

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université de Saida – Dr. Moulay Tahar*



**Faculté des Sciences**  
**Département de Chimie**

*Support de cours*  
*Structure de la matière « Chimie 1 »*

Destiné aux étudiants de 1<sup>ère</sup> année tronc-commun sciences  
de la matière

**Présenté par :**  
**Dr. KOURAT OUMRIA**

*Maître de conférences « B »*

**2022-2023**

## *Avant-propos*

Ce modeste travail est destiné avant tout aux étudiants de la 1<sup>re</sup> année LMD (sciences de la matière (SM), sciences techniques (ST), biologie...) Il s'adresse aussi aux étudiants qui reçoivent un enseignement général de chimie de différentes spécialités confondues.

Le contenu de ce support pédagogique résume tout ce qu'un étudiant doit connaître sur la structure de la matière qui fait une partie essentielle de la chimie générale.

Ce polycopié de cours représente une synthèse d'expérience en tant qu'enseignante de cours de structure de la matière que j'ai assuré au sein de département de chimie à l'université docteur Tahar Moulay Saida.

Dr. KOURAT Oumria, MCB

# SOMMAIRE

---

Avant-propos	
<b>CHAPITRE I : NOTIONS FONDAMENTALES</b>	<b>2</b>
INTRODUCTION	2
L'évolution des idées en atomistique	3
I.1. Structure de l'atome	4
Le noyau et les électrons	4
I.1.1. La charge de l'électron : l'expérience de la gouttelette d'huile de Millikan	4
I.1.2. Noyau	7
I.1.3. Masse de l'atome	9
I.1.4. Ion	10
I.1.5. Molécule	11
I.1.6. Masse molaire d'un élément	12
I.1.7. Masse atomique réelle	12
I.1.8. Nombre d'Avogadro $N_A$	12
I.2. Isotopes	13
I.2.1. Masse atomique moyenne des isotopes	14
I.2.2. La séparation des isotopes (Spectrographe de Bainbridge)	15
<b>Exercices d'auto-évaluation</b>	<b>18</b>
I.3. ETATS DE LA MATIERE	23
I.3.1. Les différents changements d'état	23
I.3.2. Corps pur simple	24
I.3.3. Corps pur composé	24
I.3.4. Les mélanges	24
I.3.5. Les solutions	25
I.3.6. Différents moyens d'exprimer la composition d'une solution	25
I.3.6.1. La molarité ou concentration molaire	25
I.3.6.2. La molalité ou concentration molale	25
I.3.6.3. La concentration massique (Concentration pondérale)	26
I.3.6.4. Le pourcentage en poids %	26
I.3.6.5. La fraction molaire ( $x_i$ )	26
I.3.6.6. La fraction massique ou pondérale ( $w_i$ )	26
I.3.6.7. La normalité ou Concentration normale (N)	26
I.3.6.8. La densité d'une solution	27
<b>Exercice d'auto-évaluation</b>	<b>28</b>

# SOMMAIRE

---

<b>CHAPITRE II : RADIOACTIVITE</b>	31
INTRODUCTION	32
II.1. Les différents types d'émissions radioactives	33
II.2. La radioactivité alpha $\alpha$	33
II.3. La radioactivité bêta moins $\beta^-$	34
II.4. La radioactivité beta plus $\beta^+$	34
II.5. Le rayonnement $\gamma$	35
II.6. Propriétés pénétratives des rayonnements	35
II.7. Propriétés pénétratives des rayonnements	36
II.8. Réaction de fission	36
II.9. Réaction de fusion	36
II.10. La décroissance radioactive	37
II.10.1 La période radioactive (le temps de demi-vie)	38
II.10.2 Activité radioactive d'une source	38
<b>Exercice d'auto-évaluation</b>	40
<b>CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME</b>	41
INTRODUCTION	42
III. Modèle de Bohr	42
III.1. Description (cas de l'atome d'hydrogène)	42
III.2. Aspect quantitatif de l'atome de Bohr	43
III.2.1. Rayon de l'orbite	43
III.2.2. Energie totale de l'électron	44
III.3. Absorption et émission d'énergie	45
III.4. Energie d'ionisation	46
III.5. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (diagramme énergétique de H)	48
III.6. Application du modèle de Bohr aux hydrogènoïdes	48
III.7. Limite de la théorie de Bohr	49
<b>Exercices d'auto-évaluation</b>	50

# SOMMAIRE

---

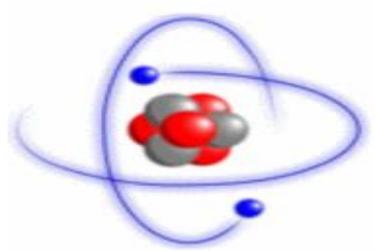
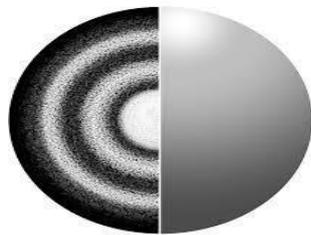
<b>CHAPITRE IV : NOMBRES QUANTIQUES</b>	52
IV.1. Les nombres quantiques	53
IV.1.1. Nombre quantique principal n	53
IV.1.2. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) l	53
IV.1.3. Nombre quantique tertiaire (ou magnétique) m	53
IV.1.4. Nombre quantique de spin s ou ms	55
IV.2. Structure électronique des atomes polyélectroniques	57
IV.2.1. Principe d'exclusion de Pauli	57
IV.2.2. Règle de Klechkowsky	57
IV.2.3. Règle de Hund	59
IV.2.4. Electrons appariés et électrons célibataires	60
IV.3. Configuration (ou structure) électronique des atomes	60
<b>Exercices d'auto-évaluation</b>	61
<b>CHAPITRE V : CLASSIFICATION PERIODIQUE</b>	63
INTRODUCTION	64
V.1. Périodicité des éléments	64
V.1.1. Période et groupe d'un élément chimique	64
V.1.1.1. La période	64
V.1.1.2. Le groupe et la colonne	64
V.1.1.3. Le sous-groupe	65
V.2. Familles des éléments chimiques (colonnes)	68
V.3. Ion plus stable d'un élément chimique	69
V.4. Périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments	72
V.4.1. Le rayon atomique (r)	72
V.4.2. L'énergie d'ionisation ( $E.I = P.I$ )	78
V.4.3. Affinité électronique (A.E)	80
V.4.4. Electronégativité (noté $\chi$ (ksi) ou E.N)	81
<b>Exercices d'auto-évaluation</b>	82

# SOMMAIRE

---

<b>CHAPITRE VI : LIAISONS CHIMIQUES</b>	84
INTRODUCTION	85
VI.1. Liaisons chimiques	85
VI.1.1. Schéma de Lewis	85
VI.1.2. Règle de l'octet	85
VI.1.3. Nature des liaisons	86
VI.1.3.1. La liaison ionique (hétéropolaire )	86
VI.1.3.2. La liaison covalente (homopolaires)	87
VI.1.4. Le moment dipolaire $\mu$	87
VI.2. Représentation des molécules et diagramme de Lewis	91
VI.2.1. Règles d'écriture du diagramme de Lewis	91
VI.2.2. Méthode de Gillespie -Méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pairs Repulsion)	93
<b>Exercices d'auto-évaluation</b>	100
Références Bibliographiques	101

# ***CHAPITRE I : NOTIONS FONDAMENTALES***

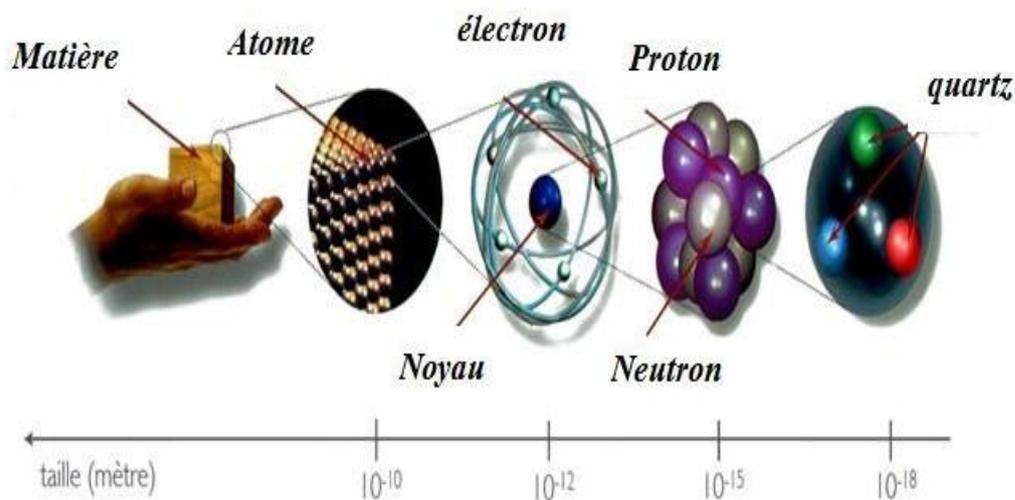


**INTRODUCTION**

L'**atomistique** est intimement liée à la civilisation universelle contemporaine. L'histoire de l'**atome** occupe une place centrale en **chimie - physique**. Elle est à la base des techniques les plus en vue : la physique des particules, Le nucléaire, l'espace, l'imagerie, La radioprospection et radiothérapie, l'énergie propre avec tout récemment la fusion nucléaire...

La chimie est la science qui étudie la composition, les réactions et les propriétés de la matière. Elle est par nature interdisciplinaire. Elle constitue une passerelle en sciences naturelles. Elle est indispensable à la compréhension et l'interprétation des propriétés de la **matière**.

Le mot matière vient du latin **Materia** apparenté à **mater** (mère) figurée **origine, source, cause**. La matière qui nous entoure est composée d'atomes. Ces atomes n'existent pas souvent à l'état libre mais s'associe avec d'autres atomes pour former des molécules. (schéma).



La matière se retrouve principalement sous trois états : **solide, liquide, et gazeux**. Un quatrième état de la matière peut être également observé : il s'agit de l'état **plasma**.

**L'évolution des idées en atomistique**

En 1808, **Dalton** introduit la 1<sup>ère</sup> théorie atomique stipulant que l'atome est une petite particule **indivisible**. Cette particule en fait est constitué d'un noyau renfermant les nucléons (protons, neutron) et d'électrons gravitant autour du noyau.



La mise en évidence des constituants de l'atome passe par plusieurs expériences telles que :

- ✓ Les expériences de Crookes : mise en évidence de l'existence de la charge de l'électron.
- ✓ Les expériences de Joseph John Thomson : évaluation du rapport de la charge massique de l'électron  $\frac{e}{m_e}$ .
- ✓ L'expérience de Millikan : mesure de la charge de l'électron et déduction de sa masse.
- ✓ L'expérience de Goldstein : mise en évidence de la charge positive du noyau.
- ✓ L'expérience de Rutherford : mise en évidence du proton existant dans le 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.

## I.1 Structure de l'atome

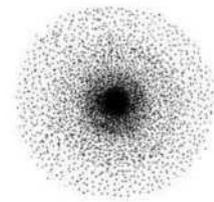
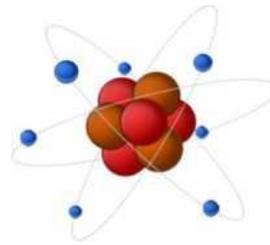
### Le noyau et les électrons

L'atome est constitué d'un noyau très dense, chargé positivement, entouré d'un nuage d'électrons chargés négativement.

Le noyau est constitué de deux types de particules (protons et neutrons) appelées **nucléons**.

Les protons sont chargés positifs et les neutrons sont neutres.

- Electron
- Proton
- Neutron



### Astuce !!!

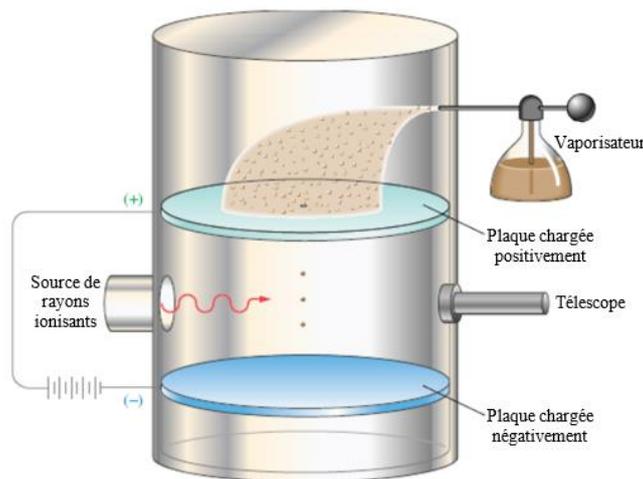
Les **p**rotons sont de charge **p**ositive

Les **n**eutrons sont de charge **n**eutre.

### ELECTRON

C'est une particule de charge négative et de masse très faible. Le rapport  $e/m$  a été déterminé par les expériences de THOMSON, la charge  $e$  par l'expérience de MILLIKAN.

### La charge de l'électron : l'expérience de la gouttelette d'huile de Millikan



**Figure I.1 : Expérience de la gouttelette d'huile de Millikan**

L'objectif de Millikan est de montrer qu'un corps chargé ne peut porter qu'une charge électrique multiple d'une « charge élémentaire ».

Un pulvérisateur (vaporisateur) permet d'injecter de fines gouttelettes d'un liquide non volatil (huile). La lunette (téléscope) sert à mesurer la vitesse de ces gouttelettes entre les plaques d'un condensateur. A l'aide des RX, on charge les gouttelettes en ionisant l'air contenu dans la boîte. On détermine alternativement les vitesses de descente et de montée de la gouttelette.

L'expérience est effectuée en deux étapes.

**1-Absence de champ électrique**

Lors de cette première étape, la chute verticale de la gouttelette dans l'air en l'absence de champ électrique est observée à l'aide d'un télescope et permet de déterminer le rayon  $r$  de la gouttelette qui n'est pas mesurable directement.

Les forces agissantes sur la gouttelette :

✚ La pesanteur (le poids)  $\vec{P}$  :

$$\vec{P} = m \cdot \vec{g} \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{On a: } \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V$$

$$V = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$$

$$(1) \Rightarrow \vec{P} = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot \vec{g}$$

$m$  : la masse de la gouttelette;

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

$r$  : le rayon de la gouttelette;

$\vec{g}$  : l'accélérateur.

✚ La poussée d'Archimède  $\vec{P}'$  : elle est toujours **opposée au sens** de la pesanteur  $\vec{P}$  et **souvent négligeable**.

$$\vec{P}' = m' \cdot \vec{g} = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_0 \cdot \vec{g}$$

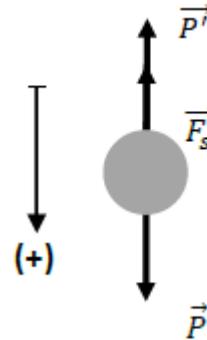
$\rho_0$  : la volumique de l'air.

✚ Les forces de frottement (la force de stocks)  $\vec{F}_s$ : elle est toujours **opposée au sens** de la direction de la gouttelette

$$\vec{F}_s = 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot \vec{v}_0$$

$\eta$  : La viscosité de l'air

$\vec{v}_0$  : la vitesse de la gouttelette



$$\sum \vec{F}_i = \vec{0} \Rightarrow \vec{P} + \vec{P}' + \vec{F}_s = \vec{0}$$

$$\Rightarrow P - P' - F_s = 0$$

$$\Rightarrow m \cdot g - 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_0 \cdot g - 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_0 = 0$$

$$\Rightarrow m \cdot g = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_0 \cdot g + 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_0 \quad (*)$$

$$\Rightarrow 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g - 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_0 \cdot g - 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_0 = 0$$

$$\Rightarrow 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot g (\rho - \rho_0) = 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_0$$

$$\Rightarrow 2/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot g (\rho - \rho_0) = 3 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_0$$

$$\Rightarrow r^2 \cdot g (\rho - \rho_0) = \frac{9}{2} \cdot \eta \cdot v_0$$

$$\Rightarrow r = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{\eta \cdot v_0}{g (\rho - \rho_0)}}$$

$$\Rightarrow r = 3 \sqrt{\frac{\eta \cdot v_0}{2 \cdot g (\rho - \rho_0)}}$$

$\vec{P}'$  est souvent **négligeable** car  $\rho_{air} \ll \ll \rho_{huile}$

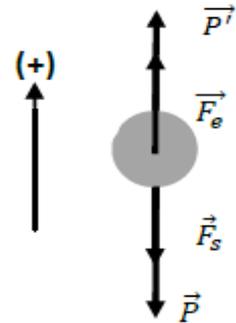
$$\Rightarrow r = 3 \sqrt{\frac{\eta \cdot v_0}{2 \cdot g \cdot \rho}}$$

**2-Présence de champ électrique**

Lors d'une deuxième étape, lorsque la gouttelette parvient en bas du dispositif, un champ électrique uniforme est créé entre les deux plaques. La gouttelette remonte alors verticalement à une vitesse constante  $v_2$ . La charge électrique portée par la gouttelette est ensuite déduite des mesures des vitesses  $v_1$  et  $v_2$ .

Les forces agissantes sur la gouttelette :

$$\begin{aligned} \sum \vec{F}_i = \vec{0} &\Rightarrow \vec{F}_e + \vec{P}' + \vec{P} + \vec{F}_s = \vec{0} \\ \Rightarrow F_e + P' - P - F_s &= 0 \\ \Rightarrow q \cdot E + 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_0 \cdot \vec{g} - m \cdot g - 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_1 &= 0 \\ \Rightarrow q \cdot E = m \cdot g + 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_1 - 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_0 \cdot g \end{aligned}$$



On a d'après (\*) :

$$m \cdot g = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_0 \cdot g + 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_0 \quad (*)$$

$$\Rightarrow q \cdot E = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_0 \cdot g + 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_0 + 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_1 - 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_0 \cdot g$$

$$\Rightarrow q \cdot E = 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot (v_0 + v_1)$$

$$\Rightarrow q = \frac{6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot (v_0 + v_1)}{E}$$

Le protocole de l'expérience effectuée par Millikan montre que la charge de la gouttelette est « quantifiée », c'est-à-dire qu'elle ne prend que des valeurs multiples d'une même charge élémentaire égale à  $1,6 \times 10^{-19}$  C.

**NOYAU**

**Proton**

Le proton, désigné par la lettre p est une particule chargée positivement. En 1912, Ernest Rutherford, un physicien néo-zélandais découvre le proton un des constituants du noyau. L'expérience de Rutherford consistait à bombarder une très mince feuille d'or avec un flux de particules alpha. Ces particules chargées positivement, de masse très légère et de forte énergie devaient traverser la fine feuille d'or sans difficultés et sans déviations pour aller se poser sur

un écran recouvert de sulfure de zinc de manière à ce que les particules alpha qui heurtent l'écran laissent des traces sur le sulfure de zinc.

Or en réalisant l'expérience, Rutherford remarqua que la majorité des particules alpha ne subissaient pas de déviations mais quelques-unes de ces particules étaient déviées. Rutherford en conclut que la difficulté pour certaines particules de traverser la fine plaque d'or sans déviation venait du fait que ces particules déviées ont rebondi sur quelque chose de petit et chargé positivement. C'est alors que Rutherford émit l'hypothèse que les atomes possédaient une structure, un constituant dans lequel se trouvaient les charges positives du noyau. Ainsi, Rutherford découvrit le noyau de l'atome et ses protons. La charge élémentaire du proton est  $q_p = +1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{C}$  et sa masse est égale à  $m_p = 1,6726485 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$ .

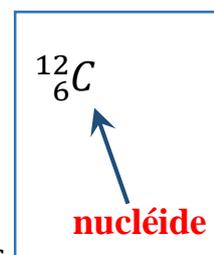
**Neutron**

Le neutron, désigné par la lettre N, est une particule non chargée. En 1932, James Chadwick, qui fut l'assistant de Rutherford et l'un de ses plus brillants disciple découvrit le neutron. En 1920, Chadwick entendit Rutherford formuler l'idée d'une sorte d'atome de masse 1 et de charge 0 qui n'était pas l'hydrogène : cet objet, n'étant pas sujet aux répulsions électriques que subissaient les protons et les particules alpha, devait pouvoir s'approcher des noyaux et y pénétrer facilement. Chadwick se souvint 12 ans plus tard de cette communication, quand il eut à interpréter les résultats de ses expériences.

Lors d'une expérience où il bombardait du béryllium avec des particules alpha, il remarqua une radiation inconnue qui éjectait les protons du noyau. Chadwick conclut que ces radiations étaient composées de particules de masse approximativement égale au proton mais sans charge électrique ; les neutrons. Cette découverte fut l'une des plus importantes en physique expérimentale. La masse du neutron est égale à  $m_n = 1,6749543 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$ .

- Un **nucléide** est une espèce atomique symbolisée par :  $\frac{A}{Z}X$

Il est défini par :  $\left\{ \begin{array}{l} Z : \text{numéro atomique} \Rightarrow \text{nombre de protons} \\ A : \text{nombre de masse} \Rightarrow \text{nombre de nucléons} \end{array} \right.$



**Question :** quelle est la différence entre **atome** et **nucléide** ?

**Réponse :** Tout simplement le **nucléide** est le **noyau** de l'atome. Ce terme est utilisé généralement en radioactivité car on s'intéresse aux réactions **nucléaires** donc aux **noyaux**.

**Tableau récapitulatif des valeurs**

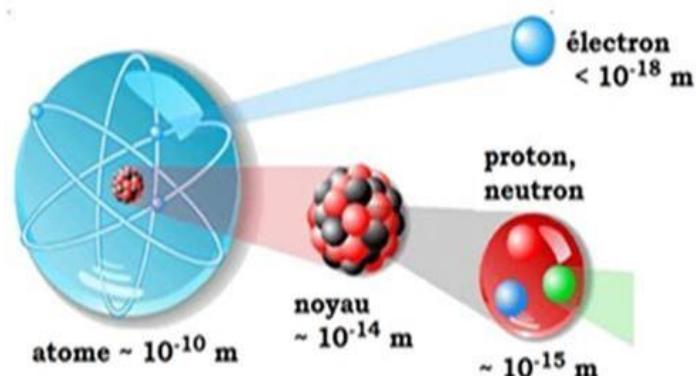
		Charge électrique	Masse
Noyau	<i>Proton:</i>	$q = + 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_p = 1.6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1836 m_e$
	<i>Neutron:</i>	0	$m_n = 1.6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1839 m_e$
	<i>Electron:</i>	$q = - 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_e = 9.1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

**Masse de l'atome**

On remarque que la masse d'un électron est très petite comparée à celle des nucléons (les électrons possèdent une masse **2000** fois plus faible que celle des nucléons) donc la masse de l'atome est concentrée dans son noyau voir (le tableau ci-dessus).

$$M_{\text{noyau}} = m_p * (\text{nombre de protons}) + m_n * (\text{nombre de neutrons})$$

Les masses des protons et des neutrons sont quasiment identiques aussi, si on néglige la masse des électrons :  $M_{\text{atome}} \approx A * m_p$



**Figure I.2 : Ordre de grandeur des éléments de l'atome**

**Ion**

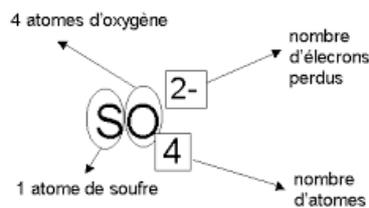
Les ions sont des atomes, ou molécules, chargés électriquement. Ils sont en provenance d'atomes, ou molécules, neutres qui ont soit perdu un (des) électron(s), soit gagné un (des) électron(s). Un ion est représenté par le symbole :  ${}^A_ZX^q$

Les ions constitués d'un seul atome sont appelés ions atomiques

Ions **Monoatomiques** : Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Fe<sup>2+</sup>,

Ou plusieurs atomes forment des ions moléculaires ou des ions **Polyatomiques** :

(SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>



On distingue deux types des ions :

**Anion** = atome ou groupe d'atomes portant une ou plusieurs charge(s) négative (s) (le nombre de charges (-) doit figurer).

**Cation** = atome ou groupe d'atomes portant une ou plusieurs charge(s) positive(s) (le nombre de charges (+) doit figurer).

**Exemple**

L'atome  ${}_7N$  possède 7 protons (car  $Z = 7$ ) et porte une charge nulle ( $q = 0$ ), donc la charge totale est nulle !! Cela signifie que les charges positives des protons et celles négatives des électrons s'annulent entre elles.

$$7 \text{ protons} + 7 \text{ électrons ou } 7 \oplus \quad 7 \ominus = 0$$

**Conclusion**

Pour un atome ( $q = 0$ ) on a le nombre d'électrons = le nombre de protons =  $Z$

Question :

Trouver le nombre d'électrons pour  ${}_{82}Pb^{3+}$

$$Z = 82 = 82 \text{ protons} = 82 \oplus$$

$$q = 2 + = 82 \text{ protons} + x \text{ électrons} = 82 \oplus + X \ominus$$

On trouve ainsi  $x = 80$ , donc on a 80 électrons

Le nombre de protons est fixe (car il s'agit du noyau qu'on ne peut toucher que par une réaction nucléaire !!!), et le nombre d'électrons peut varier.

$q = 2+$  , cela signifie qu'on a un excès de 2 protons par rapport aux électrons ou bien un nombre d'électrons qui est inférieur à celui des protons de deux !

**Astuce !!!**

Le nombre d'électrons peut être calculé par la formule :  $X = Z - q$

Un **atome** est électriquement neutre car la somme des charges est nulle, donc  $q = 0$  .

Si  $q \neq 0$  il s'agit d'un **ion**.

- Si  $q > 0$  on parle de **cation** (exp :  ${}_{12}Mg^{2+}$ ), ici l'ion magnésium  $Mg^{2+}$  possède 12 protons et 10 électrons ( $x = 12 - 2 = 10$ )
- Et si  $q < 0$  on parle d'**anion** (exp :  ${}_{9}F^{-}$  ) ici l'ion  $F^{-}$  possède 9 protons et 10 électrons ( $x = 9 - (-1) = 10$ )

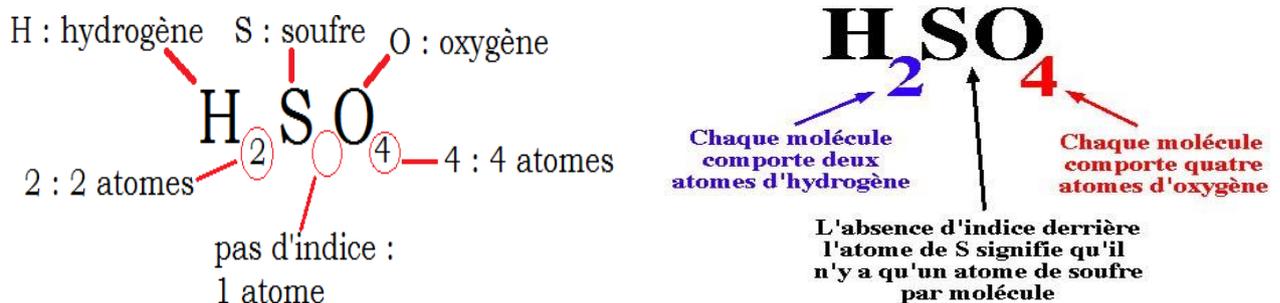
**Astuce !!!**

Pour se rappeler : **a**nion c'est **n**égatif

**Molécule**

C'est un ensemble d'atomes identiques ou différents qui sont liés entre eux par des liaisons chimiques.

La formule moléculaire d'un corps pur est notée par une succession de symboles, chacun suivi d'un indice signifiant le nombre d'atomes de l'élément symbolisé. Lorsqu'il n'y a qu'un seul atome, l'indice "1" est sous-entendu. Par exemple, pour le sulfate d'hydrogène (acide sulfurique):



**Figure I.3: Représentation de la molécule d'acide sulfurique**

Exemples de molécules :

- Molécule monoatomique : He, Ar, Ne les gaz rares ...
- Molécule diatomique : O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ...
- Molécule polyatomique : H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>(OH), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ...

Si une formule comprend une parenthèse, l'indice qui suit la parenthèse agit sur tout son contenu : il s'agit donc de multiplier les indices pour déterminer le nombre d'atomes de chaque espèce.

Par exemple :

Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> comporte 2 atomes de fer, 3 atomes de soufre et 12 d'oxygène.

**Masse molaire d'un élément** = masse d'une mole (symbole : mol) de cet élément :

mol = ensemble de  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  entités identiques (atomes, molécules, particules ..)

- Exemple : Masse atomique réelle de 1 atome du nucléide  $^{14}\text{N} \approx 14 \text{ uma}$

Masse molaire de 1 mole de  $^{14}\text{N}$ , c'est à dire la masse de  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes de  $^{14}\text{N} \approx 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**La masse molaire (d'une mole) d'un nucléide exprimée en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  est exactement égale à la masse atomique (d'un atome réel de ce nucléide) exprimée en  $\text{u.m.a.}$**

**Masse molaire d'une molécule** = somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule

Ex :  $M(\text{H}_2\text{O}) = (1 \times 2) + 16 = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Masse atomique réelle** = masse d'un atome réel : s'exprime en kg ou en u.m.a. (unité de masse atomique). L'isotope  $^{12}_6\text{C}$  sert de référence : on postule qu'un atome réel qui pèse  $1,99625 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$  correspond à 12 u.m.a. exactement  $\Rightarrow 1 \text{ uma} = 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

$$\Rightarrow 1 \text{ uma} \sim m_p \sim m_n$$

**Nombre d'Avogadro  $N_A$**

En chimie et en physique, le nombre d'Avogadro, (ou constante d'Avogadro), nommé en l'honneur du physicien et chimiste **Amedeo Avogadro**, noté  $N_A$ , est défini comme le nombre d'entités élémentaires (atomes, molécules, ou ions en général) qui se trouvent dans une mole de matière.

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

**Isotopes**

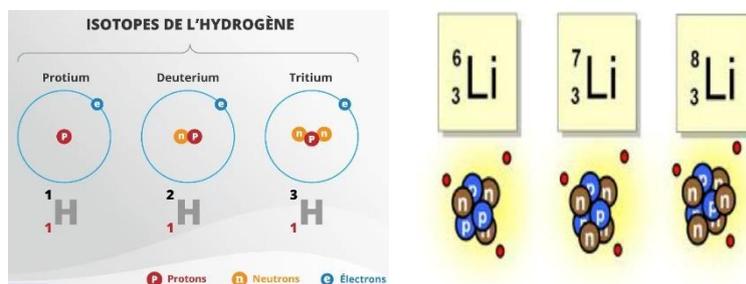
- Des nucléides ayant le **même nombre de protons** (même Z) correspondent au **même élément**. Ils portent le même nom. Exemple : Lithium :  ${}^6_3\text{Li}$ ,  ${}^7_3\text{Li}$

Nom	Protons	Neutrons	Électrons
${}^{12}\text{C}$	6	$12 - 6 = 6$	6
${}^{13}\text{C}$	6	$13 - 6 = 7$	6
${}^{14}\text{C}$ noté ${}^*\text{C}$	6	$14 - 6 = 8$	6

- Les **isotopes** d'un élément sont des nucléides ayant le même numéro atomique Z, mais des nombres de masse A différents.

${}^A_Z\text{X}$	Nucléides ayant le même Z, mais de A différent	${}^{A'}_Z\text{X}$
------------------	---	---------------------

Exemple :  ${}^1_1\text{H}$  : hydrogène,  ${}^2_1\text{H}$  : deutérium,  ${}^3_1\text{H}$  : tritium



**Figure I.4 : Les isotopes a) de l'hydrogène, b) de lithium**

Les isotopes de chaque élément chimique occupent tous la même place dans le tableau périodique. D'ailleurs l'appellation **isotope** signifie en grec la même place ; **isos** : même et **topos** : place.

**Il faut Savoir que**

**Isotones** : Des atomes qui ont le même nombre de neutrons mais un nombre différent de protons

**Isotopes** : Des atomes qui ont le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons

**Isobares** : Des atomes qui ont le même nombre de neutrons et de protons

**Isotopes radioactifs**

Un **radionucléide** (nucléide **radioactif**, **radio - isotope** ou **isotope radioactif**) est un **nucléide** qui a un excès d'énergie nucléaire, ce qui le rend instable.

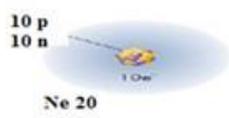
**Abondance isotopique**

L'**abondance isotopique** d'un élément chimique est la fraction molaire de cet **isotope** dans l'échantillon. Elle est notée  $x_i$  et exprimée en %

La somme des abondances isotopiques d'un élément chimique en % est égale à 100.

$$\sum x_i = 100$$

Exemple : Isotopes et abondance isotopique du Néon

$^{20}_{10}\text{Ne}$	$^{21}_{10}\text{Ne}$	$^{22}_{10}\text{Ne}$
		
Abondance atomique		
90,98 %	0,27 %	9,25 %

**Masse atomique moyenne des isotopes**

La masse atomique moyenne est celle qui est présentée dans le tableau périodique. Elle a été calculée en tenant compte des masses relatives de chacun des isotopes d'un élément présent dans la nature ainsi que de leur abondance. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$M_{moy} = \frac{\sum \% x_i M_i}{100}$$

$x_1, x_2, x_3$  : % (abondance des différents isotopes de l'élément).

$M_1, M_2, \dots, M_n$  masse atomique des isotopes.

Cette masse moyenne ( $M_{moy}$ ) est appelée aussi masse naturelle, masse du mélange isotopique ou encore masse réelle.

Exemple : Le chlore naturel contient 75 % de l'isotope  $^{35}\text{Cl}$  et 25 % de l'isotope  $^{37}\text{Cl}$ .

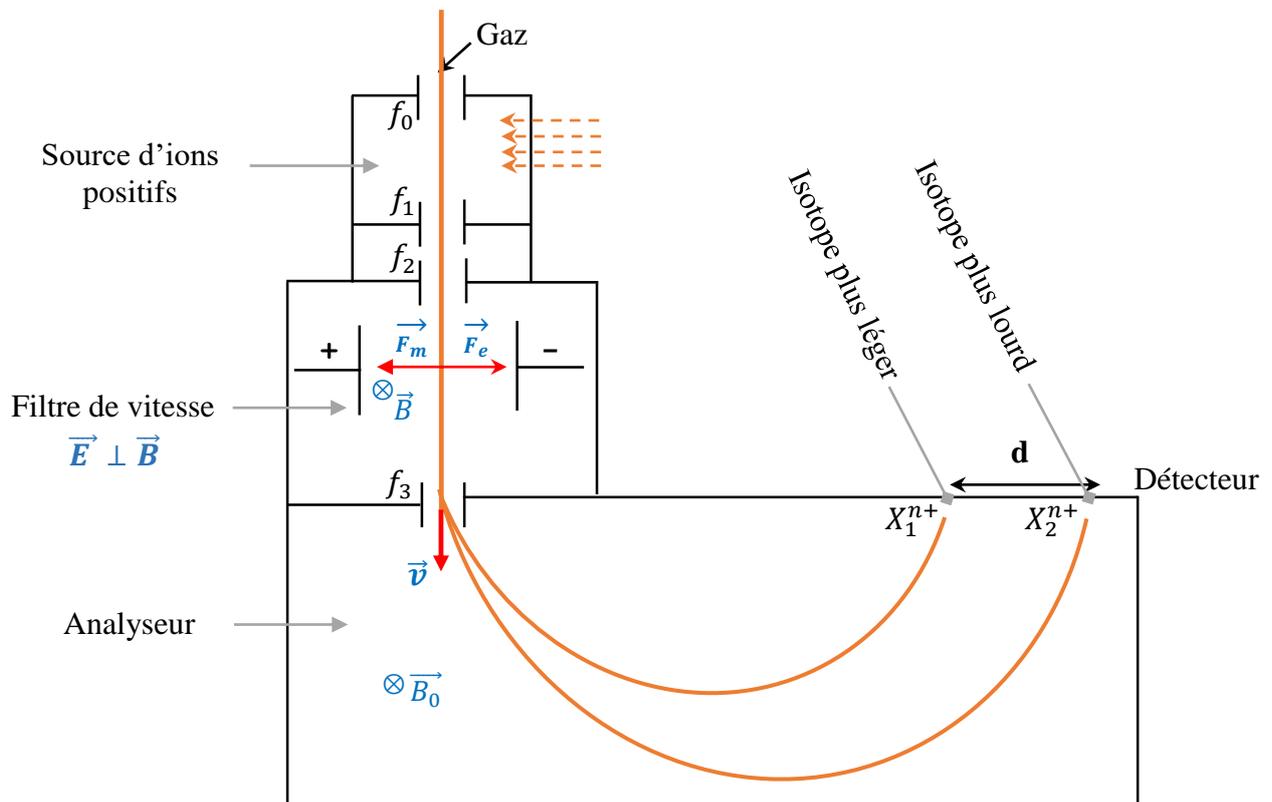
La masse atomique moyenne est :  $M_{moy} = \frac{(35 \cdot 75) + (37 \cdot 25)}{100} = 35.5 \text{ uma}$ .

**La séparation des isotopes**

Pour mesurer la masse d'un atome dans un mélange d'isotopes ; 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 BAINBRIDGE ».  $q$  : étant la charge et  $m$ : la masse.

Ce spectrographe comprend quatre parties :

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



**Figure I.5: Schéma de principe de spectrographe de Bainbridge**

**La source d'ions :** un jet d'électrons émis par un filament chauffé ionisé positivement les atomes d'un gaz. Les ions sont accélérés par une d.d.p (V) entre les deux fentes  $f_1$  et  $f_2$ .

**Le filtre de vitesse :** les atomes ionisés sont soumis à l'action d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Les deux forces électrique et magnétique ont des directions parallèles et sens opposés.

$$L'ion franchira  $f_3$  si  $|\vec{F}_e| = |\vec{F}_m| \Rightarrow q E = q v B$$$

$$\Rightarrow v = \frac{E}{B}$$

Les ions qui possèdent une vitesse  $v = \frac{E}{B}$  à l'entrée du filtre ne sont pas déviés et traversent la fente de sortie  $f_3$ .

**L'analyseur :** Après la fente de sortie  $f_3$ , dans l'analyseur, les ions passant dans un champ magnétique  $B_0$  perpendiculaire ( $\perp$ ) à leur trajectoire, ils sont alors déviés suivant un cercle de rayon R et vont frapper le détecteur en des points différents (**points d'impact**).

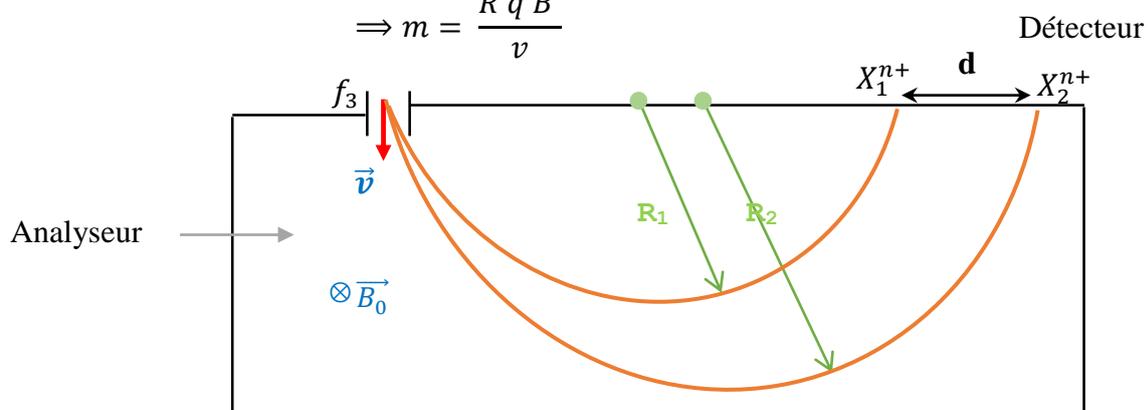
- A la sortie du filtre, les ions sont soumis à la **force centrifuge**  $\vec{F}_c$  et à la force magnétique  $\vec{F}_{B_0}$  tel que :

$$F_c = F_{B_0}$$

$$\frac{m v^2}{R} = q v B_0$$

$$\Rightarrow R = \frac{m v}{q B}$$

$$\Rightarrow m = \frac{R q B}{v}$$



$$\text{Isotope 1: } R_1 = \frac{m_1 v}{q B} \quad , \quad \text{Isotope 2: } R_2 = \frac{m_2 v}{q B}$$

$$m_2 > m_1 \Rightarrow d = 2(R_2 - R_1) = \frac{2v}{qB} (m_2 - m_1)$$

$$\Rightarrow d = 2 \left( \frac{m_2 v}{q B} - \frac{m_1 v}{q B} \right)$$

$$\Rightarrow d = 2 = \frac{2v}{qB} (m_2 - m_1)$$

On a

$$m_1 = \frac{R_1 q B}{v} \quad ; \quad m_2 = \frac{R_2 q B}{v} \quad ; \quad v = \frac{E}{B}$$

$$M_i = m_i N_A$$

$$\Rightarrow M_1 = \frac{N_A q B_0 R_1}{v} \quad , \quad M_2 = \frac{N_A q B_0 R_2}{v}$$

$M_i$  : la masse moléculaire ( $M_1$  la masse moléculaire de l'isotope  $X_1$ ,  $M_2$  la masse moléculaire de l'isotope  $X_2$ ),

$m_i$  : la masse de l'isotope (Kg), ( $m_1$  la masse de l'isotope  $X_1$ ,  $m_2$  la masse de l'isotope  $X_2$ ),

$N_A$  : le nombre d'Avogadro,

$v$  : la vitesse des ions (m/s),

$R$  : le rayon de courbure de trajectoire (m),

$q$  : la charge des ions (C),

$B_0$  : le champ magnétique dans l'analyseur (Tesla).

**Le détecteur d'ions** : L'ion ainsi dévié impressionne la plaque photographique où est détecté par une électrode qui joue le rôle de collecteurs d'ions.

**Exercices d'auto-évaluation**

**Exercice 1**

I. Compléter le tableau suivant :

Symbole	Protons	Neutrons	Electrons	Charge
${}^{43}_{20}\text{Ca}^{+2}$				
${}^{79}_{35}\text{Br}^{-1}$				
${}^{52}_{24}\text{X}^{\dots}$			22	
${}^{51}_{51}\text{Sb}^{\dots}$		70		-3
${}^{238}_{92}\text{U}$				
${}^{\dots}_{16}\text{X}^{-2}$	16	18		
${}^{48}_{22}\text{Ti}^{\dots}$				+4

**Solution**

Symbole	Protons	Neutrons	Electrons	Charge
${}^{43}_{20}\text{Ca}^{+2}$	<u>20</u>	<u>23</u>	<u>18</u>	<u>+2</u>
${}^{79}_{35}\text{Br}^{-1}$	<u>35</u>	<u>44</u>	<u>36</u>	<u>-1</u>
${}^{52}_{24}\text{X}^{+2}$	<u>24</u>	<u>28</u>	22	+2
${}^{121}_{51}\text{Sb}^{-3}$	<u>51</u>	70	<u>54</u>	-3
${}^{238}_{92}\text{U}$	<u>92</u>	<u>146</u>	<u>92</u>	0
${}^{34}_{16}\text{X}^{-2}$	16	18	<u>18</u>	-2
${}^{48}_{22}\text{Ti}^{+4}$	<u>22</u>	<u>26</u>	<u>18</u>	+4

**Exercice 2**

Le cuivre naturel  ${}^{29}\text{Cu}$  possède une masse atomique égale à 63,540 u. Les atomes  ${}^{63}\text{Cu}$  et  ${}^{65}\text{Cu}$  possèdent les masses atomiques respectives 62,929 uma et 64,927 uma.

Que représente l'unité uma et quelle sa relation avec le kg ?

Qu'appelle-t-on le chiffre 29 ( ${}^{29}\text{Cu}$ ) pour le cuivre et comment le calculer ?

Que représente la masse 63,54 u du cuivre ?

Que représente la masse 63,54 u du cuivre ?

Donner la composition des deux nucléides  ${}^{63}\text{Cu}$  et  ${}^{65}\text{Cu}$

Les deux atomes  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  diffèrent par quel nombre ?

Comment appeler donc ces nucléides ?

Qu'appelle-t-on la masse d'une mole de cuivre naturel ? En déduire cette masse.

Quel est le nombre de mole de cuivre dans une masse de 1g ? En déduire le nombre d'atomes dans cette masse. On donne  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

**Solution**

1) L'unité uma est celle de la masse à l'échelle de l'atome avec :

$$1 \text{ uma} = 1/N_A \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

2) Le chiffre 29 (**29Cu**) pour le cuivre est appelé numéro atomique qui représente le nombre de protons dans le noyau d'un élément chimique.

3) La masse 63,54 uma du cuivre représente une masse moyenne entre celles de ces isotopes

4) La composition des deux nucléides  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  est :

$^{63}\text{Cu}$  : 29 protons et 34 neutrons

$^{65}\text{Cu}$  : 29 protons et 36 neutrons

5) Les deux atomes  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$  diffèrent par le nombre de neutrons, il s'agit bien d'isotopes

6) L'abondance de chaque nucléide est :

On applique ici l'équation de la masse moyenne et celle des abondances

$$M_{\text{moy}} = \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{100} = \frac{62.929 * x_1 + 64.927 * x_2}{100} \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{Et } x_1 + x_2 = 100 \% \dots \dots \dots (2)$$

On a donc un système de deux équations à deux inconnus  $x_1$  et  $x_2$  !

Par une combinaison entre les deux équations, on trouve :

$$x_1 = \frac{100 (M_{\text{moy}} - M_2)}{(M_1 - M_2)} = 69.42 \% \quad \text{et} \quad x_2 = 100 - x_1 = 30.58 \%$$

Comment vérifier que nos valeurs sont justes ?

**Attention !**

A ne pas faire l'erreur de faire la somme  $x_1 + x_2 = 100 \%$  car celle-ci marche à tous les coups ! imaginer qu'on a fait une erreur dans le calcul de  $x_1$ , par exemple  $x_1 = 40 \%$  et par application de la deuxième équation on trouve  $x_2 = 60 \%$ . Si on s'amuse à faire la somme  $x_1 + x_2$  on trouve  $100 \%$  alors que les résultats sont faux !!!

Mais plutôt il faut injecter les deux valeurs dans l'équation de la masse moyenne :

$$M_{moy} = \frac{M_1x_1 + M_2x_2}{100} = \frac{62.929 * 69.42 + 64.927 * 30.58}{100} \approx 63.54$$

Donc les résultats sont bons !!

**Exercice 3**

La masse atomique du soufre naturel  $^{16}\text{S}$  est égale à 32.0644 uma. Cet élément se compose de 4 isotopes.

1- Compléter le tableau suivant :

Masse atomique (uma)	31.9721	32.9714	33.9678	<b>M<sub>4</sub>?</b>
Abondance isotopique (%)	95.02	<b>A<sub>2</sub> ?</b>	4.21	0.02

2- On déduire le nombre de masse de chaque isotope.

**Solution**

**1- Compléter le tableau**

$$x_2 = 100 - (95.02 + 4.21 + 0.02) = 0.75 \%$$

$M_4$  est calculée à partir de la masse moyenne

$$M_{moy} = \frac{M_1x_1 + M_2x_2 + M_3x_3 + M_4x_4}{100}$$

on tire

$$M_4 = \frac{100 M_{moy} - M_1x_1 - M_2x_2 - M_3x_3}{x_4} = 35.90035$$

Masse atomique (uma)				<b><u>35.9671</u></b>
Abondance isotopique (%)		<b><u>0.75</u></b>		

On peut vérifier nos résultats en remplaçant  $x_2$  et  $M_4$  calculés dans l'équation de la masse moyenne, si on trouve la même masse que celle donnée dans l'exercice (32.0644 uma) cela signifie que les calculs sont justes sinon on refait les calculs.

**2- Le nombre de masse A de chaque isotope**

on trouve ainsi :

isotope 1 :  $M_1 = 31.9721 \approx 32$ , donc il s'agit de l'isotope  $^{32}\text{S}$

isotope 2 :  $M_2 = 32.9714 \approx 33$ , donc il s'agit de l'isotope  $^{33}\text{S}$

isotope 3 :  $M_3 = 33.9678 \approx 34$ , donc il s'agit de l'isotope  $^{34}\text{S}$

isotope 4 :  $M_4 = 35.9035 \approx 36$ , donc il s'agit de l'isotope  $^{36}\text{S}$

**Exercice 4**

La masse mesurée de Ga est de 69,72 g ; Calculer les abondances relatives de Ga. L'élément naturel est composé de plusieurs isotopes radioactifs en proportion différente.

**Solution**

Les deux isotopes de gallium Ga ( $Z = 31$ ) sont notés (1) pour  $^{69}\text{Ga}$  et (2) pour  $^{71}\text{Ga}$ .

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2$$

avec  $M_1 \approx A_1 = 69$  et  $M_2 \approx A_2 = 71$

Système d'équation

$$69,72 = 69 x_1 + 71 x_2 \text{ avec}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$69,72 = 69 x_1 + 71 (1 - x_1)$$

$$x_1 = 0,64 \text{ et } x_2 = 0,36$$

64 % de  $^{69}\text{Ga}$  et 36 % de  $^{71}\text{Ga}$

**Exercice 5**

Les deux isotopes stables du bore se présentent dans les proportions suivantes :

19,78 % de  $^{10}_5\text{B}$  et 80,22 % de  $^{11}_5\text{B}$

Quelle est la masse atomique moyenne du bore ?

**Solution**

La masse atomique moyenne du bore :

$$M_{moy} = \frac{\sum \% x_i M_i}{100}$$

$$M_{moy} = \frac{(10 * 19.78) + (11 * 80.22)}{100} = 10.802 \text{ uma}$$

Donc, la masse atomique moyenne du bore est de 10,802 uma.

**Exercice 6**

Le Potassium existe sous forme de deux isotopes stables  $^{39}\text{K}$  et  $^{41}\text{K}$ . Les abondances relatives de ces deux isotopes sont de 93,09 % pour l'un et de 6,91 % pour l'autre.

Sachant que la masse molaire du Potassium naturel est de  $39,10 \text{ g mol}^{-1}$ . Attribuer son abondance naturelle à chaque isotope.

**Solution**

Un isotope est très largement majoritaire et l'autre est pratiquement négligeable.

La masse molaire moyenne de  $39,1 \text{ g.mol}^{-1}$  est donc très proche de celle de l'isotope le plus abondant.

Ici c'est donc l'isotope  $^{39}\text{K}$  qui représente 93 % et l'isotope  $^{41}\text{K}$  7%. On aurait pu aussi résoudre le système :

$$M = \sum x_i M_i$$

$$39,1 = x * 41 + y * 39$$

$$x + y = 1$$

$$\text{Soit } x = 0,05 \text{ et } y = 0,95$$

Donc 95 % de  $^{39}\text{K}$  et 5% de  $^{41}\text{K}$

Ces résultats approximatifs correspondent bien aux valeurs expérimentales.

## **I.2 ETATS DE LA MATIERE**

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

Elle se retrouve principalement sous trois états : **solide, liquide, et gazeux**. Un quatrième état de la matière peut être également observé : il s'agit de l'état plasma. Celui-ci n'est cependant au programme.

**L'état solide** : Possède un volume propre (il est très difficilement compressible) et une forme propre (mais il peut se déformer sous l'effet de contraintes)

À l'état solide, les particules (atomes, molécules ou ions) sont liées les unes aux autres par des liaisons chimiques.

**L'état liquide** : Possède un volume propre mais elle ne possède pas de forme propre (il prend la forme du récipient qui le contient)

À l'état liquide, les particules sont faiblement liées : L'état liquide est un état fluide, c'est-à-dire parfaitement déformable.

**L'état gazeux** : ne possède ni forme propre, ni volume propre. Elle tend à occuper tout le volume disponible.

À l'état gazeux, les particules sont très faiblement liées, quasiment indépendantes (on les considère indépendantes dans le modèle des gaz parfaits, qui décrit bien le comportement des gaz basse pression).

### **Les différents changements d'état**

Un corps peut passer d'un état à un autre suivant un processus que l'on nomme changement d'état. Les changements d'état peuvent s'effectuer en influant sur la température ou sur la pression, voire sur les deux.

Exemples :

La solidification, opération au cours de laquelle un liquide passe à l'état solide, peut se faire par refroidissement, par augmentation de la pression, ou bien par une combinaison des deux. La vaporisation consiste à passer de l'état liquide à l'état gazeux, peut s'effectuer de manière rapide avec formation de bulles ou alors de manière lente sans formation de bulles.

### **Changements d'état (Changements physique)**

Lors d'un changement d'état d'un corps, il y a conservation de la masse mais pas du volume. Le schéma ci-après donne la nomenclature des divers changements de phase (on dit aussi changements d'état ou transitions de phase) entre les états : solide, liquide et gazeux.



Figure I.6 : Variation de l'état de matière

**Corps pur simple** : constitue par des molécules formées par des atomes identiques  
(ex:  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $F_2$  ... ..)

**Corps pur composé** : constitue par des molécules formées par des atomes non identiques  
(ex:  $H_2O$ ,  $PCl_5$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  ... ..)



### Les mélanges

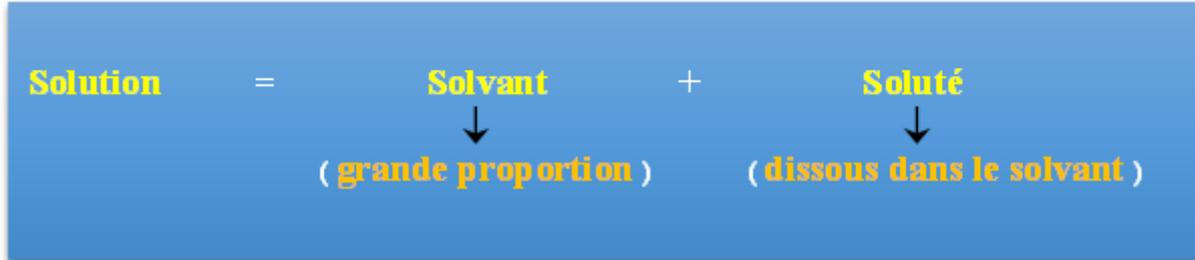
La coexistence de deux ou plusieurs corps purs sans qu'il y est réaction chimique entre eux.

Exemples : pétrole, lait, essence

- Mélange homogène : une seule phase, ex : l'air (gaz), le pétrole (liquide), les alliages métalliques comme le Bronze (solide).
- Mélange hétérogène : plusieurs phases, ex : l'eau + l'huile.

**Les solutions**

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs corps purs ne réagissant pas entre eux dans lequel un des constituants (le solvant) est en gros excès par rapport aux autres constituants du mélange (les solutés).



**Remarque**

Si le solvant est l'eau, on parle de solution aqueuse.

Exemple : Solution de NaCl

**Différents moyens d'exprimer la composition d'une solution**

**La molarité ou concentration molaire**

La concentration molaire  $C$  est le nombre de moles de soluté par litre de solution.

La concentration molaire est encore appelée molarité  $M$ .

$$C = M = \frac{\text{nombre de mole de soluté}}{\text{volume de solution}}$$

$$C = M = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

L'unité de la molarité ou concentration molaire c'est *mole/l* ou  $M$

**La molalité ou concentration molale**

La molalité (concentration molale)  $MO$  c'est le nombre de mole de soluté dans 1kg de solvant.

La molalité s'exprime en moles par kilogramme (unité : mol/kg).

$$MO = \frac{\text{nombre de mole de soluté}}{\text{masse de solvant en kg}}$$

$$MO = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant en kg}}}$$

L'unité de la molalité (concentration molale) c'est *mole/kg*

**La concentration massique (Concentration pondérale)**

La concentration massique d'une substance chimique en solution est la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique se note  $C_m$ , elle s'exprime en  $g/l$ .

$$C_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

**Le pourcentage en poids %**

La quantité de soluté en gramme contenue dans 100 grammes de solution.

$$m_{\text{soluté}} \text{ en } g \text{ dans } 100 g \text{ solution}$$

Exemple :

*une solution de HCl de 37 % en poids  $\Rightarrow$  dans 100 g de solution on a 37 g de soluté*

**La fraction molaire ( $x_i$ )**

La fraction molaire ( $x_i$ ) est une grandeur utilisée pour exprimer la composition d'un mélange. La fraction molaire d'un constituant  $i$  est égale au rapport du nombre de moles de ce constituant  $i$  ( $n_i$ ) sur le nombre total de moles du mélange ( $n_t$ ). Elle est donc une grandeur sans dimensions.

$$x_i = \frac{n_{\text{substituant}}}{n_{\text{solution}}} = \frac{n_i}{n_t} \quad (\text{sans unité})$$

La somme des fractions molaires des constituants du mélange est égale à l'unité.

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1$$

**La fraction massique ou pondérale ( $w_i$ )**

La fraction massique ( $w_i$ ) du composant  $i$  est le rapport de la masse ( $m_i$ ) de ce composant sur la masse totale du mélange ( $m_t$ ).

$$w_i = \frac{m_i}{m_t} \quad (\text{sans unité})$$

Le pourcentage massique %

$$w_i \% = \frac{m_i}{m_t} \times 100 \quad (\text{sans unité})$$

**La normalité ou Concentration normale (N)**

Concentration normale (ou **normalité N**): Elle est reliée au nombre d'équivalent-gramme de **soluté** et au **type** de **réaction chimique considérée**.

- ✓ Un équivalent-gramme **d'acide** est la fraction de mole qui correspond à un proton ( $H^+$  ou  $H_3O^+$ ) (une mole pour HCl, une demi-mole pour  $H_2SO_4$ ).
- ✓ Un équivalent-gramme de base est la fraction de mole qui correspond à un ion hydroxyde  $OH^-$  [une mole pour NaOH, une demi-mole pour  $Ca(OH)_2$ ].
- ✓ alors que dans les réactions d'oxydo- réductions, il s'agit du nombre d'électrons.

La normalité N est donnée par le nombre d'équivalent-grammes de soluté par litre de solution (éq.g/l).

Il existe une relation entre la normalité (N) et la molarité (C ou M) tel que :

$$N = n \cdot M$$

$$N = n \cdot C$$

$n$  : nombre de protons dans le cas des acides ( $H^+$  ou  $H_3O^+$ ) et représente le nombre de  $OH^-$  dans le cas des bases

- ✓ Pour les **monoacides** et les **monobases** on a  $N = C$  ou  $N = M$ .
- ✓ Pour les **diacides (dibases)** on a:  $N = 2 M$ .
- ✓ Pour les **triacides (tribases)** on a:  $N = 3 M$ .

La masse volumique est la masse d'une substance par unité de volume à une température donnée.

**La densité d'une solution**

La densité d'une substance est égale à la masse volumique de la substance divisée par la masse volumique du corps de référence à la même température. Pour les liquides et les solides, l'eau est utilisée comme référence, pour les gaz, la mesure s'effectue par rapport à l'air. Elle est notée  $d$  et n'a pas d'unité (grandeur physique sans dimension).

$$d = \frac{\varphi_{solution} (g/cm^3)}{\varphi_{eau} (g/cm^3)}$$

Puisque  $\varphi_{eau} = 1 (g/cm^3) \Rightarrow d = \varphi$  (avec  $d$  sans unité)

**Exercice d'auto-évaluation**

L'étiquette d'une bouteille contient les informations suivantes :



- 1) Calculer la molarité, la normalité et la molalité.
- 2) Calculer le volume de cette solution pour préparer 6 l d'une solution  $H_2SO_4$  0,5 N.
- 3) 25 ml de cette solution (0,5 N) est utilisé pour doser 15 ml d'une solution de NaOH, calculer la molarité de NaOH

**Solution**

1) Détermination de

**1) La molarité M**

Sur l'étiquette on trouve :

- 94 % en poids ??????

94 % en poids c'est le pourcentage en poids % ; par définition c'est la quantité de soluté en gramme contenue dans 100 grammes de solution.

$m_{\text{soluté}}$  en g dans 100 g solution

⇒ dans 100 g de solution de  $H_2SO_4$  on a 94 g de soluté  $H_2SO_4$

- densité = 1,84 ??????

$$d = \frac{\varphi_{\text{solution}} \text{ (kg/l)}}{\varphi_{\text{eau}} \text{ (kg/l)}}$$

Puisque  $\varphi_{\text{eau}} = 1 \text{ (g/cm}^3\text{)} \Rightarrow d = \varphi \text{ (avec d sans unité)}$

La densité c'est la masse d'un litre de solution, cest à dire la masse d'un litre de solution égale à 1,84 kg ou 1840 g

- $M_{H_2SO_4} = 98 \text{ g/mole}$  ?????? M c'est la masse molaire de  $H_2SO_4$

<b>Solution</b>	=	<b>solvant</b>	+	<b>soluté</b>
100 g				94 g
1840g				$m = ? \text{ g}$

$$\Rightarrow m = \frac{1840 \times 94}{100}$$

$$\Rightarrow m = \frac{1840 \times 94}{100}$$

$$\Rightarrow m = 1729,6 \text{ g}$$

Toujours, on revient sur l'étiquette, par l'utilisation de la masse molaire  $M_{H_2SO_4} = 98 \text{ g/mole}$ , on peut calculer le nombre de mole de soluté

$$\Rightarrow n = m/M$$

$$\Rightarrow n = 1729,6/98$$

$$\Rightarrow n = 17,65 \text{ mole}$$

Donc la concentration C

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \text{ avec } V_{\text{solution}} = 1 \text{ l}$$

$$C = \frac{17,65}{1}$$

$$C = 17,65 \text{ mole/l}$$

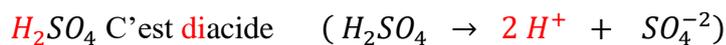
La molarité c'est la concentration molaire, donc

$$M = 17,65 \text{ M}$$

## 2) La normalité N

$$N = n \cdot M$$

n: nombre de protons dans le cas des acides ( $H^+$  ou  $H_3O^+$ )



donc

$$N = 2 \cdot M$$

$$N = 2 \cdot 17,65$$

$$N = 35,3 \text{ N}$$

## 3) La molalité MO

$$MO = \frac{\text{nombre de mole de soluté}}{\text{masse de solvant en kg}}$$

$$MO = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant en kg}}} \dots\dots (*)$$

$$m_{\text{solvant}} = ??$$

$$m_{\text{solution}} = m_{\text{solvant}} + m_{\text{soluté}} \Rightarrow m_{\text{solvant}} = m_{\text{solution}} - m_{\text{soluté}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{solvant}} = 1840 - 1729,6$$

$$\Rightarrow m_{\text{solvant}} = 1840 - 1729,6$$

$$\Rightarrow m_{\text{solvant}} = 110,4 \text{ g}$$

$$(*) \Rightarrow MO = \frac{17,65}{110,4 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow MO = \mathbf{159,87 \text{ mole/kg}}$$

**2) Le volume de la solution mère**

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{N_2 V_2}{N_1} \Rightarrow V_1 = \frac{0,5 \cdot 6}{35,3}$$

$$\Rightarrow V_1 = 0,085 \text{ l}$$

$$\Rightarrow V_1 = 85 \text{ ml}$$

**3) La molarité M de la solution NaOH**

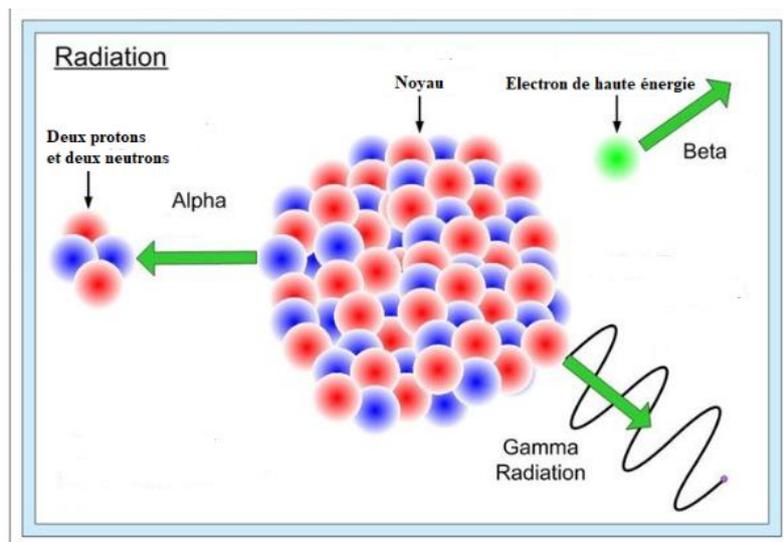
$$N_a V_a = N_b V_b \Rightarrow N_b = \frac{N_a V_a}{V_b} \Rightarrow N_b = \frac{0,5 \cdot 25}{15}$$

$$\Rightarrow N_b = 0,83 \text{ N}$$

$$N = n \cdot M \quad \text{avec} \quad \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- \Rightarrow n = 1$$

$$\text{donc } N = M \Rightarrow M = 0,83 \text{ mole/l}$$

## ***CHAPITRE II : RADIOACTIVITE***



**INTRODUCTION**

La radioactivité a été découverte par Becquerel en 1886. Il découvrit que le sulfate d'uranyle et de potassium  $K_2UO_2(SO_4)_2$  émettait un rayonnement capable d'impressionner une plaque photographique. Pierre et Marie Curie découvrent ensuite le radium et le polonium. Ils obtiennent tous les trois le prix Nobel en 1903.

Les noyaux de certains atomes sont susceptibles d'être le siège de transformations, appelées transmutations qui peuvent être spontanées (naturelles) ou provoquées (réactions nucléaires).

Parmi la centaine d'éléments connus, seuls les 83 premiers (à l'exception du Technétium ( $Z=43$ ) et du Prométhium ( $Z=61$ )) possèdent au moins un isotope stable.

A partir du Polonium ( $Z=84$ ) il n'existe plus de nucléides stables, ils sont tous radioactifs.

Pour les premiers éléments de  $Z < 30$  on constate que les isotopes stables contiennent un nombre de neutrons sensiblement égal à celui des protons.  $Z = N$ .

Au-delà de  $Z = 30$  les isotopes stables contiennent un nombre de neutrons plus élevé que celui des protons :  $N > Z$ .

Plus le nombre de protons augmente et plus le nombre de neutrons devra augmenter pour que le nucléide soit stable.

**Le rapport entre le nombre de proton et le nombre de neutron est le facteur principal qui va fixer la stabilité ou l'instabilité d'un nucléide donné.**

Donc, dans la nature il existe des noyaux stables et d'autres instables et donc radioactifs.

La radioactivité est un phénomène physique au cours duquel des noyaux atomiques instables se désintègrent en dégageant de l'énergie sous forme de rayonnements radioactifs.

Cette activité peut être spontanée ou bien provoquée.

**Désintégration spontanée :** radioactivité naturelle.

**Désintégration provoquée :** Radioactivité artificielle.

La radioactivité correspond à l'éjection d'une particule par un noyau père qui se transforme ainsi en noyau fils.

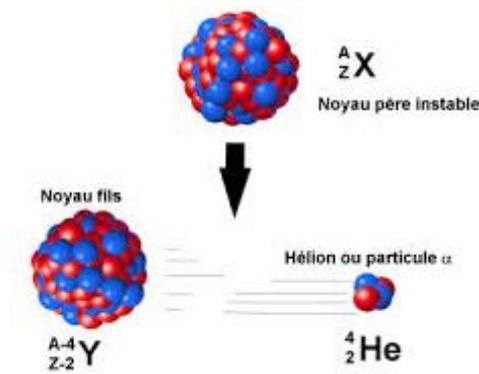
La particule émise peut être une particule **alpha**  $\alpha$ , **beta moins**  $\beta^-$ , **beta plus**  $\beta^+$ , **neutrons**  ${}^1_0n$ , des rayonnements électromagnétiques (**gamma**)  $\gamma$ .

**II.1 Les différents types d'émissions radioactives**

➤ **La radioactivité alpha  $\alpha$**

Les radionucléides trop chargés 'lourds' à la fois en protons et en neutrons émettent souvent un rayonnement alpha, un noyau d'hélium 4 (2 protons et 2 neutrons, portant 2 charges positives) avec une très grande énergie. Le nucléide initial se transforme en isotope d'un autre élément chimique plus léger.

Equation de la désintégration  $\alpha$  :  ${}^A_ZX \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^4_2He$



Exemple, l'uranium 238 est radioactif alpha et se transforme en thorium 234.

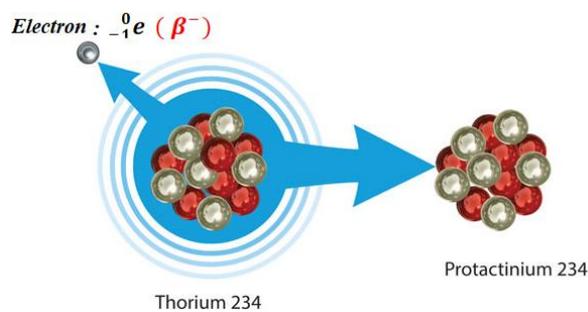


➤ La radioactivité bêta moins  $\beta^-$

Le rayonnement bêta moins est constitué d'un **électron**  ${}_{-1}^0e$ . Certains atomes, dont les noyaux sont **trop chargés** en **neutrons** (le rapport  $N/Z$  est **trop élevé**), émettent un rayonnement bêta moins : un des neutrons se transforme spontanément en un proton plus un électron, ce dernier étant éjecté avec une grande énergie. Là encore, le nucléide initial s'est transformé en un autre nucléide, isotope d'un autre élément chimique.

Equation de la désintégration  $\beta^-$  :

$$\begin{cases} {}_0^1n & \rightarrow {}_1^1H + {}_{-1}^0e \\ {}_Z^AX & \rightarrow {}_{Z+1}^AY + {}_{-1}^0e \end{cases}$$



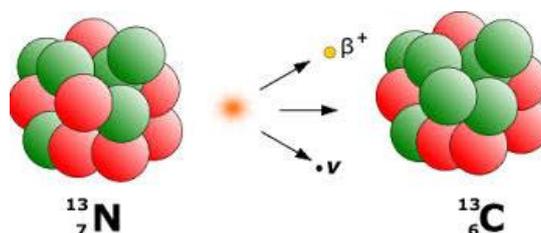
➤ La radioactivité beta plus  $\beta^+$

Le rayonnement bêta plus est constitué d'un **positron** (ou **positon** ou **anti-électron**)  ${}_{+1}^0e$ . Certains atomes, dont les noyaux sont **trop chargés** en **protons** ( $P > N$ ), émettent un rayonnement bêta plus : un des protons se transforme spontanément en un neutron plus un positon, ce dernier étant éjecté avec une grande énergie. Ainsi l'atome s'est transformé en un autre élément chimique.

Equation de la désintégration  $\beta^+$  :

$$\begin{cases} {}_1^1H & \rightarrow {}_0^1n + {}_{+1}^0e \\ {}_Z^AX & \rightarrow {}_{Z-1}^AY + {}_{+1}^0e \end{cases}$$

Exemple, l'azote 13 est un radioactif bêta plus et se transforme en carbone 13.



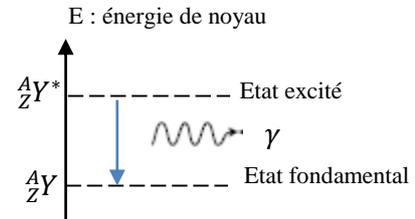
➤ **Le rayonnement  $\gamma$**

Les radiations précédentes  $\alpha$  et  $\beta$  s'accompagnent de la production de noyaux fils instables ou excités ; ces noyaux ont une énergie supérieure à celle de l'état fondamental. Le retour d'un noyau excité à l'état fondamental s'accompagne de la libération d'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique  $\gamma$  de très courte longueur d'onde ( $\lambda < 10^{-13}m$ ).

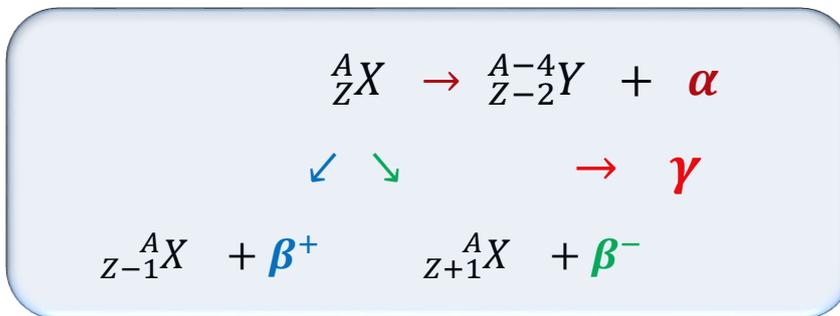
L'énergie du photon est donnée par la relation :

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

Equation de l'émission  $\gamma$  :  ${}^A_Z Y^* \rightarrow {}^A_Z Y + \gamma$



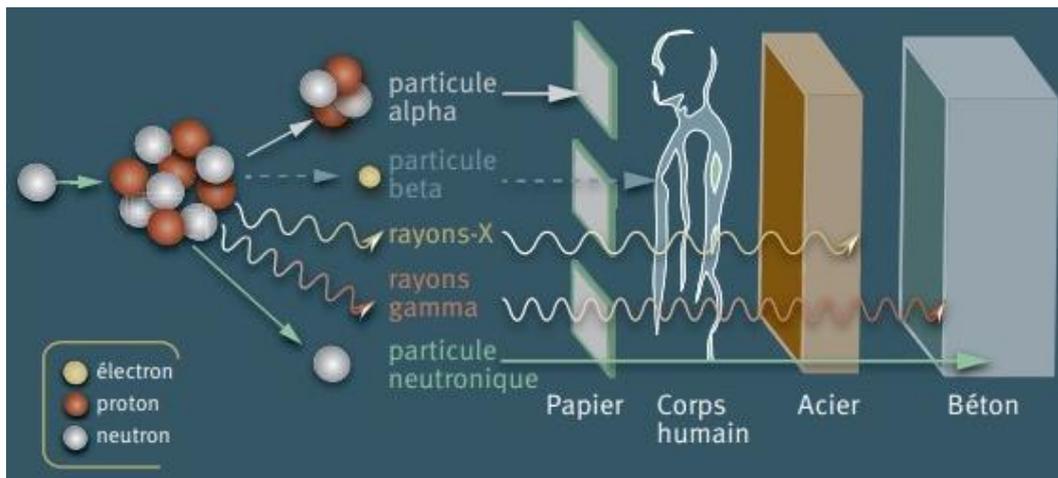
**Généralement**



**II.2 Propriétés pénétratives des rayonnements**

Par leur énergie, les rayonnements (dit ionisants) sont pénétrants, c'est-à-dire qu'ils peuvent traverser la matière.

Différents types de rayonnement	Pouvoir de pénétration
Rayonnement alpha $\alpha$	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tres faible pouvoir pénétrant</li> <li>✓ Arret par une feuille de papier</li> </ul>
Rayonnement beta	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ faible pouvoir pénétrant (quelques mètres dans l'air)</li> <li>✓ Arret par une feuille de quelques millimètres d'aluminium</li> </ul>
Rayonnement gamma $\gamma$	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Rayonnement très pénétrant ( quelques centaines de mètres d'air.</li> <li>✓ Protection : murs épais de béton ou écrans de plomb.</li> </ul>
Neutrons	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Pénétration variable</li> <li>✓ Arret et capture par une forte épaisseur de béton, d'eau ou de paraffine .</li> </ul>



**Figure II. 1 : Pouvoir de pénétration de différents types de rayonnement**

**II.3 Réactions nucléaires artificielles**

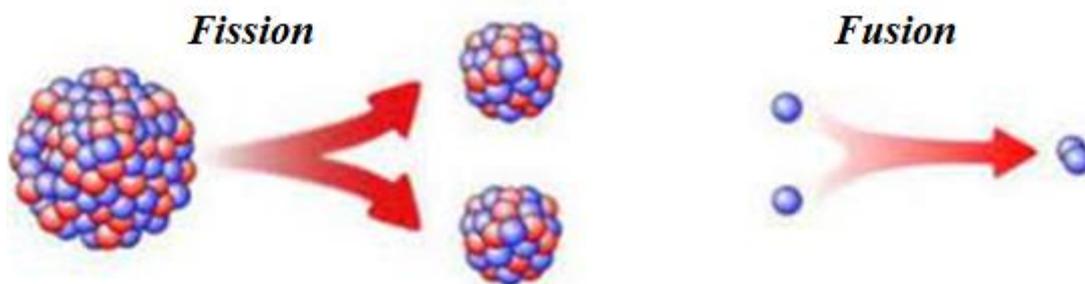
Ces réactions se produisent lorsqu'on bombarde des noyaux à l'aide des particules subatomiques telles que : proton, neutron, électron, hélions ...

**Réaction de fission**

La réaction de fission est la rupture de certains noyaux lourds en 2 fragments de masses comparables, sous l'impact d'un projectile (neutron en général) et libération d'une grande énergie.

**Réaction de fusion**

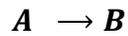
C'est la réunion de 2 noyaux très légers en un noyau plus lourd avec expulsion d'un neutron ou d'un proton et libération d'une très grande énergie.



**II.4 La décroissance radioactive**

Loi de décroissance radioactive

Soit une substance radioactive A :



Cas où le noyau formé n'est pas radioactif, il reste stable et ne se désintègre pas.

Soit

$N$  : le nombre de noyaux radioactifs A pendant le temps  $dt$

Comme il s'agit d'une diminution,  $dN$  est moins  $\ominus$

$$\Rightarrow -dN/dt = \lambda N \quad \text{où } \lambda \text{ est une constante}$$

$$\Rightarrow -dN/N = \lambda dt$$

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

$$\Rightarrow -\ln N/N_0 = \lambda t$$

$$\Rightarrow \ln N_0/N = \lambda t$$

$$\Rightarrow N_0/N = e^{\lambda t}$$

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

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

$N$  : Nombre de noyaux restants à l'instant  $t$ .

$N_0$  : Nombre de noyaux radioactifs initialement présents.

$t$  : Temps de désintégration

$\lambda$  : Constante radioactive « constante de désintégration ». Elle s'exprime en  $s^{-1}$ .

➤ La période radioactive (le temps de demi-vie)

La demi-vie d'un élément radioactif (ou période) est le temps au bout duquel la moitié des noyaux existant à l'origine a subi la désintégration. On la note  $T$  ou «  $t_{\frac{1}{2}}$  »; elle s'exprime en s.

On **remarque** que le nombre de noyaux radioactifs diminue constamment au cours du temps mais n'arrive jamais à 0.

$$\left\{ \begin{array}{l} N = N_0 e^{-\lambda t} \\ \downarrow \\ N = N_0/2 \\ t = t_{\frac{1}{2}} \end{array} \right. \Rightarrow N_0/2 = N_0 e^{-\lambda t_{\frac{1}{2}}} \\ \Rightarrow 1/2 = e^{-\lambda t_{\frac{1}{2}}} \\ \Rightarrow \ln 1/2 = -\lambda t_{\frac{1}{2}} \\ \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69}{\lambda}$$

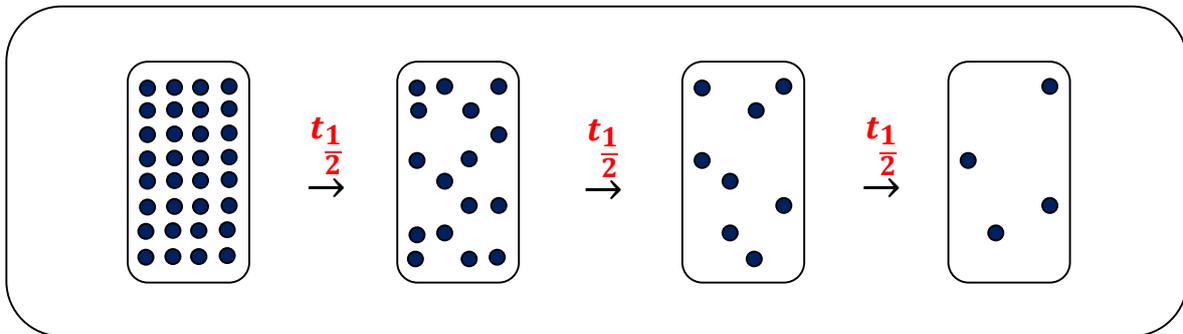
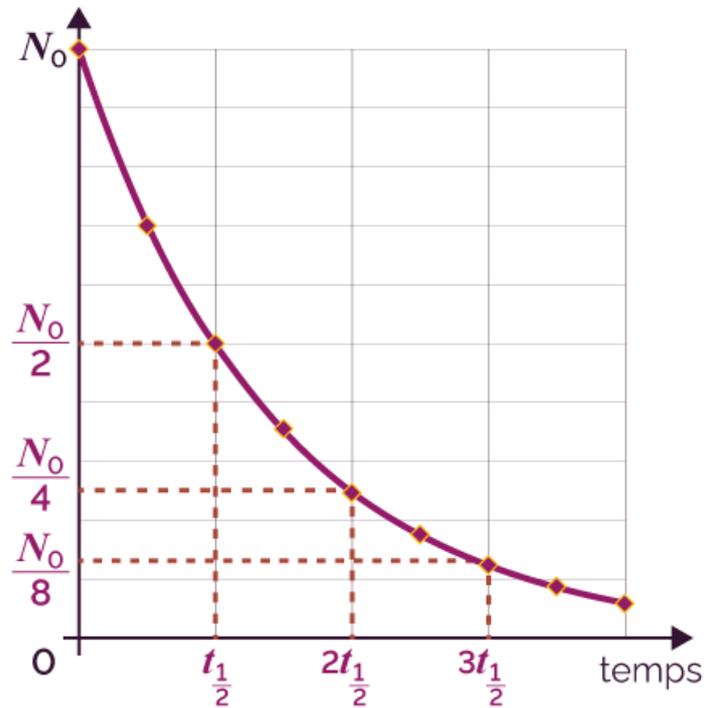


Figure II. 2 : Notion de demi vie



**Figure II. 3 : Courbe de décroissance radioactivité**

La période ne dépend pas de  $N_0$  .

**Activité radioactive d'une source**

L'activité **A** d'un échantillon est le nombre de désintégrations par seconde. L'unité d'activité est le becquerel (Bq) ; **1 Bq = 1 désintégration/s**

Le curie (Ci) : **1 Ci = 3,7 10 Bq**

Si l'on considère qu'entre  $t$  et  $t + \Delta t$ , le nombre de noyaux radioactif a diminué de  $\Delta N$ , L'activité moyenne est donnée par la relation :

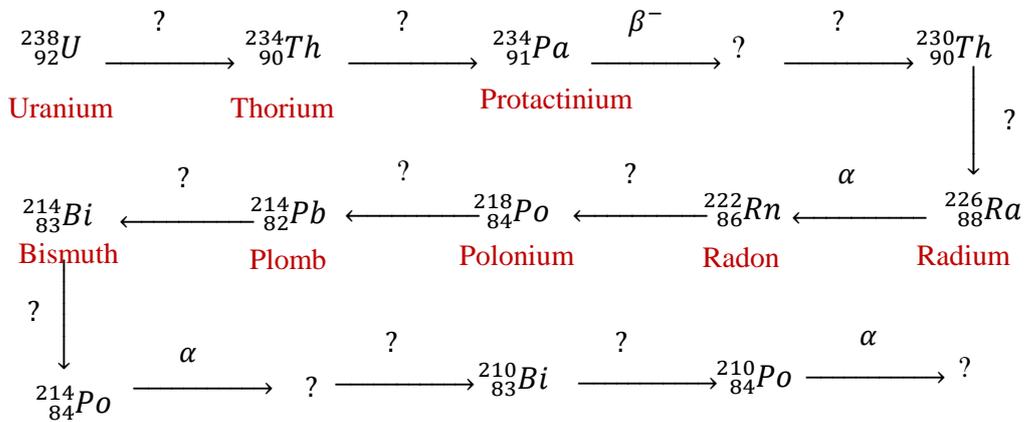
Si l'on pose

$$A_0 = \lambda N_0 \Rightarrow A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$$

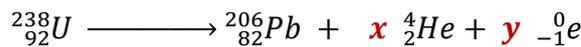
$$A = - dN/dt = \lambda N(t)$$

Exercice d'auto-évaluation

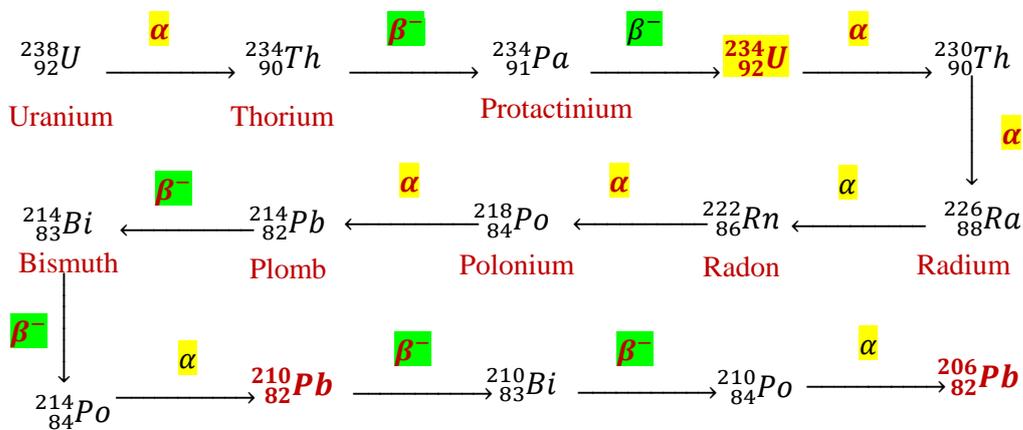
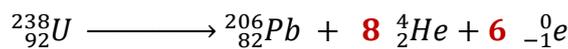
Combien de particules  $\alpha$  et  $\beta^-$  sont produites dans la suite des transformations radioactives qui conduisent de  ${}^{238}_{92}\text{U}$  au  ${}^{206}_{82}\text{Pb}$  ?



Réponse



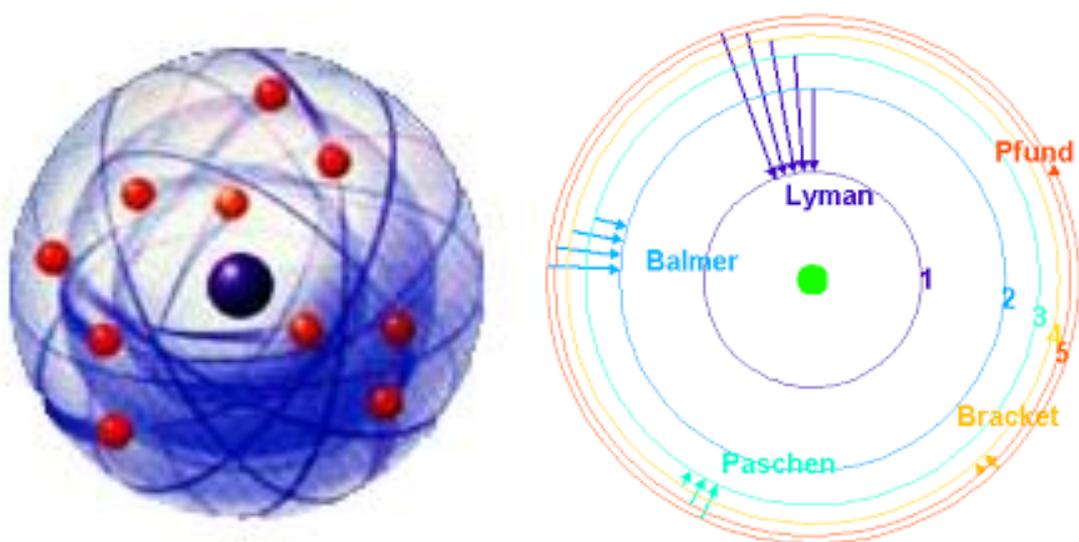
$$\begin{cases} 238 = 206 + 4x \\ 92 = 82 + 2x - y \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = \frac{238-206}{4} = 8 \\ 92 = 82 + 2 \times 8 - y \end{cases} \\
 \Rightarrow \begin{cases} x = 8 \\ y = 6 \end{cases}$$



${}^{238}_{92}\text{U}$  donne après 14 transformations, dont 8 transformations  $\alpha$  et 6 transformations  $\beta^-$ ,

l'isotope le plus stable est  ${}^{206}_{82}\text{Pb}$ .

**CHAPITRE III :**  
**STRUCTURE ELECTRONIQUE**  
**DE L'ATOME**



# CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

## INTRODUCTION

### Modèle de Rutherford

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons.

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions  $F_E$  par les forces centrifuges  $F_C$  dues à la rotation des électrons autour du noyau.

L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique.

Par contre, il présente des inconvénients :

- La théorie électromagnétique exige que l'électron rayonne des ondes électromagnétiques, donc il va perdre de l'énergie et finirait par tomber sur le noyau.
- L'énergie lumineuse émise varie de façon continue.

Ces deux conclusions sont en contradiction avec l'expérience.

### III Modèle de Bohr

#### III .1. Description (cas de l'atome d'hydrogène)

Dans l'atome de Bohr, le noyau est immobile alors que l'électron de masse  $m$  se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon  $r$ .

Pour lever les contradictions précédentes, Bohr propose quatre (4) postulats :

1. L'électron décrit une trajectoire circulaire stationnaire (énergie constante) autour du noyau.
2. L'électron ne peut pas avoir toutes les valeurs d'énergie. Chaque orbite circulaire (trajectoire) possède une énergie bien déterminée. Lorsque l'électron est dans une orbite circulaire on dit qu'il est dans un état stationnaire "orbites stationnaires".
3. Lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie :  $\Delta E = h\nu$
4. Le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières (quantification du moment cinétique) : 
$$m v r = n h / 2 \pi$$

$h$ : constante de Planck,  $n$  : nombre entier  $\neq 0$ ,  $m$  : masse de l'électron,  $r$  : rayon de la trajectoire,  $v$  : la vitesse de l'électron.

# CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

## III .2. Aspect quantitatif de l'atome de Bohr

### III .2.1. Rayon de l'orbite

Dans un atome de noyau immobile de charge  $+Ze$  et entouré de  $Z$  électrons (de charge négative),

Le système est stable par les deux forces  $F_E$  et  $F_C$

$F_C$  est due à la rotation des électrons autour du noyau

Pour un atome d'hydrogène  ${}^1_1H$ , on a :

- Force d'attraction coulombienne (électrostatique) :

$$F_E = -k Z e^2 / r^2$$

où  $Z = 1$  pour l'hydrogène

- Force centrifuge :

$$F_C = m v^2 / r$$

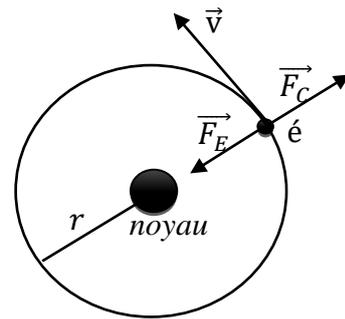
Le système est en équilibre (stabilité de l'électron) :

$$\Rightarrow \vec{F}_E + \vec{F}_C = \vec{0}$$

$$\Rightarrow -k e^2 / r^2 + m v^2 / r = 0$$

$$\Rightarrow m v^2 = k e^2 / r$$

$$\Rightarrow r = k e^2 / m v^2 \quad (1)$$



Les seuls états possibles sont tels que le moment cinétique de l'électron soit un multiple de  $h/2\pi$  (le 4<sup>ème</sup> postulat), c'est-à-dire :

$$mvr = n h / 2 \pi , \quad n \text{ entier naturel.}$$

$$\Rightarrow v = n h / 2 \pi m r$$

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

Equation (2) dans (1)

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

$$\Rightarrow m r n^2 h^2 = 4 \pi^2 m^2 r^2 k e^2$$

$$\Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 k e^2 m} , \quad \hbar = h / 2 \pi$$

$$\Rightarrow r = \frac{n^2 \hbar^2}{k e^2 m}$$

$k = 1/4 \pi \epsilon_0$ ,  $\epsilon_0$ : permittivité du vide ( $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$ )

$k = 9 \cdot 10^9$  unité SI.

$k = 1$  unité cgs

## CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

$$\begin{aligned}\text{Si } n = 1 \text{ (état fondamental)} &\Rightarrow r_1 = h^2/4\pi^2 m e^2 k \\ &\Rightarrow r_1 = 0.53 \text{ (\AA)} \text{ avec } (1\text{\AA} = 10^{10} \text{ m}) \\ &\Rightarrow r_1 = a_0 = 0.53 \text{ (\AA)}\end{aligned}$$

$a_0$  : rayon de Bohr (rayon de l'atome d'H)

$$\begin{aligned}\text{Si } n = n &\Rightarrow r_n = n^2 r_1 \\ &\Rightarrow r_n = 0.53 \cdot n^2 \text{ (\AA)}\end{aligned}$$

### III .2.2. Energie totale de l'électron

$$\begin{aligned}E_T = E_c + E_p & \quad E_T : \text{énergie totale} \\ & \quad E_c : \text{énergie cinétique} \\ & \quad E_p : \text{énergie potentielle, elle est due à l'attraction du noyau}\end{aligned}$$

$E_p$  (liée à la position de l'électron), l'électron passant d'une orbite de rayon  $r$  à une autre de rayon  $r'$  effectue un travail :  $dw = Fdr = dE_p$

Ici  $F = F_E = -k(-e)(+e)/r^2$  alors  $dE_p = -k(-e)(+e)/r^2 dr \Rightarrow E_p = k e^2 \int dr/r^2$

Le signe  $\int$  pour exprimer que  $E_p$  diminue de  $r$  à  $+\infty$ , évidemment à l' $\infty$  on a  $E_p = 0$  ; ainsi :

$$\begin{aligned}\Rightarrow E_p &= k e^2 \int_r^\infty \frac{dr}{r^2} = k e^2 \left[ -\frac{1}{r} \right]_r^\infty = \frac{-k e^2}{r} \\ \Rightarrow E_p &= \frac{-k e^2}{r}\end{aligned}$$

$$E_c = 1/2 (m v^2) \quad (*)$$

d'après l'équation (1) :  $r = k e^2 / m v^2 \Rightarrow m v^2 = k e^2 / r \quad (**)$

(\*\*) dans (\*)

$$\Rightarrow E_c = 1/2 (k e^2 / r)$$

$$\Rightarrow E_T = E_p + E_c = -\frac{k e^2}{r} + \frac{1}{2}(k e^2 / r)$$

$$\Rightarrow E_T = -\frac{k e^2}{r} + \frac{1}{2}\left(k \frac{e^2}{r}\right)$$

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

$$\Rightarrow E_T = -\frac{1}{2} \frac{k e^2}{r} \text{ avec } r = \frac{n^2 \hbar^2}{k e^2 m}$$

$$\Rightarrow E_T = -\frac{1}{2} k e^2 \frac{k e^2 m}{n^2 \hbar^2}$$

$$\Rightarrow E_T = -\frac{1}{2} k^2 (e^4 m / n^2 \hbar^2)$$

## CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

$$\begin{aligned}\Rightarrow E_T &= f\left(\frac{1}{n^2}\right) \\ E_T &= -\frac{1}{2} \frac{(9 \cdot 10^9)^2 (1.6 \cdot 10^{-19})^4 9.1 \cdot 10^{-31}}{\frac{(6.62 \cdot 10^{-34})^2}{4 (3.14)^2} n^2} \\ \Rightarrow E_T &= -\frac{2175.75 \cdot 10^{-21}}{n^2} \text{ Joule} \\ \Rightarrow E_T &= -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV} \\ \Rightarrow E_T &= \left(\frac{\text{cste}}{n^2}\right) \\ \Rightarrow & \text{L'énergie est quantifiée}\end{aligned}$$

L'énergie totale d'un électron est donc discrète ou quantifiée.

- Pour  $n=1$  (état fondamental): l'électron occupe l'orbite de rayon  $r_1$  et d'énergie  $E_1$ )

$$E_1 = -21,76 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13.6 \text{ eV}$$

- Pour  $n=2$  (Premier état excité)

$$E_2 = \frac{E_1}{2^2} = \frac{E_1}{4} = -3.4 \text{ eV}$$

- Pour  $n=n$  (nième état excité)

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

### III.3. Absorption et émission d'énergie

Un électron ne peut absorber ou libérer de l'énergie c. à d. rayonner qu'en passant d'un niveau (orbite) à un autre.

D'après le second postulat de Bohr, le passage d'un électron d'une orbite définie par  $n_i \rightarrow E_i$  à une orbite définie par  $n_f \rightarrow E_f$  se fait par un échange d'un quantum d'énergie (relation de Planck) :  $\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$

$E_f$ : état final

$E_i$ : état initial

$\nu$  : fréquence de la radiation ;

$\lambda$ : longueur d'onde ;

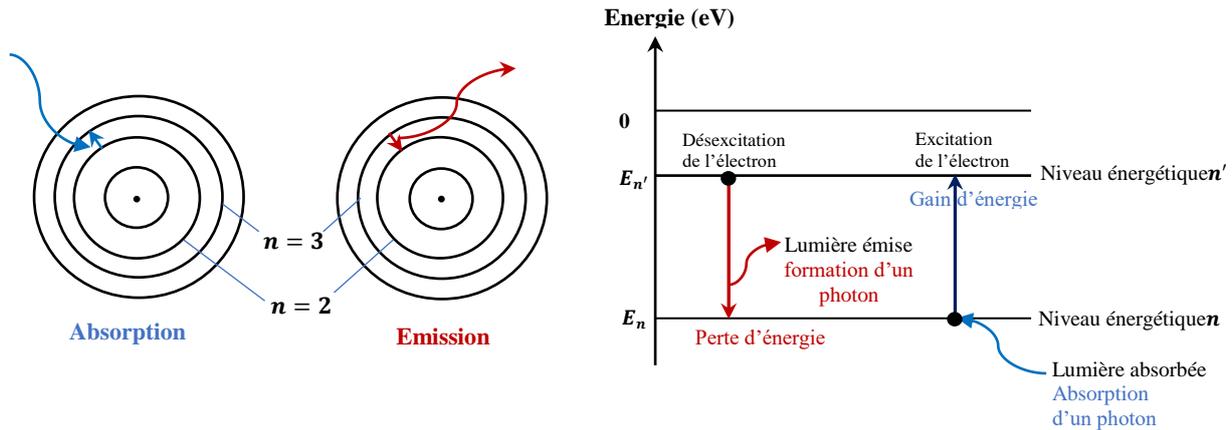
$c$  : vitesse de la lumière :  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  ;

$h$  : constante de Planck :  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

## CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

**a) Absorption** : Lorsqu'un électron passe d'un niveau  $n$  (orbite de rayon  $r_n$ ) à un niveau  $n'$  ( $n' > n$ ) supérieur (orbite de rayon  $r_{n'}$ ), il **absorbe** une radiation de fréquence  $\nu_{n-n'}$ .

**b) Emission** : Lorsqu'un électron passe d'un niveau  $n'$  à un niveau  $n$  ( $n' > n$ ), il **émet** une radiation de fréquence  $\nu_{n'-n}$ .



$$\Rightarrow \Delta E = -\frac{1}{2} k^2 e^4 m / \hbar^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = h \nu = h \frac{c}{\lambda} = h c \tilde{\nu} \quad \text{où} \quad \hbar = h / 2 \pi$$

$$\Rightarrow h c \tilde{\nu} = \frac{1}{2} (k^2 e^4 m 4 \pi^2 / h^2) \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\Rightarrow \tilde{\nu} = \frac{1}{2} (k^2 e^4 m 4 \pi^2 / h^3 c) \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\Rightarrow \tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\Rightarrow \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ : nombre d'onde

$R_H$ : constante de Rydberg ( $R_H = 1.09786 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ )

$\lambda$ : longueur d'onde

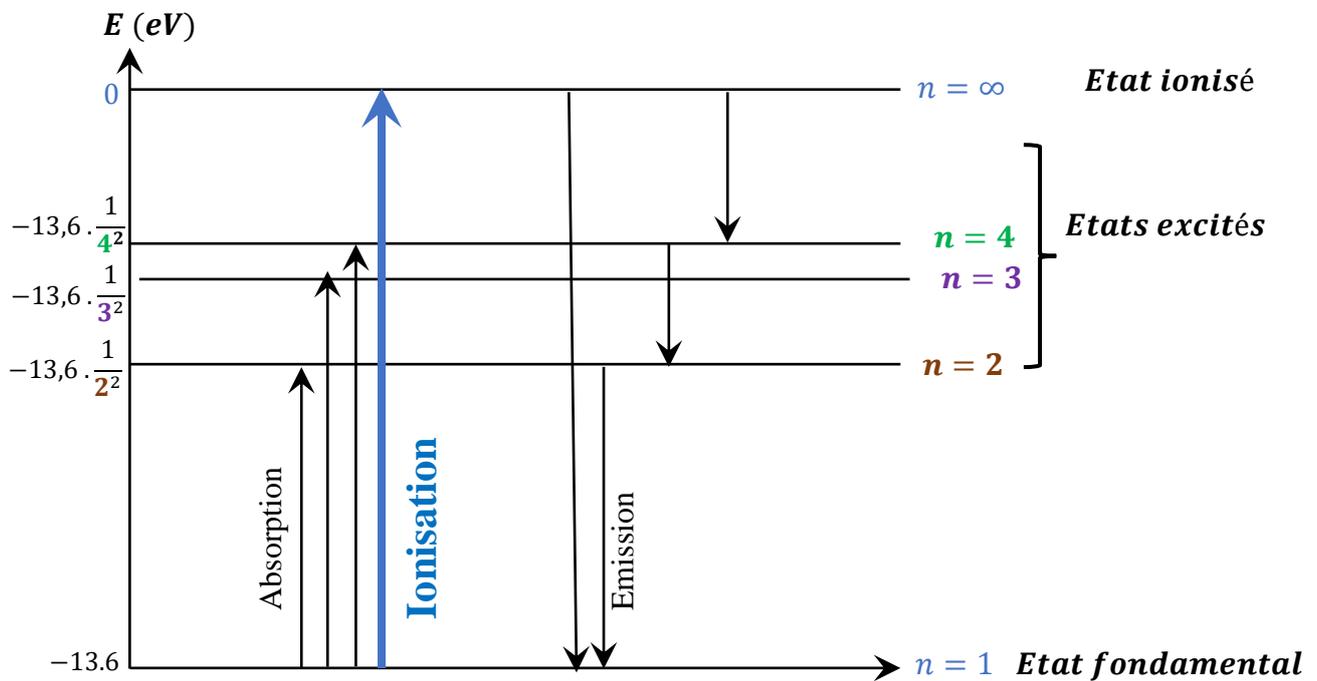
# CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

## III.4. Energie d'ionisation

Energie de transition de l'état fondamental vers l'infini, autrement pour  $n \rightarrow \infty$ ,  $E_\infty = 0$ , il y'a ionisation de l'atome (l'électron n'est plus lié au noyau)  $H \rightarrow H^+ + 1e$ .

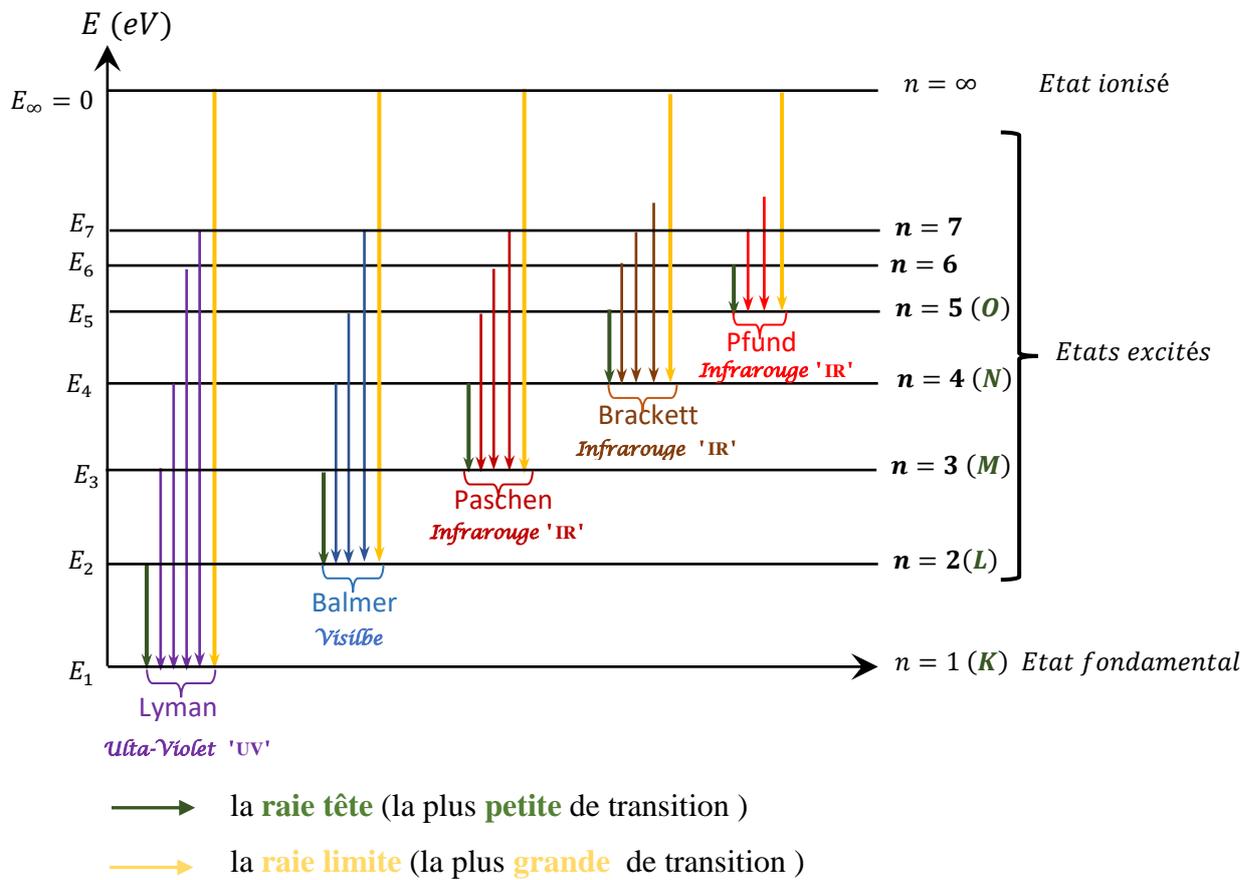
$$E_i = |E_\infty - E_1| = -\frac{13.6}{\infty^2} - \left(-\frac{13.6}{1^2}\right)$$

$$E_i = E_\infty - E_1 = +13.6 \text{ eV}$$



# CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

## III . 5. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (diagramme énergétique de H )



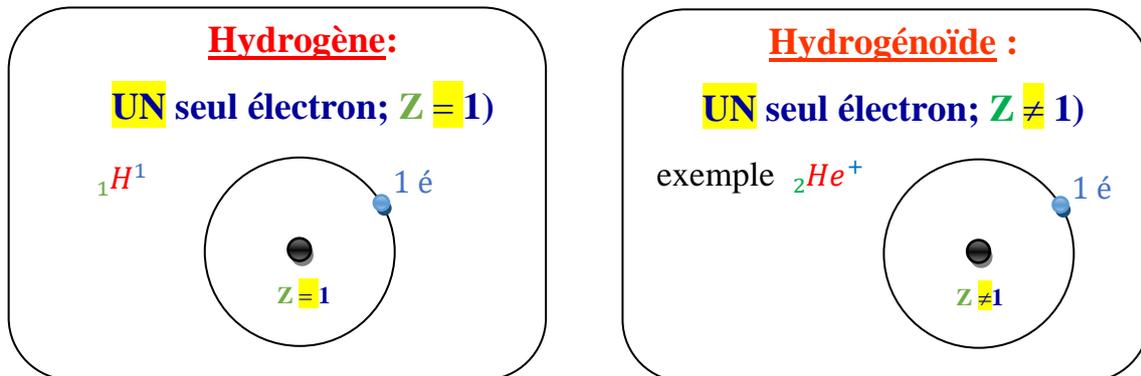
## III.6. Application du modèle de Bohr aux hydrogènoïdes

Un **hydrogènoïde** est un ion monoatomique avec un **seul électron**:  ${}_2\text{He}^+$ ,  ${}_3\text{Li}^{2+}$ ,  ${}_4\text{Be}^{3+}$ , ... .

Il a alors une structure **semblable** à celle de l'atome d'hydrogène.

**C'est donc un atome polyélectroniques auquel on a arraché tous les électrons sauf un.**

## CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME



$$E_n(\text{Hydrogénoïde}) = Z^2 \cdot E_{\text{Hydrogène}} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

$$r_n(\text{Hydrogénoïde}) = \frac{r_n(\text{Hydrogène})}{Z} = \frac{a_0 \cdot n^2}{Z} = \frac{0.53 \cdot n^2}{Z} (\text{Å})$$

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

$$R_{(\text{Hydrogénoïde})} = Z^2 R_{\text{Hydrogène}}$$

### III.7. Limite de la théorie de Bohr

- Cette théorie est insuffisante du fait qu'elle n'arrivait pas à expliquer les spectres des atomes polyélectroniques.
- Les électrons ne décrivent pas d'orbitales circulaires autour du noyau.

## CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

### Exercices d'auto-évaluation

#### Exercice 1

Si l'électron de l'Hydrogène est excité au niveau  $n = 4$ , combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors du retour à l'état fondamental. Calculer dans chaque cas la fréquence et la longueur d'onde du photon émis.

#### Exercice 2

- 1) Calculer à partir de la première orbite, le rayon de la troisième couche M décrit par l'électron de l'atome d'hydrogène d'après la théorie de Bohr.
- 2) Calculer l'énergie totale de cet électron.

#### Exercice 3

La première raie de la série de Balmer dans le spectre d'hydrogène a pour longueur d'onde  $6562,8 \text{ \AA}$ .

- 1) Calculer la constante  $R_H$ .
- 2) Déterminer la longueur d'onde de la raie limite de cette série.
- 3) Déterminer la longueur d'onde de la première raie et de la raie limite de la série de Lyman.

#### Exercice 4

Le spectre de raies de l'ion  $\text{He}^+$  est donné par la relation :

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = R_{\text{He}^+} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{avec } n_2 > n_1$$

La longueur d'onde correspondante à la transition électronique  $n_1 = 1$  à  $n_2 = 2$  est égale à  $30,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$

- 1) Calculer la constante  $R_{\text{He}^+}$ . En déduire la relation entre  $R_{\text{He}^+}$  et  $R_H$ .
- 2) Déterminer le numéro atomique  $Z$  de He
- 3) Calculer l'énergie de l'ion  $\text{He}^+$  à l'état fondamental.
- 4) Calculer l'énergie d'ionisation de cet ion par la formule de Balmer

## ***CHAPITRE III : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME***

---

### **Exercice 5**

1) l'ionisation d'un ion hydrogénoïde dans son état fondamental se fait par une longueur d'onde  $\lambda = 56,818 \text{ \AA}$ .

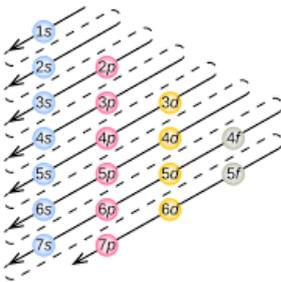
- a) Expliquer l'émission du rayonnement électromagnétique.
- b) Quel est l'ion hydrogénoïde inconnu.

2)

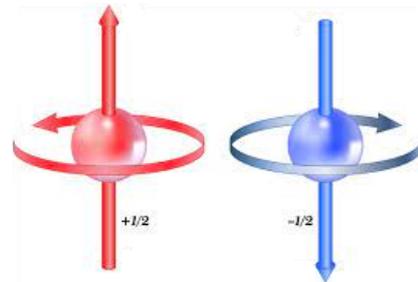
- a) Quelle est la plus petite énergie que doit absorber l'ion  $B^{4+}$  pour passer de l'état fondamental à l'état excité. En déduire la longueur d'onde.
- b) Quelle est la fréquence de la 2<sup>ème</sup> raie de la série de Paschen.
- c) La théorie de Bohr permet-elle de calculer l'énergie de la première ionisation du Bore. Pourquoi ?

# *CHAPITRE IV :*

## *NOMBRES QUANTIQUES*



n = 1	l = 0	m = 0	1s
n = 2	l = 0	m = 0	2s
	l = 1	m = -1, 0, 1	2p
n = 3	l = 0	m = 0	3s
	l = 1	m = -1, 0, 1	3p
	l = 2	m = -2, -1, 0, 1, 2	3d
n = 4	l = 0	m = 0	4s
	l = 1	m = -1, 0, 1	4p
	l = 2	m = -2, -1, 0, 1, 2	4d
	l = 3	m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f



**IV.1 Les nombres quantiques**

Les électrons sont répartis dans le nuage électronique selon leur énergie et pour situer un électron dans l'atome, on doit définir quatre valeurs qui sont les nombres quantiques. Ces nombres ressemblent à l'adresse d'une personne qui est propriétaire d'un **lit** dans une **chambre** d'un **appartement** appartenant à un **étage** d'un bâtiment (ici le bâtiment est l'atome et la personne est l'électron)

**1. Nombre quantique principal  $n$  (assimilé à l'étage)**

- Définit la couche.
- Prend des valeurs entières :  $n = 1, 2, 3... \infty$ , donc  $n \in [1, \infty[$
- On appelle couche l'ensemble des orbitales qui possèdent la même valeur de  $n$ .
- Décrit l'énergie de la couche et sa taille. Plus  $n$  augmente plus l'énergie de la couche diminue et sa taille augmente. Ici l'énergie dépend de la force d'attraction entre l'électron et le noyau (deux charges de signe opposé qui s'attirent). Plus l'électron s'éloigne du noyau, plus son énergie diminue.

**2. Nombre quantique secondaire (ou azimutal)  $l$  (assimilé à l'appartement)**

- Définit la forme (la géométrie) de l'orbitale atomique, représente la sous-couche.
- Prend des valeurs entières entre 0 et  $n-1$  :  $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$  donc  $l \in [0, n - 1]$
- Chaque valeur de  $l$  correspond à une sous-couche qui est définie par une lettre.
- Dans une couche définie par une valeur de  $n$ , on trouve  $n$  valeurs de  $l$ .

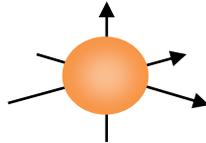
Sous-couche	<b>s</b>	<b>p</b>	<b>d</b>	<b>f</b>
$l$	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Origine du nom	<b>sharp</b>	<b>principal</b>	<b>diffuse</b>	<b>fundamental</b>

**3. Nombre quantique tertiaire (ou magnétique)  $m$  (assimilé à la chambre)**

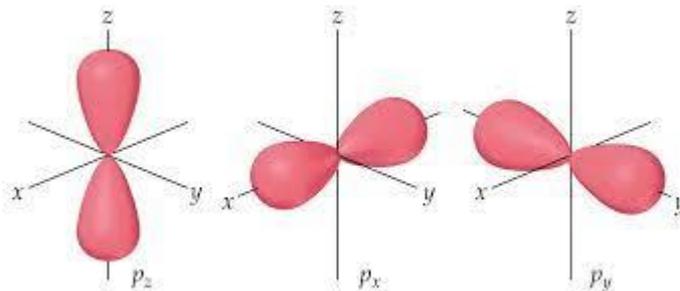
- Représente l'orbitale atomique ou la case quantique.
- Prend des valeurs entières entre  $-l$  et  $+l$  :  $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$  donc  $m \in [-l, +l]$
- Dans une s-c définie par une valeur de  $l$ , on trouve  $(2l + 1)$  valeurs de  $m$ , donc  $(2l + 1)$  cases ou orbitales atomiques (c'est toujours un nombre impair).

Sous-couche	s	p	d	f
$l$	0	1	2	3
Nombre de cases $(2l+1)$	1	3	5	7

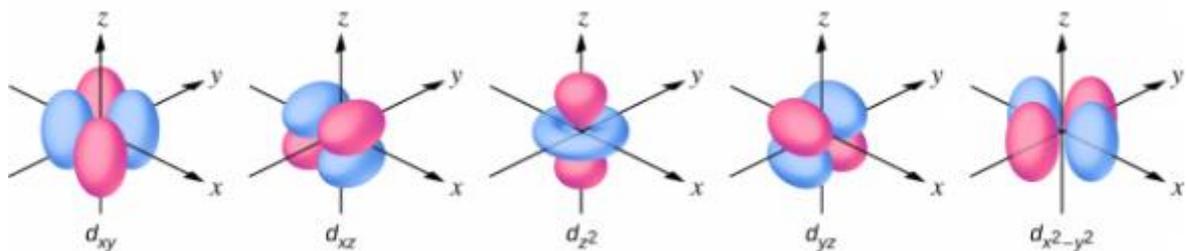
- Définit l'orientation de l'orbitale atomique dans l'espace.
- ✓ Pour  $l = 0$  (sous-couche s),  $m = 0$ , donc une seule case et une seule orientation qui est sphérique (comme un ballon).



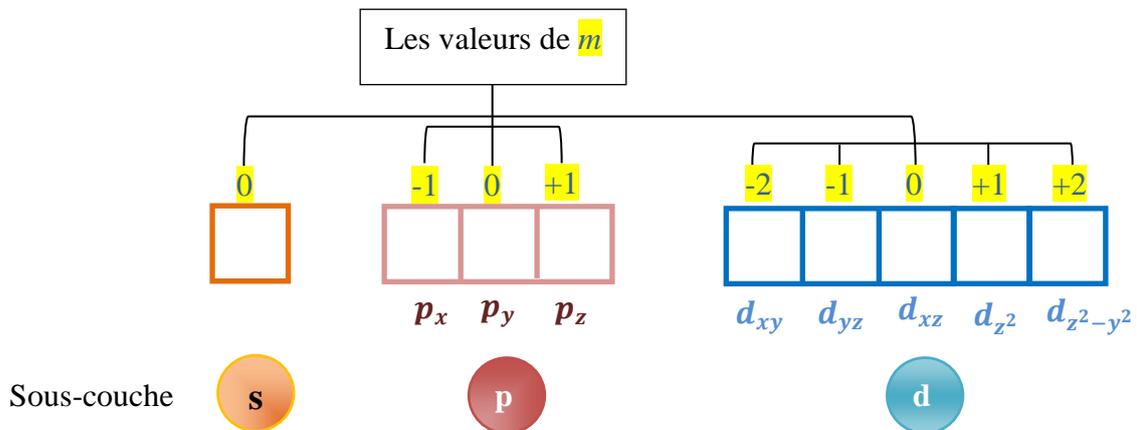
- ✓ Pour  $l = 1$  (sous-couche p),  $m = -1 ; 0 ; 1$ , donc 3 orbitales p de même énergie et 3 cases quantiques qui sont orientées selon les trois axes d'un système tridimensionnel.



- ✓ Pour  $l = 2$  (sous-couche d),  $m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2$ , donc 5 orbitales d de même énergie et 5 cases quantiques qui sont orientées selon 5 orientations :  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_z^2$  et  $d_{x^2-y^2}$

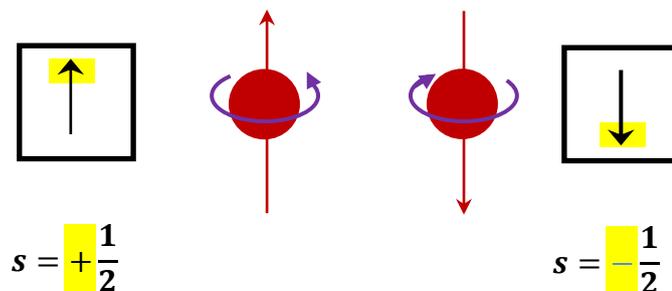


La représentation simplifiée des cases est la suivante :



#### 4. Nombre quantique de spin $s$ ou $m_s$ (assimilé au lit)

- L'électron tourne sur lui-même dans l'une ou l'autre des deux directions.
- Etant donné qu'une particule chargée en mouvement produit un champ magnétique, les deux spins produisent des champs magnétiques de directions opposées.
- Le spin ne peut prendre que deux (2) valeurs  $+\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ .
- Par convention on attribue le sens d'une flèche en haut ( $\uparrow$ ) pour la valeur  $+\frac{1}{2}$  et le sens de la flèche en bas ( $\downarrow$ ) pour la valeur  $-\frac{1}{2}$

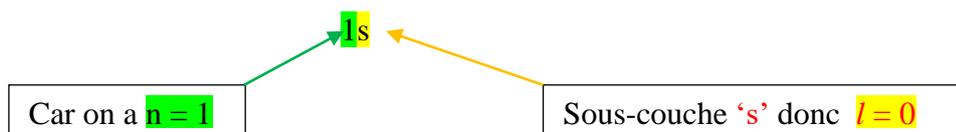


#### Application

Déterminer toutes les orbitales atomiques (ou cases quantiques) des **trois premières couches**

Rappel :  $n = 1, 2, 3 \dots n$  ;  $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$  ;  $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$

- ✓ La première couche  $n = 1$ , donc  $l$  prend juste la valeur  $l = 0$  et cette valeur correspond à la sous-couche 's', au total on a sur la 1<sup>ère</sup> couche juste 1 sous-couche 's', d'où on écrit :



Donc cette couche contient  $(2l + 1)$  cases, c'est-à-dire une seule case qui est celle du 1s

✓ La deuxième couche  $n = 2$ , le 'l' ici prend les valeurs  $l = 0, 1$  et cela correspond aux sous-couche 's' et 'p', donc au total la 2<sup>ème</sup> couche comporte 2 sous-couche : 2s et 2p

Donc cette couche contient une case du 2s ( $2l + 1 = 1$ ) et 3 cases du 2p ( $2l + 1 = 3$ ) donc en tout 4 cases

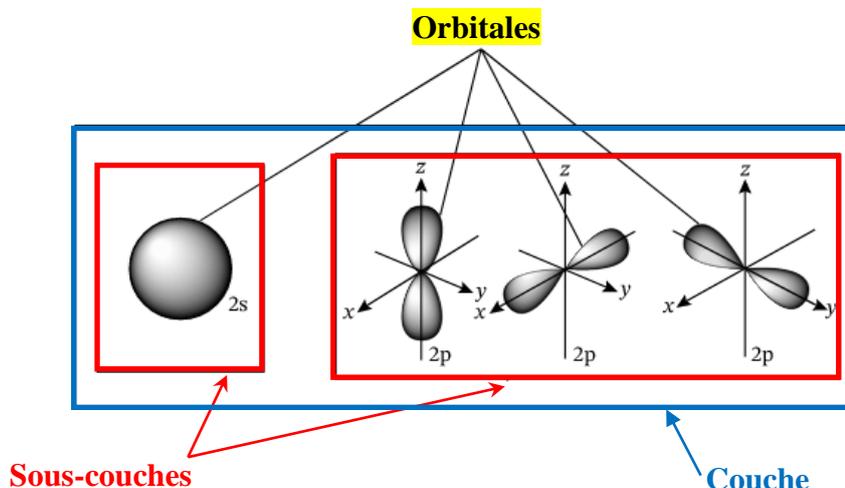
✓ La troisième couche  $n=3$ , le l prend 3 valeurs  $l = 0, 1, 2$  et cela correspond aux sous-couche 's', 'p' et 'd', donc au total la 3<sup>ème</sup> couche comporte les sous-couche : 3s et 3p et 3d

Donc cette couche contient une case du 3s, 3 cases du 3p et 5 cases du 3d, donc en tout 9 cases.

**Constatation !!**

D'une façon générale, pour une couche n donnée, on aura n sous-couche,  $n^2$  orbitales,  $n^2$  cases et  $2n^2$  électrons au maximum. Une case quantique ne peut contenir au maximum que 2 électrons de spins opposés.

Exemple : la couche  $n = 2$  comporte 2 sous-couche: 2s, 2p et contient 4 cases ( $2^2$ ) et 4 orbitales ( $2^2$ ).



**IV.2 Structure électronique des atomes polyélectroniques (Règles de construction de la configuration électronique)**

La configuration électronique d'un atome est la répartition de Z électrons de l'atome dans un état fondamental sur les orbitales atomiques.

Ce remplissage des orbitales atomiques s'effectue à l'aide des règles empiriques suivantes.

**1. Principe d'exclusion de Pauli**

Dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques :

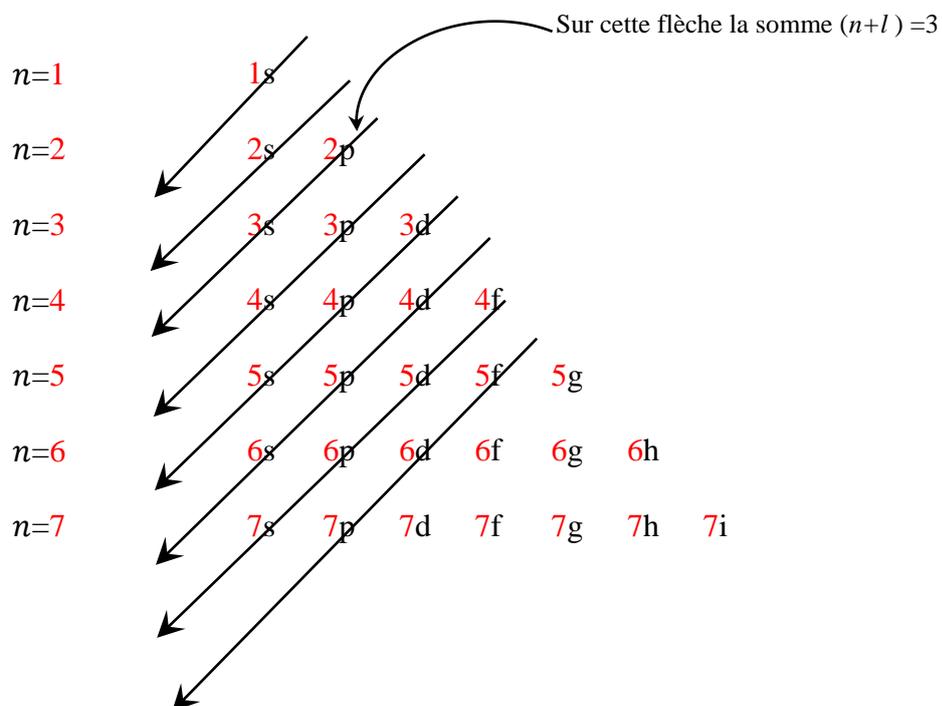
Si deux électrons d'un atome occupent la même orbitale (même valeurs de n, l,m), ils diffèrent forcément par le nombre quantique de spin ( l'un de spin +1/2 et l'autre de spin -1/2).

**2. Règle de Klechkowsky**

L'énergie des sous-couches augmente quand la somme (n + l) augmente. Lorsque la somme (n + l) est **identique** pour deux sous-couches, la sous-couche de plus petite énergie est celle qui possède la valeur n la plus petite.

Exemple :

$$\left. \begin{array}{l} \text{L'orbitale } 2p : (n + l) = 2 + 1 = 3 \\ \text{L'orbitale } 3s : (n + l) = 3 + 0 = 3 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n = 2 \text{ est la plus petite} \\ 2p \text{ se remplit avant } 3s. \end{array} \right.$$



Chaque flèche contient des sous-couches qui ont la même somme ( $n + l$ )

En descendant de haut en bas et en suivant le sens des flèches, on retrouvera le classement énergétique des différentes sous-couches.

	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s
$n + l :$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7
			⏟		⏟		⏟			⏟			⏟			
			$2 < 3$		$3 < 4$		$3 < 4 < 5$			$4 < 5 < 6$			$4 < 5 < 6 < 7$			

On sait qu'une couche commence toujours par la sous-couche 's' et se termine par 'p', donc on peut séparer les différentes couches par des slashes.

$$1s \ / \ 2s \ 2p \ / \ 3s \ 3p \ / \ 4s \ 3d \ 4p \ / \ 5s \ 4d \ 5p \ / \ 6s \ 4f \ 5d \ 6p \ / \ 7s \ 5f \ 6d \ 7p$$

On remarque qu'une couche s'écrit de façon générale sous la forme :

$$\ / \ ns \ (n-2)f \ (n-1)d \ np \ /$$

A condition de vérifier si une sous-couche existe ou pas.

Il faut savoir que :

La sous-couche 's' commence à partir de 1s ( $n=1,2,\dots$ )

La sous-couche 'p' commence à partir de 2p ( $n=2,3,\dots$ ) donc 1p n'existe pas.

La sous-couche 'd' commence à partir de 3d ( $n=3,4,\dots$ ) donc 1d et 2d n'existent pas.

La sous-couche 'f' commence à partir de 4f ( $n=4,5,\dots$ ) donc 1f, 2f et 3f n'existent pas.

**Question**

Pourquoi la sous-couche '2d' n'existe pas ?

Réponse :

Si on examine les valeurs de  $n$  et  $l$ , on constate que  $n = l$ , chose impossible car la valeur de  $l$  n'atteint jamais le  $n$  ( $l \in [0, n - 1]$ ).

Donc il faut toujours vérifier la condition :  $n > l$ .

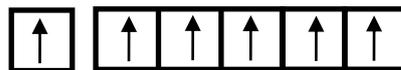
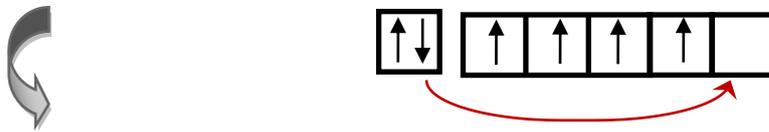
**Remarque**

Cette règle comporte deux exceptions :

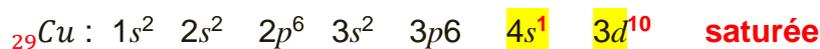
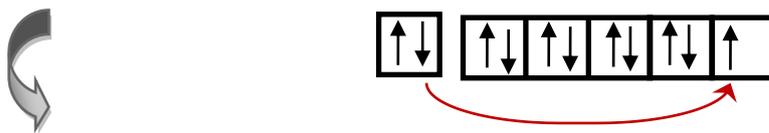
- ✓ Demi-saturation de la sous couche  $d$ .
- ✓ Saturation totale de la sous couche  $d$ .

**Exemples**

✓ La structure électronique du chrome ( ${}_{24}\text{Cr}$ ) :

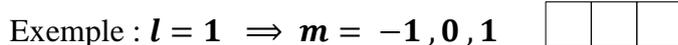


✓ La structure électronique du cuivre ( ${}_{29}\text{Cu}$ ) :

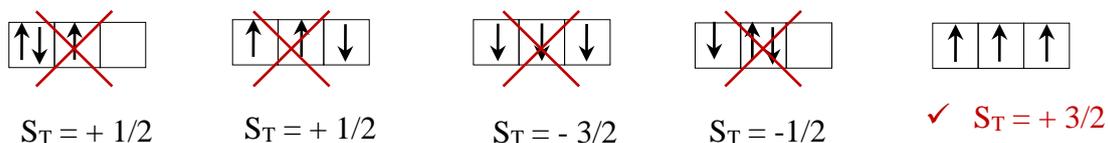


**3. Règle de Hund**

Spin total maximum :



Si on a 3 é à placer dans ces cases (orbitales) :



**Un spin total maximum**

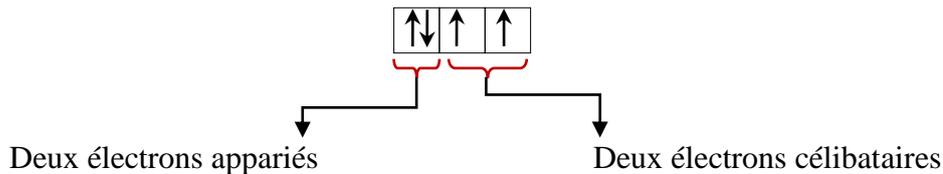
Alors lors du remplissage d'une sous-couche par des électrons, il faut choisir le sens de gauche à droite (par convention) et commencer à mettre dans chaque case un électron, et s'il nous reste encore des électrons, on procède à leur doublement.

On peut résumer cette règle on disant qu'il faut chercher l'écriture qui donne le maximum d'électrons célibataires.

Par convention on met toujours le premier électron dans une case avec un spin  $+ \frac{1}{2}$  et le deuxième avec un spin de signe opposé  $- \frac{1}{2}$ .

**4. Electrons appariés et électrons célibataires**

Si une case quantique contient deux électrons de spins différents, alors on dit que ces deux électrons sont appariés. Et si elle contient un seul électron on dit qu'il est célibataire.



**Configuration (ou structure) électronique des atomes**

Pour un atome donné et qui contient un certain nombre d'électrons, on commence à remplir les sous-couches dans un ordre d'énergie croissant et lorsqu'une s-couche se sature on passe à la suivante. Il faut savoir qu'une s-couche possède un nombre maximal d'électrons et qui dépend du nombre de cases.

La « s » se sature à 2 électrons car elle possède une seule case, on écrit «  $s^2$  »

La « p » se sature à 6 électrons car elle possède trois cases, on écrit «  $p^6$  »

La « d » se sature à 10 électrons car elle possède cinq cases, on écrit «  $d^{10}$  »

La « f » se sature à 14 électrons car elle possède sept cases, on écrit «  $f^{14}$  »

**Exercices d'auto-évaluation**

**Exercice 1**

Ecrire la configuration électronique des éléments suivants :

${}^3\text{Li}$  ;  ${}^9\text{F}$  ;  ${}^{11}\text{Na}$  ;  ${}^{22}\text{Ti}$  ;  ${}^{35}\text{Br}$  ;  ${}^{38}\text{Sr}$  ;  ${}^{80}\text{Hg}$

${}^3\text{Li}$  :  $1s^2 / 2s^1$  (on vérifie que la somme des exposants  $(2 + 1) = 3$  électrons)

${}^9\text{F}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^5$  (on vérifie que  $2 + 2 + 5 = 9$  électrons)

${}^{10}\text{Ne}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6$  (on vérifie que  $2 + 2 + 6 = 10$  électrons)

${}^{11}\text{Na}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^1$  (on vérifie que  $(2 + 2 + 6 + 1) = 11$  électrons)

${}^{22}\text{Ti}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^2$  (on vérifie que  $(2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 2) = 22$  électrons)

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

${}^{38}\text{Sr}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2$

${}^{80}\text{Hg}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^{10} 5p^6 / 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

On vérifie que dans le cas du Néon ( ${}^{10}\text{Ne}$ ) toutes les s-couches et les couches qui contiennent des électrons sont saturées. C'est la condition d'un gaz rare. Donc pour chaque couche saturée on définit un gaz rare et on le représente entre crochées [ ].

[ ${}^2\text{He}$ ] :  $1s^2 /$

[ ${}^{10}\text{Ne}$ ] :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 /$

[ ${}^{18}\text{Ar}$ ] :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 /$

[ ${}^{36}\text{Kr}$ ] :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 /$

[ ${}^{54}\text{Xe}$ ] :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^{10} 5p^6 /$

[ ${}^{86}\text{Rn}$ ] :  $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^{10} 5p^6 / 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 /$

On peut simplifier l'écriture d'une configuration électronique en écrivant un gaz rare suivi de la dernière couche insaturée.

On aura ainsi:

${}^3\text{Li}$  :  $1s^2 / 2s^1$  devient  ${}^3\text{Li}$  : [ ${}^2\text{He}$ ]  $2s^1$

${}^9\text{F}$  :  $1s^2 / 2s^2 2p^5$  devient  ${}^9\text{F}$  : [ ${}^2\text{He}$ ]  $2s^2 2p^5$

$_{11}\text{Na} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^1$  devient  $_{11}\text{Na} : [_{10}\text{Ne}] 3s^1$

$_{22}\text{Ti} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^2$  devient  $_{22}\text{Ti} : [_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^2$

$_{38}\text{Sr} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2$  devient  $_{38}\text{Sr} : [_{36}\text{Kr}] 5s^2$

$_{80}\text{Hg} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^{10} 5p^6 / 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$  devient

$_{80}\text{Hg} : [_{54}\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$  (on vérifie ici que  $(54 + 2 + 14 + 10) = 80$  électrons)

**Astuce !!**

Pour trouver n'importe quelle configuration électronique rapidement on doit connaître le numéro atomique des gaz rares et l'écriture générale d'une couche ou période.

✓  $[_2\text{He}] ; [_{10}\text{Ne}] ; [_{18}\text{Ar}] ; [_{36}\text{Kr}] ; [_{54}\text{Xe}] ; [_{86}\text{Rn}]$

✓ Une période s'écrit :  $ns (n-2)f (n-1)d np$  avec la condition  $n > l$

**Exercice 2**

Ecrire la configuration des espèces suivantes :  $_{8}\text{O} ; _{30}\text{Cd}^{2+} , _{17}\text{Cl}^- ; _{40}\text{Zr}$

$_{8}\text{O}$  possède 8 électrons donc on dépasse le premier gaz rare  $[_2\text{He}]$  et on rentre dans la deuxième période qui est insaturée.

$_{8}\text{O} : [_2\text{He}] ns (n-2)f (n-1)d np$  avec  $n = 2$  car la période insaturée ou la dernière est la deuxième et qui commence par  $2s \dots$

$_{8}\text{O} : [_2\text{He}] 2s (2-2) f (2-1) d 2p$  qui devient  $_{8}\text{O} : [_2\text{He}] 2s^2 2p^4$  ( les s-couches  $0f$  et  $1d$  n'existent pas)

$_{30}\text{Cd}^{2+}$  possède  $Z-q = 30-2 = 28$  électrons ( et non pas 30 électrons car c'est un ion et non pas un atome)

Avoir 28 électrons, on dépasse le troisième gaz rare  $[_{18}\text{Ar}]$  et on rentre dans la quatrième période qui est insaturée, donc  $n = 4$  et commence par  $4s \dots$

$_{30}\text{Cd}^{2+} : [_{18}\text{Ar}] 4s (4-2)f (4-1)d 4p$  qui devient  $_{30}\text{Cd}^{2+} : [_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^8$

$_{17}\text{Cl}^-$  possède  $Z-q = 17 - (-1) = 18$  électrons, ça correspond exactement au troisième gaz rare.

Ainsi on écrit :  $_{17}\text{Cl}^- : [_{18}\text{Ar}]$  ou bien  $_{17}\text{Cl}^- : [_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^6$

$_{40}\text{Zr}$  possède 40 électrons donc on dépasse le quatrième gaz rare  $[_{36}\text{Kr}]$  et on rentre dans la cinquième période qui est insaturée et commence par  $5s \dots$

$_{40}\text{Zr} : [_{36}\text{Kr}] 5s (5-2)f (5-1)d 5p$  qui devient  $_{40}\text{Zr} : [_{36}\text{Kr}] 5s^2 4d^2$

***CHAPITRE V :***  
***CLASSIFICATION PERIODIQUE***



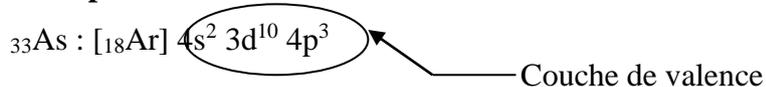
## INTRODUCTION

La classification est formée de 18 colonnes (ou familles) d'éléments rangés par numéro atomique  $Z$  croissant et ayant la même structure électronique de la couche externe et présentent donc des propriétés chimiques similaires. Elle présente également un certain nombre de lignes (ou périodes) regroupant des éléments qui possèdent le même nombre de couches (même valeur de  $n$ ). Chaque période débute avec le remplissage de la sous couche «  $ns$  » et se termine avec le remplissage de la sous couche «  $np$  ».

### ➤ Couche de valence

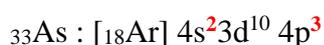
C'est la dernière couche ou la dernière période

#### Exemple :



### ➤ Électrons de valence

C'est les électrons de la couche de valence sauf  $d^{10}$  et  $f^{14}$  saturées. Pour  ${}_{33}\text{As}$  nous avons **5** ( $2 + 3$ ) électrons de valence au lieu de 15 ( $2 + 10 + 3$ )!



## V) Périodicité des éléments

### V.1) Période et groupe d'un élément chimique

Pour situer un élément dans le tableau périodique (T.P) on doit définir deux coordonnées; horizontale (appelée la période) et verticale (appelée le groupe).

#### ✓ La période

C'est une ligne horizontale du tableau. Elle est égale au «  $n$  » le plus élevé ; elle représente tous les éléments qui ont le même nombre quantique  $n$  (la même dernière couche)

#### Exemple

Le Sélénium  ${}_{34}\text{Se}$  appartient à la 4<sup>ème</sup> période car «  $n$  » le plus élevé est 4



#### ✓ Le groupe et la colonne

C'est la colonne verticale du tableau périodique (T.P) et qui est égale aux nombre d'électrons de valence mais sans dépasser le chiffre 8. On les représente en chiffres romains.

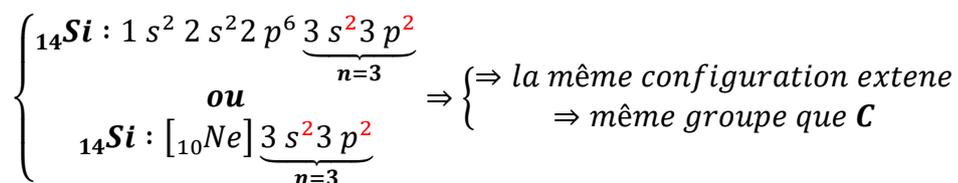
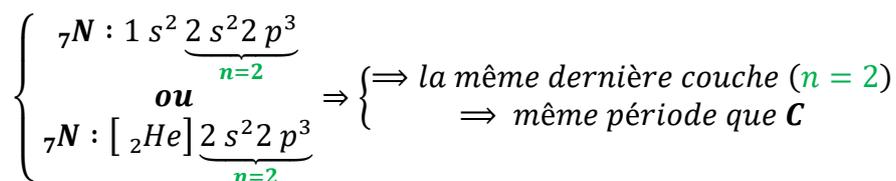
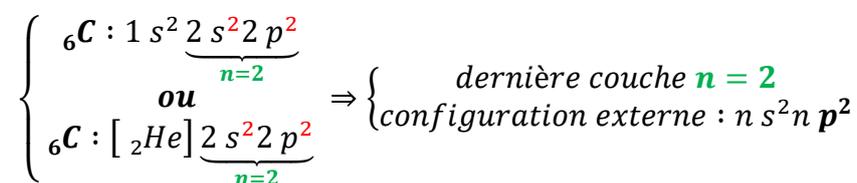
La colonne représente l'ensemble des éléments qui ont la même configuration externe.

Electrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8, 9, 10
Groupe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII

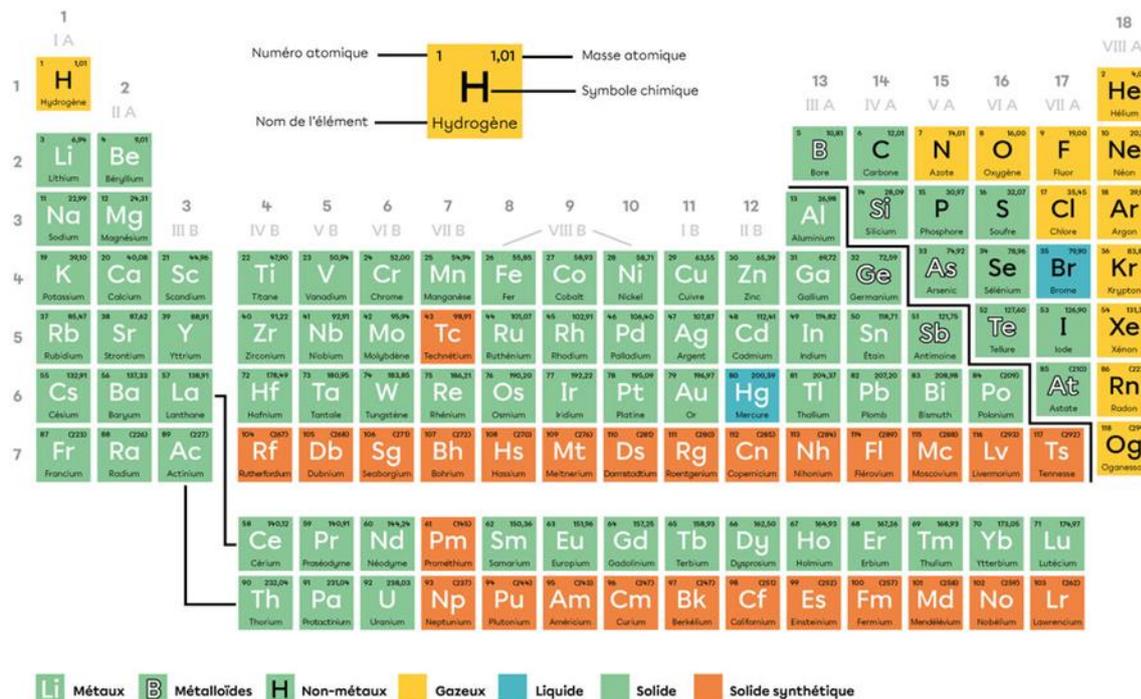
✓ **Le sous-groupe**

Si la configuration de l'élément se termine par la sous-couche « d » c'est le sous-groupe B et si elle se termine par « s » ou « p » c'est le Sous-groupe A. Le groupe et le sous groupe ne concerne pas les éléments qui se terminent par « f ».

**Exemples**



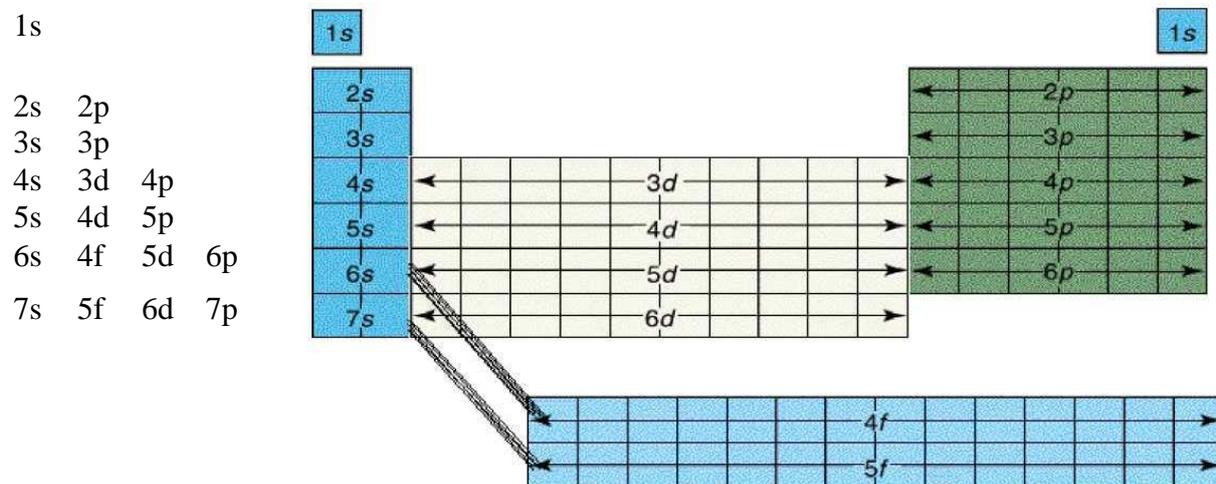
Le tableau périodique des éléments



Remarques

1°/Le tableau périodique (T.P) présente 4 blocs :

- bloc « S » : dernière sous couche de type ns
  - bloc « P » : dernière sous couche de type np
  - bloc « d » : dernière sous couche de type nd
  - bloc « f » : dernière sous couche de type nf
- } sous groupe A (SG A)
- } sous groupe B (SG B)
- } les lanthanides et les actinides (2 périodes)



On voit clairement que ce tableau respecte l'ordre des sous-couches selon la règle de Klechkowski :  $1s / 2s 2p / 3s 3p / 4s 3d 4p / 5s 4d 5p / 6s 4f 5d 6p / 7s 5f 6d 7p$

2°/ Le T.P présente 7 lignes (périodes) et 18 colonnes réparties en 16 groupes

3°/a- les lanthanides suivent le lanthane (La) : caractérisés par le remplissage progressif des orbitales 4f

b- les actinides suivent l'actinium (Ac) : caractérisés par le remplissage des orbitales 5f.

4°/ Les éléments du bloc « d » sont les métaux de transition : possèdent des électrons dans leurs orbitales d.

5°/Le groupe VIII B est formé de 3 colonnes (les triades): présentent une analogie dans le sens vertical et horizontal.

**Exemples**

3Li:	$[2\text{He}] 2s^1$	groupe <b>I</b> et sous-groupe <b>A</b>	on écrit	<b>IA</b>
35Br:	$[18\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$	groupe <b>VII</b> et sous-groupe <b>A</b>	on écrit	<b>VIIA</b>
25Mn:	$[18\text{Ar}] 4s^2 3d^5$	groupe <b>VII</b> et sous-groupe <b>B</b>	on écrit	<b>VII B</b>
48Cd :	$[36\text{Kr}] 5s^2 3d^{10}$	groupe <b>II</b> et sous-groupe <b>B</b>	on écrit	<b>IIB</b>
12Mg :	$[10\text{Ne}] 3s^2$	la colonne = <b>2</b>		(groupe <b>IIA</b> )
22Ti :	$[18\text{Ar}] 4s^2 3d^2$	la colonne = <b>4</b>		(groupe <b>IVB</b> )
32Ge:	$[18\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$	la colonne = <b>14</b>		(groupe <b>IVA</b> )
14Si :	$[10\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	la colonne = <b>4</b> ou <b>14</b> ????		(groupe <b>IVA</b> )

✓ **La colonne**

Elle est égale à la totalité des électrons de valence y compris ceux de la «  $d^{10}$  »

Les deux éléments **Ge** et **Si** appartiennent au même groupe, donc automatiquement à la même colonne. Ainsi on doit ajouter 10 pour la colonne.

En effet, le chiffre 10 ici comble le vide qui est observé pour les périodes 2 et 3.

Ainsi, Les éléments du bloc P se trouvent à partir de la colonne 13 et de ce fait si on trouve une colonne parmi ces éléments égale à moins de 8 on lui ajoute 10

$8\text{O} : [2\text{He}] 2s^2 2p^4$  la colonne = 6 + 10 = 16 ( groupe VIA )

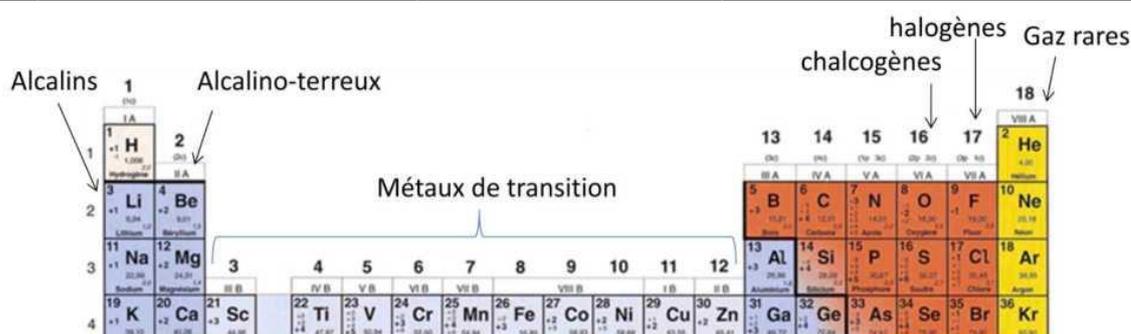
$30\text{Zn} : [18\text{Kr}] 4s^2 3d^{10}$  la colonne = 12 ( groupe IIB )

V.2) Familles des éléments chimiques (colonnes)

Une famille représente la colonne verticale qui renferme des éléments ayant des propriétés analogues. Cette manière d'arranger est expliquée par le fait que cette colonne contient des éléments ayant même nombre d'électrons sur la couche externe

Groupe	Structure électronique externe	Famille	
IA	$ns^1$ Sauf ${}^1_1\text{H} (1s^1)$	alcalins	les éléments de la colonne 1 ⇒ ils donnent des cations monovalents : $\text{Na}^+, \text{K}^+ \dots$
IIA	$ns^2$	alcalino-terreux	les éléments de la colonne 2 ⇒ ils donnent des cations bivalents : $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+} \dots$
IB à VIIIB		métaux de transition	Colonnes 3 à 12  <ul style="list-style-type: none"> <li>Les éléments de SGB se terminent ainsi : <math>(n-1)d^x ns^2</math> pour <math>x = 1,2,3,5,6,7,8,10</math> ou <math>(n-1)d^{x+1} ns^1</math> pour <math>x = 4,9</math> (les deux exceptions de la règle de KLECHKOUSKI).</li> <li>Si <math>x = 9</math> ou <math>10</math> on ne tient pas compte des électrons d (on compte seulement les électrons ns pour trouver le groupe).  <math>{}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1 \Rightarrow \text{GIB}</math>  <math>{}_{30}\text{Zn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 \Rightarrow \text{GIIB}</math></li> <li>Le groupe VIIIB : représente le groupe de triades <math>(n-1)d^6 ns^2, (n-1)d^7 ns^2, (n-1)d^8 ns^2</math></li> </ul>

IIIA	$ns^2n p^1$	la famille du bore	les éléments de la colonne 13
IVA	$ns^2n p^2$	la famille du carbone	les éléments de la colonne 14
VA	$ns^2n p^3$	la famille de l'azote	les éléments de la colonne 15
VIA	$ns^2n p^4$	chalcogènes	les éléments de la colonne 16 ils donnent des <b>anions bivalents</b> : $O^{2-}$ , $S^{2-}$ .
VIIA	$ns^2n p^5$	halogènes	les éléments de la colonne 17 ils donnent des <b>anions monovalents</b> : $F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ ...
VIIIA	$ns^2n p^6$ sauf pour He( $1s^2$ )	gaz rares	les éléments de la colonne 18 La configuration de gaz rare correspond à la saturation de la couche électronique externe.



**V.3) Ion plus stable d'un élément chimique**

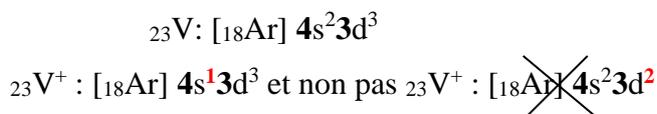
Généralement, un ion est considéré stable si sa configuration externe est identique à celle d'un gaz parfait



**Règle**

Quand on arrache des électrons à un atome, on commence toujours par ceux qui appartiennent à la couche la plus externe, c-à-dire au « n » le plus élevé. Dans le cas où nous avons le même n, on commence à arracher du l plus élevé.

**Exemple**



Ici les électrons de la 4s sont plus éloignés du noyau, donc plus facile à arracher !

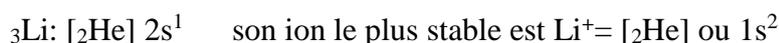


ici :  $p (l = 1) > s (l = 0)$  donc on commence à arracher du « p ».

➤ **Cas des éléments du bloc s**

Ces éléments sont des métaux donc de bons conducteurs d'électricité et de ce fait perdent facilement leur électrons pour donner des cations (ions chargés positifs) dont la structure est celle du gaz rare qui les précèdent.

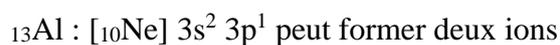
**Exemple**



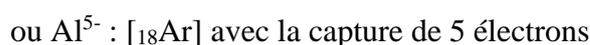
➤ **Cas des éléments du bloc p**

Ces éléments sont soit des métaux ou des non-métaux. Dans ce cas on cherchera les deux ions que peut former un atome, positif(cation) et négatif(anion), et on choisira celui qui possède la charge la plus petite en valeur absolue. Ici l'atome soit perd des électrons pour aboutir à la structure du gaz rare qui le précède, soit il gagne des électrons pour avoir la structure du gaz rare qui le suit.

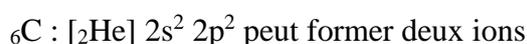
**Exemple**



$|3| < |5|$



Ainsi on choisira l'ion  $\text{Al}^{3+}$  qui met en jeu moins d'électrons



$|4| = |4|$

ou  $C^{4-} : [_{10}Ne]$  avec la capture de 4 électrons

Ici on a les deux possibilités, ainsi l'ion le plus stable est  $C^{4\pm}$

$_{17}Cl : [_{10}Ne] 3s^2 3p^5$  peut former deux ions

Soit  $_{17}C^{7+} : [_{10}Ne] 3s^0 3p^0$  avec la perte de 7 électrons

Ou  $Cl^- : [_{10}Ne] 3s^2 3p^6$  avec la capture de 1 électron

$$|1| < |7|$$

On choisira l'ion  $Cl^-$  qui met en jeu moins d'électrons

➤ **Cas des éléments du bloc d**

Ces éléments sont des métaux donc aussi des bons conducteurs d'électricité et ainsi perdent facilement leurs électrons pour donner des cations (ions chargés positifs) dont la structure est celle du gaz rare qui les précède ou qui possède la sous-couche « d » stable, c-a-d en  $d^5$  ou  $d^{10}$ . Ici les électrons de la « s » sont arrachés toujours d'office car ils sont les plus externes du fait que leur n est plus élevé.

En réalité, il difficile de prévoir l'ion le plus stable d'un élément du bloc « d » et il y a beaucoup de cas particuliers

**Exemples**

$_{22}Ti : [_{18}Ar] 4s^2 3d^2$  son ion le plus stable est

$Ti^{2+} : [_{18}Ar] 4s^0 3d^0$  ou  $[_{10}Ne] 3s^2 3p^6$

Ici on vide toute la couche de valence pour aboutir à la structure du gaz rare qui précède le Ti, c'est-à-dire  $[_{18}Ar]$ .

$_{26}Fe : [_{18}Ar] 4s^2 3d^6$

Dans la pratique, on trouve que le fer présente deux ions stables  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .

$Fe^{3+} : [_{18}Ar] 4s^0 3d^5$  et  $Fe^{2+} : [_{18}Ar] 4s^0 3d^6$

Ici les 2 électrons de la 4s sont arrachés en premier et d'office car ils appartiennent à une couche externe.

$_{28}Ni : [_{18}Ar] 4s^2 3d^8$

Dans la pratique, on trouve que l'ion le plus stable du nickel est  $Ni^{2+}$

$Ni^{2+} : [_{18}Ar] 4s^0 3d^8$

Les 2 électrons de la 4s sont les seuls arrachés



Le cuivre présente deux ions stables  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$



et



Les ions les plus stables de quelques éléments de la quatrième période sont présentés dans le tableau suivant :

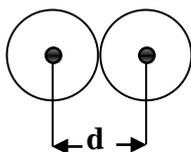
Atome	Configuration	Ion plus stable	Justification
${}_{19}\text{K}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^1$	$\text{K}^+ : [{}_{18}\text{Ar}]$ ou $[{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^6$	Gaz rare, stable
${}_{20}\text{Ca}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2$	$\text{Ca}^{2+} : [{}_{18}\text{Ar}]$ ou $[{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^6$	Gaz rare, stable
${}_{21}\text{Sc}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^1$	$\text{Sc}^{3+} : [{}_{18}\text{Ar}]$ ou $[{}_{10}\text{Ne}]3s^2 3p^6$	Gaz rare, stable
${}_{30}\text{Zn}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$	$\text{Zn}^{2+} : [{}_{18}\text{Ar}]4s^0 3d^{10}$	$d^{10}$ est très stable
${}_{32}\text{Ge}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^2$	$\text{Ge}^{\pm 4} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^0 3d^{10}$ ou $[{}_{36}\text{Kr}]$	$d^{10}$ est très stable
${}_{33}\text{As}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^3$	$\text{As}^{3-} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$	Gaz rare, stable
${}_{34}\text{Se}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^4$	${}_{34}\text{Se}^{2-} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$	Gaz rare, stable
${}_{35}\text{Br}$	$[{}_{18}\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$	${}_{35}\text{Br}^- : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$	Gaz rare, stable

#### V.4) Périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

##### 1. Le rayon atomique (r)

C'est la distance entre le noyau et la limite du nuage électronique formé par les électrons. On le définit aussi comme la mi-distance entre 2 atomes voisins d'un même élément.

Expérimentalement on le calcule par la thermodynamique (c'est la moitié de la liaison entre deux atomes identiques)



$$r = d_{X-X}/2 = \text{liaison } X - X / 2 = \text{rayon covalent d'un atome}$$

**Atome H:**

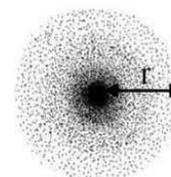
$$r_{\text{Hydrogène}} = a_0 = 0.53 (\text{Å})$$

**Hydrogénoïde:**

$$r_{(\text{Hydrogénoïde})} = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0.53 \frac{n^2}{Z} (\text{Å})$$

**Polyélectronique :**

$$r = a_0 \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} = 0.53 \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} (\text{Å}), \quad Z_{\text{eff}} \text{ ou } Z^* : \text{ la charge effective}$$



Pour un atome polyélectronique il y a l'effet Zeeman : l'électron considéré ne reçoit pas la totalité de la charge  $Z$  car les autres électrons lui font écran, il reçoit la charge nucléaire effective  $Z_{eff}$

$$Z_{eff} = Z - \sigma_i$$

avec  $Z$  : le numéro atomique ;  $\sigma_i$  : la constante d'écran.

Pour calculer la constante d'écran, SLATER a proposé une méthode qui consiste tout d'abord à séparer les orbitales atomiques (OA) en plusieurs groupes

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

- Pour un électron occupant une orbitale atomique (OA) **1s**, l'écrantage de l'autre électron **1s** est de **0.3**.
- Pour un électron occupant une orbitale atomique (OA) **ns** ou **np**, l'écrantage dû à un électron situé dans une OA de nombre quantique  $n'$  est :

Noyau	$n' < n - 1$			$n' = n - 1$	Même couche	Couches externes
	.....	$n - 3$	$n - 2$		$n' = n$	$n' > n$
$\sigma$	1	1	1	0.85	0.35	0

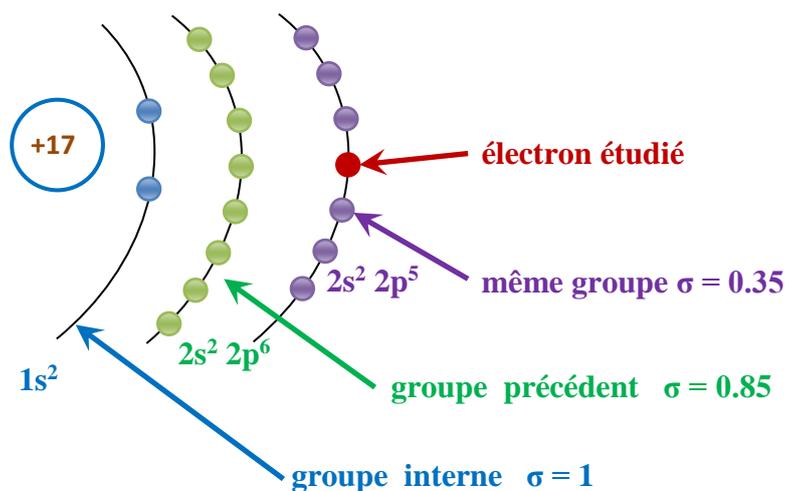
- Pour un électron occupant une orbitale atomique (OA) **nd** ou **nf**, l'écrantage vaut 0.35 pour du même groupe et 1 pour les autres.

Noyau	$n' < n - 1$			$n' = n - 1$	même couche			Couches externes
	.....	$n - 3$	$n - 2$		$n' = n$			$n' > n$
$\sigma$	1	1	1	1	Sous couche interne	même Sous couche	Sous couche externe	0
					1	0.35	0	

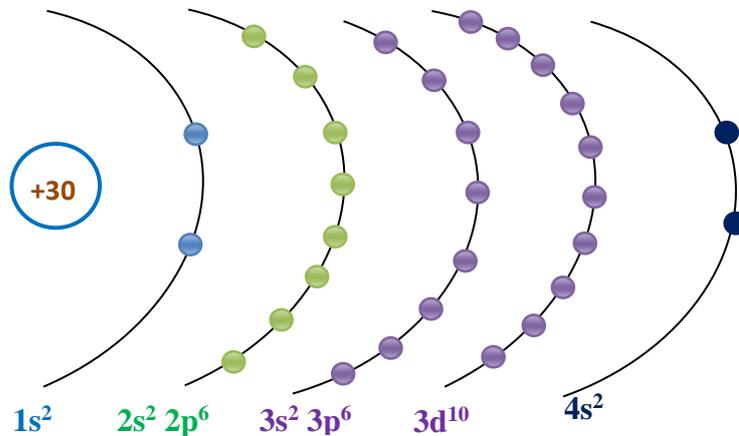
Tableau V.1 : Valeurs des  $\sigma_{ij}$  Constante d'écran de Slater (écranage de  $e_i$  par  $e_j$ ).

		électron qui fait écran							
		$e_j$	Ces électrons sont classés par groupe						
$e_i$ ↑ électron étudié	$\sigma_{ij}$	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d	4f	5s, 5p
	1s	0.30	0	0	0	0	0	0	0
	2s, 2p	0.85	0.35	0	0	0	0	0	0
	3s, 3p	1	0.85	0.35	0	0	0	0	0
	3d	1	1	1	0.35	0	0	0	0
	4s, 4p	1	1	0.85	0.85	0.35	0	0	0
	4d	1	1	1	1	1	0.35	0	0
	4f	1	1	1	1	1	1	0.35	0
5s, 5p	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35	

Exemples : règle de Slater



$$Z^* = 17 - (6 \times 0.35) - (8 \times 0.85) - (2 \times 1) = 6.1$$



$$Z_{4s}^* = 30 - (1 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 4.35$$

$$Z_{3d}^* = 30 - (9 \times 0,35 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 8.85$$

$$Z_{3s,3p}^* = 30 - (7 \times 0,35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1) = 18.75$$



$$Z_{(\text{dernier } \acute{e})}^* = 25 - (1 \times 0,35 + 13 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 3.6$$

$$Z_{(\text{de la sous couche } 3d)}^* = 25 - (2 \times 0 + 4 \times 0,35 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 5.6$$



$$1 \acute{e} \in 4d : Z_{eff} = 54 - (8 \times 0 + 9 \times 0,35 + 8 \times 1 + 18 \times 1 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 14.85$$

✓ Evolution du rayon atomique dans le tableau périodique

a. Selon une même période

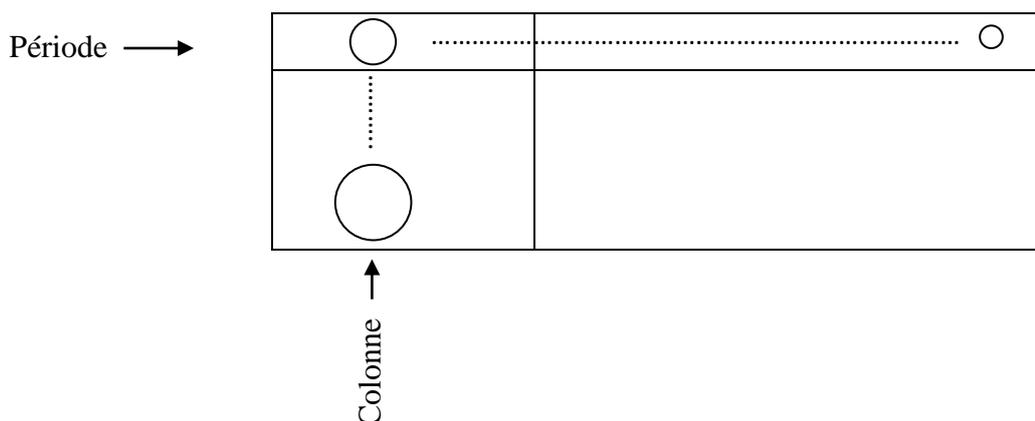
Quand Z augmente, le nombre de protons augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va augmenter. Ainsi, les électrons seront plus attirés vers le noyau et le nuage électronique va diminuer. Résultat : le rayon va diminuer.

$$n = cste, \quad Z \nearrow \Rightarrow r: \text{rayon atomique} \searrow \text{de gauche à droite}$$

b. Selon une même colonne (ou groupe)

Quand Z augmente, ici le nombre de couches augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va diminuer. Ainsi, les électrons seront plus éloignés du noyau et le nuage électronique va augmenter. Résultat : le rayon va augmenter.

$$n \nearrow, \quad n^2 \nearrow, \quad Z \nearrow \Rightarrow r: \text{rayon atomique} \nearrow \text{de haut en bas}$$



Exemples : Na et Cl (même colonne), Na et K (même période)

$$\checkmark \quad {}_{11}\text{Na}: \underbrace{1s^2}_{2s^2 2p^6} \underbrace{3s^1} \Rightarrow r_{\text{Na}} = a_0 \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} = 0.53 \frac{n^2}{Z^*} (\text{\AA})$$

$$\text{avec} \begin{cases} n = 3 \\ Z^* = 11 - (0 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2.1) = 2.2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow r_{\text{Na}} = 0.53 \times 3^2 / 2.2$$

$$\Rightarrow r_{\text{Na}} = 2.16 (\text{\AA})$$

•  ${}_{17}\text{Cl}: \underbrace{1s^2} \underbrace{2s^2 2p^6} \underbrace{3s^2 3p^5} \Rightarrow r_{Cl} = a_0 \frac{n^2}{Z_{eff}} = 0.53 \frac{n^2}{Z^*} (\text{\AA})$

$$\text{avec } \begin{cases} n = 3 \\ Z^* = 17 - (6 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2.1) = 6.1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow r_{Cl} = 0.53 \times 3^2 / 6.1$$

$$\Rightarrow r_{Cl} = 0.78 (\text{\AA})$$

$$r_{Na} > r_{Cl}$$

✓  ${}_{19}\text{K}: \underbrace{1s^2} \underbrace{2s^2 2p^6} \underbrace{3s^2 3p^6} \underbrace{4s^1} \Rightarrow r_K = a_0 \frac{n^2}{Z_{eff}} = 0.53 \frac{n^2}{Z^*} (\text{\AA})$

$$\text{avec } \begin{cases} n = 4 \\ Z^* = 19 - (0 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 8 \times 1 + 2.1) = 2.2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow r_K = 0.53 \times 4^2 / 2.2$$

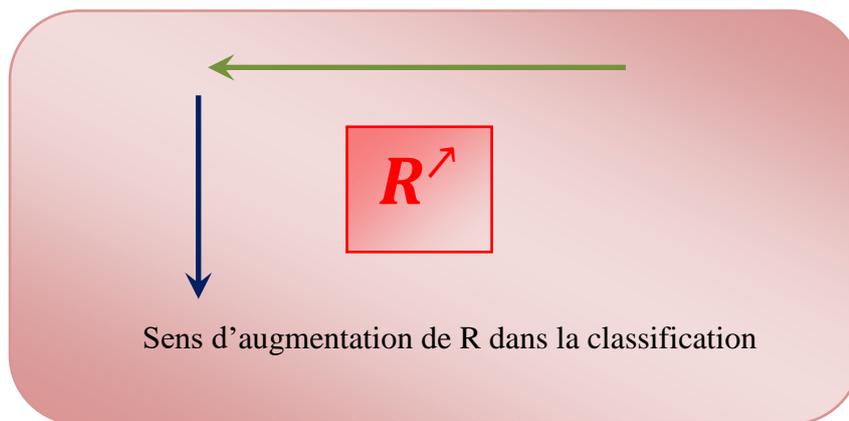
$$\Rightarrow r_K = 3.85 (\text{\AA})$$

$$r_K > r_{Na}$$

Sur une **ligne**  $n$  est constant et  $Z^*$  augmente de gauche à droite  $n^2 / Z^*$  va donc bien diminuer de gauche à droite

Sur une **colonne**  $n$  augmente du haut vers le bas,  $Z^*$  augmente très légèrement de haut en bas (sensiblement constant).

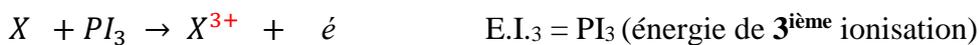
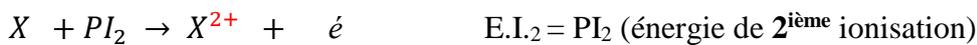
L'effet de l'augmentation de  $n^2$  l'emporte largement sur l'augmentation de  $Z^*$  et le rayon atomique augmente bien de haut en bas sur une colonne de la classification périodique.



**b) L'énergie d'ionisation (E.I = P.I)**

Energie d'ionisation ou **potentiel d'ionisation** d'un atome est l'énergie nécessaire pour arracher (enlever) un électron d'un atome.

La réaction d'ionisation de l'atome A s'écrit :



.....



$$P.I_n = E_{\infty} - E_n$$

$n$  : numéro de couche

$$\left\{ \begin{array}{l} E_n : \text{énergie de l'orbite} = -\left(13.6/n^2\right) \times Z_{eff}^2 \\ E_{\infty} \rightarrow 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} P.I_n = -E_n \\ P.I_n = +\left(13.6/n^2\right) \times Z_{eff}^2 \end{array} \right.$$

Ces énergies sont **toujours positives** car il faut fournir de l'énergie pour arracher l'électron à l'attraction, du noyau.

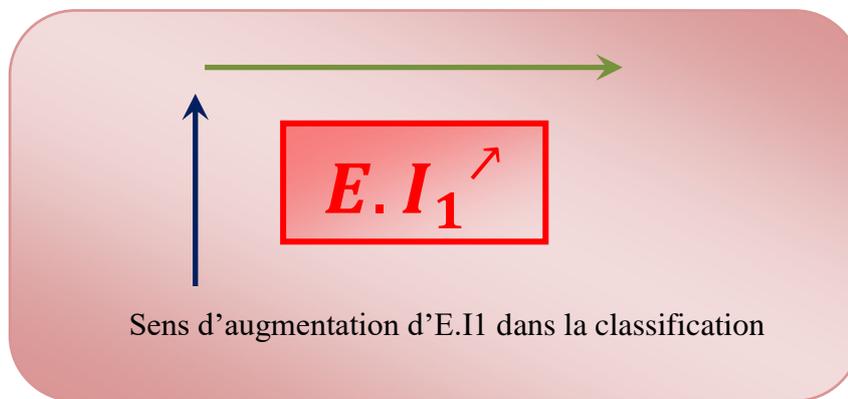
✓ Evolution de l'énergie d'ionisation dans le tableau périodique

a. Selon une même période

Quand Z augmente, le nombre de protons augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va augmenter. Ainsi, les électrons seront plus attirés vers le noyau et il serait plus difficile de les arracher. Résultat : E.I va augmenter.

b. Selon une même colonne (ou groupe)

Quand Z augmente, ici le nombre de couches augmente et la force d'attraction entre le noyau et les électrons va diminuer. Ainsi, les électrons seront plus éloignés du noyau et donc plus facile à arracher. Résultat : E.I va diminuer.



$P.I_1 = \text{l'énergie de 1}^{er} \text{ ionisation}$

**Atome H:**  $P.I_1 = E_\infty - E_1 = 0 - \left(-13.6/1^2\right) = +13.6 \text{ eV}$

**Hydrogénoïde:**  $P.I_1 = E_\infty - E_1 = 0 - \left(-13.6/1^2\right) \times Z^2 = +13.6 \times Z^2 \text{ eV}$

**Atome polyélectronique:**  $X + P.I_1 \rightarrow X^+ + e \Rightarrow P.I_1 = E(X^+) - E(X)$

Exemple

${}_{15}P: \underbrace{1s^2}_{2E} \underbrace{2s^2 2p^6}_{8E} \underbrace{3s^2 3p^3}_{5E} \Rightarrow E_p = 2E(1s^2) + 8E(2s^2 2p^6) + 5E(3s^2 3p^3)$

${}_{15}P^+: \underbrace{1s^2}_{2E} \underbrace{2s^2 2p^6}_{8E} \underbrace{3s^2 3p^2}_{4E} \Rightarrow E_{p^+} = 2E(1s^2) + 8E(2s^2 2p^6) + 4E(3s^2 3p^2)$

$$P.I_1 = 4E(3s^23p^2) - 5E(3s^23p^3)$$

$$E(3s^23p^2) = -\left(\frac{13.6}{3^2}\right) \times Z_{eff}^2 \text{ avec } Z_{eff} = 15 - (3 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1)$$

$$Z_{eff} = 5.15$$

$$Z_{eff}^2 = 26,5225$$

$$\Rightarrow E(3s^23p^2) = -40.078$$

$$E(3s^23p^3) = -\left(\frac{13.6}{3^2}\right) \times Z_{eff}^2 \text{ avec } Z_{eff} = 15 - (4 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1)$$

$$Z_{eff} = 4.8$$

$$Z_{eff}^2 = 23.04$$

$$\Rightarrow E(3s^23p^3) = -34.816$$

$$\Rightarrow P.I_1 = 4E(3s^23p^2) - 5E(3s^23p^3)$$

$$\Rightarrow P.I_1 = 4(40.078) - 5(-34.816)$$

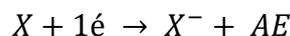
$$\Rightarrow P.I_1 = -160,312 + 174,08$$

$$\Rightarrow P.I_1 = 13,768 \text{ eV}$$

Remarque :  $PI_2 = ?$   $X^+ + PI_2 \rightarrow X^{++} + e$

### c) Affinité électronique (A.E)

Appelée aussi énergie d'attraction électronique, c'est l'énergie dégagée lorsqu'un atome capte un électron (cette énergie peut être positive ou négative).



Il est difficile de définir une évolution pour cette propriété dans le tableau périodique car il existe plusieurs irrégularités. Néanmoins, on peut observer que, globalement, l'A.E augmente selon une période si Z augmente.

L'A.E est maximale pour les halogènes.

L'A.E est minimale pour les alcalins.

**d) Electronégativité (noté  $\chi$  (ksi) ou E.N)**

C'est une grandeur qui caractérise la capacité ou la tendance d'un atome à attirer des électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément pour saturer sa dernière couche et acquérir la configuration d'un gaz rare.

L'E.N ou  $\chi$  évolue comme l'EI, excepté les gaz rares qui ne possèdent pas d'EN car ils sont saturés et n'ont pas besoin d'attirer les électrons !

L'atome le plus électronégatif est le fluor F. Par ordre : F ; O ; Cl ; N

- **Echelles de l'électronégativité**

**Echelle de Mulliken**

D'après Mulliken, l'électronégativité d'un élément  $A$  est le produit de la moyenne de son affinité électronique  $AE_A$  et de son énergie d'ionisation  $PI_A$  par le coefficient  $\frac{1}{2}$  ( $eV^{-1}$ ) :

$$\chi = \frac{1}{2} (PI_A + AE_A)$$

**Echelle de Pauling**

L'électronégativité selon Pauling est basée sur la valeur expérimentale des énergies de liaison. Elle s'exprime par un nombre compris entre 0.7 et 4 sans unité.

**Exercices d'auto-évaluation****Exercice 1**

1) Soit les éléments suivants :



a- Donner la configuration électronique de ces éléments et donner leurs positions dans le tableau périodique.

b- Quels sont parmi ces éléments ceux qui appartiennent :

- À la même période
- Au même groupe

c- Quels sont parmi ces éléments ceux de transition

2) un élément appartient à la 6<sup>ème</sup> période et au groupe IVA, quel est le numéro atomique Z de cet élément.

**Exercice 2**

1) Donner les configurations électroniques de  ${}^{45}_{21}\text{Sc}$  et  ${}^{59}_{27}\text{Co}$ .

2) Donner sous forme de tableau le nombre de neutrons, de protons et d'électrons de chaque élément.

3) Donner la période et le groupe de chaque élément. Expliquer

4) Donner les nombres quantiques des électrons célibataires de chaque élément. Représenter les cases quantiques.

5) Comparer sans calcul leurs potentiels d'ionisation et leurs électronégativités. Justifier

6) Calculer le potentiel d'ionisation de Sc.

**Exercice 3**

La famille du bore B ( $Z=5$ ) comporte dans l'ordre les éléments suivants : B ; Al ; Ga ; In.

1) Donner la configuration électronique :

- a) De B, Al, Ga et In à l'état fondamental.
- b) D'un élément X, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique IA.
- c) D'un élément Y, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique VIIA.

2) A quelles familles appartiennent les éléments X et Y ?

3) Comment varie l'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore ?

4) Comparer les énergies d'ionisation des éléments Al, X et Y.

**Solution**

- La famille du bore comporte dans l'ordre les éléments suivants : B ; Al ; Ga ; In.

**1. a)** La structure électronique du bore (B : Z=5) est :  $1s^2 2s^2 2p^1$ . La famille du bore possède une couche de valence de structure de type  $ns^2 np^1$

Pour le bore, le numéro de la période est  $n = 2$ . Pour l'aluminium, ce numéro est égal à 3.

Pour le gallium, il est égal à 4. Pour l'indium, il est égal à 5.

Les structures électroniques sont donc :

**Al** :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  ou **[Ne]**  $3s^2 3p^1$

**Ga** :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$  ou **[Ar]**  $3d^{10} 4s^2 4p^1$

**In** :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$  ou **[Kr]**  $4d^{10} 5s^2 5p^1$

**b)** L'atome X appartient à la même période que celle de l'aluminium ( $n = 3$ ) et au groupe chimique I<sub>A</sub>. (1 seul électron de valence).

La structure de sa couche de valence est donc :  $3s^1$ .

La structure électronique de l'atome X est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

C'est l'atome de sodium Na.

**c)** L'atome Y appartient à la même période que celle de l'aluminium ( $n = 3$ ) et au groupe chimique VII<sub>A</sub>. (7 électrons de valence).

La structure de sa couche de valence est donc :  $3s^2 3p^5$ .

La structure électronique de l'atome Y est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

C'est l'atome du chlore (Cl).

**2.** L'atome X appartient à la famille des alcalins et l'atome Y appartient à la famille des halogènes.

**3.** L'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore diminue du bore à l'indium car le rayon augmente du bore à l'indium.

**4.** Les atomes X, Al et Y appartiennent à la même période ( $n=3$ ).

Le nombre de couche étant constant, la force d'attraction entre le noyau et les électrons augmente puisque le numéro atomique augmente de X vers Y.

Par conséquent, le rayon atomique diminue de X vers Y et l'énergie d'ionisation augmente de X vers Y.

$P.I_X < P.I_{Al} < P.I_Y$

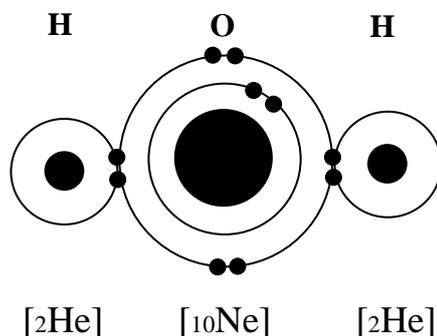
## ***CHAPITRE VI : LIAISONS CHIMIQUES***





**Exemple**

Formation de la molécule d'eau H<sub>2</sub>O



On voit clairement que chaque atome dans cette molécule possède la structure d'un gaz rare. Ici la règle de l'octet est respectée par l'oxygène.

La nature de la liaison dépend des valeurs d'électronégativité des atomes qui la forment.

**3. Définition**

- La liaison chimique est causée par une force électrostatique d'attraction qui retient un groupe d'atomes pour former une molécule ou une substance chimique. Cette liaison se forme entre les électrons de valence des atomes qui se lient dans le but de donner à chaque atome lié une structure stable (tout en respectant la règle de l'octet).
- L'énergie de liaison c'est l'énergie requise pour rompre la liaison.
- La longueur d'une liaison c'est la distance qui sépare les noyaux quand le niveau énergétique du système est plus bas.

**2- Nature des liaisons**

La nature de la liaison dépend de la différence d'électronégativité entre les atomes qui la forme.

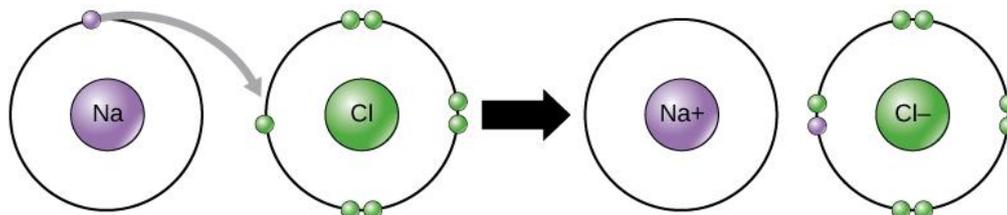
**a) La liaison ionique (hétéropolaire)**

- Transfert d'électrons entre les atomes.
- Formation des ions de charges opposées.
- Interaction électrostatique.
- Elle est due à une grande différence d'électronégativité entre les atomes liés.

**Exemple**

La molécule de NaCl forme une liaison ionique car  $|\chi_{Na} - \chi_{Cl}| = 2,23$

Il y a ici un transfert total d'un électron de Na vers Cl et formation de deux ions qui se lient par une force électrostatique.



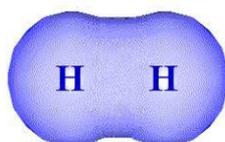
**b) La liaison covalente (homopolaires)**

Elle existe sous deux formes :

- Soit les deux atomes qui forment la liaison sont identiques et la répartition du nuage électronique entre les deux est homogène. Il s'agit ici d'une liaison covalente pure.

Exemple

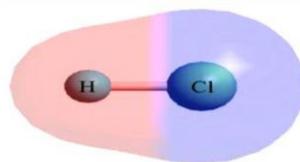
La molécule H<sub>2</sub>



- Soit les deux atomes qui forment la liaison sont différents et possèdent une faible différence d'électronégativité ( $\leq 1,7$ ). Ce type de liaison se forme généralement entre des éléments d'un même bloc. Il s'agit ici d'une liaison covalente à caractère ionique (liaison covalente polaire). Par exemple O-Cl , F-N , H-Cl,...etc. La répartition du nuage électronique est dissymétrique, car l'un des deux atomes est plus électronégatif et attirera d'avantage le nuage formé par les deux électrons de la liaison vers lui.

Exemple

- La molécule HCl



ici  $\chi_{Cl} > \chi_H$

**4- Le moment dipolaire  $\mu$**

- On appelle dipôle, le système formé de deux charges égales mais de signe opposé séparées par une distance  $d$ . Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire électrique  $\mu$  tel que:

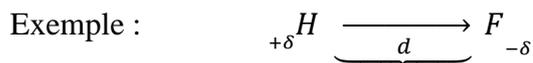
$$\|\vec{\mu}\| = \delta \cdot d = \mu$$

$\delta$  : charge partielle (en Coulomb)

$d$  : longueur de la liaison (en mètre)

$\mu$  s'exprime en Coulomb.mètre (C.m). Cette grandeur s'exprime aussi souvent en **Debye (D)** avec  $1 \text{ D} = 3,33.10^{-30} \text{ C.m.}$

➤ Une molécule est dite dipolaire ou un moment dipolaire si elle possède un foyer de charge (+) et un foyer de charge (-) c-à-d sa liaison est polaire.



\*\* plus la différence d'électronégativité entre les atomes est importante plus le caractère ionique de la liaison est important.

On calcule le pourcentage de caractère ionique

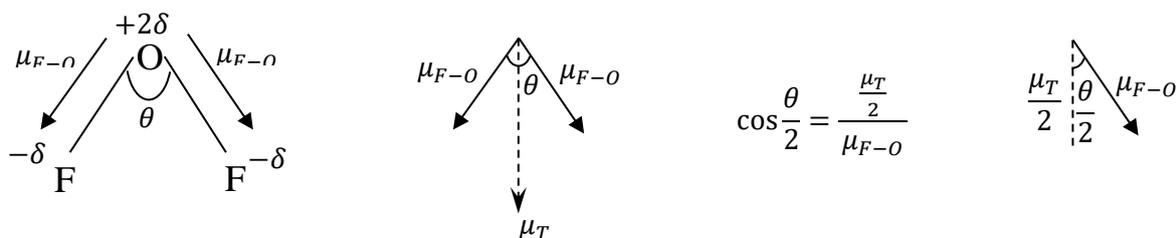
$$\% = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{theorique}} \times 100 = \frac{\delta \cdot d}{e \cdot d} \times 100$$

Avec la charge élémentaire :  $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$

Relation entre l'électronégativité et le type de liaison			
Différence d'électronégativité entre les atomes liés	Type de liaison	Caractère covalent	Caractère ionique
zéro intermédiaire Importante	Covalente pure Covalente polaire ionique	↓ Diminution	↓ Augmentation

**Exemple**

Soit une molécule F<sub>2</sub>O dont on cherche son  $\mu_{total} (\mu_T)$ . Grâce à un raisonnement mathématique en schématisant les vecteurs du moment dipolaire de cette molécule puis en appliquant le théorème de Pythagore nous aboutissons à cette relation :



Avec  $\theta$  étant l'angle entre les deux liaisons  $O - F$  ou  $F - O$  et  $\mu_{F-O}$  le moment dipolaire de la liaison  $F - O$ . ici on  $\chi_F > \chi_O$  car le F est plus électronégatif. ainsi on trouve :  

$$\mu_T = 2 \mu_{F-O} \cos(\theta/2)$$

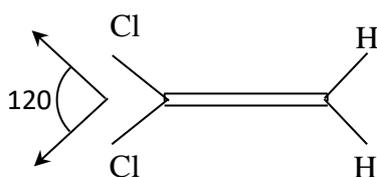
**Remarque**

Si le moment polaire total d'une molécule est nul, cette molécule est apolaire sinon elle est polaire.

**Exemple**

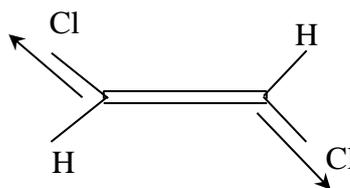
Sachant que  $\mu_{C-Cl} \gg \mu_{C-H}$  on néglige  $\mu_{C-H}$  devant  $\mu_{C-Cl}$  (négligeable  $\neq$  nul) et aussi  $\mu_{C=C} = 0$  (même atome donc  $\Delta\chi = 0$ )

a) On calcule le moment dipolaire des trois isomères du dichloroéthane.



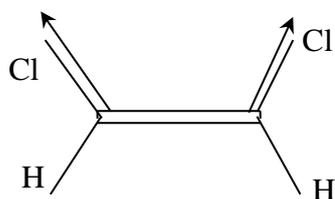
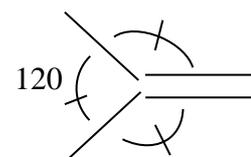
$$\mu_T = 2 \cdot \mu_{C-Cl} \cdot \cos(60) \neq 0$$

**polaire**

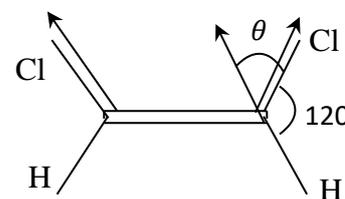


$$\mu_T = 2 \cdot \mu_{C-Cl} \cdot \cos(90) = 0$$

**apolaire**

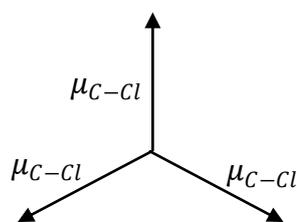
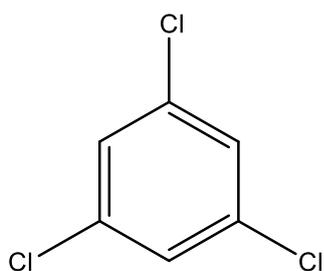
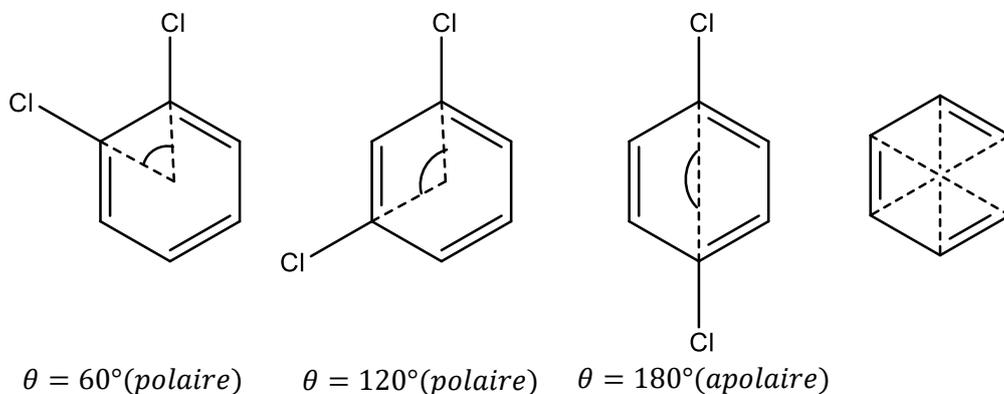


en faisant des translations

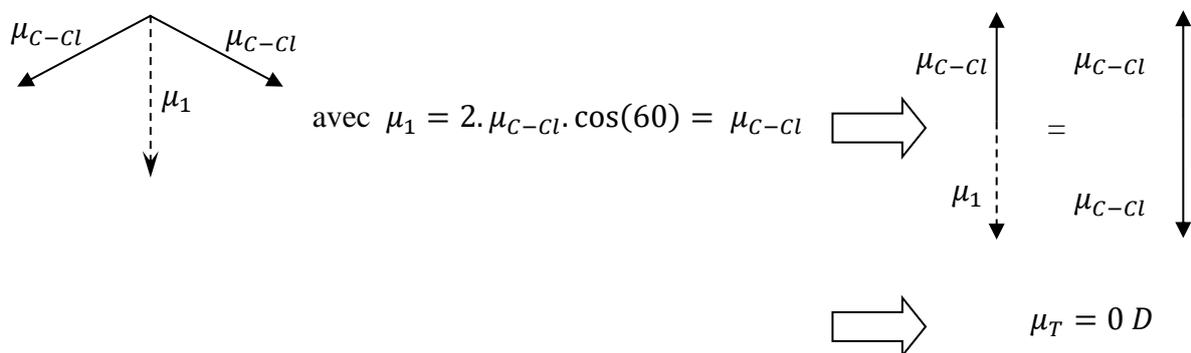


On trouve  $\theta = 60$  et  $\mu_T = 2 \cdot \mu_{C-Cl} \cdot \cos(30) \neq 0$  , donc la molécule est polaire

b) On calcule le moment dipolaire des molécules benzéniques suivantes :



Ici on a trois vecteurs. On opère en deux étapes : on calcule  $\mu_1$  qui est la résultante de deux vecteurs  $\mu_{C-Cl}$  puis on cherche la résultante entre  $\mu_1$  et  $\mu_{C-Cl}$  qui reste.



Donc cette molécule est apolaire.

### Conséquences

En chimie organique, les solvants sont utilisés pour préparer des solutions homogènes d'autres espèces chimiques. Ces solvants sont des molécules qui peuvent posséder un moment dipolaire (polaires) ou non (apolaires).

- Les solvants dits polaires possèdent un fort moment dipolaire. Ils peuvent dissoudre des substances elles-mêmes polaires. Ceci est principalement dû à l'interaction électrostatique entre le moment dipolaire du solvant et celui du soluté.
- Un solvant polaire peut être protique ou aprotique. Lorsqu'il possède des atomes d'hydrogène liés à des hétéroatomes et plus électronégatifs au C (O,N,S,...différents du C), il est qualifié de protique (ce mot provient du mot proton). Par opposition, un solvant aprotique ne contient pas d'atomes d'hydrogène liés à un hétéroatome (par exemple lié au C)
- Les solvants apolaires possèdent un moment dipolaire faible ou quasiment nul. Ce sont en général des solvants aprotiques.
- Les molécules polaires sont solubles dans les solvants polaires et les molécules apolaires sont solubles dans les solvants apolaires.

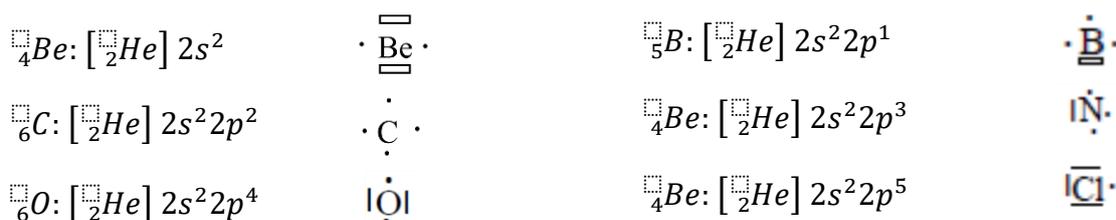
### VI.2) Représentation des molécules et diagramme de Lewis

Ce modèle permet de donner une représentation simplifiée de la répartition des électrons de valence entre les atomes d'une molécule.

#### 1) Règles d'écriture du diagramme de Lewis

1/- On représente les électrons de valence de chaque atome avec un maximum d'électrons célibataire (état excité) où le doublet est schématisé par un trait et l'électron célibataire par un point. Lorsqu'il y a absence d'électron, on trouve une case vide symbolisée par un petit carré. Une méthode simple permet d'aboutir à cette schématisation des atomes. On distribue les électrons de valence un par un sur les quatre coins de l'atome et si le nombre dépasse 4 en commence à doubler et former ainsi des paires d'électrons.

#### Exemple



2/- L'atome central est l'élément le moins électronégatif (sauf l'hydrogène).

Sachant que les éléments les plus électronégatifs sont :

	F	>	O	>	Cl	>	N	>	Br	>	I	>	S	>	C	>	H
$\chi$	3,98		3,44		3,16		3,04		2,96		2,66		2,55		3,98		2,2

**Exemple**

On souligne l'atome central dans les entités suivantes :

H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NH<sub>3</sub>, BeCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HClO<sub>2</sub>, ....

3/- Il faut savoir qu'il existe deux types de liaisons covalentes selon leur mode de formation :

- liaison covalente simple : chaque atome donne 1 électron  $X \cdot + Y \cdot = X - Y$
- liaison covalente dative : un atome donne un doublet et l'autre une case vide



Le mot dative ça vient du mot « don » car ici l'atome X a fait un don à Y

4/- a) On commence à former d'abord les liaisons datives, pour connaître leur nombre on fait la différence entre les électrons célibataires de l'atome central et les électrons célibataires des autres atomes. Chaque différence de **2 é** correspond à une liaison dative. Lorsque la différence est nulle, il n'y a pas plus de liaisons datives.

➤ **Comment former une liaison dative ?**

Elle se forme entre le doublet de l'atome central et une case vide d'un atome plus électronégatif, généralement c'est l'oxygène.



On voit clairement que l'oxygène n'a pas de case vide, donc pour se faire il doit coupler les électrons célibataires pour vider une case

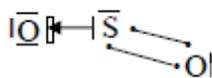
b) Puis on procède par la suite à former les liaisons covalentes simples

**Exemple**

Soit la molécule  $\underline{S}O_2$  :  ${}_{16}S: [{}_{10}Ne] 3s^2 3p^4$

On a 2 électrons célibataires de différence donc une liaison dative entre S et O.

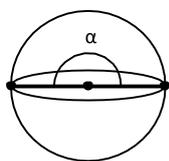
Un  $\cdot\bar{O}\cdot$  va devenir  $\bar{O}||$  pour faire une liaison dative et l'autre reste  $\cdot\bar{O}\cdot$  et forme des liaisons simples.



**Savoir représenter des molécules en 3- Cours sur la géométrie des molécules (Méthode VSEPR)**

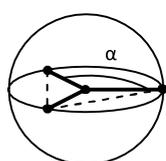
**2) Méthode de Gillespie -Méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pairs Repulsion)**

La méthode VSEPR basée sur la Répulsion des Paires Électroniques des Couches de Valence (RPECV en français), est une extension au modèle de Lewis et permet de prévoir la structure tridimensionnelle des molécules. Gillespie a établi les règles qui prévoient l'orientation des liaisons autour d'un atome central d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Cette disposition des liaisons dépend de l'arrangement de toutes les paires électroniques dans la couche externe de l'atome central, qu'elles soient liantes ou non liantes : le principe étant basé sur la minimisation des répulsions électroniques, obtenue en écartant au maximum les doublets dans l'espace. Pour des raisons de symétrie, les doublets de la couche externe de l'atome central forment alors des figures géométriques inscrites dans un cercle ou dans une sphère. Les formes de base sont :



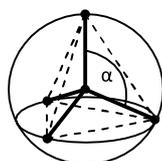
Forme linéaire

$\alpha = 180^\circ$



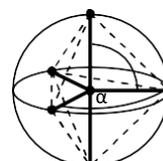
Triangle équilatéral

$\alpha = 120^\circ$



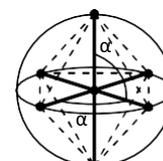
Tétraèdre

$\alpha = 109.5^\circ$



Bipyramide trigonale

$\alpha = 120^\circ ; \beta = 90^\circ$



Octaèdre

$\alpha = 90^\circ$

La formulation VSEPR du composé étudié s'exprime de la manière suivante :



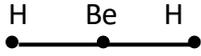
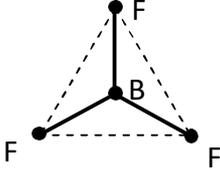
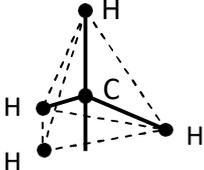
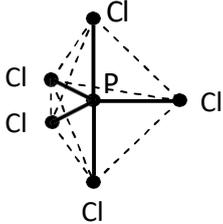
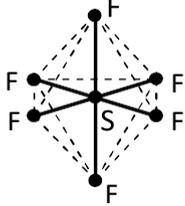
$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{m}$  est le nombre d'*atomes ou groupes X* liés à l'atome central **A** (c'est le nombre de liaisons  $\sigma$ ).  
 $\mathbf{n}$  est le nombre d'entités non liantes : doublet libre noté **E** (ou électron non apparié) que possède en propre l'atome **A**.
 \end{array} \right.

La somme  $(m + n)$  définit la géométrie de la molécule ou l'ion polyatomique :

Valeur de $(m + n)$	Géométrie de l'édifice
2	Linéaire
3	Plane triangulaire
4	Tétraédrique
5	Bipyramidale à base triangulaire (ou trigonale)
6	Bipyramidale à base carrée (ou octaédrique)
7	Bipyramidale à base pentagonale

**a) Cas des molécules  $A X_m E_0$**

L'atome central A échange  $m$  liaisons simples ou multiples avec des atomes X. La règle de répulsion minimale impose la géométrie de la molécule, la forme obtenue étant régulière (parfaitement symétrique) si toutes les liaisons et tous les ligands sont identiques. Voici quelques exemples :

$AX_2E_0$ : $BeH_2$ , $BeCl_2$	forme linéaire	
$AX_3E_0$ : $BH_3$ , $BF_3$ , $AlCl_3$	triangle équilatéral	
$AX_4E_0$ : $CH_4$ , $NH_4^+$	tétraèdre	
$AX_5E_0$ : $PCl_5$ , $AsF_5$	bipyramide trigonale	
$AX_6E_0$ : $SF_6$	octaèdre	

Ces édifices sont légèrement déformés si les ligands n'ont pas la même taille, ou si les liaisons A-X sont multiples (ces liaisons occupent un volume plus important).

b) Présence de doublets non liants – Molécule  $AX_mE_n$

L'atome central A échange m liaisons simples avec des atomes X et possède n doublets non liants notés E. Il est donc entouré de  $(m + n)$  doublets, ceux-ci n'étant plus équivalents. En effet, les doublets non liants sont plus volumineux que les doublets de liaison car ils ne sont pas partagés entre les atomes mais appartiennent en propre à l'atome central.

On peut classer les interactions répulsives par ordre décroissant suivant :  
**répulsion (2 doublets non liants) > répulsion (non liant / liant) > répulsion (liant / liant)**

Conséquences :

- ✓ Le caractère répulsif d'un doublet non liant provoque une modification des angles de liaison : on observe une ouverture des angles E–A–X et la fermeture des angles X–A–X.
- ✓ Lorsqu'il existe des sites offrant une place plus grande dans la structure géométrique de la molécule, les doublets non liants occupent ces sites.
- ✓ Lorsque l'atome central A possède plusieurs doublets non liants ceux-ci se placent le plus loin possible les uns des autres

$AX_3E_1$  : La forme de base est un tétraèdre

$NH_3$  : La forme de la molécule est une pyramide à base triangulaire.

avec  $\alpha = 107^\circ < 109,5^\circ$ .

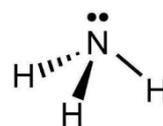
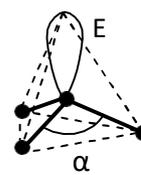


Schéma de Lewis



$AX_2E_2$  : La forme de base est un tétraèdre

$H_2O$  : La forme de la molécule est plane coudée.

avec  $\alpha = 104,5^\circ < 109,5^\circ$ .

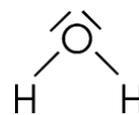
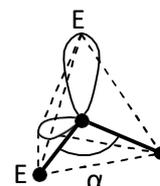
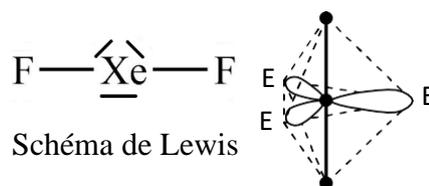


Schéma de Lewis



**AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub>** : La forme de base est une bipyramide trigonale.

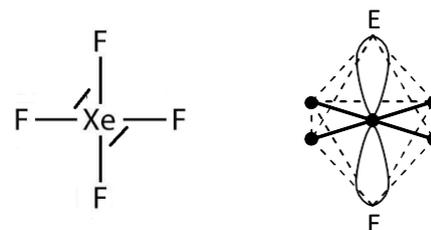
**XeF<sub>2</sub>** : La forme de la molécule est linéaire avec les doublets non liants volumineux en position équatoriale (positions offrant le plus d'espace car faisant un angle de 120°).



**AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub>** : La forme de base est un octaèdre

**XeF<sub>4</sub>** : La forme de la molécule est plane carrée.

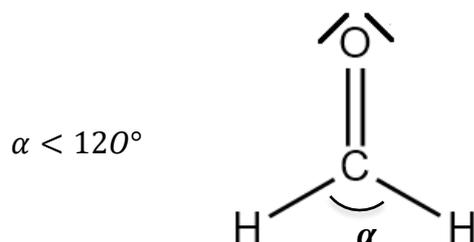
Les positions opposées des doublets non liants limitent l'interaction répulsive.



Les règles précédentes s'étendent aux liaisons multiples en les assimilant à des liaisons simples mais plus volumineuses. L'ordre décroissant du volume occupé est le suivant :

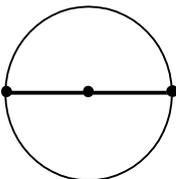
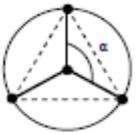
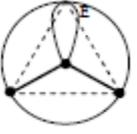
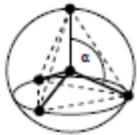
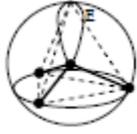
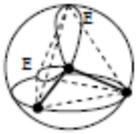
**triple liaison > doublet non liant > double liaison > simple liaison.**

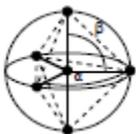
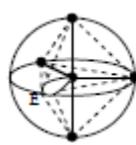
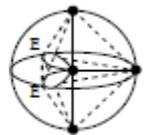
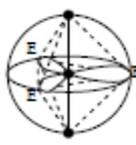
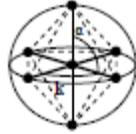
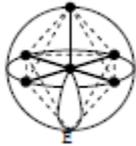
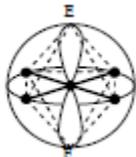
**Exemple** : La molécule H<sub>2</sub>C=O est de type AX<sub>2</sub>Y (Y représentant une double liaison) dont la forme de base est un triangle équilatéral, mais si elle est bien trigonale plane, sa forme n'est pas régulière (triangle non équilatéral).



c) Géométrie des molécules et ions polyatomiques – Méthode VSEPR

L'atome central A de la molécule  $AX_mE_n$  est repéré en **caractère gras**. On peut aussi noter le doublet non liant  $\uparrow\downarrow$  et l'électron non apparié  $\uparrow$ .

Nombre total de paires (m + n) Géométrie globale	Formule $AX_mE_n$	Géométrie de la molécule ou de l'ion polyatomique	Schéma	Molécules et ions à liaisons A-X simples	Molécules et ions à liaisons A-X multiples
2 Segment	$AX_2E_0$	Linéaire		$BeH_2$ $BeCl_2$	$CO_2$ $HCN$
3 Triangle équilatéral	$AX_3E_0$	Trigonale plane $\alpha = 120^\circ$		$BH_3$ $BF_3$ $BCl_3$ $AlCl_3$	$SO_3$ $NO_3^-$ $CO_3^{2-}$
	$AX_2E_1$	Coudée $\alpha < 120^\circ$		$SnCl_2$	$SO_2$ $NO_2^-$ $NOCl$
4 Tétraèdre	$AX_4E_0$	Tétraédrique $\alpha = 109.5^\circ$		$CH_4$ $NH_4^+$	$SO_4^{2-}$ $POCl_3$
	$AX_3E_1$	Coudée $X-A-X < 109.5^\circ$ $H-N-H = 107.5^\circ$		$NH_3$ $H_3O^+$	$ClO_3^-$ $HClO_3$ $SOCl_2$
	$AX_2E_2$	Coudée $X-A-X < 109.5^\circ$ $H-O-H = 104.5^\circ$		$H_2O$ $OF_2$ $NH_2^-$	$ClO_2^-$ $HClO_2$

Nombre total de paires (m + n) Géométrie globale	Formule $AX_mE_n$	Géométrie de la molécule ou de l'ion polyatomique	Schéma	Molécules et ions à liaisons A-X simples	Molécules et ions à liaisons A-X multiples
5 Bipyramide trigonale	$AX_5E_0$	Bipyramide à base triangulaire $\alpha = 120^\circ$ $\beta = 90^\circ$		$PCl_5$ $AsF_5$ $Fe(CO)_5$	$SOF_4$
	$AX_4E_1$	Tétraèdre non régulier $E-A-X > 120^\circ$		$SF_4$ $IF_4$ $TeCl_4$	$IOF_3$ $XeF_2O_2$
	$AX_3E_2$	Plane, en T $E-A-E > 120^\circ$		$ClF_3$ $BrF_3$ $ICl_2F_3(C_6H_5)$	
	$AX_2E_3$	Linéaire $E-A-E = 120^\circ$		$I_3^-$ $XeF_2$	
6 Octaèdre	$AX_6E_0$	Octaèdre $\alpha = 90^\circ$		$SF_6$	$IF_5O$
	$AX_5E_1$	Pyramide à base carrée $E-A-X > 90^\circ$		$BrF_5$ $SbCl_5^-$ $TeF_5^-$	$XeF_4O$
	$AX_4E_2$	Plan carré $X-A-X = 90^\circ$		$ICl_4^-$ $XeF_4$	

**Exercices d'auto-évaluation**

**Exercice 1**

1- Deux ions  $A^+$ ,  $B^-$  distant de  $1 \text{ \AA}$  forment un moment dipolaire de 4.8 D.

Calculer le moment dipolaire des hydracides suivants en supposant que chaque liaison H-X est purement ionique

	HF	HCl	HBr	HI
D( $\text{\AA}^\circ$ )	0.92	1.27	1.40	1.61

2- Le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  est une molécule plane avec un angle OSO de  $115.5^\circ$  et une liaison S-O de  $1.43 \text{ \AA}$ . Le moment dipolaire du dioxyde de soufre est 1.59 D.

- Donner le diagramme de Lewis de cette molécule
- Quelle est la charge partielle portée par chaque atome,
- Quel est le pourcentage ionique de la liaison S-O ?

**Exercice 2**

La molécule KCl à l'état gazeux présente un moment dipolaire de 10 Debyes. La distance entre les noyaux est de  $2.57 \times 10^{-8} \text{ cm}$

- Calculer son pourcentage de caractère ionique.
- Quelle est la nature de la liaison ?

Données :  $1 \text{ D} = 3.3 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

**Solution**

1- Le pourcentage ionique :

$$C_i = \mu_{\text{exp}} / \mu_{\text{the}} \times 100 = \delta / e \times 100 \implies C_i = 77,25\%$$

2- La valeur de  $\delta$  est différente de celle de  $e$ , donc la liaison de KCl, à l'état gazeux, est à 22,75% covalente et/ou 77,25 % ionique.

## Références Bibliographiques

- Chimie « Le minimum à savoir », J. Le Coarer. Edition EDP Sciences (2003)
- Chimie Générale, Melania Kiel. Editions Estem De Boeck Diffusion, Tomes 1 & 2 (2003)
- Cours de Chimie Générale & Organique, G. Dupuis
- Chimie Inorganique, D.F. Sheriver and P.W. Atkins (1999)
- Chimie Analytique, D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler. Editions De Boeck Université (1997)
- Chimie Générale « Cours & Exercices », G. Germin, R. Mari, D. Burnel. Edition Masson (2001)
- Manuel Chimie Général. Cours 1 atomistique « Structure de l'atome ».
- R. Ouahas et B. devallez « Chimie Général ». 4<sup>ème</sup> édition OPU. Alger 1988.
- La Chimie des Solutions, Steven S. Zumdahl. Chemistry 4th edition (1997).
- <http://www.physagreg.fr/Cours2nd/Chimie/Theme2/Cours/Classification.pdf>.
- <http://www.eduscol.education.fr/rnchimie>
- [http://www.lachimie.net/26.liens\\_chimiques.htm](http://www.lachimie.net/26.liens_chimiques.htm)
- <http://www.dlst.ujf-grenoble.fr/data/cours/documents/-20111016020053.pdh>
- <http://www.wontu.fr/cours/radioactivite.pdf>
- <http://www.scphysiques2010.voila.net/2dch02.htm>
- [http://www.melusine.eu.org/syracuse/immae/mpsi/physique-chimie/structure\\_matiere/03.pdf](http://www.melusine.eu.org/syracuse/immae/mpsi/physique-chimie/structure_matiere/03.pdf)