveau) occupée par l'électron et le type de la forme géométrique da la trajectoire de l'électron, tel que : $0 \leq \ell \leq n - 1$. Selon la valeur de ℓ, on donne un nom à la sous couche.

Valeur de ℓ	0	1	2	3	4
Sous couche	s	p	d	f	g

IV.5.6.3. Nombre quantique magnétique ''m''

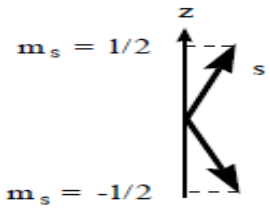
Ce nombre définit le nombre d'orientation dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à un champ magnétique. Il permet de savoir le nombre de cases

quantiques occupées par l'électron, tel que : $-\ell \leq m \leq +\ell$. On utilise une case quantique représentée par un rectangle □.

Valeur de ℓ	0	1	2	3
Sous couche	s	p	d	f
Valeur de m	0	-1, 0 ,+1	-2 , -1, 0 ,+1 ,+2	-3 , -2 , -1, 0 ,+1 ,+2 , +3
Nombre de Case quantique	□	□□□	□□□□□	□□□□□□□
Nombre d'électrons au maximum	2	6	10	14

IV.5.6.4. Nombre quantique magnétique de spin "m_s"

Le spin est le moment cinétique intrinsèque des particules quantiques. Il traduit le sens de rotation de l'électron autour de lui-même et par rapport au noyau. Le nombre de spin prend deux valeurs, $m_S = +1/2$ ou $-1/2$.



IV.6. Configurations électroniques des éléments chimiques

Le remplissage des orbitales atomiques doit impérativement respecter les quatre bases suivantes :

✓ Principe de stabilité

✓ Principe de Pauli

✓ Règle de Hund

✓ Règle de Klechkowski

IV.6.1. Principe de stabilité

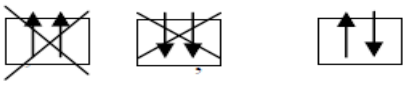
À l'état fondamental, l'atome est dans un état énergétique le plus stable, c.à.d, l'énergie la plus basse. Les états d'énergies supérieures sont excités.

IV.6.2. Principe de Pauli

On peut résumer le principe de Pauli comme le suivant :

- Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques (n, ℓ, m et s) identiques.
- On ne peut placer que deux électrons au maximum de spin opposés.

- S'il n'y a qu'un seul électron dans la case quantique on le dit : célibataire ou non apparié.
- Une case quantique vide signifie une lacune électronique.



IV.6.3. Règle de Hund

Les électrons se placent de façon à occuper le plus grand nombre possible. On occupe donc, les orbitales atomiques avec des moments de spin positifs avant de les saturer.

IV.6.4. Règle de Klechkowski

La règle de Klechkowski est une méthode qui décrit l'ordre de remplissage des électrons dans les sous couches. Elles sont remplies par ordre croissant d'énergie. Dans la représentation de la règle de Klechkowski, on écrit les diverses couches et sous couches dans un tableau. Chaque ligne a une valeur de n et chaque colonne a une valeur de ℓ. Le remplissage se fait selon les diagonales.

L'ordre de remplissage des sous couches est :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^6\ 7s^2\ 5f^{14}\ 6d^{10}\ 7p^6$…….

<u>Exemple :</u>

$_{9}F$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$

$_{35}Br$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$

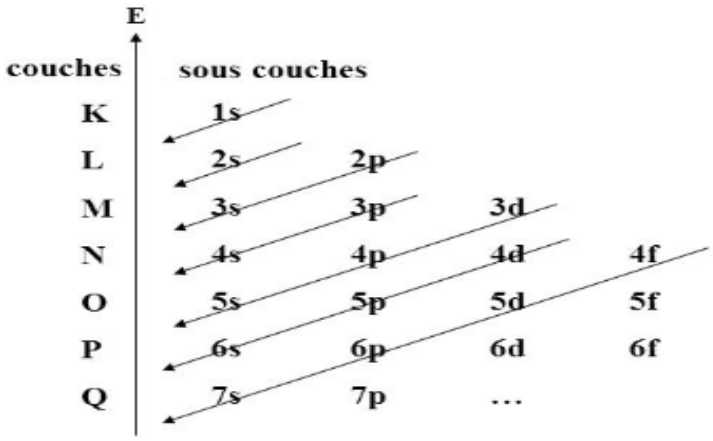
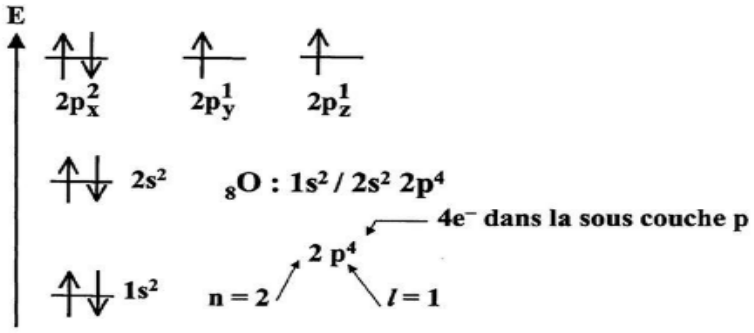


Fig. IV.8. Règle de Klechkowski.

Exemple : $_8O$



IV.6.5. *Exceptions de la règle de Klechkowski*

Il existe des exceptions à la règle de Klechkowski, certains métaux de transition ainsi que certains lanthanides et actinides ne respectent pas cet ordre. On observe alors un transfert entre leur sous-couche s (pour les métaux de transition) ou f (pour les lanthanides et actinides) au profit de leur sous-couche d ce qui permet à cette dernière d'être remplie (10 électrons) ou demi remplie (5 électrons) ⇒ Un gain de stabilité des sous couches remplies et demi-remplies en est la cause.

Elément	*symbole*	*Configuration selon Klechkowski*	*Configuration réelle*
Chrome	$_{24}Cr$	$[Ar]3d^4 4s^2$	$[Ar]3d^5 4s^1$
Cuiore	$_{29}Cu$	$[Ar]3d^9 4s^2$	$[Ar]3d^{10} 4s^1$
Niobium	$_{41}Nb$	$[Kr]4d^3 5s^2$	$[Kr]4d^4 5s^1$
Molybdène	$_{42}Mo$	$[Kr]4d^4 5s^2$	$[Kr]4d^5 5s^1$
Ruthénium	$_{44}Ru$	$[Kr]4d^6 5s^2$	$[Kr]4d^7 5s^2$
Rhodium	$_{45}Rh$	$[Kr]4d^7 5s^2$	$[Kr]4d^8 5s^1$
Palladium	$_{46}Pd$	$[Kr]4d^8 5s^2$	$[Kr]4d^{10}$
Argent	$_{47}Ag$	$[Kr]4d^9 5s^2$	$[Kr]4d^{10} 5s^1$
Lanthanide	$_{57}Tn$	$[Xe]4f^1 6s^2$	$[Xe]5d^1 6s^2$
Cérium	$_{58}Ce$	$[Xe]4f^2 6s^2$	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$
Gadolinium	$_{64}Gd$	$[Xe]4f^8 6s^2$	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$
Platine	$_{78}Pt$	$[Xe]4f^{14} 5d^8 6s^2$	$[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$
Or	$_{79}A4$	$[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^2$	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Actinium	$_{89}Ac$	$[Rn]5f^1 6d^0 7s^2$	$[Rn]6d^1 7s^2$
Thorium	$_{90}Th$	$[Rn]5f^2 6d^0 7s^2$	$[Rn]6d^2 7s^2$
Protactinium	$_{91}Pa$	$[Rn]5f^3 6d^0 7s^2$	$[Rn]4f^2 6d^1 7s^2$
Uranium	$_{92}U$	$[Rn]5f^4 6d^0 7s^2$	$4f^3 6d^1 7s^2$
Neptunium	$_{93}Np$	$[Rn]5f^5 6d^0 7s^2$	$4f^4 6d^1 7s^2$
Curium	^{96}Cm	$[Rn]5f^8 6d^0 7s^2$	$4f^7 6d^1 7s^2$

Tableau. IV.1. Exceptions de la règle de Klechkowski.

IV.6.6. Couche de valence

La couche de valence est la plus externe de l'atome, partiellement ou totalement remplie. C'est elle qui fixe les propriétés physico-chimiques. Généralement, on écrit la configuration électronique sous la forme condensée suivante :

Configuration électronique = [configuration du gaz rare] + [configuration de la couche de valence].

Les gaz rares (ou nobles ou inertes) sont chimiquement stables et ont une configuration électronique de la couche de valence : $ns^2\ np^6$. Les gaz rares sont : [$_{2}$He], [$_{10}$Ne], [$_{18}$Ar], [$_{36}$Kr], [$_{54}$Xe], [$_{86}$Rn].

Exemple :

$_{23}V$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3$ (configuration électronique détaillée)

: [$_{18}$Ar] $4s^2\ 3d^3$ (configuration électronique condensée)

Nous avons : 18 électrons de cœurs et 5 électrons de valence pour $_{23}V$.

IV.6.7. Règle de Stater : effet écran

La règle de Stater est une méthode utilisée pour évaluer la charge nucléaire effective. Slater proposa de remplacer, pour un électron dans un système multiélectronique, l'ensemble : "attraction par le noyau " + "répulsions électroniques" par une "attraction par un noyau de charge effective Z* < Z.

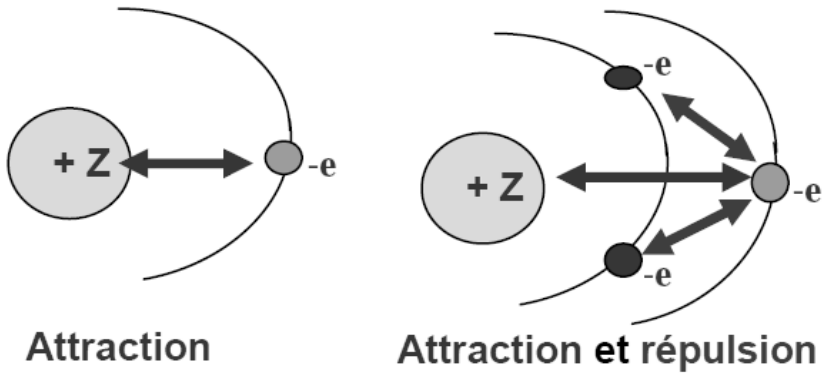


Fig. IV. 9. Représentation des phénomènes d'attraction et de répulsion électronique.

L'effet des autres électrons est alors reporté dans un effet d'écran et la charge effective perçue par chaque électron est :

$$Z^* = Z - \sigma.$$

Z* : charge nucléaire effective.

σ : constante d'écran de Slater.

i \ j	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p
1s	0,31				
2s2p	0,85	0,35			
3s3p	1	0,85	0,35		
3d	1	1	1	0,35	
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35

Tableau. IV.2. Valeurs des constantes d'écran de Slater.

Exemple :

Selon la règle de Slater, calculer la charge nucléaire effective (Z*) d'un électron sur l'orbitale 4p de l'élément $_{34}Se$.

$_{34}Se$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^4$

$\Rightarrow\ (1s^2)\ (2s^2\ 2p^6)\ (3s^2\ 3p^6 3d^{10})\ (4s^2\ 4p^4)$

$Z^*_{4p} = 34 - (5.\ \sigma_{4s,4p \rightarrow 4p} + 10.\ \sigma_{3d \rightarrow 4p} + 8.\ \sigma_{3s,3p \rightarrow 4p} + 8.\ \sigma_{2s,2p \rightarrow 4p} + 2.\ \sigma_{1s \rightarrow 4p})$

$Z^*_{4p} = 34 - (5\ .\ 0,35 + 10\ .\ 0,85 + 8\ .\ 0,85 + 8.1 + 2.1)$

$Z^*_{4p} = 9,95.$

Chapitre V :
Classification périodique des éléments chimiques

V.1. Introduction

La classification périodique des éléments est pour le chimiste une référence permanente. Elle a été construite à partir d'observations expérimentales, sur la base d'analogies constatées entre les caractères chimiques de certains corps simples. De longues recherches se sont déroulées pendant près d'un siècle pour obtenir le tableau connu aujourd'hui.

V.2. Classification périodiques de Mendeleïev

La classification périodique des éléments chimiques a été proposée en 1869 par D. Mendeleïev (chimiste russe). À son époque, seul 66 éléments qui ont été connus et on ne disposait d'aucune information sur la structure de l'atome, ni bien sûr d'aucun modèle théorique susceptible d'en décrire les propriétés. Mendeleïev a classé les éléments par ordre croissant de leur masse atomique A. Ces éléments sont classés dans un tableau constitué de 8 lignes (périodes) et 12 colonnes (groupes), qui rendre compte de leur structure électronique fondamentale. Il a laissé des cases vides, qui seraient remplies par la suite, au fur et à mesure de la découverte des éléments correspondants. A la fin du XIXème siècle, un souci surgit lors de la découverte des gaz rares. La découverte de l'argon par William Ramsay et Lord Rayleigh (1894), du néon par Ramsay et Morris Travers (1898) pose problème : il n'y a pas de places prévues par Mendeleïev dans son tableau pour cette nouvelle famille.

V.3. Classification périodiques moderne

Actuellement, dans la classification périodique, les éléments sont classés de gauche à droite par numéro atomique ''Z'' croissant en respectant le règle de Klechkowski. À ce moment, il existe 118 éléments chimiques dont 92 sont naturels (exceptés $_{43}$Tc et $_{61}$Pm) et le reste sont des éléments artificiels. Le tableau périodique est réparti en :

- ✓ Lignes (périodes).
- ✓ Colonnes (groupes, sous-groupes A et B).
- ✓ Blocs (s, p, d et f).
- ✓ Familles (Alcalin, Alcalino-terreux, Métaux de transition, Gaz nobles, Lanthanides, Actinides, Métaux pauvres, Non-métaux).

V.3.1. Période

La ligne ou période comporte des éléments dont la couche externe correspond à la même valeur du nombre quantique principal n ⇒ ns, np, (n-1)d, (n-2)f. Elle débute par la sous couche p (à l'exception de la première période). Le dernier élément ainsi décrit étant un gaz rare de structure électronique ns^2 np^6. L'analyse par période du tableau périodique donne :

• **1ière période :** Uniquement la sous-couche 1s. L'hydrogène se place dans la case de gauche malgré ses propriétés qui diffèrent de celles des autres éléments de la colonne. L'hélium se place dans la dernière colonne malgré sa configuration (vu de ses propriétés (gaz rare).

• **2ième période :** Huit éléments (remplissage successif des sous-niveaux 2s et 2p) de configuration de cœur $1s^2$ schématisée par [$_2$He].

• **3ième période :** Huit éléments (remplissage successif des sous-niveaux 3s et 3p) de configuration de cœur [$_{10}$Ne].

• **4ième période :** La configuration de cœur de ces éléments est [$_{18}$Ar]. Le remplissage de cette période met en évidence l'inversion des sous-niveaux 3d et 4s.

• **5ième période :** La configuration de cœur de ces éléments est [$_{36}$Kr]. Le remplissage de cette période met en évidence l'inversion des sous-niveaux 4d et 5s.

• **6ième période :** La configuration de cœur de ces éléments est [$_{54}$Xe]. On a en plus intervention des orbitales 4f.

• **7ième période :** La septième période est incomplète car sur les 32 éléments qu'elle peut contenir, seuls 24 ont été découverts expérimentalement. Les sous-couches 5f et 6d sont très proches, ce qui implique que les exceptions à la règle de Klechkowsky sont très fréquentes. On n'a pu à ce jour mettre en évidence d'élément 7p. L'élément le plus stable de la période devrait en théorie être l'élément 118 (toutes les sous-couches seraient saturées). Tous les éléments de Z > 92 (Transuraniens) sont radioactifs.

Période n	*Configuration électronique*
1	ns^x
2	$[_2He]\ ns^x\ np^y$
3	$[_{10}Ne]\ ns^x\ np^y$
4	$[_{18}Ar]\ ns^x\ (n-1)d^z\ np^y$
5	$[_{36}Kr]\ ns^x\ (n-1)d^z\ np^y$
6	$[_{54}Xe]\ ns^x\ (n-2)f^w\ (n-1)d^z\ np^y$
7	$[_{86}Rn]\ ns^x\ (n-2)f^w\ (n-1)d^z\ np^y$
	Avec: $1 \leq x \leq 2$; $1 \leq y \leq 6$; $1 \leq z \leq 10$ et $1 \leq w \leq 14$

Tableau. V.1. Configuration électronique condensée pour chaque période n.

V.3.2. Groupe

Chaque colonne du tableau périodique contient des éléments ayant même structure électronique externe (couche de valence) et va constituer un groupe chimique (famille), les éléments d'un même groupe auront donc des propriétés très voisines. La nomenclature prévoit deux manières de nommer les groupes :

- Du 1^{ier} au 18ième groupe (nombres écrits en chiffres arabes : 1, 2,…18).
- Généralement, on utilise les sous-groupes A et B (nombres écrits en chiffres romains) :

  Sous-groupe A : I_A…VIII_A

  Sous-groupe B : I_B…VIII_B

  Les lettres A et B indiquent la nature des électrons de valence :

  Sous-groupe A : remplissage des sous-couches s et p

  Sous-groupe B : remplissage des sous-couches d et f

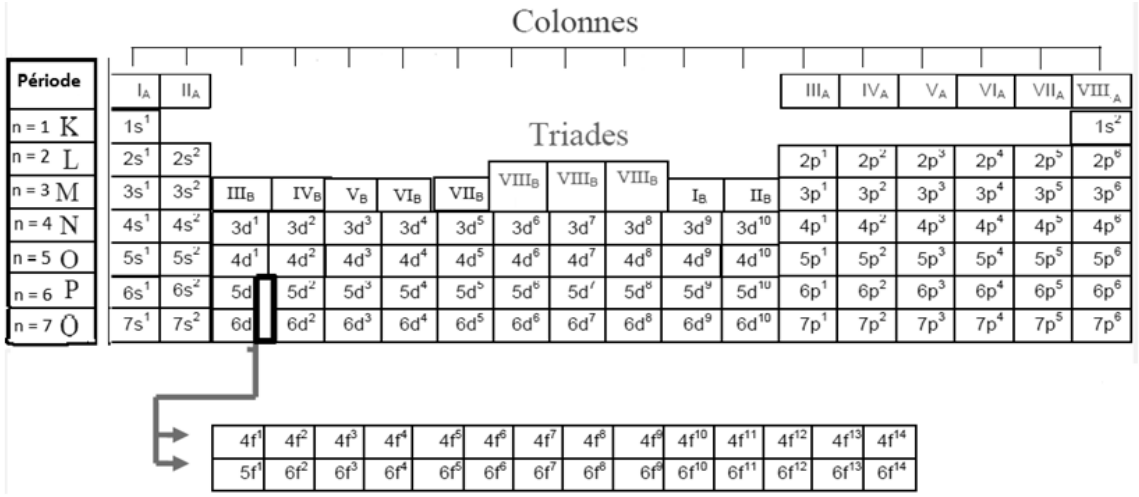


Fig. V.1. Configurations électroniques de la dernière sous-couche des éléments.

V.3.3. Blocs

Les éléments du tableau périodique sont répartis en quatre blocs : s, p, d et f, basé sur la configuration électronique externe de ces éléments.

Bloc s : Métaux alcalins, Métaux alcalino-terreux et l'hydrogène ∈ au sous-groupe A.

Bloc p : Métaux pauvres, Non-métaux et les gaz nobles ∈ au sous-groupe A.

Bloc d : Métaux de transition ∈ au sous-groupe B.

Bloc f : Lanthanides et les Actinides ∈ au sous-groupe B.

Exemple 1 : Détermination la position un élément dans le tableau périodique.

- $_{12}Mg$: $1s^2 2s^2 2p^3 3s^2 \Rightarrow [_{10}Ne]\ 3s^2$

  n = 3⇒ 3ième Période.

  Sous-couche s ⇒Bloc s.

  Bloc s ⇒ sous-groupe A.

  Nombre d'électrons de valence : 2 électrons ⇒ $_{12}Mg$ ∈ sous-groupe II_A

- $_{40}Zr$: $1s^2 2s^2 2p^3 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2 \Rightarrow [_{36}Kr]\ 5s^2 4d^2$
  n = 5⇒ 5ième Période.
  Sous-couche d ⇒Bloc d.
  Bloc d ⇒ sous-groupe B.
  Nombre d'électrons de valence : 4 électrons ⇒ $_{40}Zr$ ∈ sous-groupe IV_B

Exemple 2 : Détermination du numéro atomique (Z) d'un élément dans le tableau périodique.

Soit un élément : $_ZX$ ∈ à la 3ième période et, au sous-groupe VII_A

3ième Période ⇒ n = 3.

sous-groupe VII_A⇒ 7 électrons de valence.

sous-groupe ∈ au Bloc s ou bien le bloc p.

$_ZX$: $1s^2 2s^2 2p^3 3s^2 3p^5$ ⇒ Z = 17 : $_{17}Cl$.

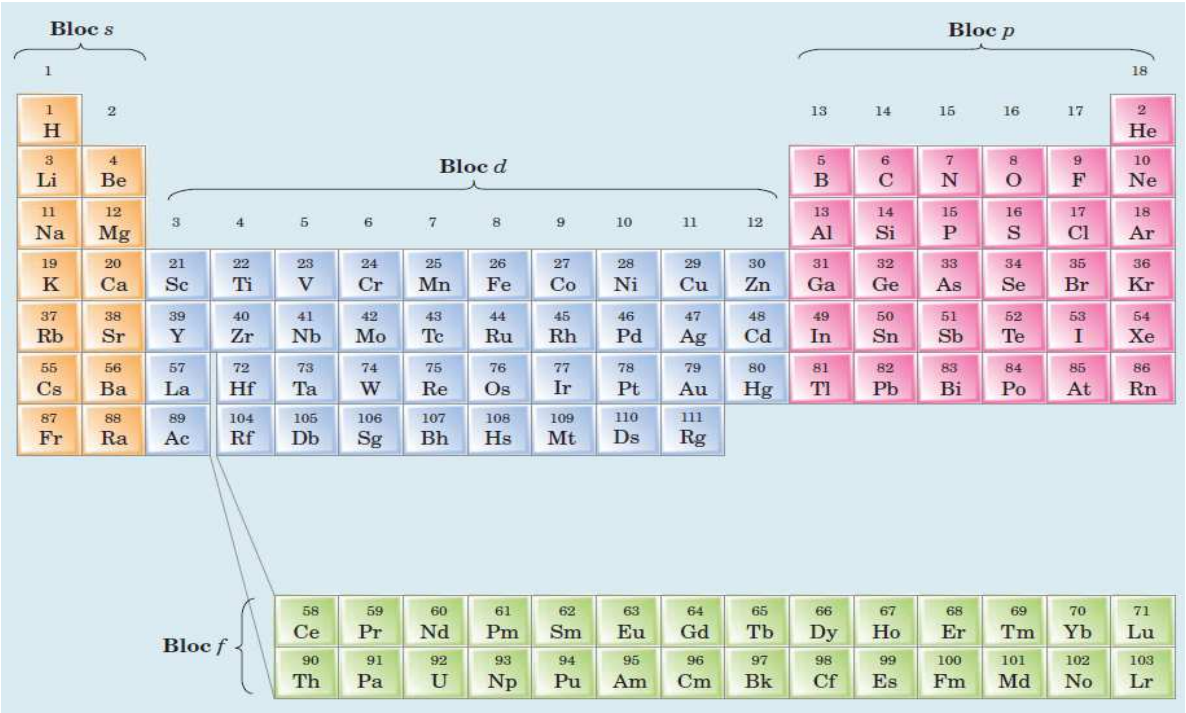


Fig. V.2. Différents blocs d'éléments du tableau périodique.

V.4. *Familles du tableau périodique*

Les familles chimiques sont des éléments ayant des caractéristiques physico-chimiques similaires dues au même nombre d'électrons de valence.

V.4.1. *Alcalins* (sous-groupe I_A, couche de valence ns^1)

- sont tous des métaux
- n'ont qu'un électron de valence
- sont des métaux mous qui réagissent spontanément avec le dioxygène de l'air ou l'eau.
- sont des réducteurs forts et ayant une réaction violente avec l'eau.
- ont une très grande réactivité et tendance à l'oxydation : $M \longrightarrow M^+ + 1é$

Exemples : $_3Li$, $_{19}K$, $_{55}Cs$, $_{87}Fr$

NB : l'hydrogène n'est pas considéré comme un alcalin. Il a tendance à se comporter comme un métal dans certaines conditions et comme un non-métal dans d'autres conditions. Il peut être comme un donneur ou récepteur d'électron.

V.4.2. *Alcalino-terreux* (sous-groupe II_A, couche de valence ns^2)

Ils sont très réactifs et plus durs que les alcalins et de bons conducteurs électriques. Ils auront tendance à donner 2 électrons pour former des cations : $M \longrightarrow M^{2+} + 2\,é$

Exemples : $_{12}Mg$, $_{20}Ca$, $_{56}Ba$.

NB : l'hélium est placé dans le bloc p, car il possède les propriétés des gaz rares.

V.4.3. *Familles des Chalcogènes* (sous-groupe VI_A) *et des Halogènes* (sous-groupe VII_A)

Les éléments de ces deux familles ont tendance à former des anions par gain respectivement de 2 électrons et d'un électron :

Chalcogène : $X + 2é \longrightarrow X^{2-}$, exemple : O^{2-}, S^{2-},…

Halogène : $X + 1é \longrightarrow X^{-}$, exemple : Cl^{-}, F^{-}…

Les halogènes sont fortement colorées et très nocives et ils ont la tendance à capter un électron pour avoir la configuration du gaz rare.

V.4.4. *Familles des gaz rares* (sous-groupe VIII_A, couche de valence ns^2np^6)

- Les gaz rares sont : [$_{2}He$], [$_{10}Ne$], [$_{18}Ar$], [$_{36}Kr$], [$_{54}Xe$], [$_{86}Rn$].
- Ils possèdent une couche de valence saturée (ns^2np^6).
- Ils ne donnent pratiquement aucune réaction chimique.
- Ils sont stables et ont un degré d'oxydation nul.
- Ils ne forment pas d'ions ni de molécules.
- Ils sont peu présents dans l'atmosphère terrestre

V.4.5. *Familles des éléments de transition*

- Ils sont des métaux qui ont une sous-couche d incomplète à l'état d'atome neutre ou d'ion.
- Ils peuvent donner des cations.
- Ils ont des propriétés physico-chimiques variables (ils réagissent différemment selon les corps chimiques en présence).

  Exemples : $_{21}Sc$, $_{29}Cu$, $_{42}Mo$, $_{78}Pt$.

V.4.6. *Familles des triades*

Une triade est un groupe de 3 éléments ayant des propriétés chimiques voisines. Plusieurs familles des triades sont identifiées et, parmi-celles-ci :

- Triades de lithium ($_{3}Li$, $_{11}Na$, $_{19}K$)
- Triades de Chlore ($_{17}Cl$, $_{35}Br$, $_{53}I$)
- Triades de Fer ($_{26}Fe$, $_{27}Co$, $_{28}Ni$)
- Triades de Soufre ($_{16}S$, $_{34}Se$, $_{52}Te$)
- Triades de Calcium ($_{20}Ca$, $_{38}Sr$, $_{56}Ba$)

V.4.7. Familles des terres rares (bloc f)

Les terres rares sont un groupe de métaux de propriétés voisines et se trouvent généralement sous forme d'oxydes, comprenant :

- Les lanthanides : sont les éléments de la sous-couche 4f, 6ième période et $57 \leq Z \leq 71$, ils tirent leur nom de Lanthane ($_{57}La$).
- Les actinides : sont les éléments de la sous-couche 5f, 7ième période et $89 \leq Z \leq 103$, ils tirent leur nom de l'Actinium ($_{89}Ac$).

V.5. Evolution des propriétés physico-chimiques des éléments

La réactivité d'un atome dépend de :

- sa structure électronique de la couche périphérique
- son énergie d'ionisation
- sa taille c.à.d, son rayon atomique
- son affinité électronique
- son électronégativité

L'atome a toujours tendance à atteindre la configuration du gaz rare le plus proche en fixant ou en perdant des électrons.

V.5.1. Evolution des rayons atomiques (r_a)

On peut définir le rayon atomique comme étant la moitié de la distance entre les centres des deux atomes tangents. Le rayon de l'atome décroit de gauche à droite dans une même période, car le numéro atomique Z (charge du noyau) augmente ⇒ la force d'attraction noyau-électron des couches internes augmente. Le rayon atomique augmente lorsqu'on passe de la couche K à la couche Q (dans une même colonne, le nombre de couches augmente) ⇒ la force d'attraction noyau-électron des couches externes diminue.

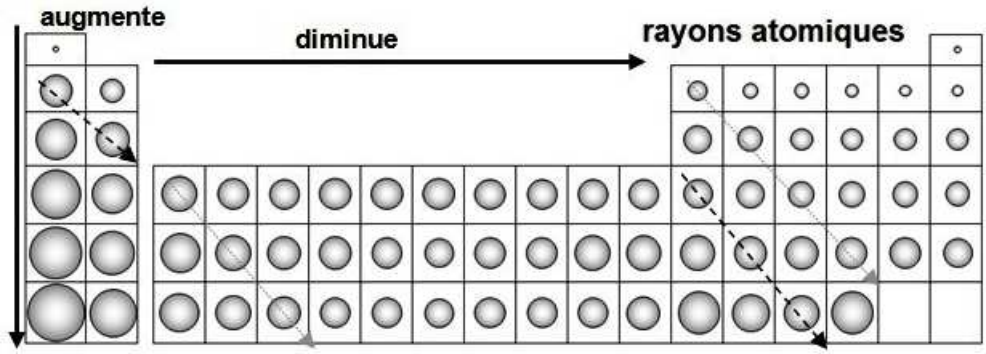


Fig. V.3. Evolution du rayon atomique dans un tableau périodique.

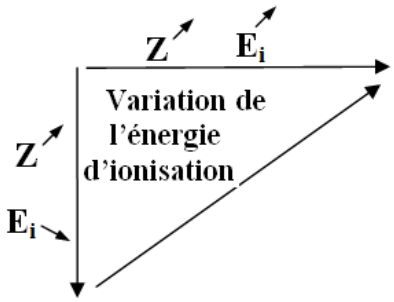
NB : ceci n'est pas valable pour certains cas dans les blocs d et f.

V.5.2. *Evolution de l'énergie d'ionisation* (E_i)

E_i est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un atome pour lui arracher un ou plusieurs électrons, du dernier niveau occupé de l'atome dans son état fondamental vers l'infini.

$$A + E_i \longrightarrow A^+ + 1é.$$

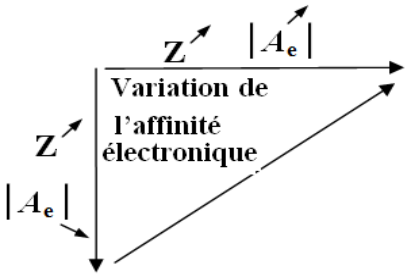
Pour arracher un électron à un atome, il faut fournir une énergie supérieure à la force d'attraction noyau-électron. Plus la force d'attraction est élevée, plus ''r_a'' est petit ⇒ plus E_i est grande. Dans une période, E_i augmente avec le numéro atomique Z, alors dans une colonne, E_i est inversement proportionnelle avec Z.



V.5.3. *Affinité électronique* (A_e)

L'affinité électronique est l'énergie libérée lorsqu'un électron est capté par un atome, c'est-à-dire, l'énergie qu'il faut fournir pour oxyder l'anion A^- à l'état d'atome gazeux A :

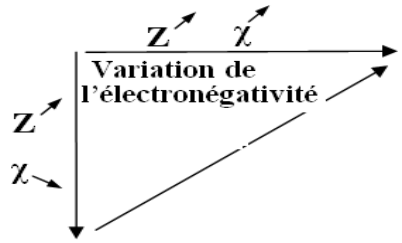
$$A + 1é \longrightarrow A^- + A_e$$



A_e augmente, lorsqu'on se déplace sur une période de gauche vers la droite car le rayon atomique ''r_a'' diminue. Le long d'une colonne, A_e diminue de haut en bas puisque r_a augmente et par la suite l'attraction noyaux-électrons externes diminue.

V.5.4. Electronégativité (χ)

L'électronégativité est la capacité que possède un atome à attirer vers lui un ou plusieurs électrons. L'électronégativité varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique. L'électronégativité d'un élément est évaluée par les échelles de Pauling et de Mulliken.



V.5.4.1. Echelle de Pauling (1932)

Pauling avait basé sur les énergies de dissociation des molécules diatomique. L'écart des électronégativités entre deux atomes A et B est la racine carrée de la différence entre l'énergie de dissociation des molécules AB et la moyenne des énergies de dissociation des molécules AA et BB, tel que :

$$\chi_B - \chi_A = 0{,}102 \,.\, (E_{AB} - (E_{AA}.E_{BB})^{1/2})^{1/2}, \text{ en Kj/mol}$$

NB : en choisissant comme référence χ(H) = 2,20 eV.

V.5.4.2. Echelle de Mulliken (1934)

L'électronégativité d'un élément est égale à la moyenne de E_i et A_e, tel que :

$$\chi = k.\,(E_i + A_e) / 2, \text{ en eV.}$$

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

NB: l'application de cette échelle est difficile car on ne connait pas ''A_e'' de tous les éléments chimiques.

V.5.4.3. Echelle d'Allred et Rochow (1958).

Cette échelle, très utilisée, est basée sur une électronégativité déterminée par le champ électrique à la surface de l'atome. Ce champ électrique étant proportionnel à Z_{eff}/r^2 :

$$\chi = k_1 \,.\, Z_{eff}/r^2 + k_2$$

r est le rayon moyen de l'électron de la sous couche la plus externe (le rayon de covalence de l'atome), et k_1 = 3,59×103 et k_2 = 0,744 sont des constantes permettant d'ajuster l'échelle à celle de Pauling.

V.5.5. Comportement métallique des éléments

V.5.5.1. Les métaux

- Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs *s* (hormis H), *d*, *f* et une moitié du bloc p.
- Ils sont tous solides à température ambiante (25°C), excepté le mercure ($_{80}$Hg) qui est liquide.
- Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

V.5.5.2. Les non-métaux

- Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc *p*, *ex.* F, O, N, C, P).
- Ils sont solides ou gazeux à 25°C, exceptionnellement liquide (Br_2).
- Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques. (sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)).

V.5.5.3. Les semi-métaux

A la frontière des deux catégories précédentes, ils se comportent comme des semi-conducteurs (composés dont la conductivité augmente avec la température, par exemple : $_{14}$Si et le $_{32}$Ge utilisés en électronique.

V.5.5.4. Critères de reconnaissance chimique

Les métaux donnent des Cations, leurs oxydes sont basiques, par exemple :

$$Ca \longrightarrow Ca^{2+} \quad \text{et} \quad CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

Les non-métaux donnent des Anions, leurs oxydes sont acides, par exemple:

$$Se \longrightarrow Se^{2-} \quad \text{et} \quad SeO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SeO_3$$

V.5.5.5. *Règle de Sanderson*

Un élément est métallique si le nombre d'électrons de sa couche de n le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période. (Sauf H et $_{32}$Ge).

Exemples :

- $_{12}$Mg : [$_{10}$Ne] $3s^2$, 2 électrons de valence, n=3 (appartient à la période 3) => 2 < 3 ⇒ $_{12}$Mg est un métal.
- $_{14}$Si : [$_{10}$Ne] $3s^4$, 4 électrons de valence, n=3 (appartient à la période 3) => 4 > 3 ⇒ $_{14}$Si n'est pas un métal.

Récapitulatif : Dans la période, quand $Z \nearrow \Rightarrow r_a \searrow,\ E_i \nearrow,\ |A_e| \nearrow,\ \chi \nearrow$

Dans la période, quand $Z \nearrow \Rightarrow r_a \nearrow,\ E_i \searrow,\ |A_e| \searrow,\ \chi \searrow$

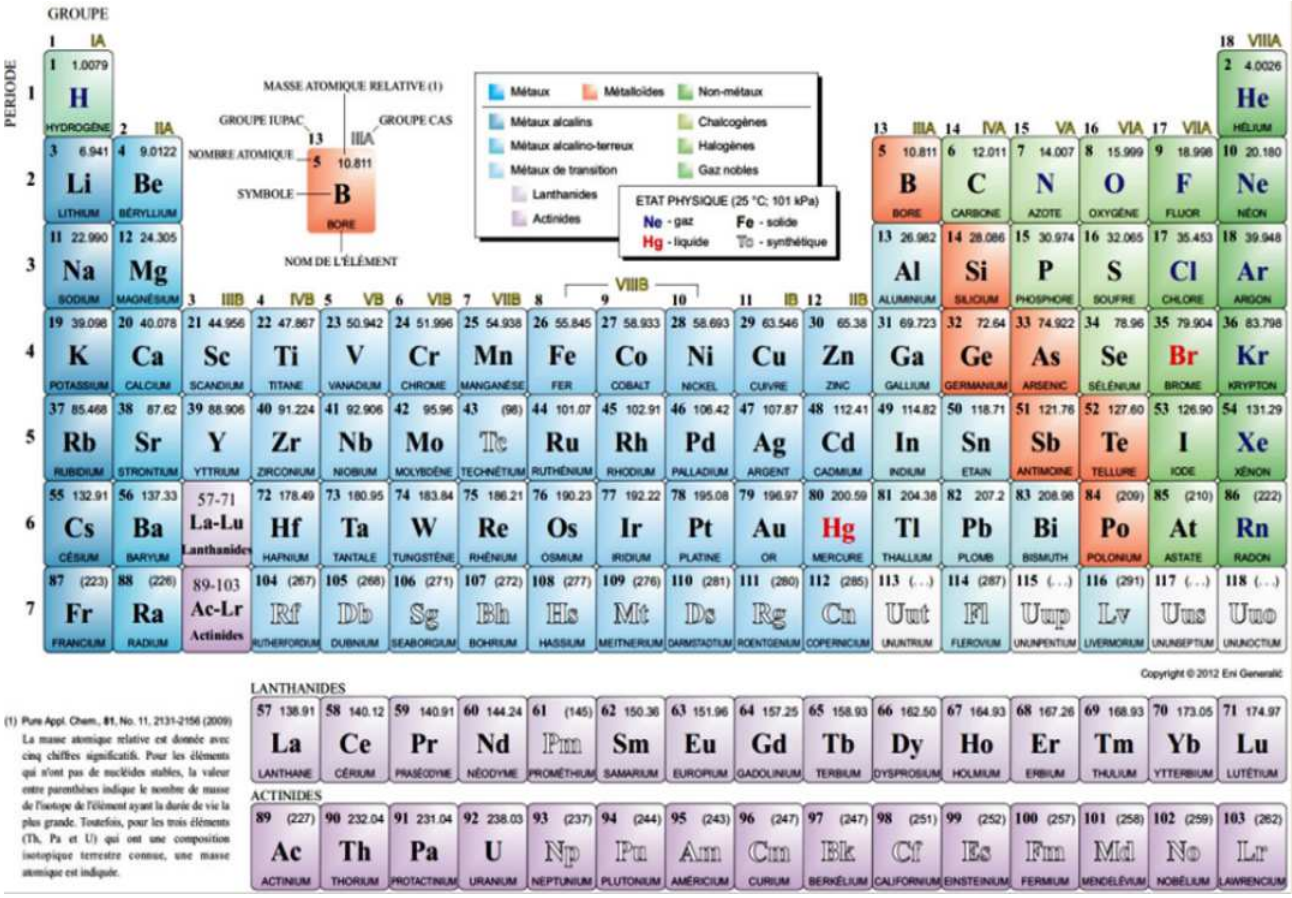


Fig. V.4. Tableau périodique des éléments chimiques.

Chapitre VI :
Liaisons chimiques

VI.1. Introduction

Les liaisons et la structure d'une molécule jouent un rôle déterminant dans les cheminements de toutes les réactions chimiques. A travers la liaison chimique entre deux atomes, une nouvelle entité a émergé donnant lieu à de nouvelles propriétés physico-chimiques, que les atomes isolés ne présentaient pas. La liaison chimique est donc plus que le simple assemblage d'atomes et des propriétés qu'ils présentent. Toutes ces réactions chimiques fondamentales dépendent de la structure géométrique des molécules: parfois, une différence minime dans la forme de la molécule suffit à orienter une réaction chimique vers une voie plutôt que vers une autre.

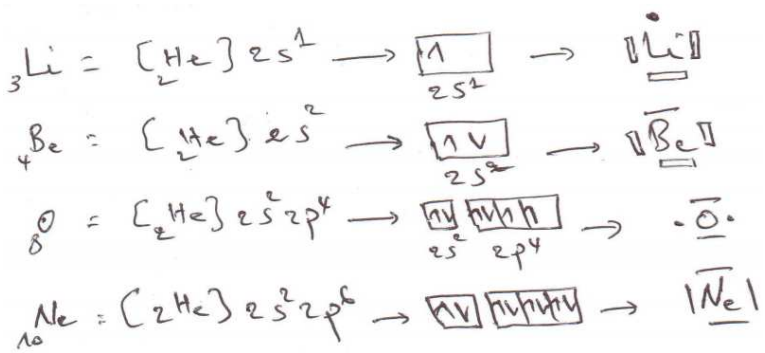
VI.2. Diagramme de Lewis des atomes et des molécules

VI.2.1. Diagramme des atomes

Dans cette représentation :

- ✓ seuls les électrons de valence sont considérés.
- ✓ les électrons célibataires sont notés par des points : $\dot{X}$
- ✓ les électrons appariés sont notés par des traits : $\ddot{X}$ ou $\bar{X}$
- ✓ une case vide est représentée par un rectangle : $\overline{\underline{X}}$

Exemples :

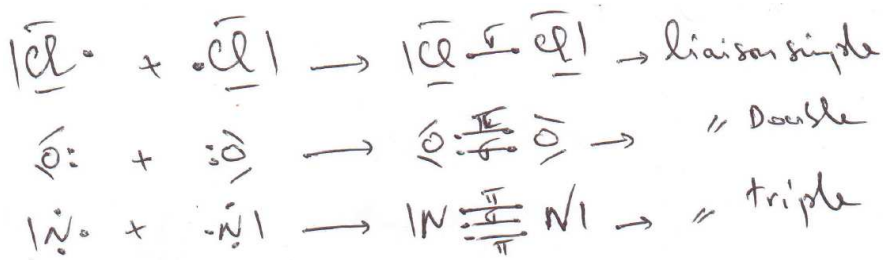


NB : La représentation de Lewis n'est utilisée que pour les éléments ne comportant que les sous-couches s et p ($ns^x np^y$) sur la couche de valence.

VI.2.2. Diagramme des molécules

Deux atomes peuvent s'unir entre eux par plusieurs liaisons multiples. Il existe trois types de liaisons : simple (A − B), double (A = B) et triple (A ≡ B).

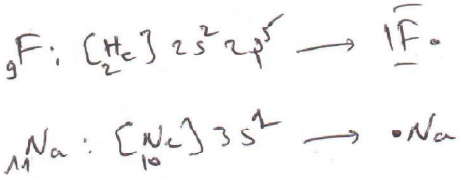
Exemples :



VI.3. Règle de l'octet

La règle de l'octet est une règle chimique simple qui énonce que les atomes tendent à se combiner de façon à avoir huit électrons dans leur couche de valence, ce qui leur donne la même structure électronique qu'un gaz rare ($ns^2 np^6$). Lewis a proposé la règle de l'octet : les atomes partagent autant de doublets d'électrons qu'il faut pour s'entourer de quatre doublets d'électrons, c'est-à dire d'un octet.

Exemples :



→ il doit gagner un électron → $_9F^-$ → $_{10}Ne$

→ il doit perdre un électron → $_{11}Na^+$ → $_{10}Ne$

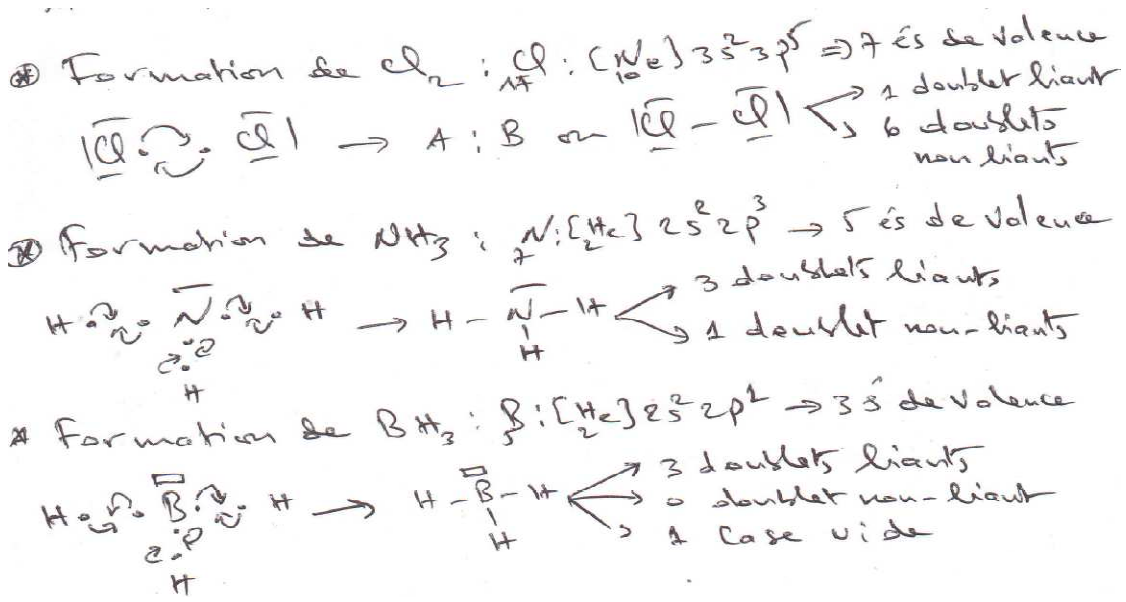
VI.4. Différents types de liaisons

VI.4.1. Liaison covalente

C'est une mise en commun d'un ou de plusieurs doublets d'électrons entre deux atomes identiques ou ayant des électronégativités voisines. Chaqu'un des deux atomes fournit un ou plusieurs électrons de sa couche externe.

A. .B → A : B ou A – B

Exemples :



NB :

Les doublets assurant des liaisons ⇒ doublets liants

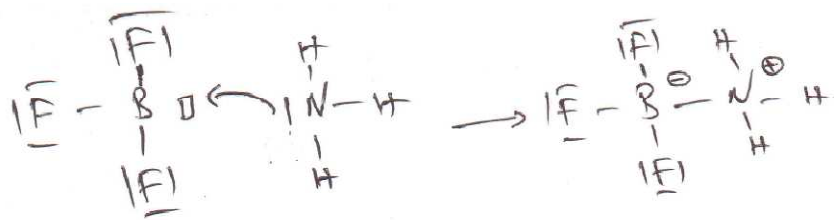
Les doublets n'assurant pas des liaisons ⇒ doublets non-liants (libres)

VI.4.2. *Liaison dative*

C'est une mise en commun d'électrons entre un atome B qui possède un doublet libre et un autre atome A qui comporte une lacune électronique :

$$A\square \quad \| B \rightarrow A^- - B^+ \text{ (} A^- \text{ : accepteur et } B^+ \text{ : donneur)}$$

Exemple :



VI.4.3. *Liaison ionique*

Dans ce type de liaison, il y a un transfert total d'un ou de plusieurs électrons de l'élément le plus électronégatif vers celui le moins électronégatif → formation de deux ions. Ce type de liaison se produit généralement entre les éléments des groupes IA, IIA et les éléments des groupes VIA, VIIA.

Exemples :

* $Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$

* $Mg^{2+} + O^{2-} \rightarrow MgO$

* $Mg^{2+} + 2Br^- \rightarrow MgBr_2$

VI.4.4. Liaison ionique polarisée

Lorsque deux atomes A et B ont des électronégativités différentes, l'atome le plus électronégatif porte une charge partielle (δ^-) et le moins électronégatif de charge partielle (δ^+)

$\Rightarrow A^{\delta-} - B^{\delta+}$

Exemple :

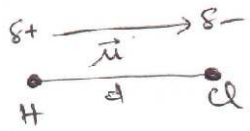
$HCl \rightarrow H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$; ($\chi_H = 2,2$, $\chi_{Cl} = 3,16$ avec $\chi_H < \chi_{Cl}$)

NB :

Une charge partielle est une charge électrique inférieure à la charge de l'électron. Elle exprime en coulomb.

VI.4.4.1. Moment dipolaire électrique

Dans une liaison covalente polarisée, la présence de signes opposés (δ^- et δ^+) se traduit par l'existence d'un moment dipolaire : $\vec{\mu} = \delta.d$.



μ: moment dipolaire s'exprime en Debye, (1 Debye = $3,33.10^{-30}$ C.m)

δ : charge partielle partagée entre les deux atomes en coulomb (C).

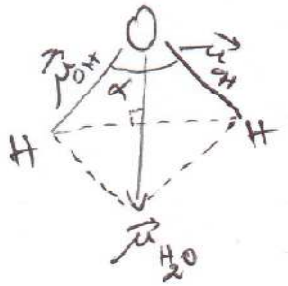
d : distance interarticulaire entre les deux noyaux en mètre (m).

NB : par convention, en chimie, le vecteur ($\vec{\mu}$) est orienté de la charge positive (δ^+) vers la charge négative (δ^-).

VI.4.4.2. Moment dipolaire d'une molécule polyatomique

Le moment dipolaire total d'une molécule polyatomique comme le H_2O et la somme vectorielle des moments de liaison.

Exemple :



$\alpha = H\hat{O}H = 105°$.

$\vec{\mu}_{OH} = 1{,}51\ D$.

Calcul de μ_{H2O} :

$cos(\alpha/2) = (\mu_{H2O}/2) / \mu_{HO} \Rightarrow \mu_{H2O} = 2.\ \mu_{HO}\ .\ cos(\alpha/2) = 1{,}84$ D.

VI.4.4.3. Caractère ionique (% í)

Dans les liaisons polarisées on définit le caractère ionique partiel comme un pourcentage ionique qui relève du moment dipolaire réel ($\mu_{réel} = \mu_{expérimental}$) et du moment dipolaire théorique ($\mu_{théorique} = \mu_{ionique}$).

$$\%í = (\mu_{réel} / \mu_{ionique}) * 100$$

où : $\mu_{ionique} = e\ .\ d$

NB : le pourcentage du caractère ionique (*%í*) est lié à la valeur de δ :

- si δ = 0 → la liaison est covalente à 100%.
- si δ = 1 → la liaison est ionique à 100%.
- si 0 < δ < 1→ la liaison est covalente polarisée. (δ% ionique, 100-δ% covalente)

Exemple :

Calcul du caractère ionique (*%í*) de la molécule H − F :

$\mu_{réel} = 1{,}98$ D, d = 0,92 Å

$(\%í) = 1{,}98/((1{,}6.10^{-19}.0{,}92.10^{-10})/3{,}33.10^{-30}) * 100 = 45\%$.

Dans la molécule H − F , nous avons 45% caractère ionique et 55% covalent.

VI.5. Théorie de Gillespie ou méthode VSEPR

VI.5.1. Géométrie des molécules

La théorie de répulsion des paires électroniques de la couche de valence, dite théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion), permet de prévoir la géométrie des molécules à partir de leur schéma de Lewis moléculaire. L'hypothèse de Gillespie est qu'un atome ayant une symétrie sensiblement sphérique, les doublets présents sur la couche de

valence vont devoir se répartir à la surface d'une sphère. Cette répartition ne se fait pas au hasard, les électrons composant les doublets liants ou non-liants exerçant les uns sur les autres des forces électriques répulsives. Les doublets sont donc disposés autour de chaque atome de façon à minimiser les valeurs de ces forces.

- ✓ Deux doublets vont se placer aux deux extrémités d'un diamètre de la sphère. La figure de répulsion est un segment de droite.
- ✓ Trois doublets vont se placer sur un plan équatorial de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un triangle équilatéral à 120° les unes des autres.
- ✓ 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.
- ✓ Cinq doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'une bipyramide à base triangulaire. Les trois premiers se plaçant à 120° les uns des autres sur un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.
- ✓ 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.

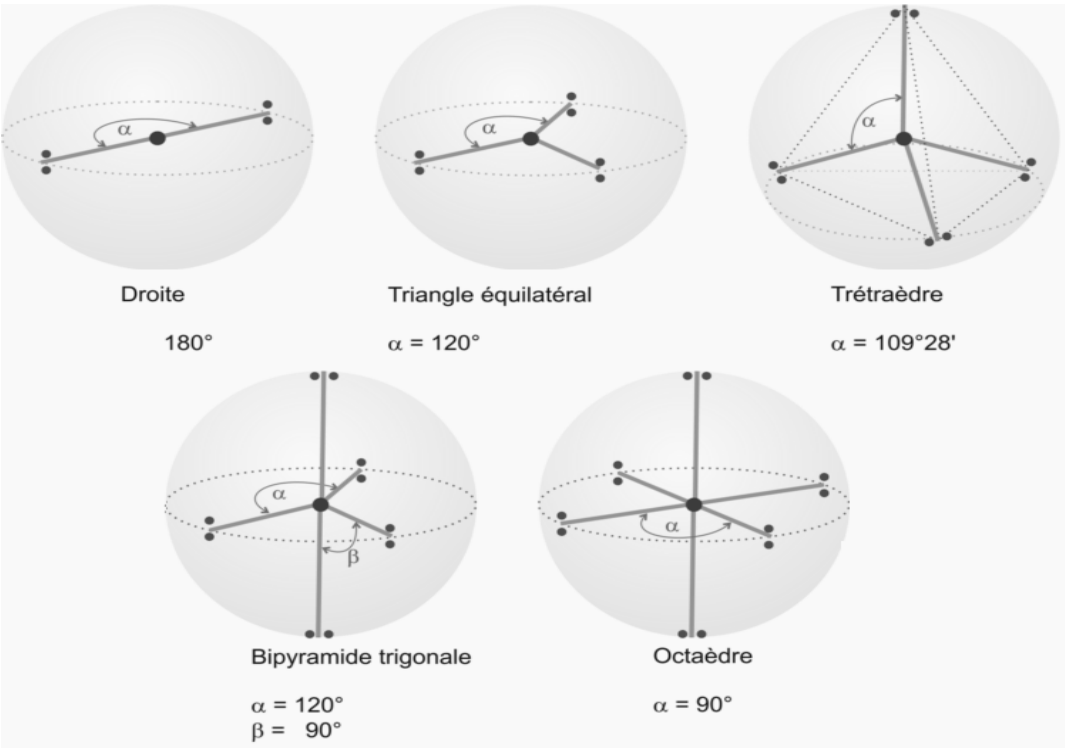


Fig. VI.1. Géométrie des molécules selon la théorie de Gillespie.

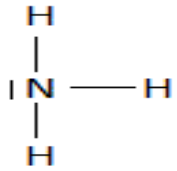
VI.5.2. Notations

Selon la règle de Gillespie, les molécules sont de la forme AX_mE_n, tel que :

- A : l'atome central.
- X : l'atome lié à A.
- E : doublet libre autour de A.
- m : nombre de doublets liants autour de A.
- n : nombre de doublets non-liants autour de A.

Exemple :

La molécule de NH_3 est de la forme AX_3E.



VI.5.3. Choix de l'atome central

- ✓ 1ière condition : on choisit l'atome dont le coefficient stœchiométrique est le plus petit, sinon on passe à la deuxième condition.
- ✓ 2ième condition : on choisit l'atome dont le nombre d'électrons libres est le plus élevé. sinon on passe à la troisième condition.
- ✓ 3ième condition : on choisit l'atome dont le numéro atomique z est le plus élevé.

NB : Il est important de noter que l'élément le moins électronégatif (moins de répulsion entre les électrons conduit à une plus grande stabilité) est habituellement l'atome central.

VI.5.4. Influence du doublet non-liant

A titre d'exemple, les molécules CH_4, NH_3 et H_2O sont apparentées à la même figure de répulsion (tétraèdre). Les angles X-A-X des liaisons sont différents dans ces trois molécules : 109.5°, 107° et 104,5° pour CH_4, NH_3 et H_2O, respectivement. On remarque donc que le doublet non-liant s'avère plus répulsif que le doublet liant, et provoque une ouverture des angles E-A-E et E-A-X.

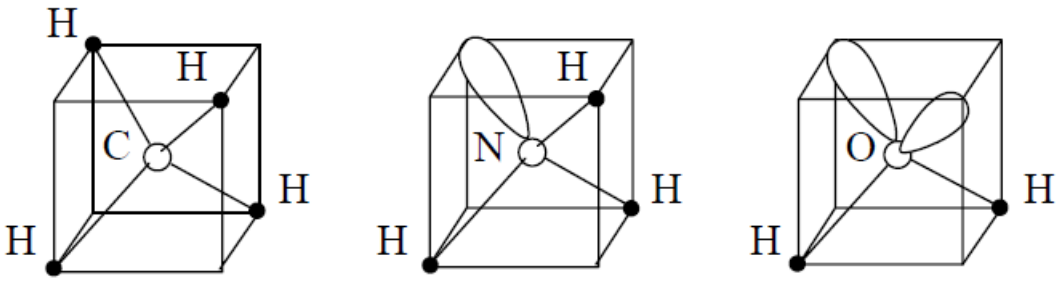


Fig. VI.2. Molécules tétraèdres : CH_4, NH_3 et H_2O.

VI.5.5. Influence de l'électron célibataire

Pour les molécules NO_2^- et NO_2 de type AX_2E, nous avons 1 doublet non liant pour NO_2^- et 1 électron célibataire pour NO_2. L'angle O-N-O est égal à 115° et 134° pour NO_2^- et NO_2, respectivement. Nous remarquons que l'électron célibataire est moins répulsif que le doublet liant. Le doublet non liant sur l'azote dans NO_2^- est plus répulsif que l'électron célibataire sur l'azote dans NO_2 : l'angle O − N − O est donc plus fermé dans NO_2^- que dans NO_2.

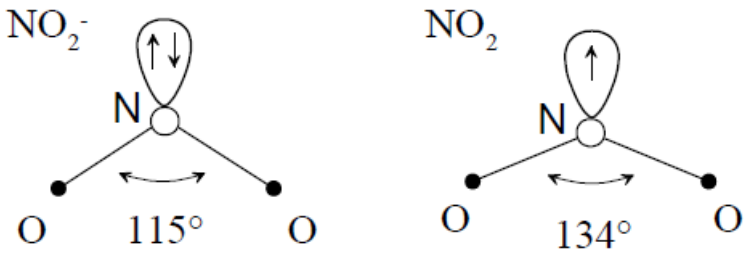


Fig. VI.3. Edifices de l'ion nitrite NO_2^- et du dioxyde d'azote NO_2.

VI.5.6. Influence de l'électronégativité

Il est remarqué que la distorsion du doublet liant vers l'atome le plus électronégatif le rend moins répulsif.

VI.5.7. Influence des liaisons multiples

Il est remarqué que la liaison multiple est plus répulsive qu'une liaison simple.

VI.5.8. Représentation AX_mE_n selon la méthode VSEPR

On peut résumer les configurations envisageables dans le tableau suivant :

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	120°	triangulaire	BF_3, $AlCl_3$, SO_3, NO_3^-
AX_2E_1		2		$\alpha < 120°$	en V	$SnCl_2$, SO_2, NOCl, O_3
AX_4E_0	4	4	tétraèdre	109°28'	tétraédrique	CH_4, NH_4^+, $POCl_3$, SO_4^{2-}
AX_3E_1		3		$\alpha > 109°28'$	pyramide trigonale	NH_3, PH_3, $SOBr_2$, H_3O^+
AX_2E_2		2		$\alpha < 109°28'$	en V	NH_2^-, H_2O, ClO_2^-
AX_5E_0	5	5	bipyramide trigonale	120°	bipyramide trigonale	PCl_5, SOF_4
AX_4E_1		4		$\alpha < 120°$	tétraédrique irrégulière	SF_4, $TeCl_4$, IOF_3
AX_3E_2		3		$\alpha > 120°$	en T	ClF_3, ICl_3
AX_2E_3		2		120°	linéaire	XeF_2, ICl_2^-, I_3^-
AX_6E_0	6	6	octaèdre	90°	octaèdre	SF_6, $Fe(CN)_6^{4-}$
AX_5E_1		5		$\alpha < 90°$	pyramidale	TeF_5^-, XeF_4O, BrF_5
AX_4E_2		4		90°	plan carré	XeF_4, ICl_4^-

O = atome central = doublet non liant = liaison simple ou multiple

Tableau VI.1. Géométrie des molécules et dérivées de leur représentation AX_mE_n.

VI.6. Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO)

La méthode LCAO est l'acronyme de Linear Combination of Atomic Orbital, considère que chaque électron dans une molécule est soumis au champ électrique exercé par l'ensemble des noyaux. La fonction d'onde (voir l'équation de Schrödinger, chapitre IV) d'un électron d'une molécule A-B peut être décrite par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques correspondant aux électrons de valence des atomes A et B séparés :

$$\Psi = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$$

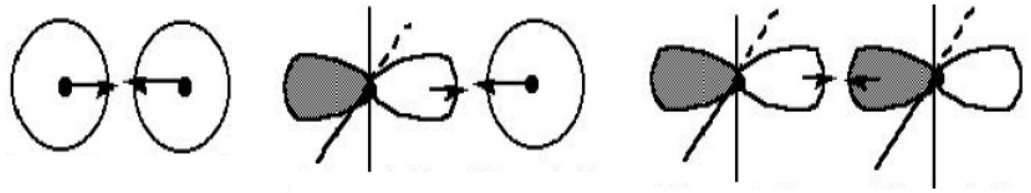
Les coefficients C_A et C_B doivent satisfaire à deux conditions :

- l'énergie associée à la fonction d'onde doit être minimale.
- la probabilité de trouver l'électron dans l'espace doit être égale a 1 => la fonction Ψ est normée (comme les Orbitales Atomiques).

NB :

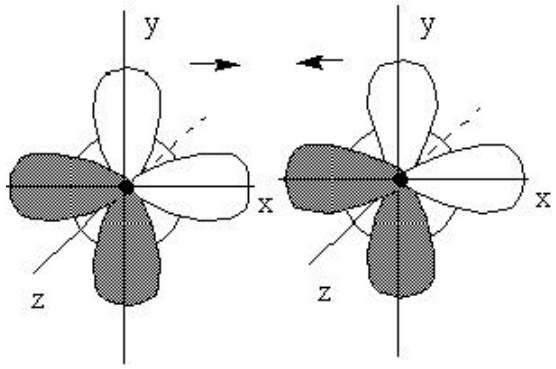
On ne peut combiner que des orbitales atomiques d'énergie voisine et de même symétrie.

- ✓ Si la symétrie est axiale (même axe de symétrie des OA), on obtient des orbitales moléculaires **σ**.



Recouvrements axiaux : Type s - s type s - p_x type p_x - p_x

- ✓ Si la symétrie est latérale (axe de symétrie des OA parallèles), on obtient des orbitales moléculaires **π**.



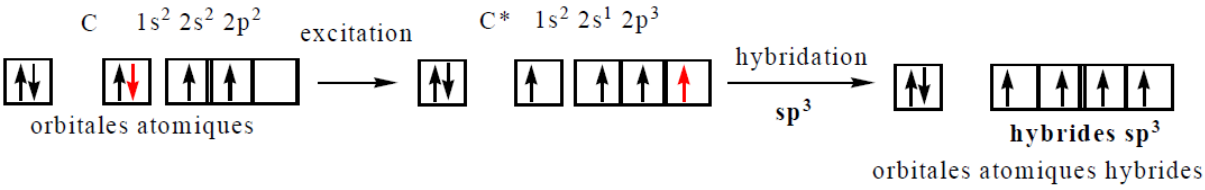
Recouvrement latéral: type $p_y - p_y$

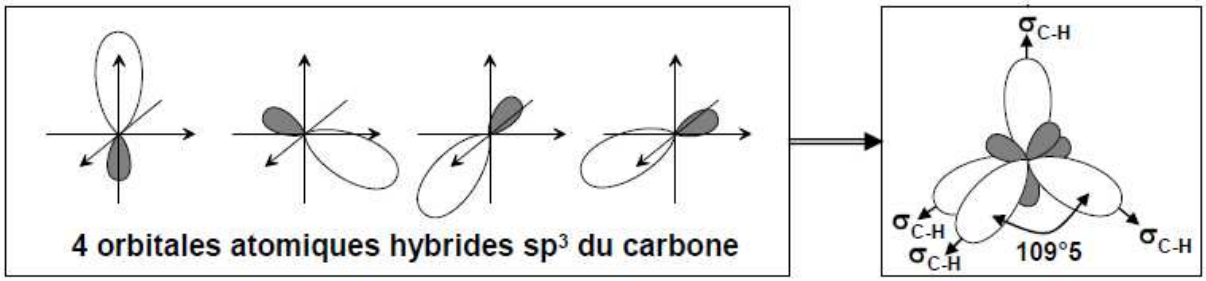
VI.7. Hybridation des orbitales atomiques

L'hybridation est une précombinaison d'orbitales atomiques, sur un atome donné, permettant d'obtenir de nouvelles orbitales atomiques (dites orbitales hybrides sp, sp^2 et sp^3) présentant une forme plus adéquate pour la description des liaisons associées à une géométrie de l'édifice moléculaire étudié.

VI.7.1. Hybridation tétragonale sp^3

Considérons l'exemple de la molécule de méthane CH_4 :

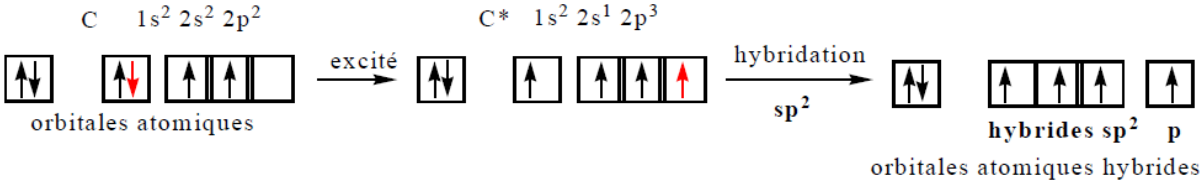


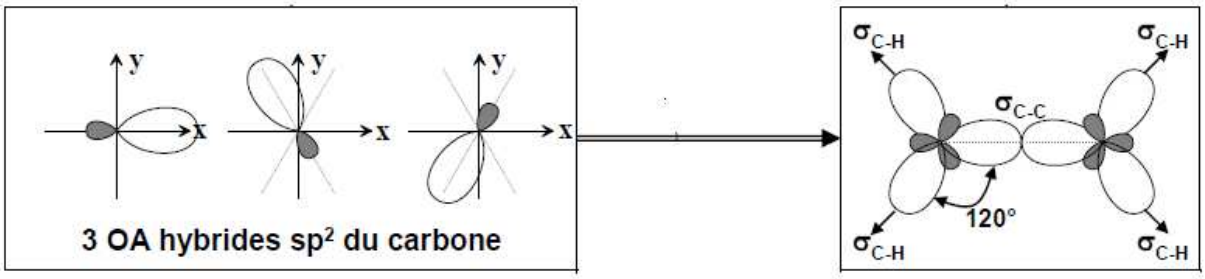


$$1s + 3p \rightarrow 4\ sp^3$$

VI.7.2. Hybridation trigonale sp^2

Considérons l'exemple de la molécule d'éthylène C_2H_4, $CH_2{=}CH_2$:

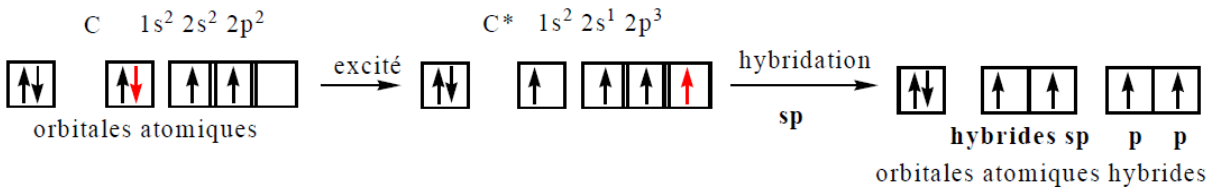




$$1s + 2p \rightarrow 3\ sp^2$$

VI.7.3. Hybridation diagonale sp

Considérons l'exemple de la molécule d'acétylène C_2H_2, HC≡CH :



sp : géométrie linéaire AX_2 pour HC≡CH.

Bibliographie

Bibliographie

[1] M. Guymont, Structure de la matière : Atomes, liaisons chimiques et cristallographie, Ed. Belin, (2003).

[2] E. Flamand, J-L. Allard, Chimie générale, 3ème édition, Ed. Modulo, (2010).

[3] E. Bardez, Chimie générale, rappels de cours, exercices avec corrigés détaillés, Ed. Dunod, (2009).

[4] M. Makhlouf, Structure de la Matière, Ed. Univ. Européennes (2017).

[5] J. Ficini, Elément de chimie physique. Structure de la matière - Cinétique chimique, tome 1 - Premier cycle, Ed. Hermann, (1997).

[6] E. Bardez, Mini Manuel de Chimie générale – 2ème édition - Structure de la Matière, Ed. Dunod, (2014).

[7] B. Baharmast, R. Barlet, J.-L. Decout , Atomistique et structure de la matière, Tome 2, Ed. Dunod, (1997).

[8] J. L. Bonardet, J. Fraissard, L'indispensable en atomistique, Ed. Bréal, (2002).

[9] B. Badraoui, Support de cours de chimie générale atomistique & liaison chimique, Ed. Univ. Européenne (2016).

[10] M. Polisset, Chimie générale, tome 1 : Atomistique et liaisons chimiques, Ed. Ellipses Marketing (2001).

[11] P. Espeau. Atomistique & liaison chimique, Ed. L'Esprit des Lois, (2010).

[12] N. Ouabadi-Serkhane, précis de structure de la matière, Ed. OPU, (2007).

[13] Y. Jean, Structure électronique des molécules - 3ème édition- de l'atome aux molécules simples, Ed. Dunod, (2003).

[14] F. Rouquérol, G. Chambaud, R. Lissillour, Exercices résolus de chimie physique, 3ème édition, Ed. Dunod, (2008).

[15] Steven S. Zumdahl, Chimie générale, 2ème édition, Ed. De Boeck Université, (1999).