

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI, TIZI-OUZOU**



**FACULTÉ DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**Polycopié de Cours et Exercices Corrigés de  
Structure de la Matière destinés aux étudiants de  
première année Sciences et Technologie**

**Préparé par :**

**Mme AIT MEDJBER Farida épouse TAHERTI**

**Docteur en Sciences à l'Université Mouloud MAMMERI  
de Tizi Ouzou**

**(2020/2021)**

## **Avant-propos**

Le présent polycopié s'adresse aux étudiants de première année universitaire dont la chimie sera un des éléments de leur formation scientifique. Il intéresse notamment les étudiants de première année de Sciences et Technologies (ST) et Structure de la Matière (SM).

Très pédagogique, ce manuel s'appuie sur un texte clair et concis, traite la structure de la matière. Le résumé de cours est présenté selon le socle commun de domaine Sciences et Technologies 2019. Les bases théoriques sont présentées de manière logique et progressive au fil des chapitres, avec des exemples d'application ainsi que des exercices corrigés à la fin de chaque chapitre.

Le premier chapitre étudie les Notions fondamentales de la structure de la matière, une présentation des différents types de transformations, les concentrations et les différents types de solutions.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la structure de l'atome, mise en évidence, le modèle de Rutherford, les isotopes et les énergies de liaison et de cohésion.

Le troisième et le quatrième chapitre abordent la structure électronique de l'atome, modèle atomique de Bohr, les différentes règles de construction et la classification périodique des éléments.

Enfin ; Le cinquième chapitre décrit les différents types de la liaison chimique, la géométrie des molécules, la liaison chimique dans le modèle quantique et le diagramme énergétique des molécules.

**Chapitre I : Notions fondamentales**

I. Caractéristiques macroscopiques des états de la matière.....	01
a- Etat solide.....	01
b- Etat liquide.....	01
c- Etat gazeux.....	01
II. Changements d'états de la matière.....	01
III. Notions de la matière.....	02
a- Notion d'atome, molécules, mole et nombre d'Avogadro.....	02
b- Nombre de moles et le volume molaire.....	02
c- Unité de masse atomique, masses atomique et moléculaire, conservation de la masse.....	02
IV. Aspect qualitatif de la matière.....	03
a- Corps purs, mélanges homogène et hétérogène.....	03
b- Les solutions : soluté, solvant, solution aqueuse.....	03
V. Aspect quantitatif de la matière.....	03
a- Les concentrations.....	03
b- Le pourcentage (%) d'une solution.....	03
c- La fraction molaire ( $X_i$ ).....	03
Exercices.....	04
Corrigés.....	06

**Chapitre II : Principaux constituants de la matière**

I. Introduction: Expérience de Faraday.....	08
II. Mise en évidence des constituants de la matière.....	08
II.1. L'électron.....	08
a- Expérience de Crookes.....	08
b- Expérience de J.J Thomson.....	08
c- Expérience de Millikan.....	08
II.2. Le proton.....	08
- Expérience de Goldstein.....	08
II.3. Le neutron.....	08
- Expérience de Chadwick.....	08
III. Modèle planétaire de Rutherford.....	08
IV. Présentation et caractéristique de l'atome.....	09

V. Isotopie, abondance relative et calcul de masse atomique .....	09
VI. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique.....	10
- Spectrométrie de masse : spectrographe de Bainbridge.....	10
VII. Énergie de liaison dans un noyau et l'énergie de cohésion des noyaux.....	10
VII.1. Énergie de liaison ( $\Delta E$ ).....	10
VII.2. Énergie de cohésion ( $E_l$ ).....	11
- Unité de l'énergie de cohésion.....	11
VII.2.1. Énergie de cohésion par nucléon.....	11
VIII. Stabilité du noyau.....	11
Exercices.....	12
Corrigés.....	14

### Chapitre III : Structure électronique de l'atome

I. Spectre électromagnétique-Dualité onde-corpuscule.....	17
I.1. Aspect ondulatoire de la lumière.....	17
I.2. Aspect corpusculaire de la lumière.....	17
I.2.1. Effet photoélectrique.....	18
II. Interaction entre la lumière et la matière.....	18
II.1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....	18
II.2. Relation empirique de Balmer-Rydberg.....	19
II.3. Notion de série de raies.....	19
III. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène.....	20
III.1. Rayon de l'atome d'hydrogène.....	20
III.2. Énergie de l'atome d'hydrogène.....	21
III.3. Transition électronique.....	21
III.4. Spectre des ions hydrogénoïdes.....	22
IV. Modèle quantique de l'atome(ou ondulatoire).....	22
IV.1. Hypothèse de Louis de De Broglie.....	22
IV.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg.....	23
IV.3. Fonction d'onde $\Psi$ et Equation de Schrödinger .....	23
IV.4. Nombres quantiques et orbitales atomiques.....	23
a- Nombre quantique principal $n$ .....	23
b- Nombre quantique secondaire (azimutal) $\ell$ .....	24

c- Nombre quantique magnétique m.....	24
d- Nombre quantique de spin s.....	24
Exercices.....	25
Corrigés.....	28

### **Chapitre IV : Classification périodique des éléments**

I. Classification périodique de D. Mendeleïev.....	34
II. Classification périodique moderne.....	34
II.1. Configuration électronique.....	34
a- Règle de stabilité maximale.....	35
b- Principe d'exclusion de Pauli.....	35
c- Règle de Hund.....	35
II.2. Construction du tableau périodique.....	36
II.2.1. Périodes.....	36
II.2.2. Groupes.....	37
II.2.3. Les familles.....	37
III. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments.....	39
III.1. Rayon atomique $r_a$ .....	39
III.2. Rayon ionique $r_i$ .....	40
III.3. Energie d'ionisation ( $E_i$ ).....	40
III.4. Affinité électronique.....	41
III.5. Electronegativité ( $E_N$ ).....	41
III.5.1. Echelle de Millikan.....	41
Exercices.....	42
Corrigés.....	44

### **Chapitre V : Les liaisons chimiques**

I. La liaison covalente dans la théorie de Lewis.....	49
I.1. Couche de valence.....	49
I.2. Les différents types de liaisons.....	50
a- La liaison covalente.....	50
b- La liaison covalente dative (ou de coordination).....	50
c- La liaison ionique.....	50

d- La liaison Polarisée.....	50
I.3. diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires.....	51
II. La liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partiel de la liaison....	52
- La valence de l'atome.....	53
- Règle de l'octet .....	54
- Charge formelle.....	54
III. Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR.....	54
IV. La liaison chimique dans le modèle quantique.....	57
IV.1. Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO) .....	57
a- Formation et nature des liaisons.....	57
- Recouvrement axial : liaison $\sigma$ .....	57
- Recouvrement Latéral : liaison $\pi$ .....	57
b- Aspect énergétique.....	57
IV.2. Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires.....	58
a- Diagramme énergétique des molécules.....	58
a-1. Diagramme énergétique des molécules diatomiques homo-nucléaires.....	58
a-2. Diagramme énergétique des molécules diatomiques hétéro-nucléaires.....	59
b- Ordre de liaison (OL) .....	59
- Nature de liaison.....	59
- Stabilité de liaison et de molécules.....	60
c- Propriétés magnétiques.....	60
c-1. Diamagnétisme.....	60
c-2. Paramagnétisme.....	60
IV.3. Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques.....	60
Exercices.....	62
Corrigés.....	63
Références bibliographiques.....	69

## Notions fondamentales

La matière est constituée de particules élémentaires appelées atomes. Actuellement, il y a 118 atomes connus. Ces atomes diffèrent par leurs structures et leurs masses.

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

### I. Caractéristiques macroscopiques des états de la matière :

La matière existe sous trois principaux états différents :

- a- **Etat solide**: Ce sont des corps rigides qui conservent un volume et une forme bien déterminée. Ils sont incompressibles. On peut distinguer plusieurs formes allotropiques.
- b- **Etat liquide** : Les liquides constituent un état fluide. Ils sont déformables et prennent la forme du récipient qui les contient.
- c- **Etat gazeux** : Les gaz occupent tout l'espace qui leur est offert. Ils sont compressibles et se défont facilement.

### II. Changements d'états de la matière :

La variation de température intervient comme facteur essentiel dans le passage d'un corps d'un état physique à un autre appelé changement d'état.

Le changement d'état de la matière est provoqué par une modification de sa pression, de sa température et/ou de son volume. Les changements d'état d'un corps pur se font par les différentes transformations illustrées sur la figure I.1.

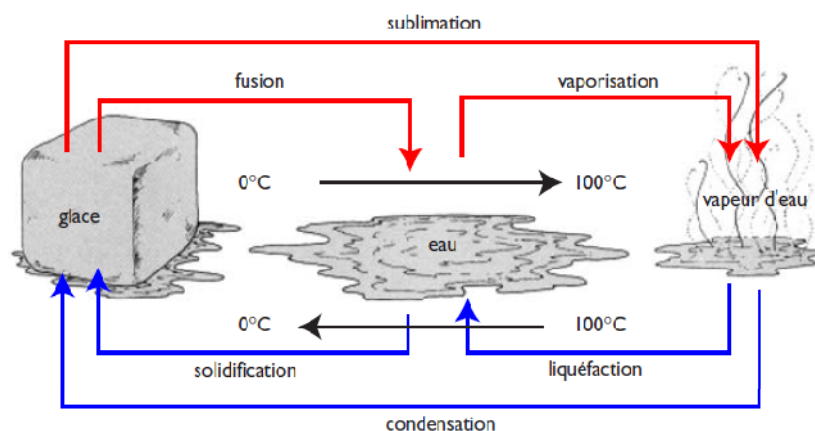


Figure I.1. Changements d'états de l'eau

**III. Notions de la matière :****a- Notion d'atome, molécules, mole et nombre d'Avogadro :**

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

**b- Nombre de moles et le volume molaire :**

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

n: Nombre de moles ;

m: Masse de composé en g ;

M: Masse molaire en g/mol (la masse de  $6,023 \cdot 10^{23}$  particules du composé)

- Dans les conditions normales de température et de pression, une mole de molécules de gaz occupe toujours le même volume. Ce volume est dit volume molaire ( $V_M$ ) :  $V_M = 22,4$  l/mol, dans ce cas  $n = \frac{V}{22,4}$  (Loi d'Avogadro-Ampère).

**c- Unité de masse atomique, masses atomique et moléculaire, conservation de la masse :**

- Une unité de masse différente du Kg mais mieux adaptée aux grandeurs microscopiques, c'est l'u.m.a ou (u) : est l'unité de masse à l'échelle atomique.

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

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

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

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

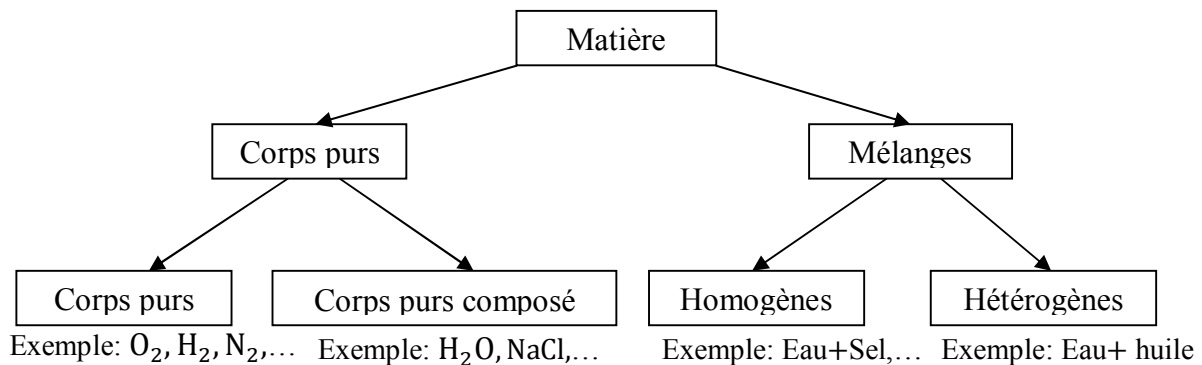
**Exemple :**

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

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

#### IV. Aspect qualitatif de la matière :

##### a- Corps purs, mélanges homogène et hétérogène :



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

- Une solution est un mélange de deux ou plusieurs constituants. (en phase liquide, gazeuse, ou solide).
- Le solvant est toute substance liquide qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances.
- Le soluté est une espèce chimique (moléculaire ou ionique) dissoute dans un solvant. Le solvant est toujours en quantité très importante (élevée) par rapport à celle de soluté.
- Si le mélange est homogène (solvant + soluté), il est appelé solution (aqueuse si le solvant est l'eau).

#### V. Aspect quantitatif de la matière :

##### a- Les concentrations :

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

- La molarité ( $C_M$ ) : exprime le nombre de mole du soluté par litre de solution ( $\text{mol. l}^{-1}$ ).
- La molalité ( $C_m$ ) : exprime la quantité de soluté contenue dans 1000g de solvant ( $\text{mol. kg}^{-1}$ ).
- La normalité (N) : exprime le nombre d'équivalents grammes de soluté par litre de solution (éq. g/l). L'équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{e}^-$ , etc.)

##### b- Le pourcentage (%) d'une solution :

Indique la masse de substance massique pour 100g de solution. Il s'agit d'une comparaison poids-poids

##### c- La fraction molaire ( $X_i$ ) :

Est le rapport entre le nombre de moles de soluté ou de solvant et le nombre de moles total de la solution.

## Exercices

### Exercice 1

Lequel des échantillons suivants contiennent le plus de fer ?

- 0,2 mole de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- 20g de fer
- 0,3 atome-gramme de fer
- $2,5 \cdot 10^{23}$  atomes de fer

*Données* :  $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{S}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; Nombre d'Avogadro:  $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ .

### Exercice 2

Combien y a-t-il d'atomes, de moles et de molécules dans 2g de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) à la température ambiante.

### Exercice 3

Un échantillon d'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$  a une masse  $m = 1,59 \text{ g}$ .

Combien y a-t-il de moles, de molécules de  $\text{CuO}$  et d'atomes de  $\text{Cu}$  et de  $\text{O}$  dans cet échantillon ?

*Données* :  $M(\text{Cu}) = 63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{O}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Exercice 4

Les masses du proton, du neutron et de l'électron sont respectivement :

$$1,6723842 \cdot 10^{-24} \text{ g}, 1,6746887 \cdot 10^{-24} \text{ g} \text{ et } 9,109534 \cdot 10^{-28} \text{ g}$$

- 1- Définir l'unité de masse atomique (u.m.a). Donner sa valeur en g avec les mêmes chiffres significatifs que les masses des particules du même ordre de grandeur.
- 2- Calculer en u.m.a. et à  $10^{-4}$  près, les masses du proton, du neutron et de l'électron.
- 3- Calculer d'après la relation d'Einstein (équivalence masse-énergie), le contenu énergétique d'une u.m.a exprimé en MeV.

*Données* :  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

**Exercice 5**

On fait dissoudre 12g de KOH dans 250ml d'eau.

- 1- Calculer le nombre de mole de KOH dissoute.
- 2- Calculer la molalité ; la molarité et la normalité de KOH.

*Données* :  $\rho(\text{eau}) = 1 \text{ kg.l}^{-1}$ ;  $M(K) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**Exercice 6**

On dissout complètement 1g de NaCl dans 90ml d'eau dont la masse volumique est de  $0,998 \text{ g.ml}^{-1}$ . On obtient une solution aqueuse de Chlorure de Sodium de 90ml.

- 1- Quel est le pourcentage massique en NaCl de cette solution.
- 2- Quelle est la fraction molaire de NaCl de cette solution.
- 3- Quelle est la molalité de NaCl.
- 4- Quelle est la concentration molaire de NaCl.

*Données* :  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

## Corrigé des exercices

### Exercice 1

**Rappel :** Dans une mole, il y a  $N$ (nombre d'Avogadro) particules (atomes ou molécules).

- 0,2mole de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  correspond à 0,4mole d'atomes (ou atome-gramme) de fer
  - 20g de fer correspond à  $n = \frac{m}{M_{\text{Fe}}} = \frac{20}{56} = 0,357$  mole d'atomes de fer.
  - 0,3atome – gramme de fer ou 0,3mole d'atomes de fer.
  - $2,5 \cdot 10^{23}$ atomes de fer correspondent à  $n = \frac{2,5 \cdot 10^{23}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 0,415$  mole d'atomes de fer.
- ==> C'est ce dernier échantillon qui contient le plus de fer.

### Exercice 2

$M(\text{H}) = 1\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Le nombre de moles :  $n = \frac{m}{M}$

Les 2g de  $\text{H}_2$  correspondent à :

- $n = \frac{2}{2} = 1$  mole de molécules soit  $6,023 \cdot 10^{23}$  molécules.
- 2moles d'atomes de H soit  $12,046 \cdot 10^{23}$ atomes de H.

### Exercice 3

Pour une masse  $m = 1,59\text{g}$  de  $\text{CuO}$  :

Nombre de mole de  $\text{CuO}$  :  $n = \frac{m}{M_{(\text{CuO})}} = \frac{1,59}{(63,54+16)} = 0,01999\text{mol}$ .

Nombre de molécules de  $\text{CuO} = \frac{m}{M_{(\text{CuO})}} \cdot N = 0,12 \cdot 10^{23}$  molécules.

Nombre d'atomes de Cu = nombre d'atomes de O =  $\frac{m_{(\text{CuO})}}{M_{(\text{CuO})}} \implies N = 0,12 \cdot 10^{23}$ atomes.

### Exercice 4

1- Définition: L'unité de masse atomique (u.m.a.) : c'est le douzième de la masse d'un atome de l'isotope de carbone 12 (de masse molaire 12,0000g).

- La masse d'un atome de carbone est égale à :  $\frac{12,0000\text{g}}{N}$ .
- $1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12,0000}{N} = \frac{1}{N} = 1,66030217 \cdot 10^{-24}\text{g}$

2- Valeur en u.m.a. des masses du proton, du neutron et de l'électron.

$$m_p = 1,007277 \text{ u.m.a}; \quad m_N = 1,008665 \text{ u.m.a}; \quad m_e = 0,000549 \text{ u.m.a.}$$

$$3- E(1u.m.a) = mc^2 = 1,66030217 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 1,494271957 \cdot 10^{-10} J$$

$$\implies E = \frac{1,494271957 \cdot 10^{-10}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 934 \text{ MeV.}$$

### Exercice 5

$$1- \text{Le nombre de moles de KOH dissoute: } n(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})}.$$

Avec la masse de (KOH) :  $m = 12 \text{ g}$ ; et sa masse molaire :  $M = (39 + 16 + 1) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\implies \text{Le nombre de moles : } n = \frac{12}{56} = 0,2 \text{ mole.}$$

2- Calcul de la molalité, la molarité et la normalité :

$$- \text{La molalité (m) : } m = \frac{n(\text{Soluté})}{m(\text{solvant})} = 0,84 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ de solvant.}$$

$$- \text{La molarité (M) : } M = \frac{n(\text{Soluté})}{V(\text{solution})} = 0,84 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ de solution.}$$

$$- \text{La normalité (N) : } N = \frac{\text{nbre d'eq-grammes}}{V(\text{solution})} = 0,84 \text{ eq} \cdot \text{g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ de solution.}$$

### Exercice 6

Une solution aqueuse de Chlorure de Sodium de 90ml est obtenue en dissolvant 1g de NaCl dans 90ml d'eau dont la masse volumique est de  $0,998 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ .

$$1- \text{Le pourcentage massique en NaCl de cette solution : } \% \text{NaCl} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100.$$

$$- m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,998 \cdot 90 = 89,82 \text{ g.}$$

$$\implies \% \text{NaCl} = \frac{1}{1+89,82} \cdot 100 = 1\%.$$

$$2- \text{La fraction molaire de NaCl de cette solution : } \%_{\text{NaCl}}(\text{molaire}) = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100.$$

$$- n_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{1}{23+35,5} = 0,017 \text{ mol}$$

$$- n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{89,82}{18} = 4,99 \text{ moles}$$

$$\implies \%_{\text{NaCl}}(\text{molaire}) = \frac{0,017}{0,017+4,99} \cdot 100 = 0,34\%.$$

$$3- \text{La molalité de NaCl : molalité}(\text{NaCl}) = \frac{n_{\text{NaCl}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{kg})}$$

$$\text{molalité}(\text{NaCl}) = \frac{0,017}{89,82 \cdot 10^{-3}} = 0,19 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

$$4- \text{La concentration molaire de NaCl : } C_M = \text{Molarité} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}(\text{l})}$$

$$C_M = \frac{0,017}{90 \cdot 10^{-3}} = 0,188 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

## Principaux constituants de la matière

### I. Introduction : Expérience de Faraday :

En faisant l'électrolyse de l'eau, Faraday, a pu établir une relation entre la quantité de matière et la quantité d'électricité.

$N.e^- = 1 \text{ Faraday} = 96500 \text{Coulomb}$ .

Pour mettre en évidence les différentes particules élémentaires de la matière, plusieurs expériences ont été menées.

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

#### II.1. L'électron :

a- **Expérience de Crookes** : Concept de l'électron.

b- **Expérience de J.J Thomson** : Détermination du rapport  $\frac{e}{m} = 1,759.10^{11} \text{ C.kg}^{-1}$ .

c- **Expérience de Millikan** : Détermination de la charge élémentaire  $e$  de l'électron et déduction de sa masse.

#### II.2. Le proton :

- **Expérience de Goldstein** : Mise en évidence de la charge positive du noyau. La mesure de  $\frac{q}{m}$  de ces protons a permis de dégager les caractéristiques suivantes :

$$q = +e = 1,6022.10^{-19}\text{C.}$$

$$m_p = 1,6726.10^{-27}\text{Kg} = 1836m_e$$

#### II.3. Le neutron :

- **Expérience de Chadwick** : Mise en évidence du neutron avec les caractéristiques suivantes :

$$q = 0 \text{ C.}$$

$$m_N = 1,6749.10^{-27}\text{Kg} \sim m_p$$

### III. Modèle planétaire de Rutherford :

Rutherford déduit que la charge positive de chaque atome se trouve concentrée dans un volume très petit par rapport à celui de l'atome.

**Le motif planétaire de l'atome** : L'atome est électriquement neutre, il est décrit comme un noyau dense et chargé positivement autour duquel gravitent les électrons comme les planètes autour du soleil.

Le noyau est constitué de nucléons : Proton et neutron.

Proton: $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$	charge: $q = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$
Neutron: $m_N = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$	charge: $q = 0 \text{C}$
Electron: $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$	charge: $q = - 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$
Rayon du noyau $\sim 10^{-14} \text{ m}$	
Rayon de l'atome $\sim 10^{-10} \text{ m}$	

Pour un atome quelconque, le nombre de protons est fixe, mais le nombre de neutron peut varier.

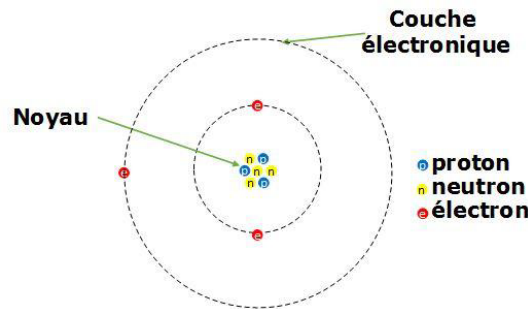


Figure II.1. L'atome dans le modèle de Rutherford

#### IV. Présentation et caractéristique de l'atome :

Chaque atome est caractérisé par :

- Un nombre de protons ou d'électrons noté  $Z$ .
- Un nombre de neutrons noté  $N$ .

Par convention un atome est représenté par le symbole :  ${}^A_Z X$  où :

- $Z$  : est appelé numéro atomique ou nombre de charge.
- $A$  : est appelé nombre de masse qui représente le nombre de nucléons :  $A = Z + N$

#### V. Isotopie, abondance relative et calcul de masse atomique :

Les isotopes sont des atomes ou nucléides d'un même élément chimique (ils ont le même nombre de protons), mais un nombre de neutrons différent (donc des nombres de masse et masse atomique différents ( ${}^A_Z X$ ,  ${}^{A'}_Z X$ ,  ${}^{A''}_Z X$ )).

##### Exemple :

Les trois isotopes de l'hydrogène :  ${}^1_1\text{H}$  (hydrogène),  ${}^2_1\text{H}$  (Deutérium) et  ${}^3_1\text{H}$  (Tritium).

##### Remarque :

Les propriétés chimiques des isotopes d'un même élément sont strictement les mêmes car elles sont déterminées par le cortège électronique qui est le même pour tous les isotopes d'un même atome.

##### Exemple :

Le magnésium naturel comprend 03 isotopes :  ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ ,  ${}^{25}_{12}\text{Mg}$ ,  ${}^{26}_{12}\text{Mg}$ .

Dans la nature, la plus part des éléments chimiques sont des mélanges d'isotopes. Le calcul de la masse atomique d'un élément chimique dépend de l'abondance de chacun des isotopes.

L'abondance est le pourcentage de présence de l'isotope dans l'élément chimique. La masse molaire moyenne est calculée par la relation suivante :  $M = \frac{\sum M_i X_i}{100}$

Avec :  $M_i$ : La masse molaire de l'isotope  $i$ ,  $X_i$ : son abondance et  $M$ : La masse molaire moyenne.

### Exemple :

Le carbone est un mélange de  $^{12}_6C$  (98,9%) et de  $^{13}_6C$  (1,1%).

Masse atomique moyenne :  $M = \frac{98,9 \cdot 12 + 1,1 \cdot 13}{100} = 12,01 \text{ g/mol}$ .

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

### - Spectrométrie de masse : spectrographe de Bainbridge :

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

Ce spectrographe comprend quatre parties :

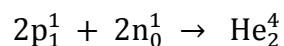
- 1- La source d'ions
- 2- Le filtre de vitesse
- 3- L'analyseur
- 4- Le détecteur d'ions

L'application de ce spectrographe est la détermination précise des masses atomiques et des concentrations atomiques dans une solution.

## VII. Énergie de liaison dans un noyau et l'énergie de cohésion des noyaux :

### VII.1. Énergie de liaison ( $\Delta E$ ) :

Si on considère la formation d'un noyau d'hélium ( $\text{He}$ ) à partir des nucléons selon la réaction:



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

Avec :

$\Delta E$  : Énergie de formation (toujours négative) ;

$\Delta m$  : Défaut de masse =  $m_{\text{finale}} - m_{\text{initiale}}$  ;

$C$  : Célérité de la lumière =  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ .

## VII.2. Énergie de cohésion :

Elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir à un noyau au repos pour le dissocier en nucléons isolés et immobiles. Cette énergie est positive puisqu'elle est reçue par le système considéré (noyau).

### - Unité de l'énergie de cohésion ou de liaison nucléaire:

Les principales unités utilisées sont: le joule, l'eV et le MeV ;

Avec :  $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$  et  $1\text{MeV} = 10^6\text{eV}$ .

L'électron volt est l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel (ddp) de 1 volt :

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}, 1\text{V} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$$

### VII.2.1. Énergie de cohésion par nucléon ou Energie de cohésion spécifique :

C'est le rapport de l'énergie de cohésion d'un noyau sur le nombre de ces nucléons. Elle est généralement inférieure à 8,9 MeV quelque soit l'élément considéré.

## VIII. Stabilité du noyau :

L'énergie de cohésion par nucléon est défini par la relation :  $\Delta E' = \frac{\Delta E}{A}$

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

Parmi 331 nucléides naturels, 284 sont stables ; les autres se décomposent spontanément. On dit qu'ils sont radioactifs.

À partir de  $A = 210$  (Polonium), tous les éléments sont radioactifs. La stabilité dépend aussi du nombre de  $Z : N = A - Z$ . En effet, l'ajout de neutrons stabilise les nucléides par effet de dilution de charges positives des protons qui en étant plus éloignées les unes des autres auront tendance à moins se repousser. A cet effet, le rapport entre le nombre de protons et le nombre de neutrons est le facteur principal qui va fixer la stabilité d'un nucléide donné.

- ✚ Si  $1 \leq Z \leq 20$  : Le nombre de neutrons et celui de protons sont égal ou très proches.
- ✚ Si  $20 \leq Z \leq 84$  : Le nombre de neutrons est supérieur au nombre de protons. Il faut d'avantage de neutrons pour compenser la répulsion électrostatique des protons.
- ✚ Si  $Z \geq 84$  : Les nucléides sont radioactifs. Le nombre de neutrons devient suffisant. Les neutrons supplémentaires nécessaires à la stabilité ne trouvent plus de place pour se loger dans le noyau.

## Exercices

### Exercice 1

Soit l'élément chimique  ${}^A_ZX^q$

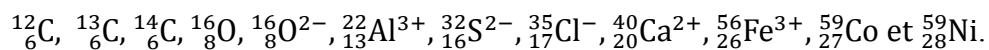
- 1- On peut porter des indications chiffrées dans les trois positions A, Z et q au symbole X d'un élément. Que signifie précisément chacune d'elle ?
- 2- Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou ions suivants :  ${}^{19}_9F$ ,  ${}^{24}_{12}Mg^{2+}$  et  ${}^{79}_{34}Se^{2-}$ .
- 3- Quatre nucléides A, B, C et D ont des noyaux constitués comme indiqués ci-dessous :

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Nombre de protons</b>	21	22	22	20
<b>Nombre de neutrons</b>	26	25	27	27
<b>Nombre de masses</b>	47	47	49	47

Y a-t-il des isotopes parmi ces quatre nucléides ?

### Exercice 2

Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons qui participent à la composition des atomes ou ions suivants :



### Exercice 3

- 1- Le noyau de l'atome d'azote N ( $Z = 7$ ) est formé de 7 neutrons et 7 protons.
  - Calculer en u.m.a la masse théorique de ce noyau. La comparer à sa valeur réelle de 14,007515 u. m. a.
  - Calculer l'énergie de cohésion de ce noyau en J et en MeV.
- 2- Calculer la masse atomique de l'azote naturel sachant que :
  - ${}^{14}N$  a une masse de 14,007515 u. m. a et une abondance isotopique de 99,635%
  - ${}^{15}N$  a une masse de 15,004863 u. m. a et une abondance isotopique de 0,365%

**Données:**  $m_p = 1,007277 \text{ u. m. a}$ ,  $m_n = 1,008665 \text{ u. m. a}$ ,  $m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m. s}^{-1}$

**Exercice 4**

L'élément silicium naturel Si ( $Z=14$ ) est un mélange de trois isotopes stables :  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  et  $^{30}\text{Si}$ .

- L'abondance naturelle de l'isotope le plus abondant est de 92,23%.
- La masse molaire atomique du silicium naturel est de  $28,085 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 1- Quel est l'isotope du silicium le plus abondant ?
- 2- Calculer l'abondance relative des deux autres isotopes.

**Exercice 5**

L'élément magnésium ( $Z = 12$ ) existe sous forme de trois isotopes de nombre de masse 24, 25 et 26. Les fractions molaires dans le magnésium naturel sont respectivement: 0,101 pour  $^{25}\text{Mg}$  et 0,113 pour  $^{26}\text{Mg}$ .

- 1- Déterminer une valeur approchée de la masse molaire atomique du magnésium naturel.
- 2- Pourquoi la valeur obtenue n'est-elle qu'approchée ?

## Corrigés des exercices

### Exercice 1

1-  $A$  : nombre de masse = nombre de protons + nombre de neutrons

$Z$  : numéro atomique ou nombre de protons

$q$  : nombre de charge = nombre de protons - nombre d'électrons

2- On a  $A = Z + N \implies N = A - Z$

Elément	nombre de masse	Protons	neutrons	électrons
${}^{19}_9\text{F}$	19	9	10	9
${}^{24}_{12}\text{Mg}^{2+}$	24	12	12	10
${}^{79}_{34}\text{Se}^{2-}$	79	34	45	36

3- B et C sont des isotopes car ils possèdent le même nombre de protons mais des nombres de masse différents.

### Exercice 2

Elément	nombre de masse	Protons	neutrons	électrons
${}^{12}_6\text{C}$	12	6	6	6
${}^{13}_6\text{C}$	13	6	7	6
${}^{14}_6\text{C}$	14	6	8	6
${}^{16}_8\text{O}$	16	8	8	8
${}^{16}_8\text{O}^{2-}$	16	8	8	10
${}^{27}_{13}\text{Al}^{3+}$	27	13	14	10
${}^{32}_{16}\text{S}^{2-}$	32	16	16	18
${}^{35}_{17}\text{Cl}^-$	35	17	20	20
${}^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$	40	20	20	18
${}^{56}_{26}\text{Fe}^{3+}$	56	26	30	23
${}^{59}_{27}\text{Co}$	59	27	32	27
${}^{59}_{28}\text{Ni}$	59	28	31	28

**Exercice 3**

- 1- La masse théorique du noyau est la somme des masses de ses constituants (7 neutrons et 7 protons) :

$$- m_{\text{théo}} = 7(1,008665) + 7(1,007277) = 14,111594 \text{ u.m.a} > 14,007515 \text{ u.m.a} .$$

La masse théorique du noyau est supérieure à sa masse réelle et la différence  $\Delta m$  ou le défaut de masse correspond à l'énergie de cohésion du noyau.

- Calcul de l'énergie de cohésion du noyau :

Selon la relation d'Einstein (équivalence défaut masse-énergie) :  $\Delta E = \Delta m c^2$ . Avec  $1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{N_A} \text{ (g)}$

$$\Delta E = \Delta m c^2 = \left[ \frac{(14,111594 - 14,007515)}{6,023 \cdot 10^{23}} \right] \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 15,552 \cdot 10^{-12} \text{ J}.$$

$$\Delta E = \frac{15,552 \cdot 10^{-12}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 9,72 \cdot 10^7 \text{ eV} = 97,2 \text{ MeV}.$$

$$2- M_{\text{azote naturel}} = \sum a_i M_i = \frac{(99,635)14,007515}{100} + \frac{(0,365)15,004863}{100} = 14,01 \text{ g.mol}^{-1}.$$

$$\implies M_{\text{azote naturel}} = 14,01 \text{ g.mol}^{-1}.$$

**Exercice 4**

- 1- La masse d'un atome de silicium Si :  $m = \frac{M_{\text{Si}}}{N} = \frac{28,085}{N}$

La masse molaire du silicium est:

$$M_{\text{Si}} = 28,085 \text{ g.mol}^{-1} = \left( \frac{28,085}{N} \right) N = 28,085 \text{ u.m.a}.$$

$M \sim 28 \implies$  L'isotope 28 est le plus abondant.

- 2- Posons  $x$  l'abondance de l'isotope 29 et  $y$  celle de l'isotope 30 et assimilons la masse atomique et le nombre de masse pour les trois isotopes ;

$$28,085 = 28(0,9223) + 29x + 30y$$

$$2,2606 = 29x + 30y \text{ avec } 0,9223 + x + y = 1$$

$$\implies \begin{cases} 2,2606 = 29x + 30y \dots \dots \dots (1) \\ 0,0777 = x + y \dots \dots \dots \dots \dots (2) \implies x = 0,0777 - y . \end{cases}$$

Remplaçons  $x$  dans (1) :

$$(1) : 2,2606 = 29(0,0777 - y) + 30y$$

$$\implies y = 0,0073 = 0,73\% \text{ et } x = 0,0704 = 7,04\%.$$

**Exercice 5**

1- Masse molaire atomique du magnésium naturel Mg ( $Z = 12$ ).

Soit  $M = \sum x_i M_i$  avec  $M_i$  : nombre de masse et  $x_i$  la fraction molaire des isotopes.

$$\begin{cases} x(^{26}\text{Mg}) = 0,113 \text{ et } M(^{26}\text{Mg}) \sim 26 \\ x(^{25}\text{Mg}) = 0,101 \text{ et } M(^{25}\text{Mg}) \sim 25 \\ x(^{24}\text{Mg}) = 1 - [x(^{25}\text{Mg}) + x(^{26}\text{Mg})] \text{ et } M(^{24}\text{Mg}) \sim 24 \end{cases}$$

$$\implies x(^{24}\text{Mg}) = 1 - (0,101 + 0,113) = 0,786$$

$$M(\text{Mg}) = ([x(^{24}\text{Mg}) \cdot M(^{24}\text{Mg})] + [x(^{25}\text{Mg}) \cdot M(^{25}\text{Mg})] + [x(^{26}\text{Mg}) \cdot M(^{26}\text{Mg})])$$

$$\implies M(\text{Mg}) = (0,786 \cdot 24) + (0,101 \cdot 25) + (0,113 \cdot 26) = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2- La masse molaire n'est pas strictement égale au nombre de masse car l'élément naturel est composé de plusieurs isotopes d'abondances différentes.

## Structure électronique de l'atome

### I. Spectre électromagnétique-Dualité onde-corpuscule :

La physique classique s'est révélée insuffisante pour l'étude des phénomènes à l'échelle microscopique (atomique). Pour cela, une nouvelle mécanique a été développée : il s'agit de la mécanique quantique ou mécanique ondulatoire.

#### I.1. Aspect ondulatoire de la lumière :

Il a été démontré que la lumière est une association de champs électrique et magnétique se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire. Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante  $C$  (célérité de la lumière) égale à  $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence  $\nu$  peut prendre toutes les valeurs de façon continue.

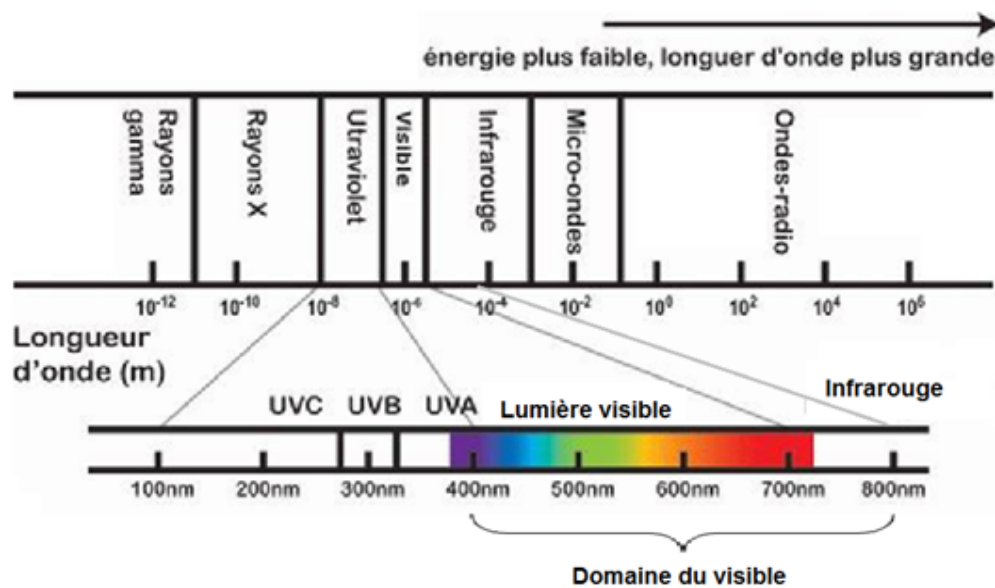


Figure III.1. Spectre électromagnétique

#### I.2. Aspect corpusculaire de la lumière :

La lumière blanche est une radiation lumineuse constituée d'une infinité de couleurs ; rouge, bleu, violette, ... et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde.

Sous son aspect corpusculaire une radiation lumineuse est constituée de photons, ceux-ci transportent l'énergie  $E$  suivant la relation :

$$E = h\nu = h \frac{C}{\lambda}$$

Avec :

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  : constante de Planck,  $E$  : énergie de la radiation en Joule,  $\nu$  : fréquence de la radiation en Hz ( $\text{s}^{-1}$ ),  $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  : vitesse de la lumière et  $\lambda(\text{\AA})$  : longueur d'onde du rayon monochromatique.

### I.2.1. Effet photoélectrique :

L'effet photoélectrique a été découvert par Hertz vers 1885. Si une plaque métallique est exposée à un rayonnement monochromatique de fréquence supérieure à la fréquence du seuil, l'énergie fournie par le rayonnement est absorbée par les électrons, une partie sert à extraire les électrons ( $E_0 = h\nu_0$ ), l'excès de l'énergie sert à mettre les électrons en mouvement (énergie cinétique)

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

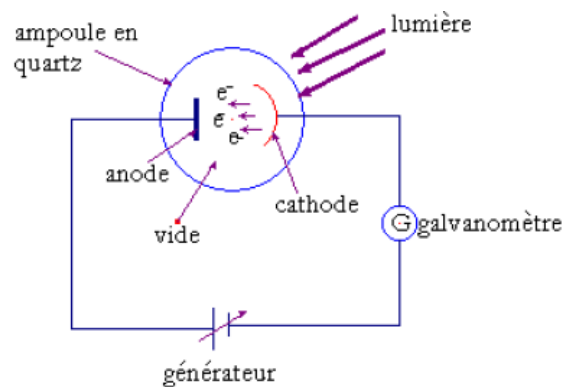


Figure III.2. Dispositif expérimental d'Einstein

## II. Interaction entre la lumière et la matière :

### II.1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

Le spectre de l'atome d'hydrogène est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde  $\lambda$  bien définies (Figure III.3). L'expérience montre l'existence de quatre bandes ( $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ ), celles qui apparaissent dans l'ultraviolet et l'infrarouge ne sont pas visibles. Les premières raies étudiées se situent dans le domaine du visible. Elles appartiennent à la série de Balmer.

Lorsqu'un électron d'un atome préalablement excité par un potentiel électrique, l'électron occupe un niveau  $E$  plus élevé par rapport à son état fondamental, le retour de l'électron vers un niveau inférieur est accompagné d'une émission d'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique.

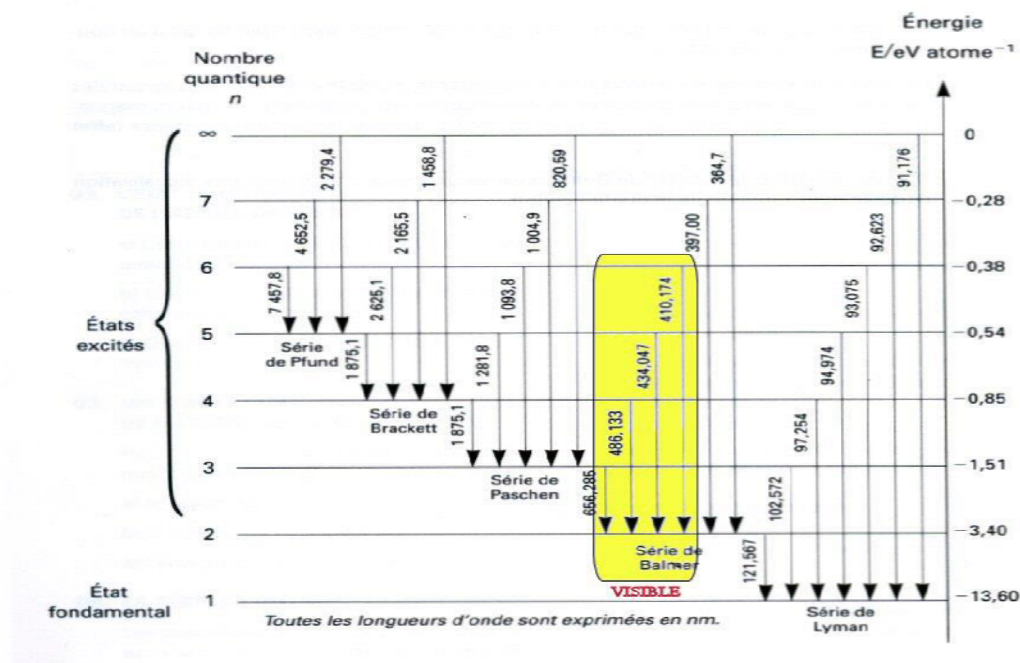


Figure III.3. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

## II.2. Relation empirique de Balmer-Rydberg :

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

Avec :

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

$\lambda$  : longueur d'onde correspondante

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

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

## II.3. Notion de série de raies :

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

Avec :  $n_1$  et  $n_2$  nombres entiers positifs ( $n_1 \geq 1$  et  $n_2 > n_1$ ).

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

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

Série	Transition	Domaine spectral
Lyman	$n_2 \rightarrow n_1 ; n_1 = 1 \text{ et } n_2 \geq 2$	Ultraviolet
Balmer	$n_3 \rightarrow n_2 ; n_1 = 2 \text{ et } n_2 \geq 3$	Visible
Paschen	$n_4 \rightarrow n_3 ; n_1 = 3 \text{ et } n_2 \geq 4$	Infrarouge
Brackett	$n_5 \rightarrow n_4 ; n_1 = 4 \text{ et } n_2 \geq 5$	Infrarouge
Pfund	$n_6 \rightarrow n_5 ; n_1 = 5 \text{ et } n_2 \geq 6$	Infrarouge

**III. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène :**

**III.1. Rayon de l'atome d'hydrogène :**

L'hydrogène est constitué d'un noyau de charge (+e) et d'un électron de charge (-e) séparés par une distance r (Figure III.4). L'électron décrit une trajectoire circulaire avec une vitesse v, tandis que le noyau, relativement lourd reste pratiquement fixe.

$F_a$  : Force d'attraction (  $F_a = \frac{ke^2}{r^2}$  ,  $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  ) de type coulombienne.

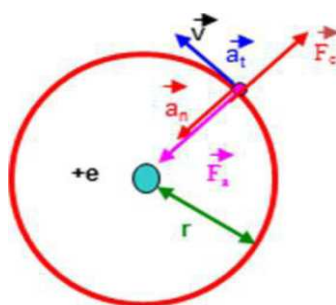
$F_c$  : Force centrifuge (  $F_c = \frac{mv^2}{r}$  )

- D'après le premier postulat de Newton, si le système est en équilibre, alors

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

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

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



**Figure III.4.** Schéma de l'atome d'hydrogène

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

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4k\pi^2 m e^2} \dots\dots\dots(3)$$

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

**III.2. Energie de l'atome d'hydrogène:**

L'énergie totale  $E_t$  du système considéré est la somme de l'énergie potentielle  $E_p$  et de l'énergie cinétique  $E_c$ :  $E_t = E_p + E_c \dots\dots\dots(4)$

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

D'après les six équations précédentes, l'énergie totale de l'électron sur l'orbite dépend uniquement de  $n$ . Elle est donc quantifiée et ne peut prendre que quelques valeurs particulières en accord avec l'expression:  $E_n = \frac{-2\pi^2k^2me^4}{n^2h^2}$

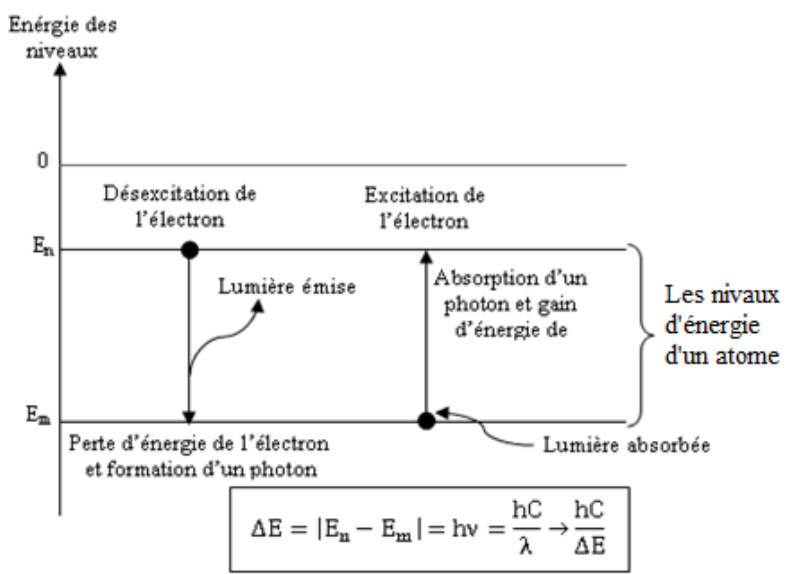
Pour  $n = 1$ ,  $E_1 = \frac{-2\pi^2k^2me^4}{1^2h^2} = -13,6 \text{ eV}$ . Cette valeur représente l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, d'où :  $E_n = \frac{E_1}{n^2}$

**Remarque :**

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

**III.3. Transition électronique :**

D'après le 3<sup>ème</sup> postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie  $E_n$  à un niveau d'énergie  $E_m$ , l'énergie mise en jeu a pour expression :  $\Delta E = |E_n - E_m| = hv$



**Figure III.5.** Schéma d'une transition électronique

### III.4. Spectre des ions hydrogénéoïdes:

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

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

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

$$r_n = \frac{nhn^2.Z}{4k\pi^2 me^2} = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z} = 0.53 \cdot \frac{n^2}{Z} \text{ (\AA)}$$

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 me^4}{n^2 h^2.Z} = E_1 \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

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

### IV. Mécanique quantique (ou ondulatoire) :

Le défaut du modèle de Bohr basé sur la mécanique classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des atomes poly électroniques. Si la physique classique nous permet de connaître l'évolution d'un système au cours du temps à l'échelle macroscopique, celle-ci se révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle microscopique, ce qui a conduit, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, au développement d'une nouvelle théorie appelée mécanique quantique permettant d'étudier des systèmes microscopiques.

#### IV.1. Hypothèse de Louis de De Broglie :

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

#### Exercice d'application:

- 1- Sachant que la longueur d'onde correspondant à la fréquence-seuil du sodium métallique pour l'apparition de l'effet photoélectrique est de 4960 Å. Calculer le travail d'extraction du métal en eV.
- 2- Calculer la longueur d'onde associée à un faisceau d'électron homocinétique d'énergie cinétique égale à 100 eV.

#### Solution:

1- Calcul du travail  $W$  :  $W = W_0 = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} \implies W_0 = 2,5 \text{ eV}$

2- Calcul de  $\lambda$ :  $\lambda = \frac{h}{mv}$  ..... Relation de De Broglie ..... (1)

$E_c = \frac{1}{2}mv^2$  ..... Energie cinétique .....(2)

De (1) et (2)  $\implies mv = \sqrt{2mE_c}$

Donc,  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} = 1,22 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,22 \text{ \AA}$ .

#### IV.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg :

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

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

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

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

#### IV.3. Fonction d'onde $\Psi$ et Equation de Schrödinger :

$\Psi$  est une fonction purement mathématique décrivant un système donné:

- elle est continue, dérivable et régulière dans l'espace de définition ;
- elle est anti symétrique par rapport à la permutation dans la position de deux électrons ;
- elle n'a pas de signification physique ;
- elle est fonction des coordonnées et de spin de l'électron ;
- elle est définie par les 3 nombres quantiques :  $n$ ,  $l$  et  $m$ :  $\Psi_{nlm}$ .

En 1926, Schrödinger a formulé une équation, régissant les fonctions d'onde stationnaires associées à un système d'énergie totale  $E_T$ . Cette équation s'écrit sous forme symbolique:  $\hat{H} \Psi = E \Psi$ . C'est l'équation fondamentale de la mécanique quantique,  $\hat{H}$  est un opérateur nommé opérateur Hamiltonien qui transforme la fonction  $\Psi$  en elle même multipliée par un scalaire  $E$  qui représente l'énergie du système.

Le carré de la fonction  $\Psi$  représente la densité de probabilité de présence,  $\Psi^2 = \frac{dP}{dG}$ .

L'intégrale dans un domaine donné de la densité de probabilité de présence conduit à la probabilité de présence de la particule dans ce domaine  $\int_a^b \Psi^2 dG = \int_a^b dP = \text{probabilité } (\leq 100\%)$ .

$\hat{H} \Psi = E \Psi$  est une équation aux valeurs propres.

$\Psi$  est appelée fonction propre de  $\hat{H}$  et  $E$  est la valeur propre.

La résolution de cette équation conduit à  $E$  et  $\Psi$ .

#### Exemple:

L'orbitale 2s est représentée par la fonction d'onde :  $\Psi_{200}$

#### IV.4. Nombres quantiques et orbitales atomiques :

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

Tableau III.2. Les valeurs de  $n$  et couche correspondante

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

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

**Tableau III.3.** Les valeurs de  $\ell$  et les sous couche correspondante.

Valeur de $\ell$	0	1	2	3
Sous couche	s	p	d	f

- c- Nombre quantique magnétique  $m$ :** Ce nombre définit le nombre d'orientations dans l'espace que peut prendre l'électron lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique. Il caractérise la case quantique occupée par l'électron :  $-\ell \leq m \leq +\ell$ .
- d- Nombre quantique de spin  $s$ :** En plus de  $n$ ,  $\ell$  et  $m$  l'état d'un électron doit être caractérisé par un quatrième nombre lié à l'état propre de l'électron ; ce nombre est le nombre quantique de spin :  $s = \pm \frac{1}{2}$ .

**Tableau III.4.** Les valeurs de  $\ell$  et les cases quantique correspondantes

Nombres quantiques				Sous couches	Représentation des cases quantiques	Nombre maximal des électrons dans la	
n	$\ell$	m	s			Sous couche	Couche
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	1s	□	2	2
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2s	□	2	8
	1	-1, 0, 1	$\pm \frac{1}{2}$	2p	□□□	6	
3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	3s	□	2	18
	1	-1, 0, 1	$\pm \frac{1}{2}$	3p	□□□	6	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	$\pm \frac{1}{2}$	3d	□□□□□	10	

## Exercices

### Exercice 1

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

- 1- Ecrire le principe de conservation de l'énergie
- 2- Dans une expérience, une plaque de sodium est éclairée par une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 3000\text{\AA}$ . L'énergie cinétique des électrons émis est de 0,74eV. Calculer :
  - a- La vitesse maximale des électrons émis
  - b- L'énergie d'extraction et la fréquence de seuil du sodium  $\gamma_0$ .

*Données* :  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ ;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$ ;  $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$ ;  $C = 3 \cdot 10^8 \text{m.s}^{-1}$ .

### Exercice 2

Dans la série de Balmer, le spectre d'émission de l'hydrogène présente une raie à 4800Å. Quel est la transition qui l'a produite ?

*Données* :  $R_H = 1,1 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$ ;  $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$ .

### Exercice 3

- 1- Un atome d'hydrogène initialement à l'état fondamental absorbe une quantité d'énergie de 10,2eV. A quel niveau d'énergie se trouve l'électron ?
- 2- L'électron d'un atome d'hydrogène initialement au niveau  $n = 3$  émet une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 1027\text{\AA}$ . A quel niveau d'énergie se trouve l'électron suite à cette émission ?

*Données* :  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ ;  $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$ ;  $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$ ;  $C = 3 \cdot 10^8 \text{m.s}^{-1}$ .

### Exercice 4

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

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

*Données* :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ;  $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$ ;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$ .

### Exercice 5

L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium est 24,6eV.

- 1- Quelle est l'énergie du niveau fondamental ?

- 2- Un atome d'hélium se trouve dans un état excité. Un de ses électrons se trouve alors au niveau d'énergie égale à  $-21.4$  eV. Quelle est la longueur d'onde de la radiation émise qui accompagne le retour de l'électron vers le niveau fondamental ?

*Données :*  $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$ ;  $1\text{Å} = 10^{-9}\text{nm}$ ;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ ;  $c = 3 \cdot 10^8\text{m/s}$ .

### Exercice 6

- 1- Quelle est la dimension de la quantité :  $\frac{h}{mv}$  ?
- 2- Quelle est la longueur d'onde associée ?
- à un électron dont l'énergie cinétique est de  $54\text{eV}$  ;
  - à une balle dont la vitesse est de  $300\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ; et dont la masse est de  $2\text{g}$  ;
  - à un proton accéléré sous une différence de potentiel de  $1\text{MV}$  ( $10^6$ ).
- 3- Quelle est la condition pour qu'un électron engendre sur une trajectoire circulaire, une onde stationnaire ? Peut-on en déduire la condition de quantification de Bohr ?

*Données :*  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}\text{kg}$ ;  $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27}\text{kg}$ ;  $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ ;  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ .

### Exercice 7

L'énergie de liaison de l'électron au noyau de l'atome d'hydrogène est sous la forme:  $E_n = \frac{-13,6}{n^2}$

Où  $n$  est un nombre entier et  $E_n$  est exprimé en électronvolt (eV).

- 1- Ecrire cette expression de l'énergie totale en exprimant  $E_n$  dans le système SI.
- 2- Calculer :
- a- Les énergies qui correspondent aux trois premiers niveaux ?
  - b- Les rayons, en nanomètre, des orbites correspondantes.

*Données :*  $K = 9 \cdot 10^9\text{MKSA}$ ;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$ .

### Exercice 8

**I- 1-** Sachant que la longueur d'onde correspondant à la fréquence seuil du sodium métallique pour l'apparition de l'effet photoélectrique est de  $4960\text{Å}$ . Calculer l'énergie d'extraction de l'électron du métal en eV.

**2-** L'énergie cinétique d'un électron éjecté de ce métal est égale à  $100$  eV.

- a- Déterminer la vitesse de cet électron.
- b- Calculer la longueur d'onde associée à cet électron.

**II-** Une surface métallique de Cuivre éclairée par une radiation monochromatique de longueur d'onde  $\lambda = 255,5\text{nm}$  a pour potentiel retardateur  $V_0 = 0,24$  volts. Calculer  $\lambda_0$  seuil d'extraction du cuivre ainsi que le travail d'extraction d'une mole d'électron.

**Données:**  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ;  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ ;  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

### Exercice 9

**I-** La résolution de l'équation de Schrödinger donne des fonctions d'onde  $\Psi$  traduisant le mouvement de l'électron dans son orbitale. Certaines de ces solutions sont :

$$\Psi_{000}, \Psi_{100}, \Psi_{110}, \Psi_{111}, \Psi_{200}, \Psi_{210}$$

- 1- Parmi ces solutions, quelles sont celles qui n'ont pas de sens physique? Expliquer.
- 2- Quelles sont les solutions qui ont un sens physique? Comment les nomme-t-on?
- 3- Quelles sont les orbitales atomiques et les états quantiques correspondant à ces fonctions ?
- 4- Représenter l'électron dans chacun des cas donnés, dans la case quantique convenable.

**II-** Un triplet de trois nombres quantiques  $(n, \ell, m)$  caractérise toute orbitale atomique.

- 1- Indiquer si les orbitales atomiques suivantes peuvent être peuplées par des électrons:  
1p, 3f, 4s, 2d.
- 2- Combien y a-t-il d'orbitales atomiques dans la couche caractérisée par le nombre quantique principal  $n = 3$  ?

**III-** Donner les nombres quantiques  $n, \ell, m$  et  $m_s$  pour :

- un électron se trouvant dans un état quantique  $\Psi_{1s}$ .
- un électron se trouvant dans un état quantique  $\Psi_{3p_x}$ .
- un électron se trouvant dans un état quantique  $\Psi_{4d_{yz}}$ .
- un électron se trouvant dans un état quantique  $\Psi_{2p_z}$ .

### Exercice 10

**I-** Soient les fonctions d'ondes suivantes :  $\Psi_{100}, \Psi_{200}, \Psi_{21-1}, \Psi_{210}, \Psi_{211}$ .

- 1- Quelles sont les orbitales atomiques qui correspondent à ces fonctions ?
- 2- Quels sont les nombres quantiques qui caractérisent l'énergie ?
- 3- Affecter les énergies ( $E_1 \dots E_n$ ) correspondant à ces fonctions.

**II-** Les nombres quantiques  $n, \ell$  et  $m$  peuvent-ils avoir ensemble les valeurs suivantes ?

Si oui, quelle sous-couche caractérisent-elles?

n	$\ell$	m	n	$\ell$	m	n	$\ell$	m
2	0	0	4	-1	0	4	2	2
4	1	-2	2	0	-1	2	3	3
3	1	-1	5	3	-3	3	0	0

## Corrigés des exercices

### Exercice 1

1- Le principe de conservation de l'énergie :

$$E = E_0 + E_C, \text{ Avec : } E = h\gamma, E_0 = h\gamma_0 \text{ et } E_C = \frac{1}{2}mv^2$$

2- Lorsqu'une plaque de sodium est éclairée par une radiation de longueur d'onde  $\lambda = 3000\text{\AA}$  et l'énergie cinétique des électrons émis est de 0,74 eV :

a- La vitesse maximale des électrons émis est égale à :  $E_C = \frac{1}{2}mv^2$

$$\implies v = \sqrt{\frac{2E_C}{m}} = \sqrt{\frac{2,0,74,1,6 \cdot 10^{-19}}{9,109 \cdot 10^{-31}}} = 5 \cdot 10^5 \text{ m/s.}$$

b- Calcul de l'énergie d'extraction et la fréquence seuil  $\gamma_0$  du sodium, sachant que :

$$E = E_0 + E_C \implies E_0 = E - E_C \text{ et } E_0 = h\gamma_0$$

$$\text{On a l'énergie totale : } E = h\gamma = h \frac{c}{\lambda} = 6,62 \cdot 10^{-34} \frac{3 \cdot 10^8}{3000 \cdot 10^{-10}} = 6,62 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

- L'énergie d'extraction  $E_0 = 6,62 \cdot 10^{-19} - 0,74 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 4,44 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$

- La fréquence seuil:  $\gamma_0 = \frac{E_0}{h} = \frac{4,44 \cdot 10^{-19}}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 0,67 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-1}.$

### Exercice 2

Pour trouver la transition qui a produit la raie de  $4800\text{\AA}$ , on doit calculer le niveau excité  $n_2$ , on peut utiliser indifféremment le modèle de Bohr ou la formule empirique de Ritz.

✓ Modèle de Bohr :  $E_n = \frac{(E_1)_H}{n^2}$

✓ Formule de Ritz :  $\frac{1}{\lambda_{1 \rightarrow 2}} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$

▪ Série de Balmer  $\implies n_1 = 2$  et  $n_2 = ?$ , sachant que  $n_2 \geq 3$ .

$$\implies \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \implies n_2 = \sqrt{\frac{R_H}{R_H \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{4}}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^7}{\frac{1,1 \cdot 10^7}{4} - \frac{1}{4800 \cdot 10^{-10}}}} = 4 \implies n_2 = 4$$

C'est la transition:  $n_2 = 4 \rightarrow n_1 = 2$ .

### Exercice 3

1- L'énergie absorbée:  $\Delta E_{n_j \rightarrow n_i} = \frac{(E_1)_H}{n_i^2} - \frac{(E_1)_H}{n_j^2} = (E_1)_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$

Etat fondamental :  $n_j = 1 \implies$  donc  $\frac{\Delta E_{n_j \rightarrow n_i}}{(E_1)_H} = \left( \frac{1}{n_i^2} - 1 \right)$

$$\frac{1}{n_i^2} = \frac{\Delta E_{n_j \rightarrow n_i}}{(E_1)_H} + 1 = \frac{-10,2}{-13,6} + 1 = 0,25 \implies n_i^2 = 4 \text{ et } n_i = 2$$

L'électron se trouve au deuxième niveau ( $n = 2$ ).

2- Le niveau de l'électron de l'atome d'hydrogène qui émet une radiation de  $\lambda = 1027 \text{ \AA}$  :

$$|\Delta E| = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1027 \cdot 10^{-10}} = 1,934 \cdot 10^{-10} \text{ J} = 12,086 \text{ eV.}$$

$$|\Delta E_{n_i \rightarrow n_j}| = (E_1)_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \implies \frac{|\Delta E_{n_i \rightarrow n_j}|}{(E_1)_H} = \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right), \text{ avec } n_i = 3 \text{ et } n_j = ?$$

$$\frac{1}{n_j^2} = \frac{1}{n_i^2} - \frac{|\Delta E_{n_i \rightarrow n_j}|}{(E_1)_H} = -\frac{12,086}{-13,6} + \frac{1}{9} = +0,888 + 0,111 = 0,999$$

$$\implies n_j^2 = \frac{1}{0,999} \implies n_j = \sqrt{\frac{1}{0,999}} = 1.$$

Donc l'électron initialement au niveau  $n = 3$ , retombe au niveau fondamental.

#### Exercice 4

Pour un hydrogénoïde, l'expression de l'énergie est de forme :  $E_n = \frac{Z^2}{n^2} (E_1)_H$

$$1- \text{ Niveau fondamental } (n = 1) \implies E_1 = \frac{Z^2}{1^2} (E_1)_H \implies Z = \sqrt{\frac{E_1}{(E_1)_H}} = \sqrt{\frac{-217}{-13,6}} = 4.$$

- La charge  $q^+ = 3,1,6 \cdot 10^{-19} = 4,8 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

2- La raie de plus faible longueur d'onde correspond à la plus grande transition donc à la transition  $n = 4 \rightarrow n = 1$  ;

$$\Delta E_{4 \rightarrow 1} = E_4 - E_1 = \frac{Z^2}{n^2} (E_1)_H - E_1 = h\gamma \implies \gamma = \frac{\Delta E_{4 \rightarrow 1}}{h}$$

Avec :  $Z = n = 4$ ,  $E_1 = -217 \text{ eV}$  et  $E_{1(H)} = -13,6 \text{ eV}$ .

$$\implies \gamma = \frac{203,4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 49,16 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}.$$

#### Exercice 5

1- L'énergie du niveau fondamental :

L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium est  $24,6 \text{ eV}$  selon :  $\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + 1e^-$ .

Lors d'une ionisation, l'électron passe de l'état fondamental à l'état ionisé :  $E_i = E_\infty - E_1$

Sachant que  $E_\infty = 0$ , donc  $E_1 = -24,6 \text{ eV}$ .

2- La longueur d'onde de la radiation émise :

Sachant que :

- L'énergie émise est :  $\Delta E_{2 \rightarrow 1} = E_1 - E_2$

$$\Delta E_{2 \rightarrow 1} = -24,6 + 21,4 = -3,2 \text{ eV} = 5,12 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$- |\Delta E| = \frac{hc}{\lambda} \implies \lambda = \frac{hc}{|\Delta E|}$$

$$\implies \lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5,12 \cdot 10^{-19}} = 3,88 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 388 \text{ nm}.$$

**Exercice 6**

1- La dimension de la quantité  $\frac{h}{mv}$  :

La constante de Planck  $h$  a la dimension d'un travail multiplié le temps.

$$[\text{Travail}] = [\text{Force} \times \text{distance}] = F \cdot L$$

$$[F] = M \cdot \gamma = \frac{Mv}{T}; \text{ avec : } [v] = \frac{L}{T}$$

$$\text{Donc : } [\text{Travail}] = \frac{MvL}{T} = ML^2T^{-2} \implies \text{Unité du travail} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

$$\text{On en déduit que : } h (\text{Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \implies \frac{h}{mv} \left( \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{\text{Kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} \right)$$

$\implies$  La quantité  $\frac{h}{mv}$  a la dimension d'une longueur.

2- On a :  $E_C = \frac{1}{2}mv^2$  et  $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_C}}$

- Pour un électron d'énergie cinétique de 54 eV :

$$\lambda(\text{électron}) = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 54 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}} = 0,1669 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,67 \text{ \AA}$$

$\implies$  La longueur d'onde associée à cet électron est de l'ordre des dimensions des particules atomiques.

- Pour une balle de 2g et munie de  $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  de vitesse :

$$\lambda(\text{balle}) = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 300} = 11,03 \cdot 10^{-34} \text{ m} = 11,03 \cdot 10^{-24} \text{ \AA}$$

$\implies$  La longueur d'onde de la balle est non observable. Il n'y a pas de signification physique à l'échelle macroscopique. Dans ce cas, le postulat de De Broglie ne peut pas s'appliquer.

- Pour un proton accéléré sous une ddp, donc toute son énergie passe en énergie cinétique:

$$\implies eV = E_C = \frac{1}{2}mv^2 \text{ et } \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_p \cdot eV}}$$

$$\lambda(\text{proton}) = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 1,672 \cdot 10^{-27} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^6}} = 2,86 \cdot 10^{-14} \text{ m} = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$$

$\implies$  La longueur d'onde associée à ce proton est de l'ordre des dimensions des particules nucléaires.

3- L'électron engendre une onde dite stationnaire sur une trajectoire circulaire s'il est dans un même état vibratoire après avoir effectué un tour. Pour cela il faudrait que la circonférence de la trajectoire soit égale à un nombre entier qui multiplie la longueur d'onde :

$$2\pi r = n \cdot \lambda = \frac{nh}{mv} \implies mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi} \text{ C'est la condition de quantification de Bohr.}$$

**Exercice 7**

Nous avons l'expression de l'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène  $E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV}$ .

1- L'expression de l'énergie totale en exprimant  $E_n$  dans le système international (SI) :

Sachant que dans le SI, l'énergie est exprimée en Joule et que  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

$$\text{Donc : } E_n = \frac{-13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{n^2} \text{ J}$$

L'expression s'écrit:  $E_n = \frac{-217,6 \cdot 10^{-19}}{n^2} \text{ J}$

2- Calcul des énergies et les rayons correspondants pour les 03 premiers niveaux :

a- Les énergies qui correspondent aux trois premiers niveaux :

$$\text{- Pour } n = 1 : E_1 = \frac{-217,6 \cdot 10^{-19}}{1^2} \text{ J} \implies E_1 = -217,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{- Pour } n = 2 : E_2 = \frac{-217,6 \cdot 10^{-19}}{2^2} \text{ J} \implies E_2 = -54,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{- Pour } n = 3 : E_3 = \frac{-217,6 \cdot 10^{-19}}{3^2} \text{ J} \implies E_3 = -24,2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

b- Les rayons des orbites correspondantes, sachant que  $r_n = \frac{r_1}{n^2}$ , avec  $r_1 = a_0 = 0,53 \text{ \AA}$

$$\text{- Pour } n = 1 : r_1 = \frac{0,53 \cdot 10^{-10}}{1^2} = 0,53 \text{ nm.}$$

$$\text{- Pour } n = 2 : r_2 = \frac{0,53 \cdot 10^{-10}}{2^2} = 0,1325 \text{ nm.}$$

$$\text{- Pour } n = 3 : r_3 = \frac{0,53 \cdot 10^{-10}}{3^2} = 0,058 \text{ nm.}$$

**Exercice 8**

I- 1- L'énergie d'extraction :  $E_{\text{ext}} = E_0 = h\gamma_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$

$$\text{Avec } \lambda_0 = 4960 \text{ \AA} = 4960 \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

$$E_{\text{ext}} = E_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{4960 \cdot 10^{-10}} = 4,004 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\implies E_{\text{ext}} = E_0 = \frac{4,004 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,5 \text{ eV}$$

2- L'énergie cinétique d'un électron éjecté de ce métal est égale à 100 eV.

a- Déterminons la vitesse sachant que :

$$E_C = \frac{1}{2} mv^2 \implies v = \sqrt{\frac{2E_C}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 100 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{9,109 \cdot 10^{-31}}} = 18,74 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

b- Calcul de la longueur d'onde associée à cet électron :

On sait que :  $E_T = E_{\text{ext}} + E_C$  et  $E_T = h\gamma$  avec  $\gamma = \frac{c}{\lambda}$ , donc  $\lambda = \frac{hc}{E_{\text{ext}} + E_C}$

$$\implies \lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{(2,5 + 100) \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} = 121,09 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 121,09 \text{ \AA}$$

II- La longueur d'onde  $\lambda_0$  seuil d'extraction du cuivre :

$$\text{Potentiel retardateur} \implies eV_0 = h\gamma_0 = \frac{hc}{\lambda_0} \implies \lambda_0 = \frac{hc}{eV_0}$$

$$\implies \lambda_0 = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,24} = 5171,875 \cdot 10^{-9} \text{m} = 5171,875 \text{nm}.$$

Le travail d'extraction d'une mole d'électrons :

$$W_0 = h\gamma_0 N_A = eV_0 N_A = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,24 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 23,128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exercice 9

I- Les fonctions d'ondes  $\Psi_{nlm}$  sont caractérisées par les nombres quantiques  $n, l$  et  $m$ :

$$\Psi_{000}, \Psi_{100}, \Psi_{110}, \Psi_{111}, \Psi_{200}, \Psi_{210}$$

1- Les solutions qui n'ont pas de sens physique sont:  $\Psi_{000}, \Psi_{110}$  et  $\Psi_{111}$ .

$\Psi_{000}$ :  $n = 0$  ; alors que Le nombre quantique principal  $n$  est un entier non nul.

$\Psi_{110}$  :  $n = 1$  ; le nombre quantique secondaire  $l \leq n - 1$

$\Psi_{111}$  :  $n = 1$  ; le nombre quantique secondaire  $l \leq n - 1$

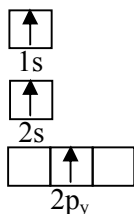
2- Les solutions qui ont un sens physique:  $\Psi_{100}, \Psi_{200}$  et  $\Psi_{210}$ .

On les nomme fonctions d'ondes.

3- Sachant que l'état quantique s'écrit comme suit:  $(OA, E_n)$ , les orbitales atomiques et les états quantiques correspondant à ces fonctions sont illustrés dans le tableau ci-dessous :

Fonction d'onde	Orbital atomique(OA)	Etat quantique
$\Psi_{100}$	1s	(1s, $E_1$ )
$\Psi_{200}$	2s	(2s, $E_2$ )
$\Psi_{210}$	2p <sub>y</sub>	(2p <sub>y</sub> , $E_2$ )

4- Représentation de l'électron dans la case quantique convenable :



II- Un triplet de trois nombres quantiques  $(n, \ell, m)$  caractérise toute orbitale atomique.

1- 4s caractérise une orbitale atomique ;

1p, 3f, et 2d ne caractérisent pas les orbitales atomiques.

2- Le nombre d'OA est égal au carré de son nombre quantique principal  $n$  :  $N = (n^2)$ .

Pour  $n = 3 \implies N = 3^2 = 9$  OA.

La couche caractérisée par le nombre quantique principale contient 09 orbitales atomiques.

**III-** Les nombres quantiques  $n$ ,  $\ell$ ,  $m$  et  $m_s$  correspondant à :

- un électron se trouvant dans un état quantique  $\Psi_{1s}$ :  $n = 1, \ell = 0, m = 0, m_s = \frac{1}{2}$ .
- un électron se trouvant dans un état quantique  $\Psi_{3p_x}$ :  $n = 3, \ell = 1, m = -1, m_s = \frac{1}{2}$ .
- un électron se trouvant dans un état quantique  $\Psi_{4d_{yz}}$ :  $n = 4, \ell = 2, m = 0, m_s = \frac{1}{2}$ .
- un électron se trouvant dans un état quantique  $\Psi_{2p_z}$ :  $n = 2, \ell = 1, m = 0, m_s = \frac{1}{2}$ .

### Exercice 10

**I-** Soient les fonctions d'ondes suivantes :  $\Psi_{100}, \Psi_{200}, \Psi_{21-1}, \Psi_{210}, \Psi_{211}$ .

**1-** Les orbitales atomiques qui correspondent à ces fonctions sont respectivement:

$1s; 2s; 2p_x; 2p_y$  et  $2p_z$ .

**2-** L'énergie d'une fonction d'onde est caractérisée par son nombre quantique principal  $n$ , et pour les fonctions d'ondes données :  $n = 1; n = 2; n = 2; n = 2$  et  $n = 2$ .

**3-** Les énergies correspondant à ces fonctions :  $E_1; E_2; E_2; E_2$  et  $E_2$ .

**II-** Les nombres quantiques  $n$ ,  $\ell$  et  $m$  qui peuvent avoir ensemble les valeurs suivantes et les sous couches qu'elles caractérisent :

$n$	$\ell$	$m$	Sous-couche
2	0	0	s
3	1	-1	p
5	3	-3	f
4	2	2	d
3	0	0	s

## Classification périodique des éléments

### I. Classification périodique de D. Mendeleïev :

C'est le chimiste russe Dimitri Mendeleïev qui a proposé en 1869 une classification périodique de tous les éléments chimiques connus à l'époque, il les a classés par ordre de masse atomique croissante, basée sur les analogies de leurs propriétés chimiques. Il avait réservé 24 cases vides pour des éléments inconnus, qui, plus tard, ont tous été découverts, ce qui a constitué une éclatante confirmation de l'exactitude de sa classification.

### II. Classification périodique moderne :

Avec quelques modifications, c'est la classification périodique telle qu'on la connaît aujourd'hui, qui peut être entièrement expliquée par la configuration électronique. La classification moderne est basée sur le classement des éléments par ordre croissant du numéro atomique  $Z$ , elle s'appuie sur la structure électronique des atomes.

#### II.1. Configuration électronique :

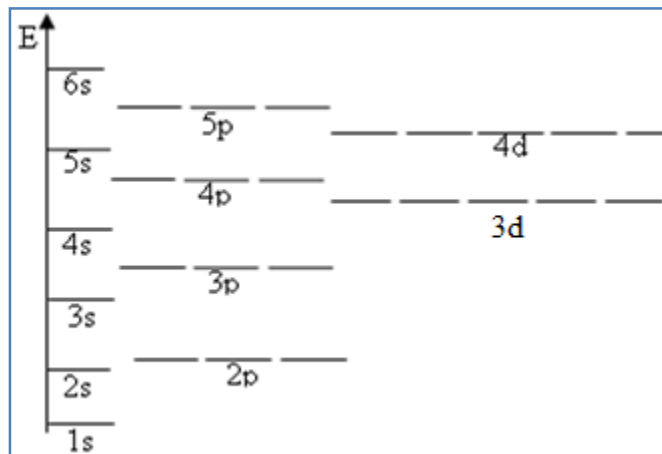
La configuration électronique d'un atome est la répartition de ses  $Z$  électrons dans un état fondamental sur les orbitales atomiques. Le remplissage de ces derniers se fait selon la règle de Klechowski qui donne le classement par ordre croissant des énergies des orbitales atomiques.

Couche n		Valeur de $\ell$ S/ couche			
		0 s	1 p	2 d	3 f
K	1	1s			
L	2	2s	2p		
M	3	3s	3p	3d	
N	4	4s	4p	4d	4f
O	5	5s	5p	5d	5f
P	6	6s	6p	6d	6f
Q	7	7s	7p	7d	7f

Ce remplissage se fait en respectant les règles suivantes:

**a- Règle de stabilité maximale:**

A l'état fondamental, les électrons dans un atome occupent d'abord les O.A. les plus stables, c'est à dire celles de plus basse énergie.



**Figure IV.1** : Diagramme des énergies des orbitales atomiques

Le remplissage des orbitales atomique se fait selon l'ordre suivant :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s.

Cet ordre peut être retrouvé facilement par la règle de Klechkowski.

**b- Principe d'exclusion de Pauli :**

Une orbitale atomique ne peut contenir qu'un ou deux électrons de spin anti parallèles.

**c- Règle de Hund :**

Le remplissage d'une sous couche de même énergie (exemple :  $2P_x$ ,  $2P_y$  et  $2P_z$ ) se fait comme suit :

On met d'abord un électron dans chaque orbitale atomique sous le même spin (+1/2), une fois la sous couche semi remplie, on rajoute dans chaque orbitale atomique un électron de spin (-1/2).

**Exemple :**

$np^3$ :  $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$  Remplissage respectant la règle de Hund.

$np^3$ :  $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$  Remplissage non-conforme à la règle de Hund.

**Exemple :**

## II.2. Construction du tableau périodique :

Les éléments sont classés par ordre croissant du numéro atomique  $Z$ .

Une ligne correspond à une valeur de  $n$  et une période dans le tableau périodique.

Une colonne correspond à une même configuration électronique externe et à un groupe.

Ligne	Structure électronique de la couche de valence	Remplissage des orbitales atomiques	Nombre maximal d'électrons
1	$1s^{1 \rightarrow 2}$	1s	2
2	$2s^{1 \rightarrow 2} 2p^{1 \rightarrow 6}$	2s 2p	8
3	$3s^{1 \rightarrow 2} 3p^{1 \rightarrow 6}$	3s 3p	8
4	$4s^{1 \rightarrow 2} 3d^{1 \rightarrow 10} 4p^{1 \rightarrow 6}$	4s 3d 4p	18
5	$5s^{1 \rightarrow 2} 4d^{1 \rightarrow 10} 5p^{1 \rightarrow 6}$	5s 4d 5p	18
6	$6s^{1 \rightarrow 2} 4f^{1 \rightarrow 14} 5d^{1 \rightarrow 10} 6p^{1 \rightarrow 6}$	6s 4f 5d 6p	32
7	$7s^{1 \rightarrow 2} 5f^{1 \rightarrow 14} 6d^{1 \rightarrow 10} \dots$	7s 5f 6d	incomplète

Le tableau périodique est constitué de 7 lignes appelées "périodes" et de 18 colonnes appelées "groupes" (sans compter les lanthanides et les actinides).

### II.2.1. Périodes :

Il existe sept périodes (03 courtes et 04 longues).

La période est caractérisée par le nombre  $n$  de la couche de valence.

Le remplissage des orbitales atomiques est le suivant :

- Quand  $n < 4 \implies$  la forme générale est :  $ns \ np$
- Quand  $n \geq 4 \implies$  la forme générale est :  $ns \ (n - 1)d \ np$
- Quand  $n \geq 6 \implies$  la forme générale est :  $ns \ (n - 2)f \ (n - 1)d \ np$

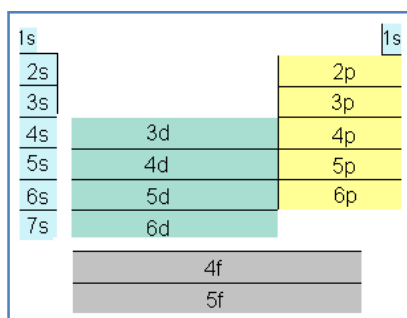


Figure IV.2 : Découpage du tableau périodique suivant le remplissage des sous-couches

### Remarque : (Exceptions de la règle de Klechkowski) :

La règle citée précédemment n'est pas toujours respectée, en particulier pour les sous couches d et f, les configurations avec des sous couches totalement ou semi-remplies sont plus stables ( $nd^{10}$ ,  $nd^5$ ,  $nf^4$ ,  $nf^7$ ).

**Exemple :**

-Le chrome :  ${}_{24}\text{Cr}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^5$  et non pas :  $4s^2 3d^4$

[Ar]  $4s^1 3d^5$  C'est la configuration réduite de  ${}_{24}\text{Cr}$

-Le cuivre :  ${}_{29}\text{Cu}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^{10}$  et non pas :  $4s^2 3d^9$

[Ar]  $4s^1 3d^{10}$  C'est la configuration réduite de  ${}_{29}\text{Cu}$

Sous couche d pleine  $\implies$  Gain de stabilité.

**II.2.2. Groupes :**

Chaque colonne (groupe ou famille) rassemble des éléments ayant la même structure électronique de valence. Les colonnes forment des groupes chimiques (ayant la même structure électronique externe) aux propriétés analogues. Ils sont notés par des chiffres romains de I à VIII.

On distingue deux types de sous-groupes A et B tels que :

- **Sous groupe A** : les électrons de valence occupent les orbitales atomiques s et/ou p.
- **Sous groupe B** : les électrons de valence occupent l'orbitale atomique d.

**Exemple:**

${}_{3}\text{Li}$ :  $1s^2 / 2s^1$

${}_{19}\text{K}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1$

$\implies$  Li et K appartiennent au même groupe car ils ont la même couche de valence ( $1e^-$  sur la sous couche s).

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

${}_{17}\text{Cl}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^5$

$\implies$  F et Cl appartiennent au même groupe car ils ont une structure électronique de valence semblable ( $2e^-$  sur la sous couche s et  $5e^-$  sur la sous couche p).

**II.2.3. Familles :**

Elles se présentent en familles principales (blocs s ou p) et en familles secondaires (blocs d ou f).

- **bloc s** rassemble les éléments possédant une structure électronique externe  $ns^1$ : famille des **alcalins** à l'exception de l'hydrogène (groupe  $I_A$ ) et  $ns^2$ : famille des **alcalinoterreux** à l'exception de l'hélium (groupe  $II_A$ )
- **bloc p** rassemble les éléments possédant une structure électronique externe de  $ns^2 np^x$  ( $1 \leq x \leq 6$ ), on trouve :
  - **les non métaux** ( $ns^2 np^{1 \rightarrow 4}$ ): groupe  $III_A \rightarrow VI_A$
  - **les halogènes** ( $ns^2 np^5$ ): groupe  $VII_A$
  - **les gaz nobles ou gaz rares** ( $ns^2 np^6$ ): groupe  $VIII_A$

- **bloc d** rassemble les éléments qui ont une structure électronique externe  $ns^2(n-1)d^y$  ( $1 \leq y \leq 10$ ).

Les éléments sont dits **métaux de transition** (groupe III<sub>B</sub> → VIII<sub>B</sub>).

Les éléments appartenant au groupe VIII<sub>B</sub>, refermant 3 colonnes, sont dits **les triades** :

**Fe** ( $4s^2 3d^6$ ), **Co** ( $4s^2 3d^7$ ), **Ni** ( $4s^2 3d^8$ ) du fait de la similitude de leurs propriétés chimiques.

- **bloc f** rassemble les éléments qui ont une structure externe  $ns^2(n-1)d^y(n-2)f^k$  ( $y = 0$  ou  $1$  ;  $1 \leq k \leq 14$ ).
  - remplissage de la sous-couche **4f** : famille des **lanthanides** ou **terres rares**
  - remplissage de la sous-couche **5f** : famille des **actinides**.

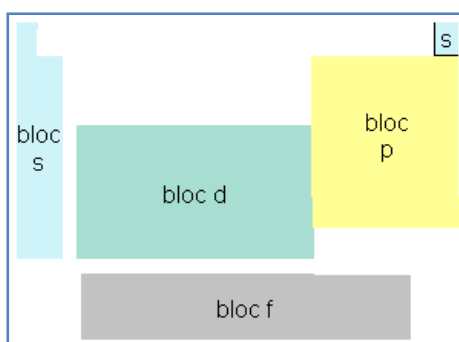


Figure IV.3 : Découpage du tableau périodique suivant les blocs

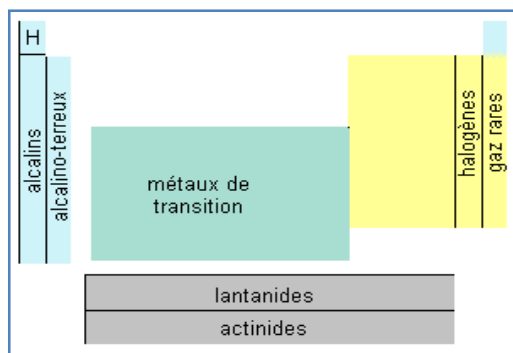
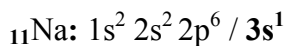


Figure IV.4 : Découpage du tableau périodique suivant la famille des éléments

### Exemples:



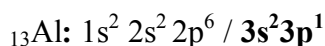
Couche de valence  $3s^1$

$n = 3 \implies$  Na appartient à la 3<sup>ème</sup> période

Na possède  $1e^-$  de valence  $\implies$  I

Remplissage du bloc s  $\implies$  Sous groupe A

} Na appartient au groupe I<sub>A</sub>



Couche de valence  $3s^2 3p^1$

$n = 3 \implies$  Al appartient à la 3<sup>ème</sup> période

Al possède  $3e^-$  de valence  $\implies$  III  
 Remplissage du bloc p  $\implies$  Sous groupe A } Al appartient au groupe III<sub>A</sub>

**Remarque:**

- Les éléments des colonnes 8 à 10 (bloc d) appartiennent au groupe (VIII). On les appelle les triades.
- Particularité dans les éléments de transition : Certains éléments du bloc d dont la structure externe est sous forme :  $(ns^1(n-1)d^x)$  où  $(x = 5 \text{ ou } 10)$  (sous couche d est partiellement ou complètement remplie) ; cette structure leur confère une plus grande stabilité.

**Exemples:**

$_{21}\text{Se}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^1$

Couche de valence  $4s^2 3d^1$

$n = 4 \implies$  Se appartient à la 4<sup>ème</sup> période

Se possède  $3e^-$  de valence  $\implies$  III  
 Remplissage du bloc d  $\implies$  Sous groupe B } Se appartient au groupe III<sub>B</sub>

$_{45}\text{Rh}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^7$

Couche de valence  $5s^2 4d^7$

$n = 5 \implies$  Rh appartient à la 5<sup>ème</sup> période

Rh possède  $9e^-$  de valence  $\implies$  VIII  
 Remplissage du bloc d  $\implies$  Sous groupe B } Rh appartient au groupe VIII<sub>B</sub> (Triades)

$_{48}\text{Cd}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^{10}$

Couche de valence  $5s^2 4d^{10}$

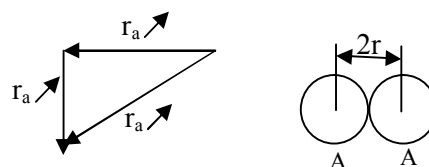
$n = 5 \implies$  Cd appartient à la 5<sup>ème</sup> période

Cd possède  $12e^-$  de valence  $\implies$  II  
 Remplissage du bloc d  $\implies$  Sous groupe B } Cd appartient au groupe II<sub>B</sub>

**III. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments :****III.1. Rayon atomique  $r_a$  :**

On peut définir le rayon atomique comme étant la moitié de la distance entre les centres des deux atomes identiques liés par une liaison simple.

- Sur une période : si  $Z$  augmente alors  $r_a$  diminue
- Sur une colonne : si  $Z$  augmente alors  $r_a$  augmente



**Exemple :**

$$d_{\text{H-H}} = 2r_{\text{H}} = 0,74\text{\AA} \implies r_{\text{H}} = 0,37\text{\AA}$$

**III.2. Rayon ionique  $r_i$  :**

D'une manière générale :

\* Les cations sont plus petits que leurs atomes parents :  $r_i (\text{cation}) < r_a$

\* Les anions sont plus gros que leurs atomes parents :  $r_i (\text{anion}) > r_a$

\* Pour les ions ayant la même configuration électronique ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ...),  $r_i$  diminue lorsque  $Z$  augmente.

\* à charges égales, le rayon ionique varie dans le même sens que le rayon atomique : si  $Z$  augmente alors  $r_i$  diminue.

$$\implies r_i (\text{cation}) < r_a < r_i (\text{anion})$$

**Exemples :**

$$r_{\text{Li}} = 1,57\text{\AA} \text{ et } r_{\text{Li}^+} = 0,58\text{\AA}$$

$$r_{\text{O}} = 0,73\text{\AA} \text{ et } r_{\text{O}^{2-}} = 1,26\text{\AA}$$

**III.3. Energie d'ionisation ( $E_i$ ) :**

L'énergie d'ionisation d'une manière générale est l'énergie mise en jeu lors d'un arrachement d'un électron d'un atome à l'état gazeux.

**Remarque :**

Il existe plusieurs niveaux d'ionisation :

1<sup>ère</sup> ionisation correspond à l'arrachement du premier électron :  $\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{X}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ ,  $E_{i1}$  ;

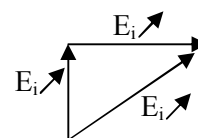
2<sup>ème</sup> ionisation correspond à l'arrachement du 2<sup>ème</sup> électron :  $\text{X}^+(\text{g}) \rightarrow \text{X}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$ ,  $E_{i2}$  ;

3<sup>ème</sup> ionisation correspond à l'arrachement du 3<sup>ème</sup> électron :  $\text{X}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{X}^{3+}(\text{g}) + \text{e}^-$ ,  $E_{i3}$  ;

$n^{\text{ème}}$  ionisation correspond à l'arrachement du  $n^{\text{ème}}$  électron :  $\text{X}^{n+}(\text{g}) \rightarrow \text{X}^{n+1}(\text{g}) + \text{e}^-$ ,  $E_{in}$ .

Avec:  $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} \dots < E_{in}$ .

- Sur une même période : si  $Z$  augmente alors  $E_i$  augmente.
- Sur un même groupe : si  $Z$  augmente alors  $E_i$  diminue.

**Exemples:**

$${}^3\text{Li}: 1s^2 / 2s^1; E_i = 520\text{kJ/mol}$$

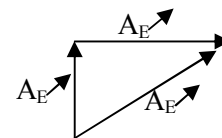
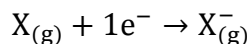
$${}^9\text{F}: 1s^2 / 2s^2 2p^5; E_i = 168\text{kJ/mol}$$

$${}^{37}\text{Rb}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^1; E_i = 402\text{kJ/mol}$$

Un atome qui perd un ou plusieurs électrons est dit électropositif.

### III.4. Affinité électronique:

L'affinité électronique  $A_E$  est l'énergie dégagée lorsque l'atome en phase gazeuse capte un électron.



#### Exemples :

$${}_{17}\text{Cl} : A_E = 349 \text{ kJ/mol};$$

$${}_{35}\text{Br} : A_E = 325 \text{ kJ/mol}$$

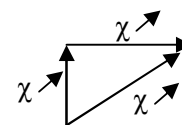
Tableau IV.2 Affinités électroniques de quelques éléments

H 2,1												
Li 1,0	Be 1,5						B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2						Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Cr 1,6	Fe, Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	Mo 1,8		Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	
Cs 0,7	Ba 0,9	W 1,7		Pt 2,2	Au 2,4	Hg 2	Tl 2	Pb 1,9	Bi 2	Po 2	At 2,2	
Fr 0,7	Ra 0,9											

### III.5. Électronégativité ( $E_N$ ):

L'électronégativité est une grandeur qui mesure l'aptitude d'un élément pour attirer vers lui les électrons d'où il lui faut beaucoup d'énergie pour lui arracher un de ses électrons et aussi au sein d'une liaison d'où l'apparition de charges partielles  $\delta^-$  et  $\delta^+$ .

Un élément qui capte facilement un ou plusieurs électrons est dit électronégatif.



L'électronégativité est une grandeur relative. Il existe différentes échelles d'électronégativité comme l'échelle de Millikan et celle de Pauling.

#### III.5.1. Echelle de Millikan :

Selon Millikan l'électronégativité est calculée par la formule suivante :

$$E_N = \frac{K}{2} (E_{i1} + A_{E1}); \quad \text{avec : } K = 0,317; (E_{i1} \text{ et } A_{E1}) \text{ en eV.}$$

#### Exemple :

Calculer l'électronégativité du fluor F, sachant que  $A_{E1}$  et  $E_{i1}$  de l'atome de fluor sont respectivement : 3,40 eV et 17,40 eV.

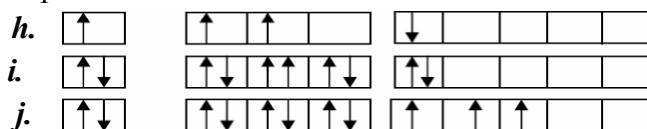
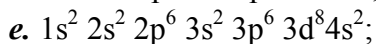
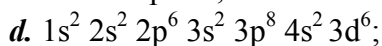
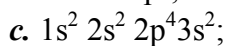
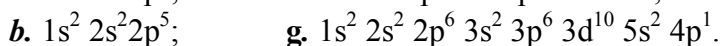
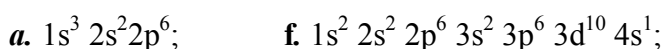
#### Solution :

$$E_N = \frac{K}{2} (E_{i1} + A_{E1}) = \frac{0,317}{2} (17,40 + 3,40) = 3,30 \text{ eV.}$$

## Exercices

### Exercice 1

- 1- Enumérez les règles de remplissage des orbitales atomiques.
- 2- Indiquer si les symboles suivants caractérisent ou non une orbitale atomique : 4s, 1s, 2d, 3d, 4f, 4p et 5g. Classer en justifiant les orbitales atomiques correctes dans l'ordre décroissant d'énergie.
- 3- Parmi les configurations suivantes, quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de remplissage ? Justifier.



### Exercice 2

- 1- Donnez les configurations électroniques à l'état fondamental des atomes suivants :  $_{18}\text{Ar}$ ,  $_{29}\text{Cu}$ ,  $_{38}\text{Sr}$ ,  $_{42}\text{Mo}$  et  $_{53}\text{I}$ .
- 2- Représentez les électrons de valence dans leur cases quantiques.
- 3- Indiquer sous forme d'un tableau les valeurs des quatre nombres quantiques caractérisant les électrons de valence pour chacun des atomes.
- 4- Situer ces éléments dans le tableau périodique. À quelle famille chimique appartiennent ces éléments.

### Exercice 3

I- Considérant les éléments suivants :  $_{19}\text{A}$ ,  $_{11}\text{B}$ ,  $_{12}\text{E}$ . Les affirmations suivantes sont-elles exactes ? Justifier.

- Les composés A, B et E ont des rayons atomiques classés dans cet ordre :  $r(\text{E}) < r(\text{B}) < r(\text{A})$ .
- Les composés A, B et E ont une affinité électronique faible.
- E est celui qui a l'énergie de 2<sup>ème</sup> ionisation la plus forte.

II- Soient les éléments :  $_{16}\text{S}$ ,  $_{24}\text{Cr}$ ,  $_{39}\text{Y}$  et  $_{44}\text{Mo}$ .

- 1- Classer ces éléments selon leurs rayons atomiques, leurs énergies d'ionisation et leurs électronégativités croissants.
- 2- Qui de l'ion sulfure ( $\text{S}^{2-}$ ) et de l'atome de soufre S est le plus petit ?

**Exercice 4**

Répondre par « vrai » ou « faux », en justifiant à chaque fois votre réponse.

- 1- L'Indium ( $_{49}\text{In}$ ) possède trois électrons célibataires et une case vide dans sa couche externe.
- 2-  $_{56}\text{Ba}^{2+}$ ,  $_{52}\text{Te}^{2-}$  et  $_{54}\text{Xe}$  ont la même structure électronique.
- 3- L'ion le plus stable susceptible de se former à partir du Technétium est  $_{43}\text{Tc}^{2+}$ .
- 4- L'affinité électronique de l'alcalin de la cinquième période est inférieure à celle du Zirconium ( $_{40}\text{Zr}$ ).

## Corrigés des exercices

### Exercice 1

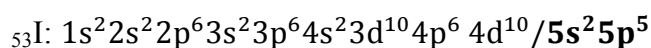
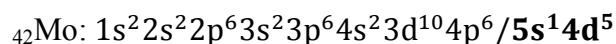
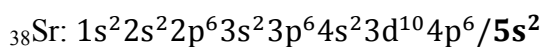
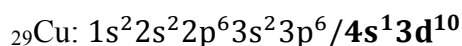
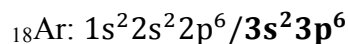
- 1- Les règles de remplissage des orbitales atomiques sont :
- **Règle de stabilité** : Les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas.
  - **Règle de Pauli** : Principe d'exclusion : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques tous identiques. Autrement dit, dans une case quantique, les électrons doivent avoir des spins anti parallèles.
  - **Règle de Hund** : L'état électronique fondamental correspond à un maximum de spins parallèles ; La multiplicité des spins est maximale.
  - **Règle de Klechkowski** : Le remplissage des sous couches se fait dans l'ordre de  $(n + l)$  croissant.

Si, pour deux sous couches, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de  $n$  se remplit la première.




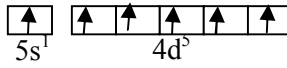

- 2- Les symboles qui caractérisent une orbitale atomique sont :  
 $4s, 1s, 3d, 4f$  et  $4p$  et leur classement s'effectue dans l'ordre de  $(n + l)$  croissant suivant:  
 $4f > 4p > 3d > 4s > 1s$
- 3- Les configurations qui ne respectent pas les règles de remplissage sont :
- a.  $1s^3 2s^2 2p^6$ ; la sous couche  $s$  peut contenir deux électrons au maximum.
  - c.  $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2$ ; l'orbitale  $2p$  se remplit avant l'orbitale  $3s$ .
  - d.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 4s^2 3d^6$ ; la sous couche  $p$  peut contenir au maximum six électrons.
  - g.  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 5s^2 4p^1$ ; l'orbitale  $4s$  à la place de  $5s$ .
  - h.  $\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$ ; non respect des règles de Klechkowski et de Hund.
  - i.  $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$  non respect de la règle de Pauli.

### Exercice 2

- 1- La configuration électronique à l'état fondamental de chacun des atomes suivants :



## 2- Représentation des électrons de valence de chaque atome dans des cases quantiques :

- La couche de valence de  $_{18}\text{Ar}$ :  $3s^2 3p^6 \rightarrow$  
- La couche de valence de  $_{29}\text{Cu}$ :  $4s^1 3d^{10} \rightarrow$  
- La couche de valence de  $_{38}\text{Sr}$ :  $5s^2 \rightarrow$  
- La couche de valence de  $_{42}\text{Mo}$ :  $5s^1 4d^5 \rightarrow$  
- La couche de valence de  $_{53}\text{I}$ :  $5s^2 5p^5 \rightarrow$  

## 3-

Élément	n	l	m	$m_s$
$_{18}\text{Ar}$	3	1	1	0
$_{29}\text{Cu}$	4	2	0	1/2
$_{38}\text{Sr}$	5	0	0	0
$_{42}\text{Mo}$	5	2	1	$6(1/2) = 3$
$_{53}\text{I}$	5	1	1	1/2

## 4-

- $_{18}\text{Ar}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6$ 
  - couche de valence  $3s^2 3p^6$ :  $n = 3 \implies$  Ar appartient à la 3<sup>ème</sup> période.
  - $8e^-$  de valence  $\implies$  groupe VIII
  - remplissage du bloc p  $\implies$  sous groupe A

Donc l'argon Ar appartient à la famille des gaz rares.

- $_{29}\text{Cu}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^1 3d^{10}$ 
  - couche de valence  $4s^1 3d^{10}$ :  $n = 4 \implies$  Cu appartient à la 4<sup>ème</sup> période.
  - $11e^-$  de valence  $\implies$  groupe I
  - remplissage du bloc d  $\implies$  sous groupe B

Le cuivre Cu appartient à la famille des métaux de transition.

- $_{38}\text{Sr}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2$ 
  - couche de valence  $5s^2$ :  $n = 5 \implies$  Sr appartient à la 5<sup>ème</sup> période.
  - $2e^-$  de valence  $\implies$  groupe II
  - remplissage du bloc s  $\implies$  sous groupe A

Le Sr appartient à la famille des alcalino-terreux.

- $_{42}\text{Mo}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^1 4d^5$ 
  - couche de valence  $5s^1 4d^5$ :  $n = 5 \implies$  Mo appartient à la 5<sup>ème</sup> période.
  - $6e^-$  de valence  $\implies$  groupe VI
  - remplissage du bloc d  $\implies$  sous groupe B

Le molybdène Mo appartient à la famille des métaux de transition.

- ${}_{53}\text{I}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} / 5s^2 4p^5$ 
  - couche de valence  $5s^2 4p^5$ :  $n = 5 \implies$  I appartient à la 5<sup>ème</sup> période.
  - $7e^-$  de valence  $\implies$  groupe VII
  - remplissage du bloc p  $\implies$  sous groupe A

L'iode I appartient à la famille des halogènes.

### Exercice 3

I- Soient les éléments suivants :  ${}_{19}\text{A}$ ,  ${}_{11}\text{B}$ ,  ${}_{12}\text{E}$ . Nous devons d'abord écrire leurs configurations électroniques puis les classer dans le tableau périodique.

- ${}_{19}\text{A}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6 / 4s^1$ ;  $[\text{}_{18}\text{Ar}] 4s^1$ ;
  - couche de valence:  $4s^1 \implies$  A appartient à la 4<sup>ème</sup> période.
  - $1e^-$  de valence  $\implies$  groupe I
  - remplissage du bloc s  $\implies$  sous groupe A

Donc l'élément  ${}_{19}\text{A}$  appartient à la 4<sup>ème</sup> période et groupe  $\text{I}_A$  du tableau périodique.

- ${}_{11}\text{B}: 1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^1$ ;  $[\text{}_{10}\text{Ne}] 3s^1$ ;
  - couche de valence  $3s^1$ :  $\implies$  B appartient à la 3<sup>ème</sup> période.
  - $1e^-$  de valence  $\implies$  groupe I
  - remplissage du bloc s  $\implies$  sous groupe A

Donc l'élément  ${}_{11}\text{B}$  appartient à la 3<sup>ème</sup> période et groupe  $\text{I}_A$  du tableau périodique.

- ${}_{12}\text{E}: 1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2$ ;  $[\text{}_{10}\text{Ne}] 3s^2$ ;
  - couche de valence:  $3s^2 \implies$  E appartient à la 3<sup>ème</sup> période.
  - $2e^-$  de valence  $\implies$  groupe II
  - remplissage du bloc s  $\implies$  sous groupe A

Donc l'élément  ${}_{12}\text{E}$  appartient à la 3<sup>ème</sup> période et groupe  $\text{II}_A$  du tableau périodique.

On en déduit que :

- les éléments  ${}_{11}\text{B}$  et  ${}_{12}\text{E}$  appartiennent à la même période ( $n = 3$ ).
- les éléments  ${}_{19}\text{A}$  et  ${}_{11}\text{B}$  appartiennent au même groupe ( $\text{I}_A$ ).

\* Le rayon atomique :

$r_a$  diminue quand  $Z$  augmente sur une période  $\implies r_a({}_{12}\text{E}) < r_a({}_{11}\text{B})$

$r_a$  augmente quand  $Z$  augmente sur une colonne  $\implies r_a({}_{11}\text{B}) < r_a({}_{19}\text{A})$

$\implies r_a({}_{12}\text{E}) < r_a({}_{11}\text{B}) < r_a({}_{19}\text{A})$

$\implies$  l'affirmation est juste.

\* L'affinité électronique :

Les éléments  ${}_{19}\text{A}$ ,  ${}_{11}\text{B}$  et  ${}_{12}\text{E}$  se situent à gauche du tableau périodique et successivement en 4<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> période donc possèdent des affinités électroniques les plus faibles.

==> l'affirmation est juste.

\* L'énergie de 2<sup>ème</sup> ionisation :

C'est l'énergie nécessaire pour arracher le 2<sup>ème</sup> électron. Comme  ${}_{12}\text{E}$  possède  $2e^-$  de valence, il aura l'énergie de 2<sup>ème</sup> ionisation la plus faible par rapport à  ${}_{19}\text{A}$  et  ${}_{11}\text{B}$ .

==> l'affirmation est fausse.

**II-** Soient les éléments :  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{24}\text{Cr}$ ,  ${}_{39}\text{Y}$  et  ${}_{42}\text{Mo}$ .

1- Situation des éléments dans le tableau périodique

- ${}_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^4$ ;  $[\text{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ ; ∈ la 3<sup>ème</sup> période et groupe VII<sub>A</sub>
- ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 / 4s^2 3d^4$ ;  $[\text{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^4$ ; ∈ la 4<sup>ème</sup> période et groupe VII<sub>B</sub>
- ${}_{39}\text{Y} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^1$ ;  $[\text{}_{36}\text{Kr}] 5s^2 4d^1$ ; ∈ la 5<sup>ème</sup> période et groupe III<sub>B</sub>
- ${}_{42}\text{Mo} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^1 4d^5$ ;  $[\text{}_{36}\text{Kr}] 5s^1 4d^5$ ; ∈ la 5<sup>ème</sup> période et groupe VII<sub>B</sub>

==>  ${}_{39}\text{Y}$  et  ${}_{42}\text{Mo}$  ∈ la même période (5<sup>ème</sup>).

==>  ${}_{24}\text{Cr}$  et  ${}_{42}\text{Mo}$  ∈ même groupe (VII<sub>B</sub>).

\* Les rayons atomiques :

On sait que:

Sur une période :  $r_a$  diminue quand  $Z$  augmente ==>  $r_a({}_{42}\text{Mo}) < r_a({}_{39}\text{Y})$

Sur une colonne :  $r_a$  augmente quand  $Z$  augmente ==>  $r_a({}_{24}\text{Cr}) < r_a({}_{42}\text{Mo})$

==>  $r_a({}_{24}\text{Cr}) < r_a({}_{42}\text{Mo}) < r_a({}_{39}\text{Y})$

Prenons un élément X du même groupe que  ${}_{16}\text{S}$  et de la même période que Cr.

On aura alors :  $r_a(\text{X}) < r_a({}_{24}\text{Cr})$  et  $r_a({}_{16}\text{S}) < r_a(\text{X})$

==>  $r_a({}_{16}\text{S}) < r_a(\text{X}) < r_a({}_{24}\text{Cr})$

D'après l'inégalité précédente, on déduit que :  $r_a({}_{16}\text{S}) < r_a({}_{24}\text{Cr})$ .

D'où le classement des rayons atomiques croissants:

$r_a({}_{16}\text{S}) < r_a({}_{24}\text{Cr}) < r_a({}_{42}\text{Mo}) < r_a({}_{39}\text{Y})$

\* Les énergies d'ionisation:

Contrairement aux rayons atomiques les énergies d'ionisation évoluent comme suit :

Sur une même période :  $E_i$  augmente quand  $Z$  augmente.

Sur un même groupe :  $E_i$  diminue quand  $Z$  augmente.

$$\implies E_i(39Y) < E_i(42Mo) < E_i(24Cr) < E_i(16S).$$

\* Les électronégativités :

L'électronégativité suit l'évolution de l'énergie d'ionisation.

$$\implies E_N(39Y) < E_N(42Mo) < E_N(24Cr) < E_N(16S)$$

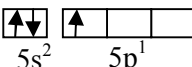
2- On sait que :  $r_a < r_i(\text{anion}) \iff r_a(S) < r_i(S^{2-})$

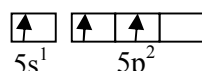
Donc l'atome de soufre est plus petit que l'ion sulfure.

#### Exercice 4

Répondre par « vrai » ou « faux », en justifiant les réponses.

1- L'Indium ( $_{49}\text{In}$ ) possède trois électrons célibataires et une case vide dans sa couche externe :

$_{49}\text{In}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} / 5s^2 5p^1$   à l'état fondamental «**faux**».

 à l'état excité, «**vrai**»

2-  $_{56}\text{Ba}^{2+}$ ,  $_{52}\text{Te}^{2-}$  et  $_{54}\text{Xe}$  ont la même structure électronique «**vrai**» ;

$\text{Ne}^-(_{54}\text{Xe}) = \text{Ne}^-(_{56}\text{Ba}^{2+}) = \text{Ne}^-(_{52}\text{Te}^{2-}) = 54$ .

3- L'ion le plus stable susceptible de se former à partir du Technétium est  $_{43}\text{Tc}^{2+}$  «**faux**».

$_{43}\text{Tc}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^5$

4- L'affinité électronique de l'alcalin de la cinquième période est inférieure à celle du Zirconium ( $_{40}\text{Zr}$ ) «**vrai**» ;

$_{40}\text{Zr}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / 5s^2 4d^2 \in$  la 5<sup>ème</sup> période.

On sait que le long d'une période, l'affinité électronique augmente avec Z et on a le Zirconium et l'alcalin en question appartiennent à la même période

$\implies A_E(\text{l'alcalin de la 5<sup>ème</sup> période}) < A_E(_{40}\text{Zr})$ .

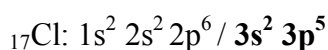
## Les liaisons chimiques

### I. La liaison covalente dans la théorie de Lewis :

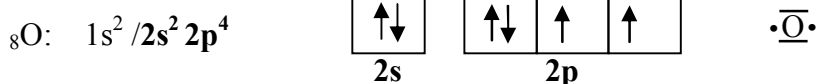
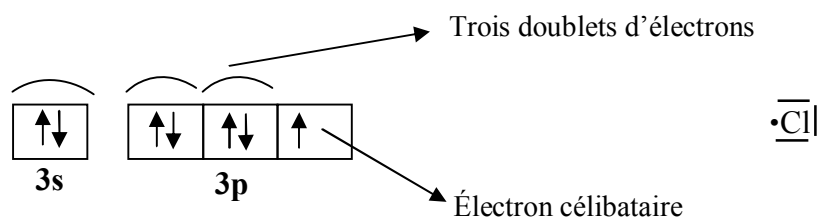
#### I.1. Couche de valence :

À l'état fondamental, les électrons de la couche dont le nombre quantique principal  $n$  est le nombre le plus élevé jouent un rôle principal dans les réactions chimiques, ces électrons ont une importante contribution à la formation des liaisons entre atomes. Cette couche est dite: couche de valence ou couche externe, ou encore couche périphérique. La présence de doublets d'électrons, d'électrons célibataires ou d'orbitales atomiques vides (cases vides), détermine les propriétés chimiques d'un élément donné.

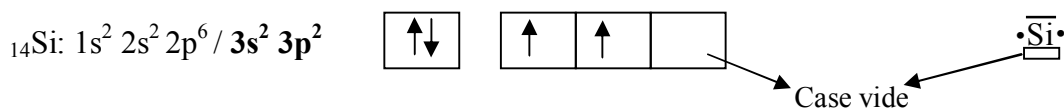
#### Exemple:



Le nombre quantique  $n$  le plus élevé dans ce cas est  $n = 3$ , de même nous remarquons que la couche de valence comporte trois doublets d'électrons et un électron célibataire.



La couche de valence de l'oxygène possède deux doublets et deux électrons célibataires.



La couche de valence du silicium possède un doublet, deux électrons célibataires et une case vide.

On peut généralement utiliser la représentation de Lewis, elle consiste à matérialiser les électrons de la couche de valence (externes) par des points disposés autour du symbole de l'élément et la case vide par un rectangle.

## I.2. Les différents types de liaisons:

### a- La liaison covalente :

Quand deux atomes (A et B) se trouvent en contact, ils peuvent mettre en commun un ou plusieurs de leurs électrons de valence et former ainsi des liaisons. Chacun des deux atomes apporte un de ses électrons célibataires de la couche de valence, et occupe tout seul une case quantique (c'est-à-dire électron célibataire) les deux électrons provenant des deux atomes s'apparient pour former une liaison entre l'atome A et l'atome B. la liaison covalente est une liaison forte de type  $\sigma$ .

**Remarque :** le doublet assurant la liaison est dit liant, celui qui n'assure pas de liaison est dits non-liant, on l'appelle aussi doublet libre ou encore paire libre.

### b- La liaison covalente dative (ou de coordination) :

Elle se forme entre deux atomes, l'un des deux atomes (par exemple l'atome B) est l'atome donneur fournit un doublet de sa couche externe, l'autre atome (l'atome A) est donc l'atome accepteur qui comporte une lacune électronique (case vide) dans sa couche de valence reçoit ce doublet.

### c- La liaison ionique :

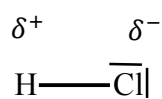
Si les deux atomes A et B forment la molécule A-B ont une grande différence d'électronégativité, l'élément le plus électronégatif accapare (prend) l'électron de l'élément le moins électronégatif. La molécule est alors constituée de deux ions  $A^+$  et  $B^-$ .

Il n'y a plus une mise en commun de doublet d'électrons entre les deux atomes qui forment la liaison, mais un transfert d'électron d'un atome à un autre. C'est la liaison ionique.

### d- La liaison Polarisée :

Lorsque deux atomes liés par covalence sont identiques ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$  etc.) le doublet qu'ils ont en commun est équitablement partagé entre les deux atomes, ce doublet se trouve à égale distance des deux noyaux, le nuage électronique est symétrique par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de la liaison A-B.

Par contre si les deux atomes ne sont pas identiques ( $HCl$ ,  $CO$  etc.), les deux atomes n'ont pas la même électronégativité, le plus électronégatif attire les électrons vers lui, le nuage électronique ne sera plus symétrique tout au long de la liaison, il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif. On dit que la liaison covalente est polarisée. L'élément le plus électronégatif présente un excès de charge négative  $\delta^-$  par contre l'autre atome présente un déficit de charge  $\delta^+$ .

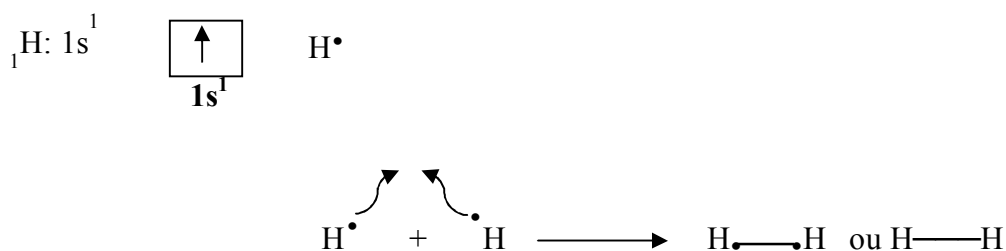


### I.3. diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires :

Lewis a proposé en 1919, un modèle auquel il définit la liaison covalente comme étant le résultat d'un partage d'électrons : entre deux atomes le diagramme de Lewis permet de représenter la liaison, en visualisant la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres et des ions. Les électrons célibataires sont représentés par des points, les doublets (paires) d'électrons sont désignés par des tirets ; on distingue des doublets liants (DL) et les doublets non liants (DNL).

#### Exemple d'application :

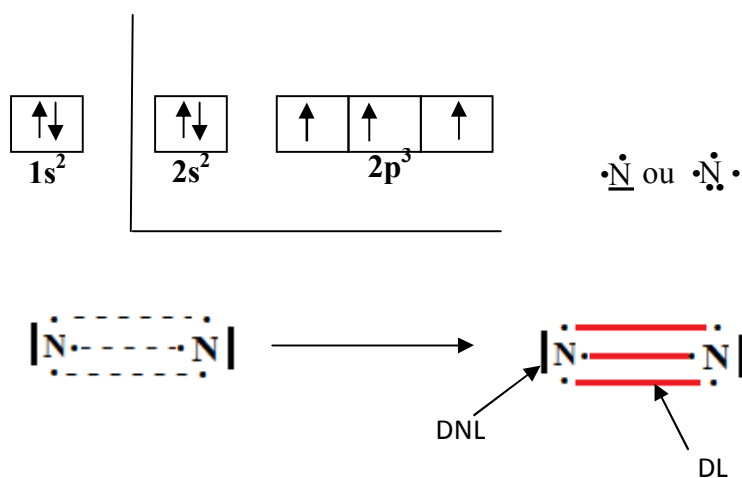
Formation de la liaison covalente au sein de la molécule de dihydrogène H<sub>2</sub>



Formation de la liaison covalente dans la molécule de di azote N<sub>2</sub>

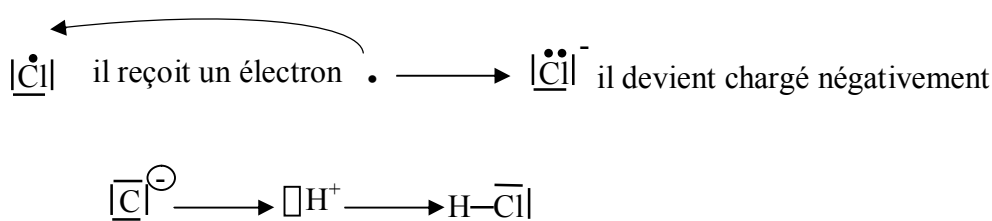
- Lewis s'intéresse aux électrons de la couche de valence.

${}_7\text{N}: 1s^2 / 2s^2 2p^3$



${}_0\text{H}: 1s^0$       $1s^0$     H<sup>+</sup>

${}_{17}\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^5$

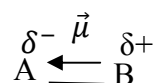


## II. La liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partiel de la liaison:

Si la molécule est constituée de deux atomes différents A et B, la différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une polarisation, l'atome le plus électronégatif attire le nuage électronique vers lui, il y'a formation d'un dipôle; un pôle riche en électrons chargé négativement  $\delta^-$  et un pôle pauvre en électrons chargé positivement. Les deux pôles se trouvent à une distance d l'un de l'autre.

### ❖ moment dipolaire :

Soit une molécule diatomique A—B, où A est plus électronégatif que B. Logiquement la paire liante est délocalisée vers A entraînant une polarisation de la liaison A—B :



Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire  $\mu$  (mu) :

$\delta$  : La charge partielle, elle mesure le caractère ionique partiel de la liaison,  $\delta$  est compris entre 0 (liaison apolaire) et 1 (atomes ionisés)  $\text{A}^- \text{---} \text{B}^+$

$\vec{\mu}$ : est un vecteur dirigé du pôle négatif vers le pôle positif, son module dépend de la quantité de charge  $\delta$  et de la distance séparant les deux pôles  $d_{\text{A-B}}$ .

Les charges partielles effectives sont :

$$+q = +\delta \cdot e \text{ et } -q = -\delta \cdot e \text{ d'où } \mu = |\delta| \cdot e \cdot d_{\text{A-B}}$$

Avec :

- La charge élémentaire  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ .
- Le moment dipolaire électrique permanent de la molécule A-B est le vecteur  $\vec{\mu}$ .
- La longueur de la liaison  $d_{\text{A-B}}$  est la distance internucléaire correspondant à la position des atomes à l'équilibre d'un système constitué des deux atomes A et B.
- L'unité de moment dipolaire dans le système international (SI) est: (le Coulomb. mètre C.m), l'unité utilisée couramment est le Debye (D) :

$$1\text{D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$$

### Remarque :

Le moment dipolaire permanent d'une molécule poly atomique est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes les liaisons dans cette molécule.

### ❖ Le caractère ionique partiel de la liaison :

La liaison covalente d'une molécule, peut avoir un caractère partiellement ionique dû à la polarisation de la liaison. La détermination expérimentale du moment dipolaire  $\mu_{\text{A-B}}$  permet d'estimer ce caractère ionique partiel, en effet le caractère ionique ( $\delta$ ) est égale à :

$$\delta = \mu \cdot d \text{ ou encore } \delta \cdot 100\% \text{ en pourcentage.}$$

**Exemple d'application 1 :**

La liaison C – O possède un moment dipolaire  $\mu_{C-O} = 1,2D$  et une distance  $d_{C-O} = 1,43 \text{ \AA}$ .

Quel est le pourcentage du caractère ionique partiel (%CIP) de la liaison C – O.

**Solution :**

Calculons le caractère ionique partiel (%CIP) de la liaison C – O:

$$\mu_{C-O} = q \cdot d = \delta \cdot e \cdot d \leftrightarrow \delta = \frac{\mu_{C-O}}{e \cdot d}$$

$$\delta = \frac{1,2 \times 3,33610^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 1,4310^{-10}} = 0,174 \implies \text{le pourcentage ionique vaut } 17,4\%.$$

**Exemple d'application 2:**

La molécule HF possède un moment dipolaire  $\mu = 1,83 \text{ Debye}$  et une longueur de liaison de  $0,92 \text{ \AA}$ .

Calculer le pourcentage ionique de cette liaison.

**Données :**  $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} SI$ ;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$ ;  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} m$ .

**Solution:**

$$\left. \begin{array}{l} \mu = 1,83 \text{ Debye} \\ d = 0,92 \text{ \AA} \end{array} \right\} \implies \%CIP = \frac{\delta}{e} \cdot 100, \quad \delta = ?$$

$$\mu = \delta \cdot d \implies \delta = \frac{\mu}{d}$$

$$\delta = \frac{1,83 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30}}{0,92 \cdot 10^{-10}} = 0,66 \cdot 10^{-19} C$$

$$\%CIP = \frac{\delta}{e} \cdot 100 = \frac{0,66 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot 100 = 41,25\%.$$

$\implies$  La liaison est ionique à 41,25% et covalente à 58,75% donc la liaison HF est plus covalente qu'ionique.

**- Valence de l'atome :**

Par définition, la valence d'un élément chimique est le nombre maximal de liaisons chimiques (doublets liants) qu'il peut former. Cette notion est directement liée à la configuration électronique de la couche de valence de l'élément chimique considéré (état fondamental ou état excité). Elle est égale au nombre d'électrons célibataires situés dans la couche externe (de valence).

**Remarque :**

Les gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), ont une couche de valence naturellement pleine (remplie), donc ils ne s'unissent pas avec d'autres atomes : leur valence est de 0. Pour cette raison, ils se trouvent dans la nature sous forme de gaz monoatomiques.

**Exemple : La molécule XeF<sub>4</sub>**

Les éléments Xe et F sont situés respectivement sur la 5<sup>ème</sup> et la 2<sup>ème</sup> période. Les configurations électroniques des couches de valence sont respectivement  $5s^2 5p^6$  et  $2s^2 2p^5$ . Dans cette molécule le Xénon est l'atome central et contribue avec 8 électrons de valence. Les 04 Fluors contribuent avec 4

électrons célibataires. En tout la molécule  $\text{XeF}_4$  comporte 12 électrons de valence d'où la nécessité de six orbitales hybrides (06 O.H) de type  $d^2sp^3 \implies$  géométrie octaédrique.

Dans la molécule  $\text{XeF}_4$  il y a deux doublets non liants sur les deux O.H. portées par la direction Oz.

Les 04 électrons célibataires des 04 Fluors vont former 04 liaisons  $\sigma$  avec le Xénon.

$\implies$  La molécule  $\text{XeF}_4$  est plane.

#### - Règle de l'octet ( $8e^-$ ):

Combien de doublets un atome peut-il mettre en commun? Pour répondre à cette question, Lewis a proposé la règle de l'octet : les atomes partagent des électrons entre eux pour s'unir (se lier) afin de s'entourer de quatre doublets d'électrons, c'est-à-dire d'un octet d'électrons. Cette règle n'est pas valable pour l'atome d'hydrogène (1<sup>ère</sup> période) qui s'entoure d'un seul doublet pour réaliser la configuration  $1s^2$  de l'atome d'hélium.

La règle de l'octet n'est valable que pour les atomes appartenant à la 2<sup>ème</sup> et à la 3<sup>ème</sup> période.

#### - Charge formelle ( $C_f$ ):

Pour certaines applications il est nécessaire d'affecter une charge formelle ( $C_f$ ) à chaque atome à partir de la définition suivante :

$$C_f = n_V - \left( n_{\text{NDL}} + \frac{n_{\text{DL}}}{2} \right)$$

$n_V$  : Nombre d'électrons de valence de l'atome tout seul

$n_{\text{NDL}}$  : Nombre d'électrons non liants provenant de paires libres (DNL) après formation de la molécule

$n_{\text{DL}}$  : Nombre d'électrons liants partagés.

**Exemple** :  $\text{NH}_4^+$

Charge formelle sur l'atome d'azote :  $C_f = 5 - \left( 0 + \frac{8}{2} \right) = +1$

La charge formelle correspond au nombre d'électrons que l'atome a gagné ou perdu lors de la formation des liaisons covalentes.

### III. Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR (Valence-Shell-Electron-Pair-Repulsion) :

Dans ce modèle, la disposition dans l'espace des doublets mentionnés dans le modèle de Lewis, est imposée par la répulsion entre les nuages électroniques de valence de chaque atome. Il s'agit d'un procédé de raisonnement simple et efficace pour connaître la géométrie des molécules et de l'hybridation de l'atome central en appliquant les règles de Gillespie :

- ❖ **Règle 1** : On s'intéresse à tous les doublets d'électrons de la couche de valence de l'atome central A. On note m le nombre de doublets liants (qui participent à la liaison) et n le

nombre de doublets non liants (qui ne participent pas à la liaison).  $(m + n)$  est le nombre total de doublets. Ainsi, on obtient une formule de type :



**Question** : Comment choisit-on l'atome central ?

**1<sup>ère</sup> condition** : On choisit l'atome dont le coefficient stœchiométrique est le plus petit.

Sinon, passer à la deuxième condition.

**2<sup>ème</sup> condition** : On choisit l'atome dont le nombre d'électrons célibataires est le plus élevé dans sa configuration électronique. Sinon, passer à la troisième condition.

**3<sup>ème</sup> condition** : On choisit l'atome dont le numéro atomique  $Z$  est le plus élevé.

**Exemple :**

Géométrie de la molécule  $NH_3$  selon Gillespie

- ✓ l'atome central est N  $\implies$  A (choix établi selon la 1<sup>ère</sup> condition).
- ✓ l'atome lié est H, avec  $m = 3$  doublets liants  $\implies$   $X_3$
- ✓ l'atome N dans cette molécule présente un doublet libre ( $n = 1$ )  $\implies$   $E_n = E$

**Résultat** :  $NH_3$  est de type :  $AX_3E \implies$  géométrie : Pyramidale

Pour la molécule  $CH_4$ , elle est de type  $AX_4 \implies$  géométrie : Tétraédrique

- ❖ **Règle 2** : Dans le cas où la molécule présente des liaisons covalentes multiples ( $\sigma + \pi$ ).  
Seule la liaison simple ( $\sigma$ ) est prise en considération.

**Exemple:**

Géométrie de la molécule  $C_2H_4$  ( $H_2C = CH_2$ )

- ✓ l'atome central est C  $\implies$  A (choix établi selon la 1<sup>ère</sup> condition).
- ✓ l'atome est lié à 2H et 1C, avec  $m = 3$  doublets liants  $\implies$   $X_3$
- ✓ l'atome C ne présente pas de doublets non liants ( $n = 0$ )  $\implies$   $E_n = 0$





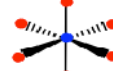
**Résultat** :  $H_2C = CH_2$  est de type  $AX_3 \iff$  géométrie : Trigonale (pour chaque atome de carbone).

- ❖ **Règle 3** : Dans la molécule, les doublets d'électrons n'ont pas la même équivalence.
  - ✓ Un doublet non liant est plus gênant (occupe plus d'espace) qu'un doublet liant.
  - ✓ Une liaison multiple est plus gênante qu'un doublet liant.
  - ✓ Un atome électronégatif est plus gênant qu'un atome électropositif.
  - ✓ Plus le nombre de doublets libres augmente, plus la répulsion entre eux augmente, ce qui entraîne la diminution des angles de la forme géométrique considérée entraînant une déformation de la structure.

À partir de la structure de Lewis d'une molécule, on détermine:

- Le nombre  $m$  de paires liantes entre l'atome central (**A**) et les atomes liés (**X**).
- Le nombre  $n$  de paires non liantes (**E**) de l'atome central.

La formule du composé est donc  $AX_mE_n$  et sa géométrie dépend du nombre de paires électroniques ( $m + n$ ).

$m + n$	Géométries de base	
2	Linéaire	
3	Triangulaire plane	
4	Tétraédrique	
5	Bipyramide trigonale	
6	Octaédrique	

### Exemple d'application :

Prenons les molécules et ion moléculaire suivants :  $CO_2$ ,  $N_3^-$ ,  $O_3$ .

Pour déterminer la géométrie des molécules il faut d'abord :

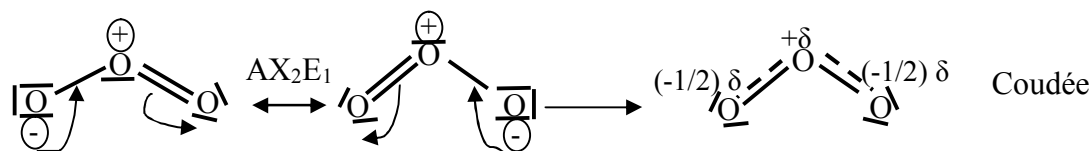
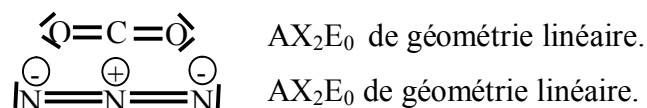
- Déterminer l'atome central,
- Déterminer le nombre d'atomes liés à l'atome central,
- Déterminer la charge formelle sur l'atome central,
- Le nombre de doublets non liants.

La charge de l'atome central dans  $CO_2$ ,  $N_3^-$  et  $O_3$  :  $C_f = n_v - \frac{(n_{NDL} + n_{DL})}{2}$ .

•  $CO_2$  :  $C_f = 4 - \left(0 + \frac{8}{2}\right) = 0$ .

•  $N_3^-$  :  $C_f = 5 - \left(0 + \frac{8}{2}\right) = +1$ .

•  $O_3$  :  $C_f = 6 - \left(2 + \frac{6}{2}\right) = +1$ .



## IV. La liaison chimique dans le modèle quantique :

### IV.1. Théorie des orbitales moléculaires (méthode LCAO) :

Cette méthode appelée (LCAO): Linear Combination of Atomic Orbitals proposée par Millikan en 1932, consiste à admettre pour une molécule diatomique AB que l'orbitale moléculaire  $\Psi$ , fonction d'onde décrivant les ( $e^-$ ) de la liaison dans la molécule AB, peut être présentée sous forme d'une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomique  $\Psi_A$  et  $\Psi_B$  mises en commun par les deux atomes A et B, donc lors de la formation de liaison entre l'atome A et l'atome B, il y a union (recouvrement) des deux orbitales atomiques (O.A) donnant une orbitale moléculaire (O.M). Selon cette méthode l'expression de chaque O.M est sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\Psi_i$ .

$\Psi = \sum C_i \Psi_i$ . Dans le cas d'une molécule diatomique A-B :  $\Psi = \sum C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$ .

La combinaison de N orbitales atomiques donne N orbitales moléculaires, la moitié (N/2) sont des O.M liantes : chacune est une combinaison linéaire d'O.A de même signe dans la région de recouvrement, c'est un recouvrement positif (liant).

Le reste (N/2) des O.M sont des anti-liantes, elles sont relatives à des O.A de signe opposé exprimant un recouvrement négatif (anti-liant). Les O.M anti-liantes sont représentées par un Astéris (\*).

#### Remarque :

Une orbitale est un volume dans l'espace où la probabilité de trouver un électron est maximale d'environ 95%.

#### a- Formation et nature des liaisons :

##### - Recouvrement axial : liaison $\sigma$ :

C'est un recouvrement de deux orbitales de type s, ou d'une orbitale de type s et d'une orbitale de type p, ou encore de deux orbitales p coaxiales, les O.M ainsi formées sont appelées orbitales  $\sigma$ , le recouvrement axial donne naissance de deux O.M sigma ( $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ), une liaison  $\sigma$  présente une libre rotation autour de son axe.

##### - Recouvrement latéral : liaison $\pi$ :

Il concerne les orbitales de type p dont les axes sont parallèles, un recouvrement latéral conduit à une orbitale  $\pi$ . Les liaisons correspondantes sont plus faibles que les liaisons  $\sigma$ . En l'absence d'une symétrie axiale de ces O.M, les liaisons  $\pi$  ne permettent pas une libre rotation.

#### b- Aspect énergétique :

Lorsque les atomes A et B sont loin (sans interaction) l'énergie d'interaction est nulle. Par convention on dit que les atomes sont à une distance infinie l'un de l'autre. Par contre lorsque les

atomes A et B sont rapprochés ils entrent en interaction, l'énergie d'interaction sera égale à la somme de :

- l'énergie d'attraction : noyau de A (ou B) avec les électrons de l'atome B (ou A)
- l'énergie de répulsion : noyau A — noyau B et électrons A — électrons B.

#### IV.2. Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéro-nucléaires :

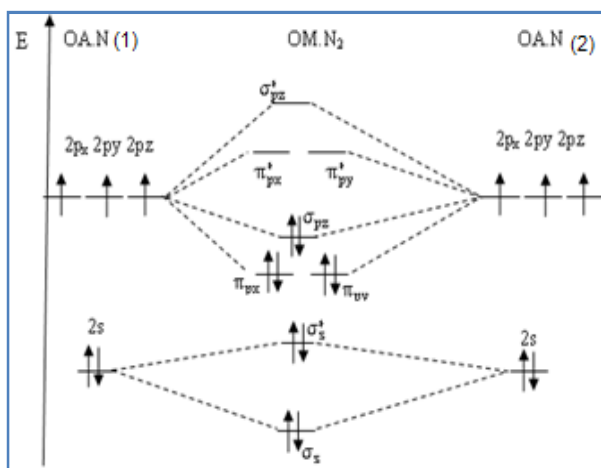
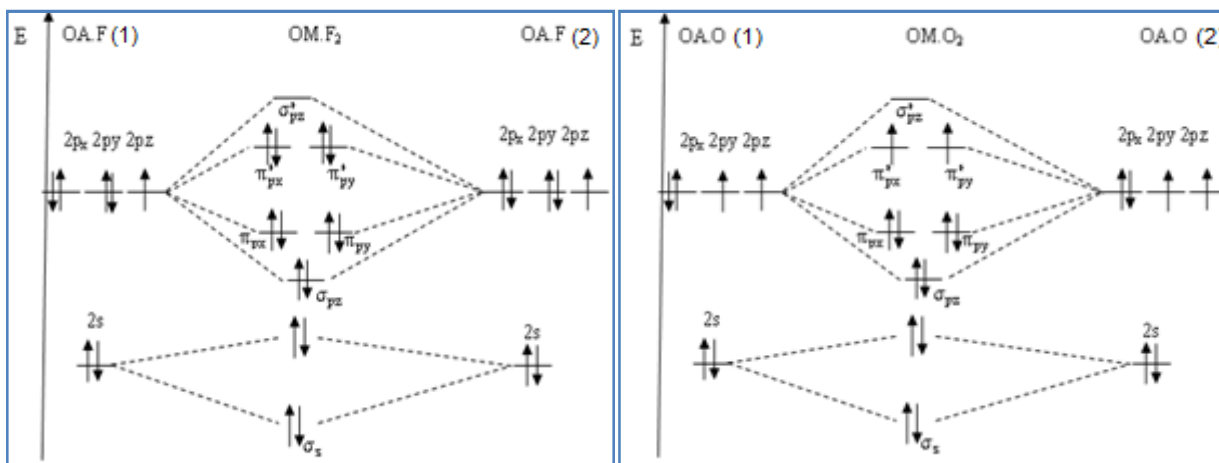
##### a- Diagramme énergétique des molécules :

##### a-1. Diagramme énergétique des molécules diatomiques homo-nucléaires :

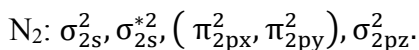
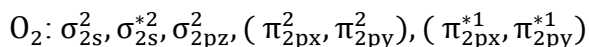
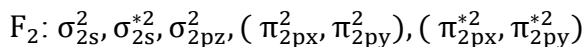
Les molécules homo-nucléaires sont des molécules composées de deux atomes identiques, prenons le cas des molécules  $F_2$ ,  $O_2$ , et  $N_2$ , pour ces trois molécules diatomiques homo-nucléaires, on trouve une simple liaison F-F, une double liaison O=O et une triple liaison  $N\equiv N$ .

**Remarque :** on s'intéresse uniquement aux électrons de valence car les électrons internes n'interviennent pas dans la formation des liaisons.

##### Diagrammes $F_2$ , $O_2$ et $N_2$ :



La distribution des électrons entre les O.M peut se résumer dans les configurations électroniques moléculaires suivantes:



### Remarque :

Dans le cas des molécules diatomiques homo-nucléaires  $A_2$ , l'ordre des niveaux d'énergie est le suivant:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2pz} < (\pi_{2px} = \pi_{2py}) < (\pi_{2px}^* = \pi_{2py}^*) < \sigma_{2pz}^*$$

Mais, dans les molécules légères telles que : ( $N_2, C_2, B_2$  etc.) la différence d'énergie des orbitales  $\sigma_{2s}^*$  et  $\sigma_{2pz}$  est faible, il y'a interaction (corrélacion) entre  $\sigma_{2s}^*$  et  $\sigma_{2pz}$ , ce qui augmente le niveau d'énergie de l'orbitale  $\sigma_{2pz}$ , ce niveau devient alors supérieur à celui des orbitales  $\pi_{2px}$  et  $\pi_{2py}$ .

### a-2. Diagramme énergétique des molécules diatomiques hétéro-nucléaires :

Il s'agit de deux atomes différents A et B, lors de la formation de liaison, la contribution des atomes par des OA différentes (pas le même type ni les mêmes niveaux d'énergie). En générale, plus un élément est électronégatif plus les niveaux d'énergie de ces OA sont plus bas, par convention dans le diagramme énergétique moléculaire, l'élément le plus électronégatif est positionné à droite.

### Exemple :

Prenons comme exemple la molécule HF.

Dans le cas de cette molécule, seules les orbitales atomiques 1s de H et 2p de F dont les niveaux d'énergies sont voisins participent à la formation de la liaison, l'orbitale atomique 1s de H ne peut avoir un recouvrement axial qu'avec une seule orbitale 2p de l'atome de fluore F qui est  $2p_z$ .

### b- Ordre de liaison (OL) :

D'une manière générale l'ordre de liaison est égale à la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants (n) et le nombre d'électrons anti liants ( $n^*$ ). L'ordre de liaison désigne le nombre de liaisons entre deux atomes.

$$\text{Ordre de liaisons O.L} = \frac{1}{2}(n - n^*)$$

$$F_2: \text{O.L} = \frac{1}{2}(8 - 6) = 1$$

$$O_2: \text{O.L} = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2 \implies 2 \text{ liaison } 1\sigma \text{ et la deuxième ne peut être que } \pi$$

### - Nature de liaison :

L'ordre de liaison définit la nature des liaisons. Cet ordre est général, il contient à la fois le nombre de liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ .

Dans le cas où  $O.L = 1$  : une seule liaison qui ne peut être qu'une liaison  $\sigma$

Dans le cas où  $O.L = 2$  : une liaison  $\sigma$  et la deuxième ne peut être qu'une liaison  $\pi$

Dans le cas où  $O.L = 3$  : une liaison  $\sigma$  et de deux liaisons  $\pi$  ( $\pi_x$  et  $\pi_y$ ).

Dans le cas où  $O.L = 0$  : l'ordre de liaison est nul (pas de formation de liaison) donc cette molécule n'existe pas.

**Remarque :**

Entre deux atomes, il ne peut avoir qu'une seule et unique liaison  $\sigma$ , s'il ya plus d'une liaison elle sera nécessairement de type  $\pi$ .

- **Stabilité de liaison et de molécules :**

On ne peut pas comparer la stabilité des molécules sauf si elles se ressemblent, par contre, l'OL entre les atomes oui (par exemple C-C dans un alcène et un autre alcène différent).

**Exemple :**

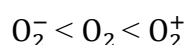
Pour les trois molécules suivantes on a :

$$- O.L(O_2) = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

$$- O.L(O_2^+) = \frac{1}{2} = \frac{1}{2}(8 - 3) = 2,5$$

$$- O.L(O_2^-) = \frac{1}{2} = \frac{1}{2}(8 - 5) = 1,5$$

Donc d'après les valeurs de l'O.L, on classe la stabilité des molécules selon l'ordre croissant suivant :



**c- Propriétés magnétiques :**

L'existence d'interactions entre une molécule donnée et un champ magnétique est liée au mouvement des électrons dans les atomes, ces électrons en mouvement sont assimilables à un aimant qui interagit avec la présence d'un champ magnétique.

**c-1. Diamagnétisme :**

Lorsqu'une molécule comporte un nombre pair d'électrons appariés qui forment des doublets, ces électrons ont le nombre de spin est opposé, il en résulte un moment magnétique global nul (la somme des nombres quantiques de spin de tous les électrons est nulle) ;

Exemple :  $H_2, Cl_2, F_2, H_2O \dots$  etc. ( $M_s = \sum m_s < 0$ ) avec  $M_s$  le nombre total de spin

**c-2. Paramagnétisme :**

Si une molécule possède un nombre impair d'électrons, le moment magnétique total de la molécule n'est pas nul, la molécule est paramagnétique ( $M_s = \sum m_s > 0$ ).

**IV.3. Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques :**

L'hybridation permet à la molécule d'avoir une géométrie plus stable. L'hybridation s'applique à l'atome central dont les orbitales atomiques s'hybrident (s'associent) pour donner lieu à des

nouvelles orbitales dites hybrides, ces dernières vont avoir des recouvrements avec des OA d'autres atomes donnant lieu à des liaisons, pour former la molécule concernée. Il existe cinq (05) types d'hybridation possibles :  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $dsp^3$ ,  $d^2sp^3$ .

$AX_mE_n$  : Si  $m + n = 2 \implies$  hybridation  $sp$  (1 OA de type s + 1 OA de type p)

Si  $m + n = 3 \implies$  hybridation  $sp^2$  (1 OA de type s + 2 OA de type p)

Si  $m + n = 4 \implies$  hybridation  $sp^3$  (1 OA de type s + 3 OA de type p)

Si  $m + n = 5 \implies$  hybridation  $dsp^3$  (1 OA de type s + 3 OA de type p + 1 OA de type d)

Si  $m + n = 6 \implies$  hybridation  $d^2sp^3$  (1 OA de type s + 3 OA de type p + 2 OA de type d)

**Exemple :**

$F_2$ :  $|\overline{F}-\overline{F}|$  :  $AX_1E_3$ ,  $m + n = 4 \implies$  hybridation  $sp^3$ ;

$CO_2$ :  $\langle \overline{O}=\overline{C}=\overline{O} \rangle$ :  $AX_2E_0 = AX_2$ ,  $m + n = 2 \implies$  hybridation  $sp$ ;

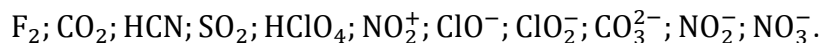
$SO_2$ :  $|\overline{O}-\overline{S}=\overline{O} \rangle$ :  $AX_2E_1$ ,  $m + n = 3 \implies$  hybridation  $sp^2$ ;

$HClO_4$ :  $\begin{array}{c} |\overline{O}| \\ |\overline{O}-\overline{Cl}-\overline{O}-H \\ |\overline{O}| \end{array}$  :  $AX_4$ ,  $m + n = 4 \implies$  hybridation  $sp^3$ .

## Exercices

### Exercice 1

Donner les diagrammes de Lewis des molécules et ions moléculaires suivants, la règle de l'octet est-elle respectée?



*Données :*  ${}_1\text{H}$ ,  ${}_6\text{C}$ ,  ${}_7\text{N}$ ,  ${}_8\text{O}$ ,  ${}_9\text{F}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{17}\text{Cl}$ .

### Exercice 2

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

- 1- Calculer le moment dipolaire de cette molécule, en considérant qu'il est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons O-H.
- 2- Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Données :*  $\mu_{\text{O-H}} = 1,51\text{D}$ ;  $l_{\text{O-H}} = 0,96\text{\AA}$ .

### Exercice 3

- 1- La molécule HCl possède un moment dipolaire ( $\mu = 1,03\text{D}$ ) et une longueur de liaison ( $d = 1,27\text{\AA}$ ). Calculer le pourcentage ionique de cette liaison.
- 2- Même question pour la molécule : HF ( $\mu = 1,83\text{D}$  et  $d = 0,92\text{\AA}$ ).
- 3- Conclusion.

*Données :*  $1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ ;  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{C}$ ;  $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ .

### Exercice 4

- 1- Construire le diagramme des orbitales moléculaires correspondant à la molécule hétéro nucléaire CN et déduire son caractère magnétique.
- 2- Classer par ordre de stabilité croissante les entités moléculaires suivantes : CN,  $\text{CN}^+$  et  $\text{CN}^-$ .
- 3- Représenter le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule SO et donner sa configuration électronique ainsi que son ordre de liaison et son magnétisme.

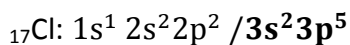
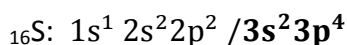
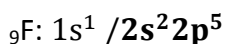
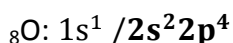
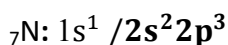
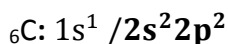
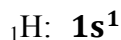
### Exercice 5

- 1- En se basant sur la théorie de Gillespie, préciser la géométrie des molécules suivantes :  $\text{MgF}_2$ ;  $\text{AlCl}_3$ ;  $\text{CH}_4$ ;  $\text{PCl}_5$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{AsCl}_3$ ;  $\text{CO}_2$ .
- 2- Déduire l'état d'hybridation de l'atome central pour chaque molécule.

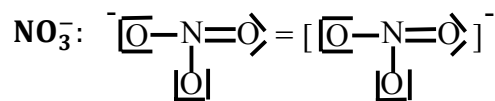
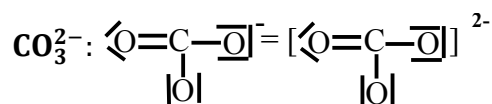
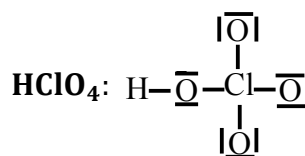
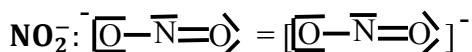
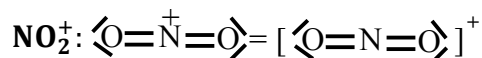
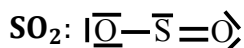
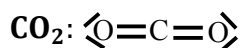
## Corrigés des exercices

## Exercice 1

On donne la structure électronique de tous les atomes qui constituent les molécules et les ions moléculaires :  $F_2$ ;  $CO_2$ ;  $HCN$ ;  $SO_2$ ;  $HClO_4$ ;  $NO_2^+$ ;  $ClO^-$ ;  $ClO_2^-$ ;  $CO_3^{2-}$ ;  $NO_2^-$ ;  $NO_3^-$ .



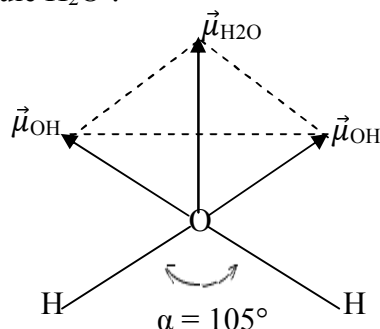
- Les diagrammes de Lewis :



La règle de l'octet est respectée si et seulement si chaque atome soit entouré de 08 électrons (04 doublets). Toutes les molécules et ions moléculaires respectent la règle de l'octet, à part les deux molécules  $HCN$  et  $HClO_4$  puisqu'elles contiennent toutes les deux un atome d'hydrogène qui ne peut pas être entouré de plus de deux électrons.

**Exercice 2**

1- Moment dipolaire de la molécule H<sub>2</sub>O :



L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, ce qui fait la liaison O-H est polarisée.

Il existe un moment dipolaire  $\vec{\mu}_{\text{OH}}$  ayant pour direction la liaison O-H, le sens est par convention dirigé de la charge positive vers la charge négative.

En faisant la somme des deux vecteurs  $\vec{\mu}_{\text{OH}}$ , on obtient le moment dipolaire de la molécule H<sub>2</sub>O qui est dirigé suivant la bissectrice de l'angle HÔH.

$$\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = \vec{\mu}_{\text{OH}} + \vec{\mu}_{\text{OH}}$$

$$|\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}| = 2\mu_{\text{OH}} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 2.1,51 \cos\left(\frac{105}{2}\right) = 1,84 \text{ Debye.}$$

2- Pourcentage ionique de la liaison O-H dans H<sub>2</sub>O :

$$\text{Le pourcentage ionique} = \left(\frac{\mu_{\text{experimental}}}{\mu_{\text{théorique}}}\right) \cdot 100.$$

Le moment dipolaire théorique :  $\mu = \delta \cdot e \cdot d$ , 4,8(en Debye), avec  $\delta = 1$ .

$$\mu_{\text{O-H}} = 1,51 \text{ Debye et } d_{\text{O-H}} = 0,96 \text{ \AA.}$$

$$\% \text{ ionique} = \left[\frac{1,51}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 1,27 \cdot 10^{-10}}\right] \cdot 100 = 32,8$$

==> La liaison est ionique à 32,8%.

**Exercice 3**

1- Calculons le caractère ionique partiel de la liaison H-Cl:

$$\mu_{\text{H-Cl}} = q \cdot d = e \cdot \delta \cdot d \Leftrightarrow \delta = \frac{\mu_{\text{H-Cl}}}{e \cdot d}$$

$$\delta = \frac{1,03 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 1,27 \cdot 10^{-10}} = 0,1687 \implies \text{le pourcentage ionique est de } 16,87 \%$$

2- Pour la molécule HF :

$$\delta = \frac{1,83 \times 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,92 \cdot 10^{-10}} = 0,4139 \implies \text{le pourcentage ionique est de } 41,39 \%$$

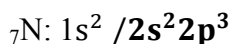
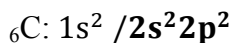
3- Conclusion :

La liaison H-Cl est plus covalente qu'ionique.

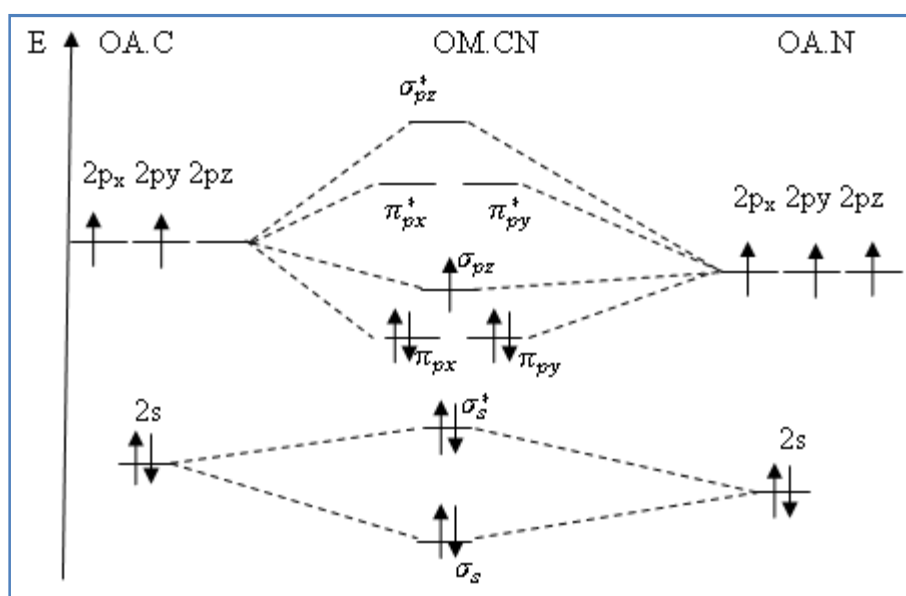
**Exercice 4**

1- Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule hétéro nucléaire de CN :

Pour les molécules hétéro nucléaires formées à partir d'atomes de la deuxième période du tableau périodique, il y a des interactions entre les orbitales atomiques s et p qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires  $\pi_x$  et  $\pi_y$  avec l'orbitale moléculaire  $\sigma_{pz}$ .



L'atome d'azote est plus électronégatif que l'atome de carbone. Les valeurs des énergies des orbitales atomiques de l'azote sont donc plus faibles que celles du carbone.



La configuration électronique de la molécule CN est :  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_{px}^2 = \pi_{py}^2) \sigma_{pz}^1$ .

La présence d'électron célibataire sur les orbitales moléculaires de CN rend cette molécule paramagnétique.

2- On calcule l'ordre de liaison des entités moléculaires suivantes : CN;  $\text{CN}^+$  et  $\text{CN}^-$

$$O.L(\text{CN}) = \frac{1}{2}(7 - 2) = 2,5.$$

$$O.L(\text{CN}^+) = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2.$$

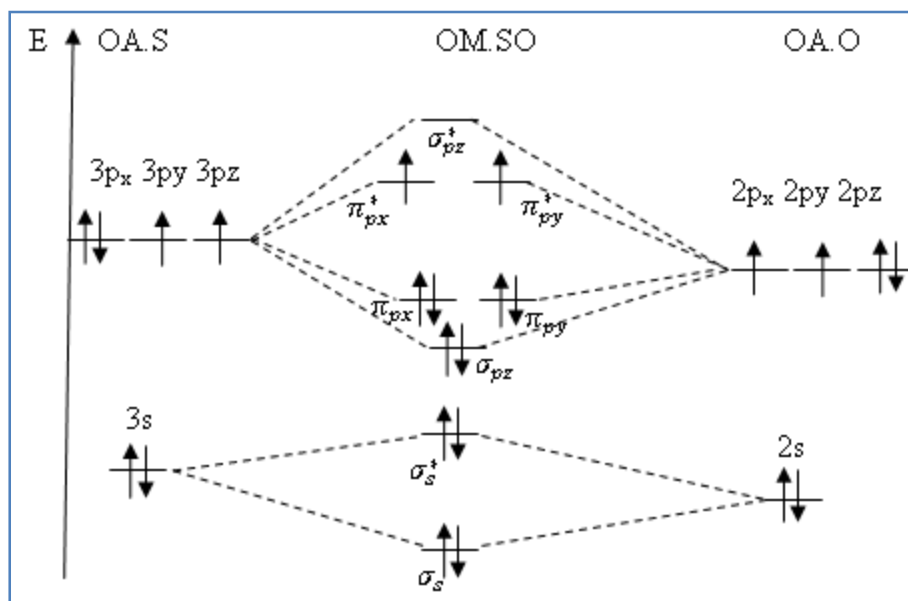
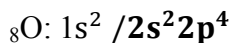
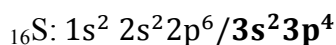
$$O.L(\text{CN}^-) = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3.$$

Lorsque l'ordre de liaison diminue, la longueur de liaison augmente, l'interaction s'affaiblit, la force de la liaison devient moins intense et l'énergie de dissociation  $\Delta H_d$  diminue :

$$O.L(\text{CN}^+) < O.L(\text{CN}) < O.L(\text{CN}^-)$$

D'où l'ordre croissant de la stabilité :  $\text{CN}^+ < \text{CN} < \text{CN}^-$ .

3- Le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule SO :



- La configuration électronique de la molécule SO:  $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_{pz}^2 (\pi_{px}^2 = \pi_{py}^2) (\pi_{px}^{*1} = \pi_{py}^{*1})$ .

L'ordre de liaison de la molécule SO :  $O.L(\text{SO}) = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$

- La molécule SO est paramagnétique puisque elle présente deux électrons célibataires sur ses orbitales moléculaires  $\pi_{px}^*$  et  $\pi_{py}^*$ .

### Exercice 5

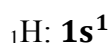
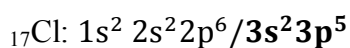
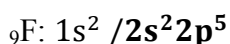
La théorie de Gillespie permet de prévoir la géométrie des molécules.

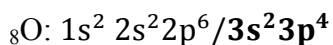
Soit une molécule de type  $\text{AX}_n\text{E}_m$  où l'atome central A est entouré de n atomes voisins X liés par n doublets (liants) et de m doublets libres E (non liants).

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

$$(n + m) = \frac{1}{2} (\text{nombre d'e}^- \text{ de valence de l'atome central} + \text{nombre de liaisons simples} \\ - \text{nombre de liaisons doubles}) \\ + \frac{1}{2} (\text{nombre de charges négatives} - \text{nombre de charges positives})$$

1- Géométrie des molécules suivantes :  $\text{MgF}_2$ ;  $\text{AlCl}_3$ ;  $\text{CH}_4$ ;  $\text{PCl}_5$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{AsCl}_3$ ;  $\text{CO}_2$ .

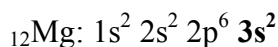




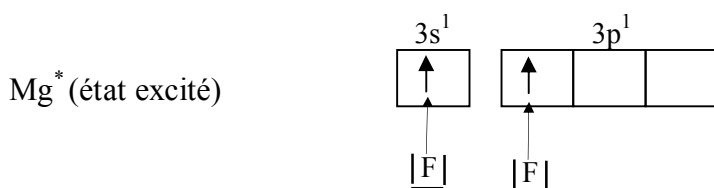
Un seul électron suffit pour saturer la couche de valence de l'hydrogène, du chlore et du fluor et deux électrons pour l'atome d'oxygène.

L'hydrogène, le chlore et le fluor ne forment qu'une seule liaison avec l'atome central, tandis que l'oxygène en forme deux.

▪ **MgF<sub>2</sub>**

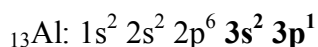


$$n + m = \frac{1}{2}(2 + 2 - 0) + \frac{1}{2}(0 - 0) = \frac{4}{2} = 2 \quad n = 2 \rightarrow m = 0$$

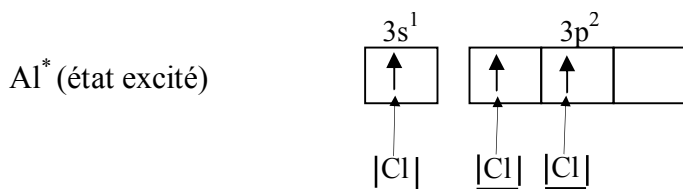


Les deux électrons de valence assurent deux liaisons simples avec deux atomes de fluor. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule MgF<sub>2</sub> est de type AX<sub>2</sub> de forme linéaire : F—Mg—F.

▪ **AlCl<sub>3</sub>**

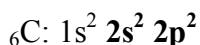


$$n + m = \frac{1}{2}(3 + 3 - 0) + \frac{1}{2}(0 - 0) = \frac{6}{2} = 3 \quad n = 3 \rightarrow m = 0$$

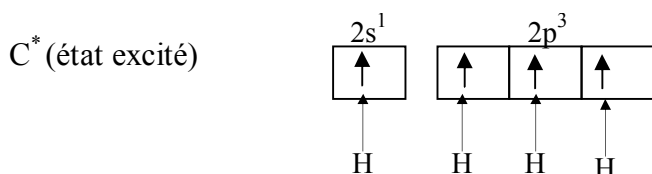


Les trois électrons de valence assurent trois liaisons simples avec trois atomes de chlore. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule AlCl<sub>3</sub> est de type AX<sub>3</sub> de forme plane.

▪ **CH<sub>4</sub>**

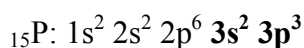


$$n + m = \frac{1}{2}(4 + 4 - 0) + \frac{1}{2}(0 - 0) = \frac{8}{2} = 4 \quad n = 4 \rightarrow m = 0$$

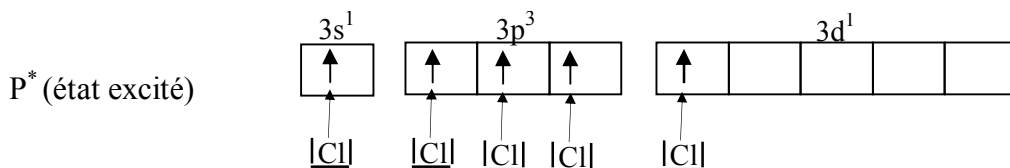


Quatre électrons de valence assurent quatre liaisons simples avec quatre atomes d'hydrogène. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule CH<sub>4</sub> est de type AX<sub>4</sub> de forme tétraédrique.

▪ **PCl<sub>5</sub>**

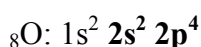


$$n + m = \frac{1}{2}(5 + 5 - 0) + \frac{1}{2}(0 - 0) = \frac{10}{2} = 5 \quad n = 5 \rightarrow m = 0$$

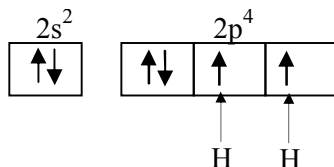


Cinq électrons de valence assurent cinq liaisons simples avec cinq atomes de chlore. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule PCl<sub>5</sub> est de type AX<sub>5</sub> de forme bipyramide trigonale.

▪ **H<sub>2</sub>O**

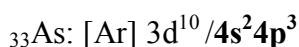


$$n + m = \frac{1}{2}(6 + 2 - 0) + \frac{1}{2}(0 - 0) = \frac{8}{2} = 4 \quad n = 2 \rightarrow m = 2$$

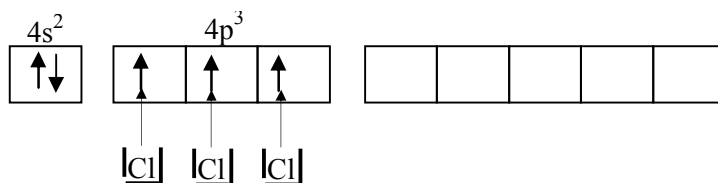


Six électrons de valence assurent deux liaisons simples avec deux hydrogènes. Il reste deux doublets libres. Donc la molécule H<sub>2</sub>O est tétraédrique de type AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>.

▪ **AsCl<sub>3</sub>**

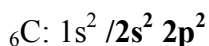


$$n + m = \frac{1}{2}(5 + 3 - 0) + \frac{1}{2}(0 - 0) = \frac{8}{2} = 4 \quad n = 3 \rightarrow m = 1$$

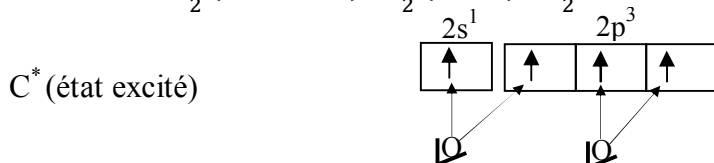


Trois électrons de valence assurent trois liaisons simples avec trois atomes de chlore. Il reste un doublet libre. Donc la molécule AsCl<sub>3</sub> est de type AX<sub>3</sub>E de forme pyramidale.

▪ **CO<sub>2</sub>**



$$n + m = \frac{1}{2}(4 + 2 - 2) + \frac{1}{2}(0 - 0) = \frac{4}{2} = 2 \quad n = 2 \rightarrow m = 0$$



Quatre électrons de valence assurent quatre liaisons dont deux de type σ et deux de type π avec deux atomes d'oxygène. Il n'y a pas de doublets libres sur le carbone. Donc la molécule CO<sub>2</sub> est de type AX<sub>2</sub> de forme linéaire.

2- L'état d'hybridation de l'atome central pour chaque molécule :

- **MgF<sub>2</sub>**

La molécule est de type AX<sub>2</sub>, donc l'atome central(Mg) est hybridé sp.

- **AlCl<sub>3</sub>**

La molécule est de type AX<sub>3</sub>, donc l'atome central(Al) est hybridé sp<sup>2</sup>.

- **CH<sub>4</sub>**

La molécule est de type AX<sub>4</sub>, donc l'atome central(C) est hybridé sp<sup>3</sup>.

- **PCl<sub>5</sub>**

La molécule est de type AX<sub>5</sub>, donc l'atome central(P) est hybridé dsp<sup>3</sup>.

- **H<sub>2</sub>O**

La molécule est de type AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, donc l'atome central(O) est hybridé sp<sup>3</sup>.

- **AsCl<sub>3</sub>**

La molécule est de type AX<sub>3</sub>E, donc l'atome central(As) est hybridé sp<sup>3</sup>.

- **CO<sub>2</sub>**

La molécule est de type AX<sub>2</sub>, donc l'atome central(C) est hybridé sp.

## Références bibliographiques

- 1- N. Glinka, Chimie générale, tome II, Editions MIR-Moscou, 1981.
- 2- R. Ouahès et B. Dévallez ; Chimie générale, Editions OPU - Alger, 04-1993.
- 3- F. Houma ; Chimie générale, Editions LAMINE - Alger, 1995.
- 4- P. Arnaud ; Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
- 5- F. Cherkaoui el Moursli, A. Rhalib Kniaziva et Kh. Nabih ; Exercices corrigés de structure de la matière et de liaisons chimiques. l'Organisation islamique pour l'Education, les Sciences et la Culture (ISESCO), 2015.

