

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE IBN KHALDOUN – TIARET

FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

DEPARTEMENT DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



*Polycopié :*  
***Notes de cours et exercices***

*Module : Structure de la matière*

*Niveau : 1<sup>er</sup> Année sciences et technique*

*Présenté par :*

***CHOUGUI Abdelkader***

*Année universitaire 2017-2018*

# ***Préambule***

Le présent polycopié que je présente, est plus spécialement destiné aux étudiants de première année universitaire, il intéresse notamment les étudiants en sciences techniques et ceux qui préparent le tronc commun LMD.

Chaque chapitre est précédé d'un résumé de cours et recueil d'exercices types avec des réponses, pour servir de guide dans la résolution des autres problèmes. Ainsi ce polycopié pourra constituer un instrument efficace pour l'étudiant qui a la filière génie des procédés et a la spécialité chimie.

Les notions fondamentales de la matière seront détaillées dans le 1<sup>er</sup> chapitre.

Le 2<sup>ème</sup> chapitre se rapporte à la structure de l'atome (la mise en évidence des constituants de la matière, les isotopes, etc...).

Le 3<sup>ème</sup> chapitre concerne la radioactivité et les réactions nucléaires.

Le 4<sup>ème</sup> chapitre traite de la quantification de l'énergie dans le modèle semi-atomique (dualité onde-corpuscule de la lumière, spectre optique de l'hydrogène, modèles classiques de l'atome, spectre des ions hydrogénoïdes, etc...).

Le 5<sup>ème</sup> chapitre est dédié à la classification périodique des éléments où seront traités plusieurs points (principe de la classification périodique, lois et propriétés, propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, les familles chimiques).

Le dernier chapitre est réservé à la liaison chimique (la liaison ionique, la liaison covalente, structure de Lewis, la méthode VSEPR, la liaison covalente dans le modèle quantique, hybridation des orbitales atomiques).

# Sommaire

## **Chapitre I. Notions fondamentales**

I.1. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière .....	3
I.2. Changements d'états de la matière .....	3
I.3. Notions de la matière .....	4
I.4. Aspect qualitatif de la matière .....	5
I.5. Aspect quantitatif de la matière .....	5
I.6. Lois des solutions diluées : lois de Raoult .....	6
I.7. Exercices .....	7

## **Chapitre II. Principaux constituants de la matière**

II.1. Mise en évidence des constituants de la matière .....	8
II.2. Caractéristiques des atomes .....	10
II.3. Notion d'isotope .....	10
II.4. Energie de liaison et de cohésion des noyaux .....	11
II.5. Exercices .....	13

## **Chapitre III. Radioactivité – réactions nucléaires**

III.1. Radioactivité naturelle (rayonnements $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ ) .....	14
III.2. Radioactivité artificielle (réactions nucléaires) .....	15
III.3. Cinétique de la désintégration radioactive .....	16
III.4. Application de la radioactivité .....	17
III.5. Exercices .....	17

## **Chapitre IV. Structure électronique de l'atome**

IV.1. Dualité onde corpuscule .....	18
IV.2. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène .....	19
IV.3. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène .....	21
IV.4. Modèle quantique de l'atome .....	24
IV.5. Configuration électronique des éléments .....	25
IV.6. Exercices .....	28

## **Chapitre V. Classification périodique des éléments**

V.1. Tableau périodique .....	29
V.2. Propriétés périodiques .....	30
V.3. Exercices .....	32

## **Chapitre VI. Liaisons chimiques**

VI.1. Introduction.....	33
VI.2. Théories et différents types de liaisons.....	33
VI. 3. Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques.....	35
VI.4. Exercice.....	39

### **Références Bibliographiques**

### *Références Bibliographiques*

1. R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale, Editions OPU - Alger, 04-1993.
2. F. Houma, Chimie générale, Editions LAMINE - Alger, 1995.
3. R. et C. Ouahes, Chimie physique, Ellipses, 1995.
4. P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
5. N. Glinka, Chimie générale, tome II, Editions MIR-Moscou, 1981.
6. A.Chougui , B. Khatemi, M. Roumane et autres, TD chimie1, département ST, 2016/2017.

## Chapitre I. Notions fondamentales

### I.1. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière

A l'échelle macroscopique, une phase est une quantité de matière homogène, on distingue la phase gazeuse, liquide et solide.

**a- Phase gazeuse** : Les molécules sont pratiquement indépendantes, elles se déplacent grâce à l'agitation thermique, en un mouvement désordonné. Les gaz ne donnent entre eux que des mélanges homogènes ex : air, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

**b- Phase liquide** : Les molécules peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres, les interactions sont trop fortes que dans les gaz.

**c- Phase solide** : Les molécules sont disposées selon des arrangements déterminés et presque immobiles.

### I.2. Changements d'états de la matière

En thermodynamique, un changement d'état est une transition de phase lors du passage d'un état de la matière à un autre. Les trois principaux états de la matière sont : solide, liquide et gazeux, mais il existe plusieurs autres états moins courants : plasma...

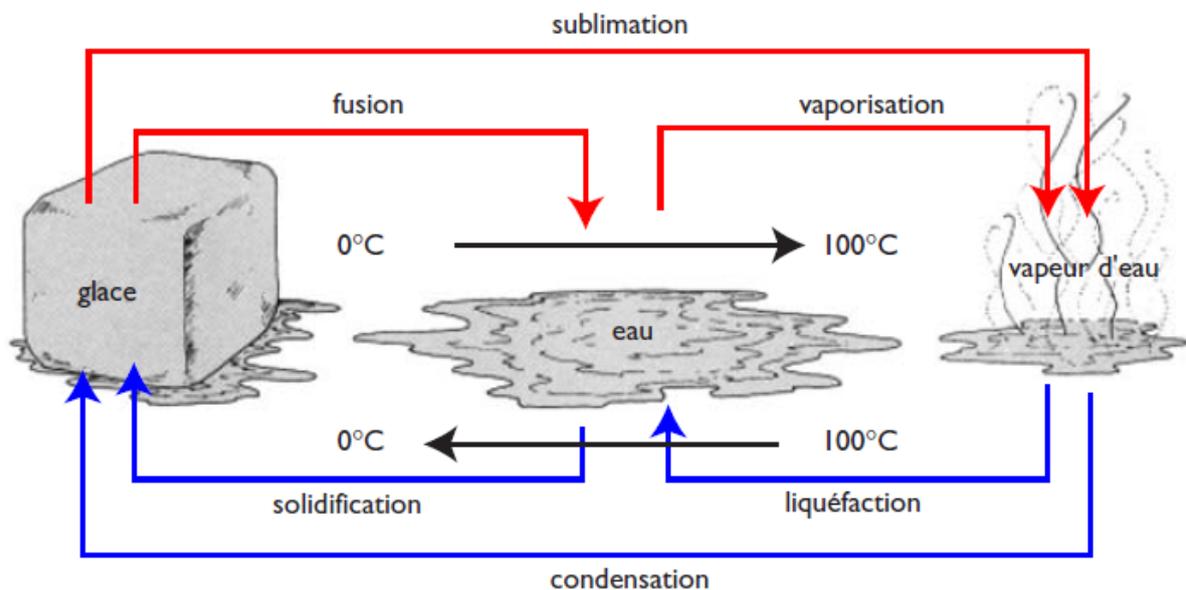


Figure I.1. Changements d'états de la matière

Le changement d'état d'un corps pur est provoqué par une modification de sa pression, de sa température et/ou de son volume.

### I.3. Notions de la matière

#### a- Notion d'atome, molécules, mole et nombre d'Avogadro

- Les atomes s'associer pour donner des molécules, une molécule est par conséquent une union d'atomes.
- La mole est l'unité de mesure de la quantité de matière.
- Le nombre d'atomes contenus dans une mole est appelé le Nombre d'Avogadro ( $N_A$ )  
 $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  (1mole (d'atomes, ions, molécules...) =  $6,023 \cdot 10^{23}$  (atomes, ions, molécules...)).

#### b- Nombre de moles et le volume molaire

- Le nombre de mole désigne la quantité de matière: la masse molaire est la masse d'une mole.
- Le nombre de mole est le rapport entre la masse du composé et sa masse molaire  
 $n = m/M$

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

- Dans les conditions normales de température et de pression, une mole de molécules de gaz occupe toujours le même volume. Ce volume est le volume molaire ( $V_M$ ) :  $V_M = 22.4 \text{ l/mol}$  dans ce cas  $n = V/22.4$  (Loi d'Avogadro-Ampère)

#### c- Unité de masse atomique, masse atomique et moléculaire, conservation de la masse

- une unité de masse différente au Kg mais mieux adaptée aux grandeurs mesurées, c'est l'u.m.a ou (u) ;

$$1 \text{ u.m.a} = (1/12) \cdot (12/N_A) = 1/N_A = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

- masse molaire atomique et la masse molaire moléculaire. La masse molaire atomique : est la masse d'une mole d'atomes.

Ex :  $M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

- La masse molaire moléculaire : est la masse d'une mole de molécules.

Ex : La masse molaire de l'eau  $H_2O$ :  $M_{H_2O} = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

- La conservation de la masse est une loi fondamentale. Elle indique non seulement qu'au cours de toute expérience, y compris si elle implique une transformation chimique, la masse se conserve « *Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme* » 'Lavoisier', mais aussi que le nombre d'éléments de chaque espèce chimique se conserve (cette loi ne s'applique pas à l'échelle nucléaire).

## **I.4. Aspect qualitatif de la matière**

### **a- Corps purs, mélange homogène et hétérogène**

- Un corps pur est un corps constitué d'une seule sorte d'entité chimique (atome, ion ou molécule). Un corps pur est soit un élément (corps pur simple ex : Cu, Fe, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>...) soit un composé (constitué de plusieurs éléments ex : l'eau pure H<sub>2</sub>O).
- Un mélange est un corps constitué de plusieurs sortes d'entités chimiques mélangé ensemble. Les mélanges sont soit Homogène (l'eau et le sel...) soit Hétérogène (possède deux ou plusieurs phases distinctes exemple : l'eau et l'huile...)

Exemple : l'eau salée : constituée d'eau H<sub>2</sub>O et de sel NaCl.

### **b- Les solutions : soluté, solvant, solution aqueuse**

- Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs constituants. (en phase liquide, gazeuse, ou solide).
- Le solvant est toute substance liquide qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances.
- Le soluté est une espèce chimique (moléculaire ou ionique) dissoute dans un solvant.

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

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

## **I.5. Aspect quantitatif de la matière**

### **a- Les concentrations**

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

- La molarité ( $C_M$ ) : exprime le nombre de mole du soluté par litre de solution.
- La molalité ( $C_m$ ) : exprime la quantité de soluté contenue dans 1000g de solvant.
- La normalité (N) : exprime le nombre d'équivalents grammes de soluté par litre de solution (ég.g/l). L'équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées (H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, e<sup>-</sup>... etc.)

**b-** Le pourcentage % d'une solution indique la masse de substance pour 100g de solution. Il s'agit d'une comparaison poids-poids

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

### Remarques :

Lorsque les substances sont présentes sous forme de trace dans une solution, il est courant d'utiliser les notions de ppm ppb et ppt. (parties par million = ppm = 1 mg/L, parties par billion = ppb = 1 µg/L). Dans une solution, on a :  $\sum X_i = 1$  (La somme des fractions molaires de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1).

**d-** La masse volumique, est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume.  $\rho = m/V$

Où  $m$  est la masse de la substance homogène occupant un volume  $V$ .

**e-** La dilution d'une solution aqueuse consiste à en diminuer la concentration par l'ajout d'un solvant (eau). La solution initiale de concentration supérieure est appelée solution-mère.

La solution finale de concentration inférieure est appelée solution-fille (solution diluée). Lors d'une dilution, il ya conservation de la quantité de matière de soluté de telle sorte que l'on peut écrire :  $n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f$ ,

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

### I.6. Lois des solutions diluées : lois de Raoult

Cryometrie et Ebulliometrie sont des techniques permettent de mesurer des masses molaires du corps dissous ainsi que la concentration de la solution.

**a-** *Ebulliométrie* permet de quantifier l'élévation de la température d'ébullition d'un solvant en fonction de la quantité de soluté ajouté.

$$\Delta T_e = k_e \cdot C_m$$

Avec :  $\Delta T_e = T - T_0$  est la différence entre la température de solution ( $T$ ) et du solvant ( $T_0$ ),  $k_e$  : la constante ébulliométrique du solvant,  $C_m$  : la molalité

**b-** *Cryométrie* permet de quantifier l'abaissement de la température de congélation d'un solvant en fonction de la quantité de soluté ajouté.

$$\Delta T_f = k_f \cdot C_m$$

Avec :  $\Delta T_f = T_0 - T$  est la différence entre la température du solvant ( $T_0$ ) et de la solution ( $T$ ),  $k_f$  : la constante cryométrique du solvant,  $C_m$  : la molalité

## I.7. Exercices

**Ex01** Calculer le nombre de moles et le nombre d'atomes dans les cas suivants :

- 1) Un clou, en fer de masse,  $m = 6,3 \text{ g}$  ( $M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol}$ ).
- 2) 0,5 kg de silicium ( $M_{\text{Si}} = 28 \text{ g/mol}$ ).
- 3) 4,48 Litres de dinitrogène ( $M_{\text{N}} = 14 \text{ g/mol}$ ).

**Réps :**  $0.11 \text{ mol}$  ;  $17.85 \text{ mol}$  ;  $0.2 \text{ mol}$  ;  
 $6.63 \times 10^{22}$  atome Fe ;  $1.08 \times 10^{25}$  atome de  
Si ;  $1.2 \times 10^{23}$  molécule de  $\text{N}_2$

**Ex02** Calculer la masse (ou le volume) contenue dans :

- 1) 4 moles de NaCl ( $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g/mol}$  et  $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g/mol}$ ).
- 2) 30 moles de dioxygène ( $M_{\text{O}} = 16 \text{ g/mol}$ ).
- 3) 0,6 mole d'acide sulfurique,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $M_{\text{S}} = 32 \text{ g/mol}$ ).
- 4) 0,2 mole d'éthane,  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $M_{\text{C}} = 12 \text{ g/mol}$ ).

**Réps :**  $234 \text{ g}$  ;  $960 \text{ g}$  ;  $58 \text{ g}$  ;  $6 \text{ g}$

**Ex03** Le gaz de ville est le méthane,  $\text{CH}_4$ .

- 1) Calculer la masse molaire de ce gaz.
- 2) Calculer le volume occupé par 13,4 moles de méthane, à  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $1013 \text{ hPa}$ .
- 3) Calculer la masse correspondante.
- 4) Déduire la densité de  $\text{CH}_4$ .  $\rho(\text{air}) = 1,29 \text{ g/L}$ .

**Réps :**  $16 \text{ g}$  ;  $300.16 \text{ L}$  ;  $214.4 \text{ g}$  ;  $0.553$

**Ex04** On fait dissoudre 12 g de KOH dans 250 mL d'eau.

- 1) Calculer le nombre de mole de KOH dissoute.
- 2) Calculer la molalité ; la molarité et la normalité de KOH.  $\rho(\text{eau}) = 1 \text{ kg/L}$  et  $M_{\text{K}} = 39 \text{ g/mol}$ .

**Réps :**  $0.21 \text{ mol}$  ;  $0.84 \text{ mol/kg}$  ;  $0.84 \text{ mol/L}$  ;  
 $0.84 \text{ N}$

**Ex05** On dispose de 100 mL de solution aqueuse de  $\text{I}_2$  de concentration,  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ . Quel volume de solution mère utilisé pour préparer, 50,0 mL de solution diluée de diiode de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$  ?

**Réps :**  $10 \text{ ml}$

**Exo6** Trouvez le point de congélation d'une solution qui contient 0,2 moles d'un soluté non dissocié dans un 1200 g de benzène. Le point de congélation du benzène est de  $5,5^\circ\text{C}$  et leur constante cryométrique ( $K_f$ ) est de  $5,12 \text{ }^\circ\text{C.kg/mol}$  ?

**Réps :**  $4.26^\circ\text{C}$

**Exo7** Une solution de 3,795 g de soufre dans 100 g de bisulfure de carbone  $\text{CS}_2$ , ( $T_{\text{ébul}} = 46,30 \text{ }^\circ\text{C}$ ),

bout à  $46,66 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quelle est la formule de la molécule de soufre dans ce solvant ? La constante

ébulliométrique du est de  $2,50 \text{ }^\circ\text{C.kg/mol}$ .

**Réps :**  $263 \text{ g/mol}$  ;  $\text{S}_8$

## Chapitre II. Principaux constituants de la matière

### II.1. Mise en évidence des constituants de la matière

La matière quelque soit son état physique est constitué de fines particules invisibles et indivisibles dites atomes.

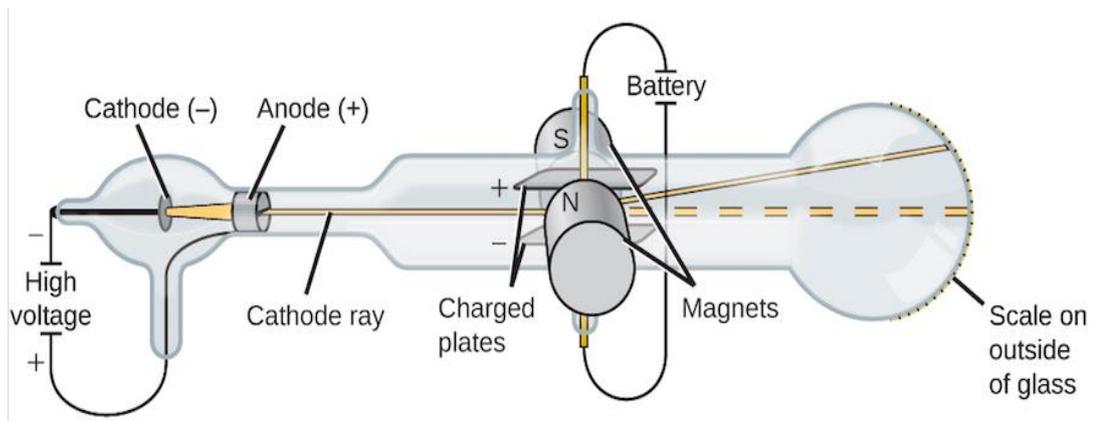
Plusieurs expériences ont montré que l'atome est constitué de plusieurs particules : protons, neutrons et électrons.

#### a. L'électron

En 1897, Thomson réalisa une série d'expériences qui met en évidence la présence d'électrons dans les atomes. Il construit un tube cathodique avec un vide plus poussé, et muni d'une couche de peinture phosphorescente au bout pour détecter des rayons incidents.

Thomson démontre une déviation dans un sens, qui indique que la charge des rayons cathodiques est négative.

- **Calcul de  $\frac{e}{m}$**  : Thomson détermine le rapport de charge à masse ( $e/m$ ) des rayons cathodiques par mesure de leur déviation sous champ magnétique ainsi que de leur énergie cinétique.



**Figure II.1.** Expérience de JJ Thomson

L'électron  $e$  pénètre avec une vitesse  $V_0$  dans le condensateur où il est soumis à la force électrique  $F_E$  telle que  $F_E = q E = - e E$  ;  $F_E$  parallèle à  $Oy$

L'électron  $e$  est dévié par le champs électrique suivant une parabole :  $y(t) = 1/2( \gamma_y.t^2 )$

$F_E(x) = 0$  ;  $x = V_0.t$  et  $t = x/V_0$  , soit  $y(x) = 1/2( \gamma_y.x^2/V_0^2 )$

$F_y = m \gamma_y = e.E$  ;  $\gamma_y = eE/m$  et  $y(x) = 1/2 ( eE/m)(x^2/V_0^2 )$

Pour  $x = L$  ;  $Y_0 = 1/2 ( eE/m)(L^2/V_0^2 )$  ;  $\tan \alpha = Y_0/L/2 = Y/D \rightarrow \frac{e}{m} = Y.V_0^2/E.L.D$

D'autre part  $V_0 = E/B \Rightarrow \frac{e}{m} = (Y.E)/(L.D.B^2)$

Expérimentalement la valeur trouvée est :  $\frac{e}{m}=1.759 \cdot 10^{11} \text{C.kg}^{-1}$

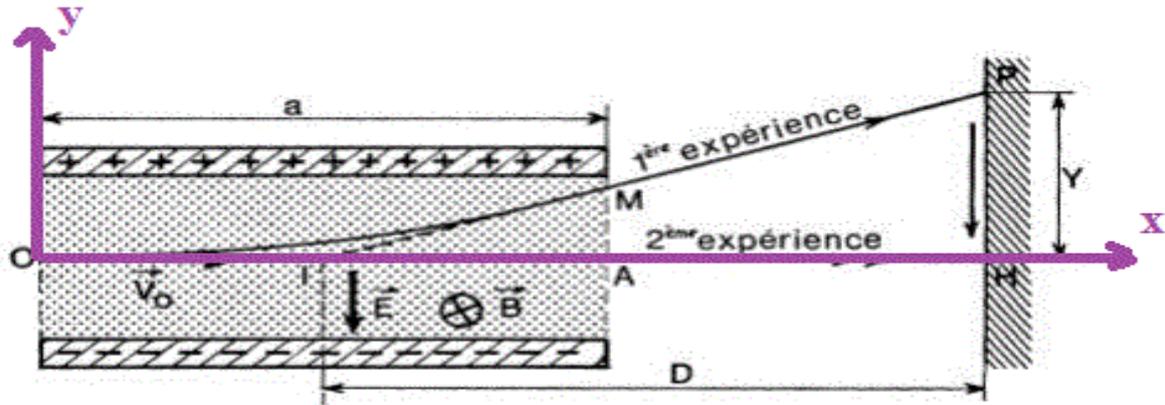


Figure II.2. Explication de l'expérience de JJ Thomson

- **Détermination de la charge de l'électron (expérience de Millikan)**

Le dispositif de Millikan est composé d'une chambre menu deux plaque de condensateur, un pulvérisateur des gouttelettes d'huile, Rayons X : (RX) pour ioniser les gouttelettes d'huile, (les gouttelettes prennent une charge  $q > 0$ ) et microscope pour suivre le mouvement d'une gouttelette

La gouttelette sera soumise à 4 forces :

1. Force de stocks :  $F_s = 6\pi\eta r.v$
2. Force électrique :  $F_e = qE$
3. Poids de la goutte :  $P = mg$
4. Poussée d'Archimède :  $F_a = m'g$  (négligeable car :  $\rho_{air} \ll \rho_{huile}$ )

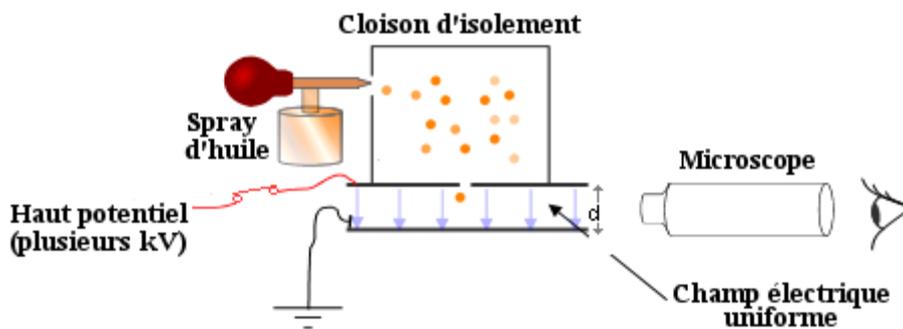


Figure II.3. Expérience de Millikan

On procède plusieurs fois au calcul de  $q - q'$  ( $q$  : la charge à l'équilibre et  $q'$  : la charge sous l'action d'un champ électrique) et la plus petite différence obtenue sera la charge de l'électron :  $e = -1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ . (charge du proton =  $+ 1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ )

Du rapport :  $\frac{e}{m} = 1.759 \cdot 10^{11} \text{C.kg}^{-1}$ , on déduit :  $m_e = |e|/1.759 \cdot 10^{11} = 1.6 \cdot 10^{-19} / 1.759 \cdot 10^{11} = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ .

### b. Le proton (expérience de Rutherford)

L'azote gazeux soumis à un flux de particules  $\alpha$  ( ${}^4_2\text{He}^{2+}$ ) donne l'isotope  ${}^{17}_8\text{O}$  et une particule qui est le proton  ${}^1_1\text{p}$ .

La masse de proton =  $1.67239 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.00727 \text{ uma}$ .

### c. Le neutron (expérience de Chadwick)

Le bombardement du béryllium  ${}^9_4\text{Be}$  par des particules  $\alpha$  donne un rayonnement de particules neutres et très pénétrantes, il s'agit du neutron :  ${}^1_0\text{n}$ .

La masse du neutron =  $1.6747 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.00866 \text{ uma}$

## II.2. Caractéristiques des atomes

L'atome est symbolisé par la première ou la première et la deuxième lettre de son nom latin :



A : le nombre de masse, c'est la masse atomique.

Z : le nombre de charge représente le nombre de proton.

N : le nombre de neutron.  $N = A - Z$

## II.3. Notion d'isotope

Les isotopes sont des atomes de même élément ayant le même numéro atomique Z mais de nombres de masse A différent. Ces isotopes existent dans des proportions différentes dites abondance isotopique.

Le calcul de la masse atomique moyenne naturelle est donné par l'expression suivante :

$$M_{\text{moy}} = \frac{\sum M_i \cdot X_i}{100}$$

Avec  $X_i$  c'est le pourcentage de chaque constituant et  $\sum X_i = 100\%$ .

Pour mesurer la masse d'un atome dans un mélange d'isotope ; la méthode la plus pratiquée consiste à mesurer le rapport :  $\frac{q}{m}$  dit charge massique, à l'aide d'un appareil appelé « Spectromètre de masse de BAIN BRIDGE ». q: la charge ; m: la masse

1. Dans le filtre de vitesse :  $F_m = q \cdot v \cdot B_0$

2. Dans l'analyseur :  $F_m' = q \cdot v \cdot B$

Dans le filtre de vitesse :  $F_m = F_e \Rightarrow q \cdot E = q \cdot v \cdot B_0 \Rightarrow v = E/B_0$

Dans l'analyseur : les isotopes décrivent des trajectoires circulaires telle que :

$$F_m' = q \cdot v \cdot B = m \cdot v^2 / R \Rightarrow R = m \cdot v / q \cdot B$$

$$\text{Isotope 1 : } R_1 = m_1 \cdot v / q \cdot B$$

$$\text{Isotope 2 : } R_2 = m_2 \cdot v / q \cdot B$$

$$\frac{q}{m} = \frac{E}{R \cdot B \cdot B_0}$$

$$M_i = m_i \cdot N_A$$

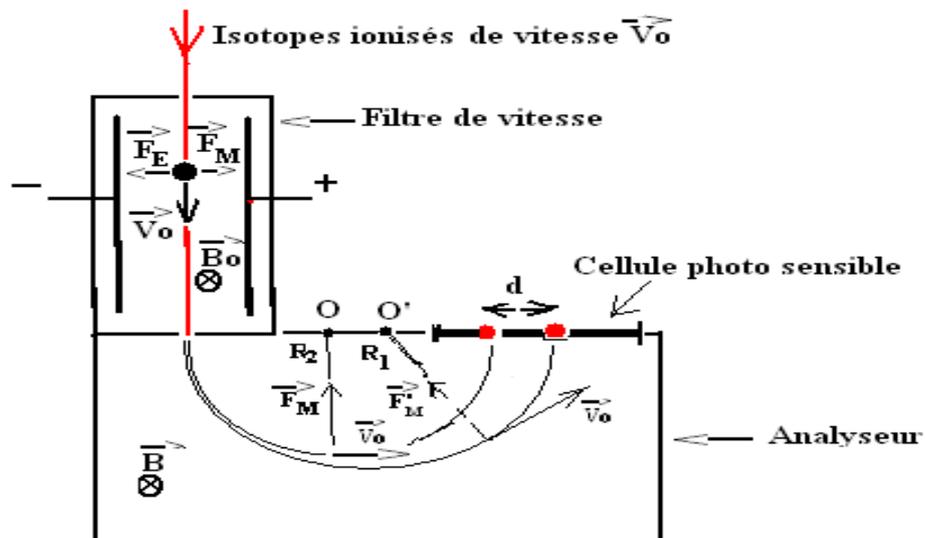


Figure II.4. Dispositif de BAINBRIDGE

## II.4. Energie de liaison et de cohésion des noyaux

### a. Energie de cohésion

Si on considère la formation d'un noyau d'hélium (He) à partir des nucléons selon la réaction:  $2\text{}^1_1\text{p} + 2\text{}^1_0\text{n} \rightarrow \text{}^4_2\text{He}$

Cette réaction s'accompagne d'une perte de masse  $\Delta m$  qui se transforme en énergie  $\Delta E$  (conservation de la matière) :  $\Delta E = \Delta m \cdot C^2$

Avec  $\Delta E$  : énergie de formation (toujours négative) ;  $\Delta m = m_{\text{finale}} - m_{\text{initiale}}$

C : célérité de la lumière =  $3.108 \text{ m/s}$ .

On définit l'énergie de cohésion ( $-\Delta E = E_l$ ) comme étant l'énergie nécessaire pour détruire un noyau en neutrons et en protons (elle est toujours positive).

**Unité de l'énergie de cohésion** Les principales unités utilisées sont : le joule, l'eV ( $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ) et le MeV ( $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$ ).

L'électron volt est l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel (ddp) de 1 volt ( $\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  ;  $1 \text{ V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ).

### b. Stabilité des noyaux

On définit aussi l'énergie de cohésion par nucléon par la relation :  $\Delta E' = -\Delta E / A = E_l / A$

Cette énergie mesure la stabilité des noyaux ( plus  $\Delta E'$  est grande, plus le noyau est stable). En général, l'énergie de cohésion par nucléon est inférieure à 8,9MeV quelque soit l'élément considéré. La courbe d'Aston, représentée par la figure II.4, donne la variation de :  $-E_l / A = \Delta E / A$  en fonction de A. Cette courbe permet de visualiser facilement les noyaux les plus stables. Ceux-ci correspondent aux plus basses valeurs de  $-E_l / A$ .

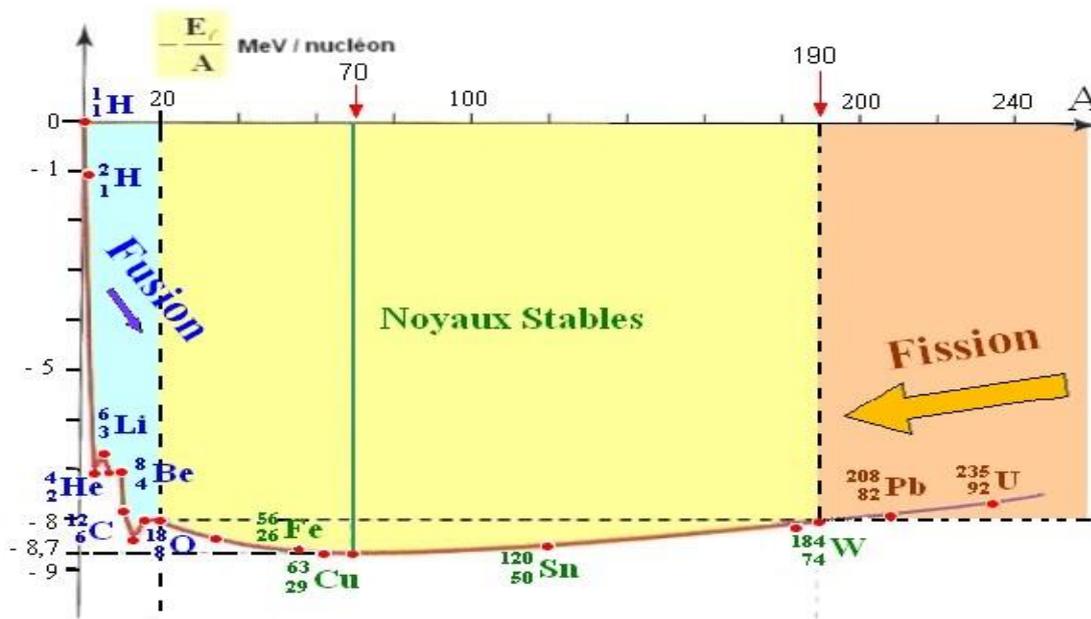
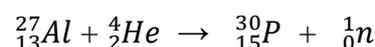


Figure II.5. Courbe d'Aston

Les principales règles qui permettent d'identifier les noyaux stables sont:

- Pour les noyaux légers ( $Z < 20$ ), les noyaux stables ont un nombre de protons égal au nombre de neutrons. Pour les noyaux lourds, il faut plus de neutrons que de protons afin de neutraliser les forces de répulsion croissantes entre les protons (la masse volumique du noyau est d'environ  $10^{14}$  g/cm<sup>3</sup>)
- 80% des noyaux stables possèdent un nombre pair de protons et 78% un nombre pair de neutrons.
- Tous les éléments qui contiennent plus de 83 protons sont radioactifs et il est possible de synthétiser au laboratoire des radio-isotopes (artificiels) qui n'existent pas à l'état naturel, exemple de la première synthèse réalisée en 1934 par Irène Curie et Frédéric Joliot:



## II.5. Exercices

**Ex01** Dans l'expérience de J.J. THOMSON, la déviation d'un faisceau électronique par le champ électrique  $E=3,6 \cdot 10^{+4}$  V/m est annulée par l'action antagoniste d'un champ magnétique d'induction  $B=9 \cdot 10^{-4}$  Tesla qui agit dans le même espace que E.

- Déterminer la vitesse des électrons et leur énergie cinétique.

- Quel est le potentiel accélérateur V qu'il faut appliquer entre la cathode et l'anode pour conférer aux électrons cette énergie cinétique ? On donne  $m_e=9,1 \cdot 10^{-31}$  kg et  $e=1,6 \cdot 10^{-19}$  C.

**Réps :**  $4 \cdot 10^7$  m/s,  $7,28 \cdot 10^{-16}$  j, 4550 volt

**Ex02** Dans un dispositif du type MILIKAN, on étudie le comportement d'une seule et même gouttelette chargée.

a) En l'absence de champ électrique la gouttelette descend de 2,61 mm en 12 secondes. Donner le rayon et la masse de la gouttelette.

b) On applique un champ électrique à la gouttelette, et celle-ci s'immobilise. Les plateaux du condensateur sont distants de 2 cm et la différence de potentiel est de 4320 volts. Quelle est la charge de la gouttelette ? Comparer cette charge à la charge élémentaire de l'électron et conclure.

c) Après être restée un certain temps en équilibre, la gouttelette remonte avec une vitesse  $V_2=2,174 \cdot 10^{-2}$  cm/s. Calculer la nouvelle charge  $q'$ .

On donne  $\rho_{\text{huile}}=900$  kg/m<sup>3</sup> ;  $\eta=18 \cdot 10^{-6}$  MKSA ;  $g=9,81$  m.s<sup>-2</sup>.

**Réps :**  $1,38 \cdot 10^{-6}$  m,  $9,9 \cdot 10^{-15}$  kg,  $3,1,6 \cdot 10^{-19}$  Cb,  $q=3 \cdot e$

**Ex03** Dans un spectrographe de masse de Bainbridge, on observe des ions  ${}^7_3\text{Li}^+$ . La vitesse des ions est  $2,5 \cdot 10^5$  m.s<sup>-1</sup>, le champ d'induction magnétique dans l'analyseur est  $B=2$  Tesla. Les ions  ${}^7_3\text{Li}^+$  décrivent une circonférence de rayon  $R_1=0,97$  cm. On observe également dans l'analyseur des ions inconnus  $X^+$  : on constate qu'ils décrivent une circonférence de rayon  $R_2=1,27$  cm. Quel est le nombre de masse de cet ion inconnu ? On donne :  $N=6,023 \cdot 10^{23}$ ;  $e=1,602 \cdot 10^{-19}$  C.

**Réps :** 9 g/mol

**Ex04** l'azote à l'état naturel est constitué de deux isotopes  ${}^{14}_7\text{N}$  et  ${}^{15}_7\text{N}$ .

La masse exacte de l'azote naturel étant de 14,01, retrouver l'abondance relative des deux isotopes ( $M^{14}_7\text{N}=14,0031$  et  $M^{15}_7\text{N}=15,0001$ ).

**Réps :** 99.307%, 0.692%

**Ex05** le noyau de l'atome d'azote N ( $Z=7$ ) est formé de 7 n et 7 p. Calculer en u.m.a. la masse théorique de ce noyau. la comparer à sa valeur réelle de 14,007515 uma. Calculer l'énergie de cohésion de ce noyau en J et en MeV. On donne :  $m_p=1,007277$  uma ;  $m_n=1,008665$  uma ;  $N=6,023 \cdot 10^{23}$  ;  $c=3 \cdot 10^8$  m/s.

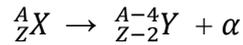
**Réps :**  $15,552 \cdot 10^{-12}$  j,  $9,72 \cdot 10^7$  eV.

### Chapitre III. Radioactivité – réactions nucléaires

#### III.1. Radioactivité naturelle (rayonnements $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ )

La radioactivité naturelle est une désintégration spontanée du noyau en donnant un noyau radioactif ou stable et diverses radiations. Celle-ci se produit si  $A-Z/Z \geq 1,5$ . Elle a été découverte par Becquerel en 1896 et il existe plusieurs types de radioactivité :

**a. Radioactivité  $\alpha$**  : émission d'un noyau d'hélium  ${}^4_2\text{He}^{2+}$  (particules  $\alpha$ ).



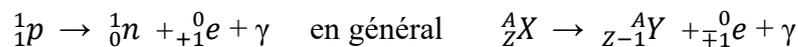
Ces particules sont expulsées avec des vitesses relativement faibles et sont arrêtées par quelques centimètres d'air ou par une feuille de papier, mais elles sont très ionisantes et donc dangereuses. La radioactivité  $\alpha$  concerne les noyaux lourds ( $A > 200$ ).

**b. Radioactivité  $\beta$**  : Ce sont des électrons négatifs (négatons :  $\beta^-$ ) ou positons ( $\beta^+$ ).

$\beta^-$  résulte de la transformation d'un neutron en proton et libération d'un électron négatif et des rayons  $\gamma$  (photons).



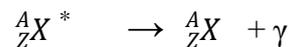
$\beta^+$  résulte de la transformation d'un proton en neutron et libération d'un électron positif et des photons.



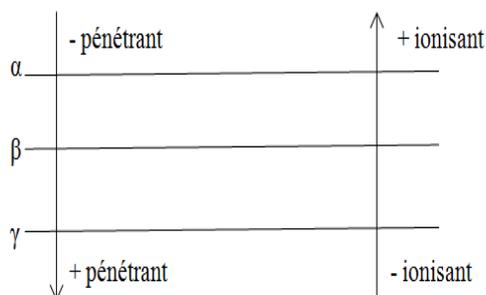
Les rayonnements  $\beta$  es plus pénétrant que  $\alpha$  et moins ionisantes.

**c. Rayonnement  $\gamma$**  : C'est un rayonnement de nature électromagnétique et de longueur d'onde  $\lambda$  très courte.

C'est un dégagement d'énergie qui accompagne les réactions internes du noyau, c'est-à-dire passage d'un état excité à un état moins excité :

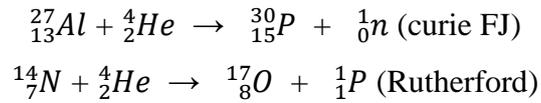


Les rayonnements  $\gamma$  sont plus pénétrants que  $\alpha$  et  $\beta$  et moins ionisants.



le schéma au dessus présentent l'échelle de pénétration et d'ionisation des émission radioactives.

**Remarque :** A côté de la radioactivité, il existe une radioactivité artificielle obtenue au laboratoire par Frédéric Joliot Curie et Rutherford :

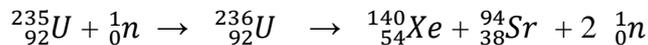


### III.2. Radioactivité artificielle (réactions nucléaires)

Elle a lieu quand on bombarde des noyaux cibles par des particules (projectiles). On distingue trois types:

#### a. Fission nucléaire :

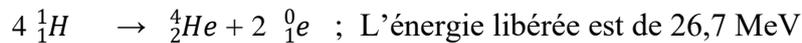
Si on bombarde un noyau de  ${}^{235}\text{U}$  par un neutron on produit un noyau de  ${}^{236}\text{U}$  dans un état très excité (instable). C'est ce noyau qui va subir la fission et former deux fragments. La réaction de fission globale est alors :



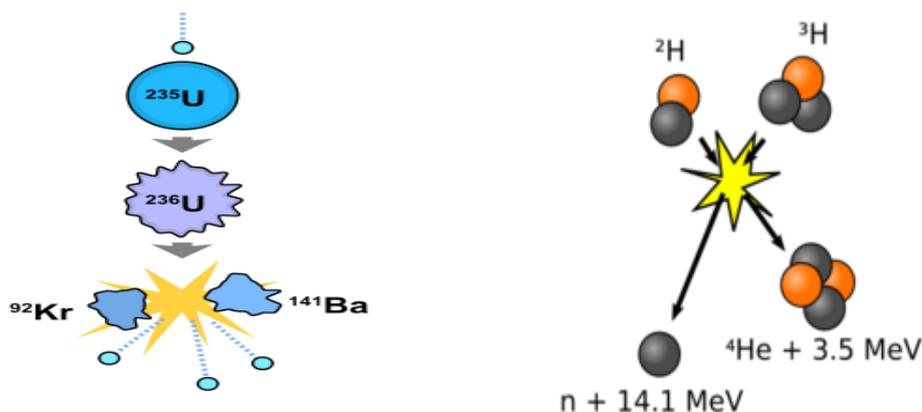
**N.B :** la fission est une réaction en chaîne contrôlée dans les réacteurs nucléaires et pas dans une bombe atomique.

#### b. Fusion nucléaire :

La fusion nucléaire est la combinaison de deux noyaux légers pour former un noyau unique plus gros, la réaction de fusion nucléaire produit plus d'énergie que la fission. Ces réactions se produisent dans le soleil :



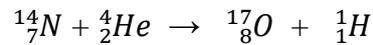
**N.B :** La maîtrise des réactions de fusion nucléaire en vue de produire de l'électricité est un vrai challenge technologique (les températures doivent atteindre des millions de degrés : projet européen ITER de Tokamak ou de fusion laser aux USA).



**Figure III.1.** Fission et fusion nucléaires

### c. La transmutation :

Cette réaction produit des nucléides de nombre de masse égal ou très voisin de celui du nucléide qui a servi de cible. Les nucléides formés sont soit stables soit radioactifs :



## III.3. Cinétique de la désintégration radioactive

### a. Loi de la désintégration radioactive :

Soit la désintégration radioactive :  $A^* \rightarrow B$  où B est stable.

Expérimentalement, on peut compter le nombre de particules émises par unité de temps.

Ce nombre est égal à :  $-\frac{dN}{dt}$

Où :  $-dN$  est la variation du nombre de noyaux radioactifs  $A^*$  pendant  $dt$  (très court)

$N$  : nombre de noyaux instables (radioactifs) présents à l'instant  $t$

La variation  $-\frac{dN}{dt}$  en fonction de  $N$  est une loi linéaire,  $-\frac{dN}{dt} = \lambda N$ .

Où :  $\lambda$  est la constante radioactive en  $s^{-1}$

L'intégration de cette équation donne:  $\frac{dN}{dt} = -\lambda N \Leftrightarrow \frac{dN}{N} = -\lambda dt$ . Donc  $N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$

**b. Activité radioactive (A):** c'est le nombre de désintégrations par unité de temps.

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N : \text{exprimée en } dpm, dps, Bq (1 Bq = 1 dps), \text{ ou } Ci(\text{curie}).$$

1Ci: nombre de désintégrations par seconde et par gramme de radium ( ${}^{226}\text{Ra}$ ) soit  $3,7 \cdot 10^{10}$ dps.

### c. Période radioactive :

La période ou temps de demi-vie d'un noyau radioactif est le temps au bout duquel la moitié des noyaux radioactifs présents à  $t=0$  est désintégrée (Figure III.2).

$$A \ t = T = t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$$

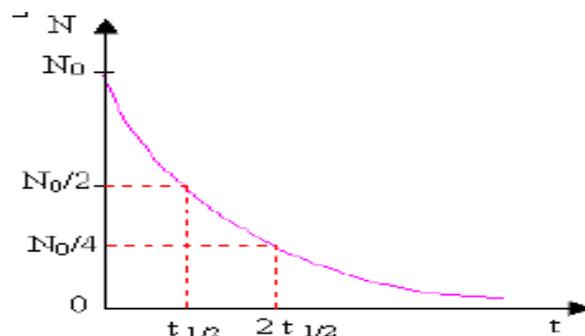


Figure III.2. Courbe de désintégration radioactive

### III.4. Application de la radioactivité

- Domaine de l'armement : missiles nucléaires, bombe atomique, etc...
- Source d'énergie (production de l'électricité)
- Médecine (l'iode radioactif est utilisé dans l'examen scintigraphique de la thyroïde, irradiations de tumeurs, etc...)
- Traceurs radioactifs pour le contrôle de nombreux procédés de fabrication industriels.
- Carbone 14 pour la datation d'objets anciens (jusqu'à environ 40 000 ans).

#### Exemple datation :

On a prélevé des échantillons de charbon provenant d'une mine ancienne. Le taux de désintégration obtenu est de 9,65 dpm/g.

Sachant que la période du carbone 14 est de 5730 années et le nombre de désintégration par unité de temps et de masse pour carbone 14 est 15.3dpm/g , l'âge de ces échantillons est :

$$t = -\lambda \cdot \ln(A_t/A_0) = -(T/\ln 2) \cdot \ln(A_t/A_0) = 3810 \text{ années}$$

**N.B :** L'exposition aux rayonnements ionisants (rayons  $\gamma$ , particules  $\alpha$  et  $\beta$ ) endommage les cellules, les tissus ainsi que les gènes.

### III.5. Exercices

**Exo1** En bombardant l'isotope  ${}^{235}_{92}\text{U}$  par un neutron, on obtient les éléments  ${}^{132}_{51}\text{Sb}$  et  ${}^{101}_{41}\text{Nb}$ .

Déterminer en MeV, l'énergie libérée par la fission d'un atome d'uranium.

On donne : masse atomique ( ${}^{235}_{92}\text{U}$ ) = 235,044 uma; masse ( ${}^{132}_{51}\text{Sb}$ ) = 131,88 uma; masse ( ${}^{101}_{41}\text{Nb}$ ) = 100,91uma

**Réps :** 220.36MeV

**Exo2** Un noyau radioactif a une demi-vie de 1 s. Calculer sa constante de désintégration radioactive  $\lambda$ . À un instant donné, un échantillon de cette substance

radioactive a une activité de  $11,1 \cdot 10^7$  désintégrations par seconde. Calculer le nombre moyen de noyaux radioactifs présents dans l'échantillon à cet instant.

**Réps :**  $0.693s^{-1}$ ,  $1.6 \cdot 10^8$ noyaux

**Exo3** L'activité d'un échantillon d'un radio isotope est 3054 désintégrations par minute. Après 6 heures, on a constaté qu'elle est de 2135 désintégrations par minute. Quelle est la demi-vie du radio isotope?

**Réps :** 8.52h

## Chapitre IV. Structure électronique de l'atome

### IV.1. Dualité onde corpuscule

#### a. Aspect ondulatoire de la lumière :

Il est admis que la lumière est une association de champs électrique et magnétique se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire. Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante  $C$  (célérité de la lumière) égale à  $3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ . Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence  $\nu$  peut prendre toutes les valeurs de façon continue.

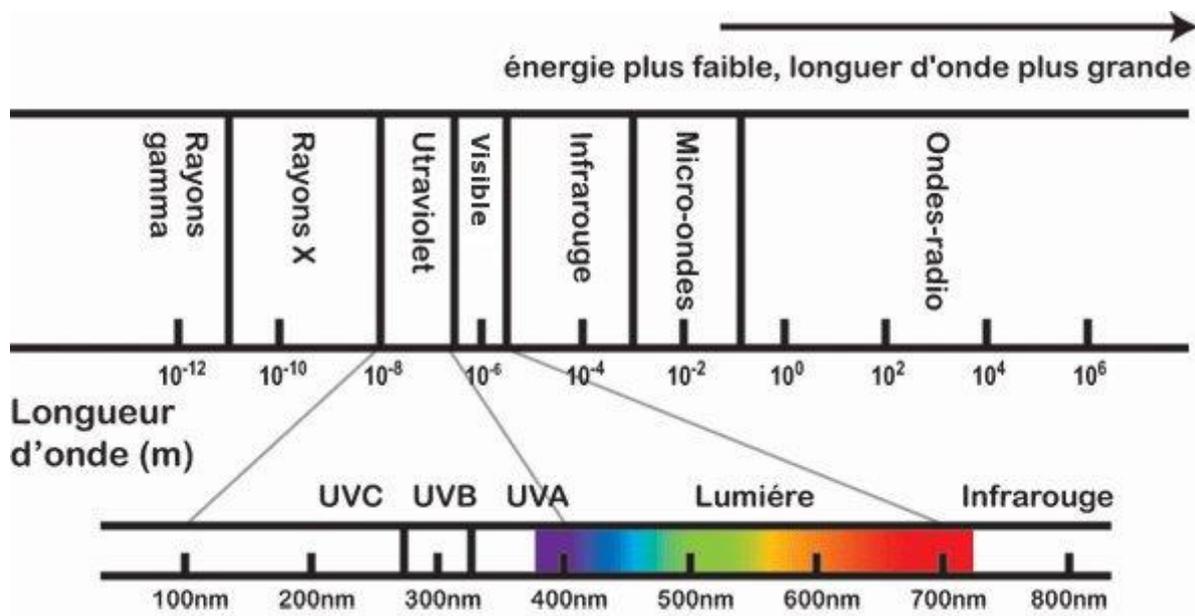


Figure IV.1. Spectre électromagnétique

#### b. Aspect corpusculaire de la lumière :

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

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

Avec :  $h= 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$  (constante de Planck),  $E$  : énergie lumineuse transportée par la radiation en Joule et  $\nu$  : fréquence de la radiation en Hz.

### c. Effet photoélectrique :

L'effet photoélectrique a été découvert par Hertz vers 1885. Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence supérieure à la fréquence du seuil, l'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal  $E_0 = h\nu_0$  est dissipée sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons (Figure IV.2).

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

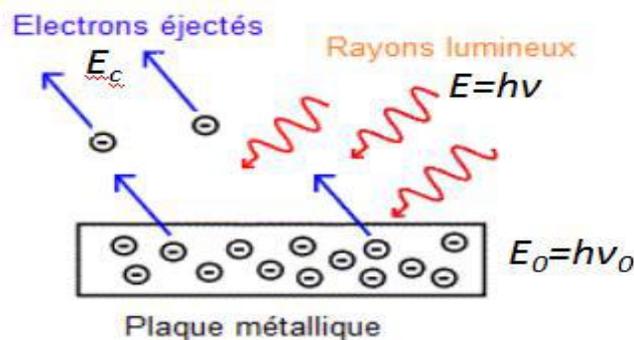


Figure IV.2. L'émission d'électrons depuis une plaque métallique

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

Le spectre de l'atome d'hydrogène est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde  $\lambda$  bien définies (Figure IV.2). L'expérience a montré que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Les premières raies étudiées se situent dans le domaine du visible. Elles appartiennent à la "série de Balmer".

L'énergie d'un l'atome peut changer, via des transitions électroniques. L'émission d'un rayonnement lumineux correspond à un échange d'énergie : un photon est émis lorsqu'un électron de l'atome, préalablement excité par le potentiel électrique, revient à un niveau d'énergie plus bas en rendant son énergie.

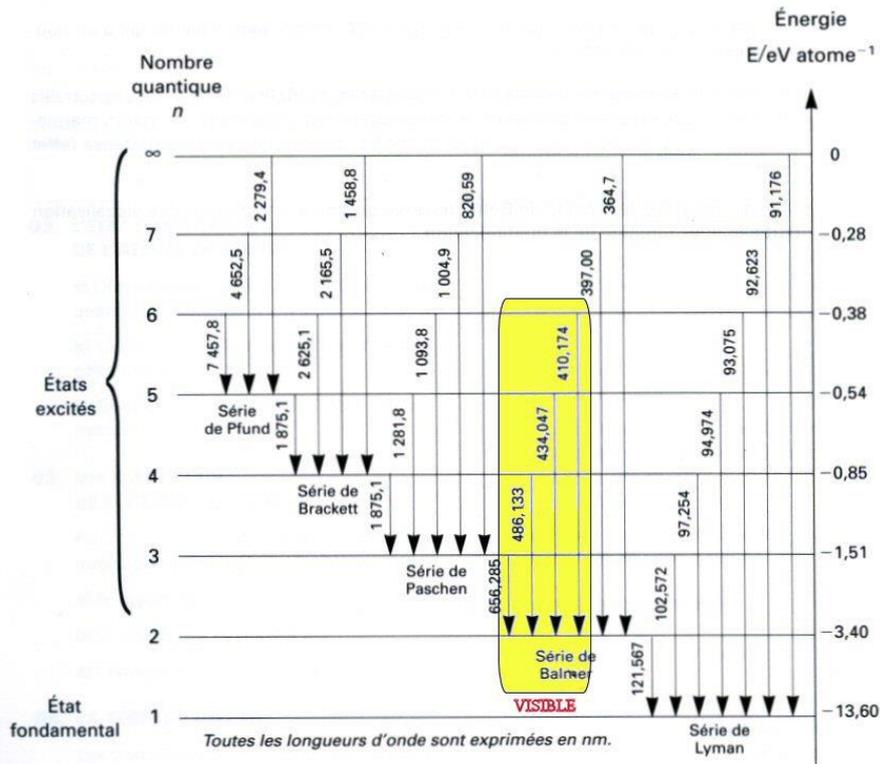


Figure IV.3. Spectre de l'atome d'hydrogène

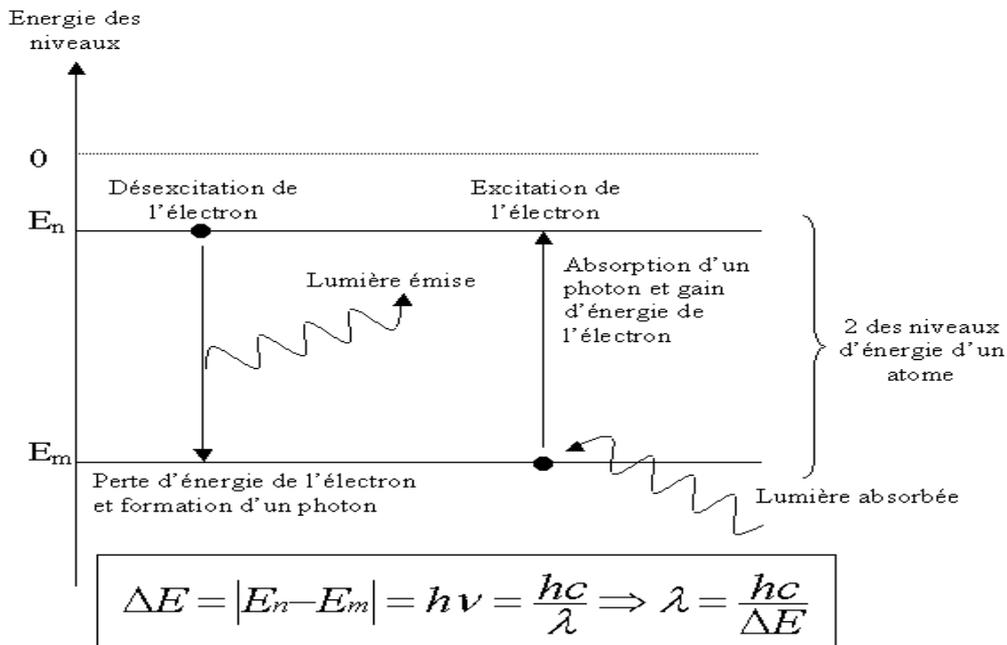


Figure IV.4. Schéma d'une transition électronique

**a. Relation empirique de Balmer-Rydberg :**

Rydberg a proposé alors une équation empirique qui permet de relier la longueur d'onde  $\lambda$  aux niveaux d'énergie  $n$  par la relation :  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

Avec :

$n$ : numéro de la raie qui prend les valeurs successives 3, 4, 5, 6, ...;

$\lambda$  : longueur d'onde correspondante

$R_H$  : constante de Rydberg pour l'hydrogène, trouvée expérimentalement  $= 1.1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ .

Les sept raies visibles observées constituent le visible de la lumière blanche et forment la série de Balmer pour laquelle  $n_1 = 2$  et  $n_2 > 2$ .

**b. Notion de série de raies :**

Ritz a généralisé la relation empirique de Rydberg pour trouver les longueurs d'onde de toutes les raies des différentes séries observées selon la relation :  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

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

L'exploration de tout le spectre montre l'existence d'autres séries de raies de part et d'autre du domaine visible (Tableau IV.1) :

**Tableau IV.1.** Séries du spectre d'hydrogène, transitions et domaine spectral correspondant.

Série	Transition	Domaine spectral
Lyman	$n_1 = 1$ et $n_2 \geq 2$	Ultraviolet
Balmer	$n_1 = 2$ et $n_2 \geq 3$	Visible
Paschen	$n_1 = 3$ et $n_2 \geq 4$	Infrarouge
Brackett	$n_1 = 4$ et $n_2 \geq 5$	Infrarouge
Pfund	$n_1 = 5$ et $n_2 \geq 6$	Infrarouge

**IV.3. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène**

**a. Rayon de l'atome d'hydrogène :**

L'hydrogène est constitué d'un noyau de charge  $(+e)$  et d'un électron de charge  $(-e)$  séparés par une distance  $r$  (schéma ci-après). L'électron décrit une trajectoire circulaire avec une vitesse  $v$ , tandis que le noyau, relativement lourd reste pratiquement fixe.

$F_a$  : la force d'attraction ( $f_a = \frac{ke^2}{r^2}$ ,  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ )

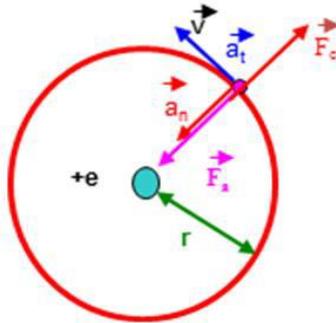
$F_c$  : la force centrifuge ( $f_c = \frac{mv^2}{r}$ )

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

$$F_a = F_c \Rightarrow \frac{ke^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \text{ soit } mv^2 = \frac{ke^2}{r} \dots(1)$$

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

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \text{ soit } mv^2 = \frac{nh}{4\pi^2 r^2 m} \dots\dots(2)$$



**Figure IV.5.** Schéma de l'atome

La combinaison de l'équation (1) avec (2) conduit à l'expression du rayon de l'orbite: et comme  $h$ ,  $\pi$ ,  $k$ ,  $m$  et  $e$  sont constantes alors  $r$  ne dépend que de la valeur du nombre positif  $n$  appelé nombre quantique principal soit :

$$r_n = \frac{nhn^2}{4k\pi^2 me^2} \dots\dots(3).$$

Pour  $n = 1$ ,  $r_1 = 0,53 \text{ \AA}$  : premier rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène qu'on note  $a_0$ .

**b. Energie de l'atome d'hydrogène :**

L'énergie totale  $E_t$  du système considéré est la somme de l'énergie potentielle  $E_p$  et de l'énergie cinétique  $E_c$  :

$$E_t = E_p + E_c \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{Avec : } E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{ke^2}{2r} \dots\dots\dots(5) \quad \text{et} \quad E_p = -\frac{ke^2}{r} \dots\dots\dots(6)$$

D'après l'équation (1, 2, 3, 4, 5 et 6) l'énergie total de l'électron sur l'orbite dépend uniquement de  $n$ . Elle est donc quantifiée et ne peut prendre que quelques valeurs

particulières en accord avec l'expression: 
$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2 n^2}$$

Pour  $n=1$ ,  $E_1 = -13.6\text{eV}$ . cette valeur représente l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, d'où :  $E_n = E_1 \frac{1}{n^2}$

### Remarque :

- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite  $n_1$  à une orbite  $n_2$  ( $n_1 < n_2$ )
- L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite  $n = 1$  à  $n$  qui tend vers  $\infty$ .

### c. Transition électronique :

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

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$

### d. Spectre des ions hydrogéoïde :

On appelle ions hydrogéoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et  $Z$  protons.

*Exemple :*  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , ...

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

$$r_n = \frac{nh}{4k\pi^2me^2} \cdot \frac{n^2}{z} = a_0 \frac{n^2}{z} = 0.53 \frac{n^2}{z}$$

$$E_n = \frac{-2\pi^2k^2me^4 \cdot z^2}{h^2 \cdot n^2} = E_1 \cdot \frac{z^2}{n^2} = -13.6 \left(\frac{z^2}{n^2}\right) \text{eV}.$$

La relation de Ritz pour les hydrogéoïdes devient:  $\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{z^2}{n_1^2} + \frac{z^2}{n_2^2} \right)$

### e. Modèle de Sommerfeld :

Sommerfeld a amélioré le modèle de Bohr en supposant des orbites elliptiques en plus des orbites circulaires. Ceci a permis d'expliquer le dédoublement des raies spectrales et les spectres d'émission d'un certain nombre d'atomes légers. Il a introduit d'autres nombres quantiques  $l$  et  $m$ , en plus du nombre quantique principal  $n$ .

- L'énergie de l'électron et la taille du nuage électronique sont déterminées par la grandeur  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  etc. Plus  $n$  est élevé plus la taille de l'orbitale et l'énergie sont importantes.
- Le nombre  $l$  définit les sous niveaux énergétiques qui sont au nombre de  $n$ . Il prend des valeurs  $0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ .
- En présence d'un champ magnétique, l'orientation spatiale du plan de l'ellipse n'est pas quelconque, elle est quantifiée par  $m$ .

Pour une valeur de  $l$  donnée :  $m = -l, -l+1, -l+2, \dots, 0, \dots, l-2, l-1, l$ .

#### IV.4. Modèle quantique de l'atome

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

##### a. Hypothèse de Louis de De Broglie :

D'après Louis de Broglie, le mouvement de toute particule matérielle peut être assimilé à un processus ondulatoire. La longueur de l'onde associée à cette particule est appelée «onde de Broglie». Elle est donnée par la relation  $\lambda = \frac{h}{mv}$ .

##### b. Principe d'incertitude d'Heisenberg :

D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, il est impossible de déterminer avec précision simultanément la position de la particule et sa quantité de mouvement (ou impulsion).

La relation d'incertitude obéit à la relation :  $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$

$\Delta x$  est l'incertitude sur la position

$\Delta p_x$  l'incertitude sur la quantité de mouvement.

##### c. Nombre quantique et orbital atomique :

- *Nombre quantique principal n* : C'est un nombre entier positif :  $n = 1, 2, 3, \dots$  etc. Il définit la couche électronique. Les couches sont désignées par un symbole :

**Tableau IV.1.** Les valeurs de  $n$  et couche correspondante.

<i>Valeur de n</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
<i>Couche / orbite</i>	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>

- *Nombre quantique secondaire (azimutal) l* : Ce nombre caractérise la sous-couche (ou le sous niveau) occupée par l'électron. Il définit la forme du volume dans lequel se trouve l'électron, c'est-à-dire la forme des orbitales.  $l$  est un entier  $0 \leq l \leq n-1$  : les valeurs de  $l$  et sous couches correspondants :

**Tableau IV.2.** Les valeurs de  $l$  et les sous couche correspondante.

<i>Valeur de l</i>	<i>0</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<i>Sous couche/ orbitale</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

- *Nombre quantique magnétique m*: Ce nombre définit le nombre d'orientations dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la case quantique occupée par l'électron.  $-l \leq m \leq +l$  :
- **Tableau IV.3.** Les valeurs de  $l$  et les cases quantique correspondantes.

Valeur de $m$	0	-1, 0, 1	-2, -1, 0, 1, 2	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3
Présentation des cases	□	□□□	□□□□□	□□□□□□□

- *Nombre quantique de spin s*: En plus de  $n, l, m$  l'état d'un électron doit être caractérisé par un quatrième nombre lié à l'état propre de l'électron ; ce nombre est le Le nombre quantique de spin :  $s$  de valeurs  $\pm 1/2$ .

#### d. Description des orbitales atomiques

La variable  $\psi$  dans l'équation de Schrödinger est appelée fonction d'onde, son carré  $\psi^2$  qui est la densité de présence, caractérise la probabilité de présence de la particule dans un domaine considéré de l'espace et  $\psi^2 dv$  étant la probabilité de présence de la particule dans l'élément de volume  $dv$ .

$dP = \psi^2 dv$  et par suite la probabilité  $P(v)$  de trouver la particule dans tout le volume  $v$  est :

$$P(v) = \iiint_{\infty} \psi^2 dv = \iiint_{\infty} \psi^2(x, y, z) dx dy dz = 1$$

Cette intégrale de normalisation est l'une des conditions à laquelle doit satisfaire l'équation de Schrödinger.

#### IV.5. Configuration électronique des éléments

La répartition des électrons dans l'atome est régie selon les nombres quantiques conformément à de règles de remplissage :

- *Règle de stabilité* : les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas.
- *Règle de Pauli* : principe d'exclusion : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques tous identiques. Autrement dit, dans une case quantique, les électrons doivent avoir des spins anti parallèles.
- *Règle de Hund* : L'état électronique fondamental correspond à un maximum de spins parallèles. La multiplicité des spins est maximale.
- *Règle de Klechkowski* : Le remplissage des sous couches se fait dans l'ordre de  $(n + l)$  croissant. Si, pour deux sous couches, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de  $n$  se remplit la première.

Ordre de remplissage selon la règle de klechkowski représenté dans le schéma suivant :

Valeur de l Sous couche		0	1	2	3
Couche	n	s	p	d	f
K	1	1s			
L	2	2s	2p		
M	3	3s	3p	3d	
N	4	4s	4p	4d	4f
O	5	5s	5p	5d	5f
P	6	6s	6p	6d	6f
Q	7	7s	7p	7d	7f

L'ordre de remplissage en fonction de l'énergie croissante: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s.....

La règle de Klechkowski est aussi appelée « règles des diagonales » : l'ordre de remplissage est celui qu'indiquent les flèches en commençant par le haut.

**c. Effet d'écran :** les règles de Slater sont un ensemble de règles (empiriques) qui servent à évaluer la charge nucléaire effective. Dans un atome à plusieurs électrons, la charge effective perçue par chaque électron est  $Z^* = Z - \sigma$ . où  $Z$  est la charge nucléaire réelle et  $\sigma$  représente l'effet d'écran produit par les électrons plus proches ou aussi proches du noyau.

L'effet d'écran  $\sigma_j$  sur l'électron  $j$  est la somme des effets d'écran  $\sigma_{j \rightarrow i}$  exercés sur l'électron  $j$  par tout autre électron  $i$ , en tenant compte de la situation de l'électron  $j$ .

Selon Slater les effets des autres électrons sont déterminés par les règles suivantes :

- Chaque autre électron au même groupe que l'électron  $j$  exerce un effet écran équivalent à 0,35 (charges électroniques), à l'exception du groupe 1s pour lequel l'écran d'un électron sur l'autre est 0,30.
- Un électron  $j$  d'un groupe  $nsnp$  subit un écran de 0,85 par chaque électron de nombre quantique principal  $(n - 1)$ , ainsi qu'un écran de 1,00 par chaque électron de nombre quantique principal inférieur.
- Un électron  $j$  d'un groupe  $nd$  ou  $nf$  subit un écran de 1,00 par chaque électron d'un groupe inférieur, soit avec une valeur inférieure de  $n$ , soit avec la même valeur de  $n$  que l'électron  $j$  et une valeur inférieure de  $l$ .

**Tableau IV.2.** Règle de Slater (valeurs d'effet d'écran)

électron j/électron i	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d
<b>1s</b>	0,30					
<b>2s 2p</b>	0,85	0,35				
<b>3s 3p</b>	1	0,85	0,35			
<b>3d</b>	1	1	1	0,35		
<b>4s 4p</b>	1	1	0,85	0,85	0,35	
<b>4d</b>	1	1	1	1	1	0,35

**Exemple :** Le chlore (Cl) dispose de  $Z=17$  protons et donc 17 électrons, et possède la configuration électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . On étudie dans cet exemple un électron de valence (c'est-à-dire appartenant à la dernière couche électronique, ici  $3s^2 3p^5$ ) : ainsi, la charge effective pour chaque électron de la sous-couche 3s ou 3p sera :  $Z^* = Z - \sigma$  avec une constante d'écran  $\sigma$  due à tous les autres électrons de la couche 3s/p et des couches inférieures. Il y a 7 électrons sur la couche 3s/p, un électron de la couche 3s ou 3p subira donc l'effet d'écran des 6 autres électrons de cette même couche, ainsi que celui des 8 électrons sur la couche 2s/2p et des 2 électrons de la couche 1s. La constante d'écran  $\sigma$  est donc de :

$$\sigma = 6 \cdot \sigma_{3s,3p} + 8 \cdot \sigma_{2s,2p} + 2 \cdot \sigma_{1s} = 6 \cdot 0,35 + 8 \cdot 0,85 + 2 \cdot 1 = 10,9$$

ce qui donne une charge effective de :  $Z^* = 17 - 10,9 = 6,1$

## IV.6. Exercices

**Ex01** Toute surface métallique frappée par un rayonnement de fréquence  $\nu$  assez élevée émet des électrons : c'est l'effet photoélectrique.

1. Ecrire le principe de conservation de l'énergie
2. Dans une expérience, une plaque de sodium est éclairée par une radiation de longueur d'onde  $\lambda=3000\text{\AA}$ . L'énergie cinétique des électrons émis est de  $0.74\text{eV}$ .
  - a- Calculer la vitesse maximale d'électrons émis
  - b- L'énergie d'extraction et la fréquence de seuil du sodium  $\nu_0$ .

**Réps :**  $5.10^5\text{m/s}$ ,  $5.44 \cdot 10^{-19}\text{j}$ ,  $8.21 \cdot 10^{14}\text{Hz}$

**Ex 02** Dans la série de Balmer, le spectre d'émission de l'hydrogène présente une raie à  $4800\text{\AA}$ . Quel est la transition qui l'a produite ?

**Réps :** 4

**Ex03** Un atome d'hydrogène initialement à l'état fondamental absorbe une quantité

d'énergie de  $10.2\text{eV}$ . A quel niveau se trouve l'électron ?

**Réps :** 2

**Ex04** L'ion  ${}^A_ZX^{q+}$  est un hydrogénoïde, l'énergie du niveau fondamental vaut  $-217\text{eV}$ .

1. Donner le numéro atomique Z et sa charge q+.
2. Quelle transition donne la raie de plus faible longueur d'onde lors de l'émission à partir du niveau  $n=4$  ? calculer la fréquence de cette raie.

**Réps :** 4, 3,  $49.123 \cdot 10^{15}\text{Hz}$

**Ex05** L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium est  $24.6\text{eV}$ .

1. Quelle est l'énergie du niveau fondamental ?
2. Un atome d'hélium se trouve dans un état excité. Un de ses électrons se trouve alors au niveau d'énergie égale à  $-21.4\text{eV}$ . quelle est la longueur d'onde de la radiation émis quand cet électron retombe au niveau fondamental ?

**Réps :**  $-24.6\text{eV}$ ,  $388.1\text{nm}$

## Chapitre V. Classification périodique des éléments

### V.1. Tableau périodique

Les éléments sont classés selon Z croissant dans un tableau à 7 lignes (périodes) et 18 colonnes (groupes et sous-groupes).

- Dans chaque colonne sont classés les éléments ayant même structure externe.

- Dans le tableau, on a 118 éléments naturels et artificiels :

6<sup>ème</sup> période :  $57 \leq Z \leq 71$  : les lanthanides (de Lanthane :  $_{57}\text{La}$ )

7<sup>ème</sup> période :  $89 \leq Z \leq 118$  : les actinides (de Actinium :  $_{89}\text{Ac}$ )

$87 \leq Z \leq 92$  : radioactifs naturels

$Z > 92$  : radioactifs artificiels, la plupart instables.

#### a. Présentation du tableau périodique :

**Tableau périodique des éléments chimiques**

The periodic table shows elements arranged by increasing atomic number (Z) from top-left to bottom-right. The legend identifies the following categories:

- m métaux alcalins** (alkali metals)
- m métaux alcalino-terreux** (alkaline earth metals)
- autres métaux** (other metals)
- m métaux de transition** (transition metals)
- lanthanides**
- actinides**
- m métalloïdes** (metalloids)
- non-métaux** (non-metals)
- halogènes** (halogens)
- gaz nobles** (noble gases)
- éléments inconnus** (unknown elements)
- Les éléments instables ont leurs masses atomiques entre parenthèses** (Unstable elements have atomic masses in parentheses)

**Annotations for Iron (Fe):**

- masse atomique: 55,845
- nombre de protons (Z): 26
- nombre de neutrons: 26
- nombre atomique: 26
- électronégativité: 1,83
- symbole chimique: Fe
- nom: Fer
- configuration électronique:  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$
- états d'oxydation les plus communs: +2, +3

**Groupes et sous-groupes:**

Groupes : I II III IV V VI VII VIII 0

Sous-groupes : IA IB IIA IIB IIIA IIIB IVA IVB VA VB VIA VIB VIIA VIIB

Colonnes : 1 11 2 12 13 3 14 4 15 5 16 6 17 7 8-9-10 18

#### b. Groupes et sous-groupes chimiques :

Les colonnes forment des groupes chimiques aux propriétés analogues, car ayant même structure électronique externe.

On a deux sortes de sous-groupes groupes A et B, tels que :

- **S/groupe A** : de structure  $ns\ np$  (les électrons de valence sont des électrons s ou p), c'est dire les sous-groupes de IA à VIIIA (0). Les éléments du groupe 0 (gaz inertes ou gaz nobles) terminent les différentes périodes. Leur structure est :  $ns^2\ np^6$ .
- **S/groupe B** : ( colonnes 3, 4, 5, 6, 7, 11 et 12) et ceux des triades (colonnes 8, 9 et 10) où les électrons d interviennent comme électrons de valence et leur structure est :  $ns^2\ (n - 1)dx$  , x variant d'un élément à l'autre. Ils présentent un certain nombre de propriétés communes ; on les appelle éléments de transition.
- **Eléments de transition** : ils ont même nombre d'électrons sur la couche externe et un sous niveau d différent, ce sont les éléments du  ${}_{21}\text{Sc}$  ( $\dots\dots 4s^2\ 3d^1$ ) au  ${}_{30}\text{Zn}$  ( $\dots\dots 4s^2\ 3d^8$ ).

Particularités dans les éléments de transition : Certains éléments dans la série de transition font  $ns^1\ (n - 1)dx$  , et  $x = 5$  ou  $10$  (sous niveau d partiellement ou complètement rempli); cette structure leur confère une plus grande stabilité.

Ainsi pour le chrome  ${}_{24}\text{Cr}$  :  $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^1$  au lieu de  $3d^4\ 4s^2$

${}_{29}\text{Cu}$  :  $\dots\dots\dots 3d^{10}\ 4s^1$  au lieu de  $3d^9\ 4s^2$ .

Ainsi en toute rigueur Cr et Cu ne sont pas des éléments de transition.

## V.2. Propriétés périodiques

Chaque groupe est caractérisé par des propriétés périodiques :

### a. Caractère métallique :

C'est la faculté de perdre facilement (moins d'énergie) les électrons externes. Les orbitales externes contiennent moins de 4 électrons, exemple le calcium  ${}_{20}\text{Ca}$  :  $\dots\dots 4s^2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2e^-$ .

Les non métaux, au contraire tendent à capter des électrons :  $\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ , les orbitales externes s et p  $\geq 4$  e.

### b. Energie d'ionisation :

On parle énergie de 1<sup>er</sup> ionisation ( $I_1$ ) l'énergie pour arracher un électron.

On parle énergie de 2<sup>ème</sup> ionisation ( $I_2$ ) l'énergie pour arracher deux électron.

On parle énergie de n<sup>ème</sup> ionisation ( $I_n$ ) l'énergie pour arracher n électron.

Comme à chaque ionisation le rayon atomique  $r_n$  diminue ( car  $F_{\text{attraction}}$  augmente), alors :  $I_1 < I_2 < \dots < I_n$ .

- dans une même période :  $Z \uparrow \Rightarrow F_a \downarrow \Rightarrow I_1 \uparrow$  avec Z

- le long d'une même colonne( groupe) : Z et  $n \uparrow \Rightarrow$  le volume  $\uparrow \Rightarrow R \uparrow \Rightarrow F_a \downarrow \Rightarrow I_1 \downarrow$

**Conclusion:** la valeur de  $I$  peut servir de mesure du caractère métallique d'un élément ; c'est-à-dire plus le  $I$  est bas, plus il est facile d'arracher les électrons à l'atome et plus les propriétés métalliques sont marquées.

**c. Affinité électronique :**

C'est l'énergie libérée par un atome quand il capte un électron :  $X + e^- \rightarrow X^- + A$ .

Ainsi  $A = I$  de  $X^-$  ; exemple :  $A_H (H + 1e \rightarrow H^-) = 0.75 \text{ eV}$ .

L'affinité électronique des éléments métalliques est  $\leq 0$

**d. Electronégativité :**

C'est l'aptitude d'un atome à attirer des électrons supplémentaires en présence d'un autre atome :  $A + B \rightarrow A^+ + B^-$  ; on dira que B est plus électronégatif que A.

Le long d'une période l'électronégativité  $\uparrow$  et  $\downarrow$  le long d'une colonne.

**e. Variation des rayons atomiques et ioniques :**

La variation du rayon est fonction de  $Z$  :

- A l'intérieur d'une même période (le même  $n$ ),  $Z \uparrow \Rightarrow F_a \uparrow \Rightarrow R \downarrow$
- Le long d'une colonne,  $n \uparrow$  (volume  $\uparrow$ )  $\Rightarrow R \uparrow$  (car  $\sigma \downarrow$ )

Variation des rayons de  $I^{n+}$  et  $I^{n-}$  : Les dimensions de  $I^{n+}$  diminuent et celles de  $I^{n-}$  augmentent, ainsi :  $R_{\text{cation}} < R_{\text{atome neutre}}$  et  $R_{\text{anion}} > R_{\text{atome neutre}}$ .

### V.3. Exercices

**Ex01** Le molybdène (Mo) appartient à la famille du chrome Cr ( $Z=24$ ) et à la cinquième période. Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

**Réps :**  $Z = 42$

**Ex 02** On considère deux éléments de la quatrième période dont la structure électronique externe comporte trois électrons célibataires.

1. Ecrire les structures électroniques complètes de chacun de ces éléments et déterminer leur numéro atomique.
2. En justifiant votre réponse, déterminer le numéro atomique et donner la configuration électronique de l'élément situé dans la même période que le fer ( $Z =$

26) et appartenant à la même famille que le carbone ( $Z = 6$ ).

**Réps :**  $Z=23$

**Ex03** Combien d'électrons peut contenir au maximum la troisième couche ?

Combien d'éléments comporte troisième période du tableau périodique ?

Pour quelle valeur de  $Z$  (nombre de protons), la troisième couche sera-t-elle entièrement remplie ?

**Réps :** 18 électrons, 8 éléments,  $Z=30$ ,  $Z=29$ .

**Ex04** Soit  ${}_{11}\text{Na}^+$ ,  ${}_{12}\text{Mg}^{2+}$  et  ${}_{13}\text{Al}^{3+}$ . Quelle particularité ont ces ions ? Lequel de ces ions a le plus petit rayon ionique ?

**Réps :**  $r_{\text{Na}} > r_{\text{Mg}} > r_{\text{Al}}$

## Chapitre VI. Liaisons chimiques

### VI.1. Introduction

Lorsque les atomes entrent en interaction, il s'établit entre eux des liaisons chimiques avec formation de systèmes stables qui sont : les molécules, les ions moléculaires, les cristaux.

Exemple :  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Energie}$

#### **Remarque :**

- Plus la liaison chimique est forte, plus l'énergie nécessaire pour la rompre est grande.
- Chaque fois qu'une liaison chimique s'établit, il y a libération d'énergie d'autant plus grande que le système formé est plus stable.
- Un système formé est stable quand son énergie est minimale.
- Quand deux atomes s'unissent, le système formé (molécule) a une énergie plus basse que celle des deux atomes isolés.
- Les électrons des atomes participant aux liaisons, sont les électrons des couches externes ou électrons de valence.
- Les gaz rares ( $ns^2 np^6$ ) sont les éléments les plus stables ; leur structure correspond à un minimum d'énergie.

### VI.2. Théories et différents types de liaisons

Pour former des ensembles stables, les atomes tendent à échanger des électrons de façon à acquérir la configuration électronique des gaz rares (Règle de l'octet).

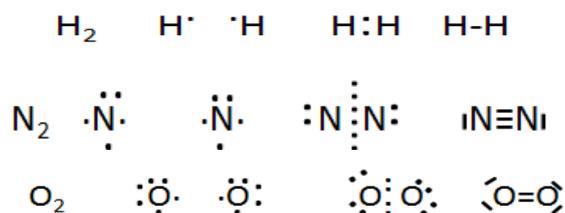
Plusieurs cas sont possibles :

#### **a. La liaison covalente :**

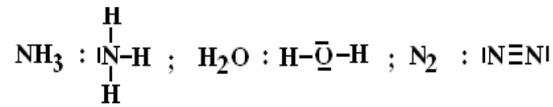
Elle résulte de la formation d'une paire d'électrons à spin opposé appartenant en commun aux deux atomes ; c'est la théorie des liaisons covalentes :

#### Exemples :

- Le nombre de liaisons covalentes que crée chaque atome s'appelle covalence de l'atome.
- Chaque atome (H, O, N) dans la molécule formée possède la structure électronique externe d'un gaz rare. Ainsi la covalence de O dans  $\text{H}_2\text{O}$  est égale à 2 ; celle de H est égale à 1....



- On représente ces molécules par un schéma de Lewis où chaque doublet électronique est un tiret :



### b. Liaison ionique :

La liaison ionique résulte d'attractions purement électrostatiques entre des ions de signes contraires.

On l'observe quand les deux atomes sont d'électronégativité différente ; c'est-à-dire que l'atome le plus électronégatif attire vers lui le doublet de liaison et de ce fait la liaison se trouve polarisée.

2 atomes A et B avec B plus électronégatif : A -- :-B ou A<sup>δ+</sup> B<sup>δ-</sup>

Exemple : NaF ( Na<sup>δ+</sup>F<sup>δ-</sup> ) ; HCl ( H<sup>δ+</sup>Cl<sup>δ-</sup> ) ; LiCl ( Li<sup>δ+</sup>Cl<sup>δ-</sup> ) ; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> OH<sup>-</sup> ; Mg<sup>2+</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; ....

### c. Liaison covalente non polaire :

Dans le cas où la molécule est formée par des atomes de même espèce ( A<sub>2</sub> , X<sub>3</sub> , ... ), il y a répartition symétrique du nuage électronique assurant la liaison covalente, la liaison est alors non polaire : A :- A

### d. Liaison covalente polaire

La répartition du nuage électronique est non symétrique et dans ce cas la liaison de covalence est polaire, ainsi dans H<sub>2</sub>O la liaison O—H est polaire de même la liaison CH<sub>3</sub>—Cl, .....

- **Moment dipolaire d'une molécule** : Il mesure le caractère polaire d'une molécule et est égale à la charge excédentaire portée par un atome multipliée par la distance entre les deux atomes.

Si une liaison était à 100% ionique, la charge serait  $|\delta^\pm| = Q = e$ , et dans ce cas :

$$\mu = Q \cdot d = e \cdot d$$

Comme la liaison est partiellement chargée, on a :  $q = x\%Q$  ; x désignant le caractère partielle d'une liaison.

$$\mu = q \cdot d$$

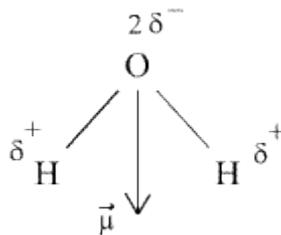
$$\mu\text{SO}_2 = 1.61 \text{ D} ; \mu\text{CO}_2 = 0 \text{ D} ; \mu\text{NH}_3 = 1.46 \text{ D}$$

- Une molécule de  $\mu = 0$  est une molécule non polaire.

- Une molécule de  $\mu \neq 0$  est une molécule polaire.

Moment dipolaire de l'eau  $\mu = 1,84 \text{ D}$ ,  $d(\text{O}-\text{H}) = 96 \text{ pm}$

N.B : Le moment dipolaire d'une molécule peut renseigner sur la géométrie de la molécule.



### e. Interaction dipôle-dipôle :

Le caractère polaire d'une molécule se répercute sur les propriétés des substances formées.

Les molécules sont orientées telles que les extrémités de charges opposées soient rapprochées (une molécule polaire sera assimilée à un dipôle), on a alors une interaction dipôle-dipôle :

Les molécules s'attirent mutuellement et leur cohésion de trouve renforcée, aussi les molécules polaires présentent-elles des points de fusion et d'ébullition plus élevés que les substances non polaires.

Exemples : CH<sub>3</sub>Cl (polaire), T<sub>eb</sub> = - 24° C et CH<sub>4</sub> (non polaire), T<sub>eb</sub> = -161.5° C.

Par ailleurs, lors de la dissolution de substances polaires dans un liquide polaire, il existe entre les dipôles de solvant et de soluté des forces électrostatiques dues à l'interaction ion-dipôle, aboutissant à la dissolution des solutés en ions :

Exemple : dissolution de NaCl dans l'eau :

Règle générale : « Similia similibus solventur » : les semblables dissolvent les semblables.

### f. Liaison dative :

De telles liaisons de rencontrent dans les molécules possédant un donneur et un accepteur de doublets de valence :

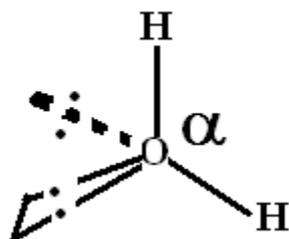


## VI. 3. Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

### a. Introduction :

La théorie de Gillespie ou VSEPR : Valent Schel Electron Pair Repulsion : (répulsion des doublets électroniques de valence) et qui exprime que les doublets de liaison partagés ou non (doublets liants et non liants) autour de l'atome central subissent des répulsions mutuelles (rapport avec les forces électrostatiques) pour augmenter les distances (donc l'angle) entre eux et ainsi diminuer l'énergie d'interaction et conférer à la molécule plus de stabilité.

Soit 4 doublets (2 non partagés) autour de O, qui vont subir des répulsions mutuelles et donner à la molécule une configuration spatiale ( $\alpha > 90^\circ$ ), ce qui donnera une forme tétraédrique :



Ainsi en est-il également pour  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , ....

VSEPR est de ce fait très utile pour prédire la géométrie d'une molécule.

Pour calculer le nombre de doublets libres (m), on peut utiliser la relation suivante :

$n+m = 1/2$  ( nombre d'électrons de valence de l'atome central + nombre de liaisons simples – nombre de liaisons doubles) +  $1/2$  (nombre de charges négatives – nombres de charges positives)

Exemple :  $\text{NH}_4^+$  :  $(m+n) = 1/2(5+4-0) + 1/2(0-1) = 9/2+(-0,5) = 4$

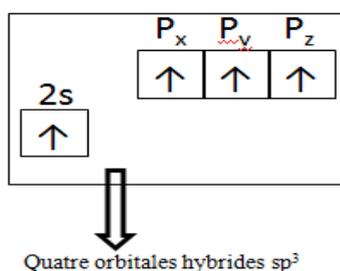
$$n = 4 \text{ donc } m = 0$$

$\text{CO}_2$  :  $(m+n) = 1/2(4+2-2) + 1/2(0-0) = 4/2 = 2$

$$n = 2 \text{ donc } m = 0$$

### b. Hybridation des orbitales atomique

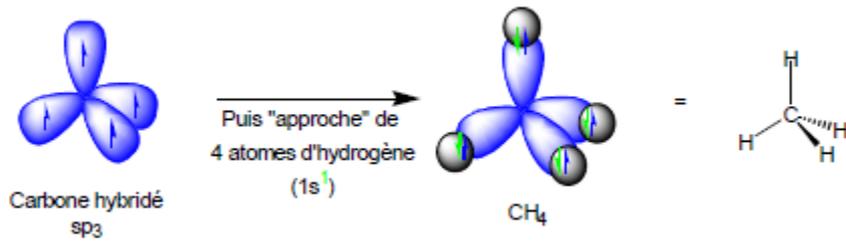
**Hybridation  $sp^3$**  : On parlera alors d'hybridation  $sp^3$  du carbone. Les 4 orbitales hybrides  $sp^3$  correspondent alors à des états d'énergie plus stables pour les électrons de valence. Elles donnent 4 liaisons identiques à  $109,5^\circ$ .



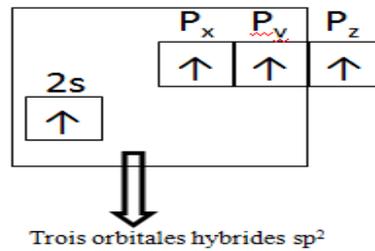
Les orbitales  $s$  étant sphériques et les orbitales  $p$  pointant selon les trois axes cartésiens, on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une molécule tétraédrique.

Les orbitales atomiques intervenant dans sa formation sont les orbitales  $2s$  et  $2p$  de l'atome de carbone qui vont se recouvrir avec les orbitales  $1s$  de l'hydrogène :  $1s + 3p \rightarrow 4 sp^3$

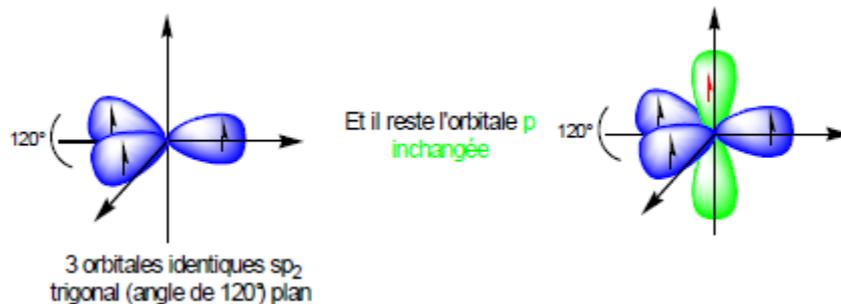
L'hybridation  $sp^3$  permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules telles que  $CH_4$  schéma suivant :



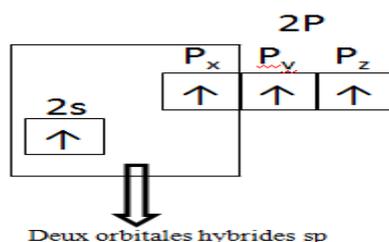
**Hybridation  $sp^2$ :** L'exposant 2 indique ici que seules deux orbitales  $p$  seront combinées avec l'orbitale  $s$  pour obtenir ce type d'orbitales hybrides. Il restera donc une orbitale  $p$  sur chaque atome de carbone :  $1s + 3p \rightarrow 3 sp^2 + 1p$ .



Ces orbitales hybrides  $sp^2$  pointeront dans les directions d'un triangle équilatéral centré sur l'atome de carbone. L'hybridation  $sp^2$  permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules telles que  $C_2H_4$  schéma suivant :

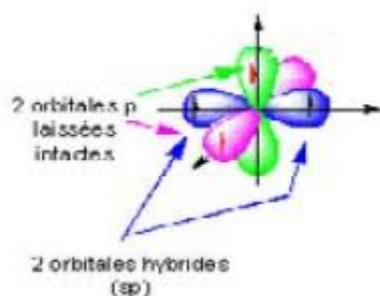


**Hybridation  $sp$ :** Pour décrire  $C_2H_2$  molécule, nous allons utiliser des orbitales atomiques hybrides obtenus par combinaison linéaire de l'orbitale atomique  $2s$  et d'une seule des orbitales atomiques  $2p$ . On obtient, ainsi 2 orbitales atomiques hybrides  $sp$  et 2 orbitales atomiques qui restent pures  $2p$ .



Ces orbitales hybrides sont notées  $sp$  et pointent à  $180^\circ$  l'une de l'autre. L'hybridation  $sp$  permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules comme l'acétylène  $C_2H_2$ :

Molécule linéaire avec deux carbones triplement liés schéma suivant :



Les cas les plus fréquents d'hybridation des orbitales atomiques correspondent aux formes géométriques déjà décrites dans la Méthode VSEPR :

**Tableau VI.1.** Principaux type d'hybridation.

Forme théorique	Angles des liaisons	Hybridation	Exemples
Linéaire	$180^\circ$	$sp$	$HC=CH$ $BeCl_2$
Triangulaire plane	$120^\circ$	$sp^2$	$BF_3$ $H_2C=CH_2$
Tétraédrique régulière	$109,5^\circ$	$sp^3$	$CH_4$ $NF_3$
Bipyramide trigonale	$3 \times 120^\circ$	$sp^3d$ ( $dp + sp^2$ )	$PCl_5$ $SF_4$
Octaédrique régulière	$6 \times 90^\circ$	$sp^3d^2$	$SF_6$ $IF_5$

### c. Liaisons intermoléculaires

En plus des liaisons intramoléculaires qui sont des liaisons fortes, il existe des liaisons physiques qui sont des interactions plus faibles et qui sont à l'origine de la stabilité de la matière : les liaisons intermoléculaires.

Les propriétés physiques de la matière sont souvent dues à ces liaisons et selon leur énergie, on distingue :

- Les liaisons de Van der Waals (énergie inférieure à  $2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) ;
- Les liaisons hydrogène (énergie comprise entre 2 et  $10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

#### VI.4. Exercice

**Exo1** Représenter selon le modèle de Lewis, les éléments du tableau périodique suivants :

H, He, Li, Be, B, C, N, F, Ne.

**Exo2** Dans la molécule d'eau, l'angle  $\widehat{H\text{O}H}$  a pour valeur expérimentale  $105^\circ$ .

1. Calculer le moment dipolaire de cette molécule, en considérant qu'il est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons O-H.

2. Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

On donne  $\mu_{\text{O-H}} = 1,51\text{D}$  et  $I_{\text{O-H}} = 0,96 \text{ \AA}$ .

**Exo3** Donner la structure électronique du béryllium Be ( $Z=4$ ) dans son état fondamental et dans son premier état excité.

1. Représenter l'aspect spatial des orbitales atomiques de couche de valence.

2. On connaît la structure de la molécule de  $\text{BeH}_2$  : les deux liaisons Be-H ont la même énergie. Comment justifier cette observation ?

3. Quel est le type des liaisons formées ?

4. Quelle est la géométrie de la molécule ?

**Ex04** Préciser la géométrie des molécules suivantes à l'aide de la théorie de Gillespie:  $\text{MgF}_2$  ;  $\text{AlCl}_3$  ;  $\text{CH}_4$  ;  $\text{PCl}_5$  ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{AsCl}_3$  ;  $\text{CO}_2$ .

**Ex05** Prévoir la géométrie des molécules  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_2$  sachant que:

$\mu_{\text{CO}_2} = 0$  et  $\mu_{\text{SO}_2} \neq 0$ .