République Algérienne Démocratique et Populaire
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة
كلية العلوم

مستخلص من محضر اللجنة العلمية لقسم الكيمياء

بناءا على اجتماع اللجنة العلمية للقسم بتاريخ : **29 جوان 2022**

و بناءا على تعيين الأستاذين : - **ذبيح الهادي أستاذ محاضر (أ)**

- **دغفل ندير أستاذ محاضر (أ)**

كخبيرين لمعاينة المطبوعة المقدمة من طرف الأستاذة : **شتيوي سهيلة**

رتبة : **أستاذ محاضر(ب) بكلية التكنولوجيا** و المتضمنة مجموعة دروس :

" Cours de Structure de la matière (Chimie 1)"

الموجهة لطلبة السنة الاولى بالجدع المشترك (ST)

وبناءا على التقريرين الايجابيين المعدين من طرف الخبيرين المذكورين أعلاه بتاريخ : 10 اكتوبر 2022 فقد تم اعتماد هذه المطبوعة.

رئيس اللجنة العلمية

د. عزالدين ملوكي

République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université Mohamed Boudiaf -M'sila

Département des sciences et technologies

Cours de Structure de la matière (Chimie 1)
"1 ère Année Licence (LMD), tronc commun ST"

Selon le Programme de 1ère Année Socle Commun

Domaine Science et Technologie

2021/2022

Présenté par Dr. CHETIOUI Souheyla

Université Mohamed Boudiaf -M'sila

AVANT-PROPOS

Ce cours de " *Structure de la matière* " (chimie 1) s'adresse aux étudiants de la première année universitaire des domaines Science et Technologie (ST), et Sciences de la Matière (SM). Il est conforme au programme de la 1ère année du socle commun des deux domaines.

Il est destiné à donner un ensemble de connaissances de base sur les lois et les concepts nécessaires à la compréhension de la structure de la matière.

L'enseignement de cette matière permet à l'étudiant l'acquisition des formalismes de base en chimie notamment au sein de la matière décrivant l'atome et la liaison chimique, les éléments chimiques et le tableau périodique avec la quantification énergétique.

Le plan adopté propose une approche progressive de la chimie générale. Ce cours est divisé en six chapitres:

- Le premier chapitre de ce cours se porte essentiellement sur les notions fondamentales de chimie générale avec un rappel sur les états de la matière, les atomes, les molécules et les solutions.
- Le chapitre II, est consacré à la conception classique de l'atome et traitera des généralités sur la structure de l'atome et les différentes expériences qui ont mis en évidence ses constituants à savoir les protons, les neutrons, le noyau et les électrons.
- Le chapitre III traite la radioactivité et les réactions nucléaires.
- Le chapitre IV concerne la quantification de l'énergie dans le modèle atomique (dualité onde-corpuscule de la lumière, spectre de l'hydrogène et les modèles classiques de l'atome), et l'étude du modèle ondulatoire de l'atome.
- Le chapitre V est réservé à la classification périodique des éléments, l'évolution et la périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments.
- Le sixième VI et dernier chapitre est réservé à la liaison chimique: la liaison ionique, la liaison covalente, structure de Lewis, la méthode VSEPR et l'hybridation des orbitales atomiques.

Sommaire

Chapitre I: Notions fondamentales

I. Introduction

II. Histoire de l'atome

III. Aspects de la matière - Changement d'états

IV. Mélange et corps purs

1. Mélange homogène
2. Mélange hétérogène
3. Solutions
4. Propriétés d'une solution
5. Différentes expressions de la concentration
6. Méthodes de séparations des mélanges

V. Les lois de pondérales

1. Loi de conservation de la matière (Lavoisier 1774)
2. Loi des proportions définis (Proust 1805)
3. Loi des proportions multiples (Dalton 1808)

VI. Notions de bases et unité

Chapitre II : Principaux constituants de la matière

I. Introduction

II. Lois de Faraday : relation entre la matière et l'électricité

III. Mise en évidence des constituants de la matière

1. Atome
2. Modèle atomique de Dalton

IV. Propriétés et caractérisation des constituants élémentaires de l'atome

1. Electron
2. Découverte du noyau atomique
3. Présentation et caractéristiques de l'atome

V. Isotopie et abondance relative des différents isotopes

1. Les isotopes
2. Composition isotopique
3. Séparation des isotopes

VI. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique

1. Spectrographe de Bainbridge

2. Abondance isotopique
3. Masse atomique relative d'un isotope (Mi)

Chapitre III : Radioactivité – Réactions nucléaires

I. Introduction

II. Définition de la radioactivité

1. Radioactivité naturelle
2. Types de rayonnements
3. Aspect énergétique
4. Relation d'Einstein
5. Défaut de masse et énergie de liaison

III. Types de rayonnements (radioactivités)

IV. Familles radioactives

V. Applications de la radioactivité

1. Cinétique de la désintégration radioactive: Loi de désintégration radioactive
2. Période T de l'élément radioactif ou (temps de demi-vie $t_{1/2}$)

Chapitre IV: Structure électronique de l'atome

I. Introduction

II. Aspect ondulatoire de la lumière: Théorie quantique (hypothèse de Planck)

1. Aspect corpusculaire de la lumière : Effet photoélectrique
2. Interaction entre la lumière et la matière
3. Spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène

III. Notion de série de raies

IV. Interprétation du spectre d'émission d'hydrogène

V. Modèle atomique de Bohr : Atome d'hydrogène

1. Postulats de Bohr
2. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire
3. Fréquence de la radiation émise

VI. Applications pour le spectre de raies de l'atome d'hydrogène

1. Application de la théorie de Bohr sur les hydrogénoïdes
2. Application du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques
3. Application de la théorie de Bohr aux spectres d'hydrogène (succès de la théorie de Bohr)
4. Orbites et niveaux d'énergie de l'atome d'Hydrogène

5. Atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire
6. Dualité onde-corpuscule : Onde associée à l'électron
7. Orbitale atomique

VII. Configuration électronique d'un atome polyélectronique

1. Règles de remplissage
2. Principe de stabilité: Règle de Klechkowsky
3. Principe d'exclusion de Pauli
4. Règle de Hund
5. Etablissement de la configuration électronique d'un élément
6. Exceptions à règle Klechkowsky

VIII. Configurations électroniques simplifiées

1. Electrons de valence et électrons de cœur
2. Cas particulier des électrons « d »

Chapitre V : Classification périodique des éléments

I. Introduction

II. Classification périodique de D. Mendeleïev (1869)

III. Classification périodique moderne

1. Description du tableau périodique: Règles de construction du tableau périodique (groupes et périodes)
2. Structure en blocs des éléments du tableau périodique

IV. Familles principales du tableau périodique

V. Positionnement de l'élément dans le tableau périodique

VI. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

Chapitre VI: Liaisons chimiques

I. Introduction

II. Liaison covalente dans la théorie de Lewis

III. Règle de l'octet

1. Exception à la règle de l'octet
2. Charge formelle
3. Types de liaisons
4. Polarité de la liaison et moment dipolaire
5. Caractère ionique partiel (CI)
6. Géométrie des molécules
7. Correspondance entre hybridation et VSEPR

République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université Mohamed Boudiaf -M'sila

Département des sciences et technologies

Cours de Structure de la matière (Chimie 1)
"1 ère Année Licence (LMD), tronc commun ST"

Selon le Programme de 1ère Année Socle Commun

Domaine Science et Technologie

2021/2022

Présenté par Dr. CHETIOUI Souheyla

Université Mohamed Boudiaf -M'sila

AVANT-PROPOS

Ce cours de *" Structure de la matière "* (chimie 1) s'adresse aux étudiants de la première année universitaire des domaines Science et Technologie (ST), et Sciences de la Matière (SM). Il est conforme au programme de la 1ère année du socle commun des deux domaines.

Il est destiné à donner un ensemble de connaissances de base sur les lois et les concepts nécessaires à la compréhension de la structure de la matière.

L'enseignement de cette matière permet à l'étudiant l'acquisition des formalismes de base en chimie notamment au sein de la matière décrivant l'atome et la liaison chimique, les éléments chimiques et le tableau périodique avec la quantification énergétique.

Le plan adopté propose une approche progressive de la chimie générale. Ce cours est divisé en six chapitres:

- Le premier chapitre de ce cours se porte essentiellement sur les notions fondamentales de chimie générale avec un rappel sur les états de la matière, les atomes, les molécules et les solutions.
- Le chapitre II, est consacré à la conception classique de l'atome et traitera des généralités sur la structure de l'atome et les différentes expériences qui ont mis en évidence ses constituants à savoir les protons, les neutrons, le noyau et les électrons.
- Le chapitre III traite la radioactivité et les réactions nucléaires.
- Le chapitre IV concerne la quantification de l'énergie dans le modèle atomique (dualité onde-corpuscule de la lumière, spectre de l'hydrogène et les modèles classiques de l'atome), et l'étude du modèle ondulatoire de l'atome.
- Le chapitre V est réservé à la classification périodique des éléments, l'évolution et la périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments.
- Le sixième VI et dernier chapitre est réservé à la liaison chimique: la liaison ionique, la liaison covalente, structure de Lewis, la méthode VSEPR et l'hybridation des orbitales atomiques.

Sommaire

Chapitre I: Notions fondamentales

I. Introduction

II. Histoire de l'atome

III. Aspects de la matière - Changement d'états

IV. Mélange et corps purs

1. Mélange homogène
2. Mélange hétérogène
3. Solutions
4. Propriétés d'une solution
5. Différentes expressions de la concentration
6. Méthodes de séparations des mélanges

V. Les lois de pondérales

1. Loi de conservation de la matière (Lavoisier 1774)
2. Loi des proportions définis (Proust 1805)
3. Loi des proportions multiples (Dalton 1808)

VI. Notions de bases et unité

Chapitre II : Principaux constituants de la matière

I. Introduction

II. Lois de Faraday : relation entre la matière et l'électricité

III. Mise en évidence des constituants de la matière

1. Atome
2. Modèle atomique de Dalton

IV. Propriétés et caractérisation des constituants élémentaires de l'atome

1. Electron
2. Découverte du noyau atomique
3. Présentation et caractéristiques de l'atome

V. Isotopie et abondance relative des différents isotopes

1. Les isotopes
2. Composition isotopique
3. Séparation des isotopes

VI. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique

1. Spectrographe de Bainbridge

2. **Abondance isotopique**
3. **Masse atomique relative d'un isotope (Mi)**

Chapitre III : Radioactivité – Réactions nucléaires

I. Introduction

II. Définition de la radioactivité

1. **Radioactivité naturelle**
2. **Types de rayonnements**
3. **Aspect énergétique**
4. **Relation d'Einstein**
5. **Défaut de masse et énergie de liaison**

III. Types de rayonnements (radioactivités)

IV. Familles radioactives

V. Applications de la radioactivité

1. **Cinétique de la désintégration radioactive: Loi de désintégration radioactive**
2. **Période T de l'élément radioactif ou (temps de demi-vie $t_{1/2}$)**

Chapitre IV: Structure électronique de l'atome

I. Introduction

II. Aspect ondulatoire de la lumière: Théorie quantique (hypothèse de Planck)

1. **Aspect corpusculaire de la lumière : Effet photoélectrique**
2. **Interaction entre la lumière et la matière**
3. **Spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène**

III. Notion de série de raies

IV. Interprétation du spectre d'émission d'hydrogène

V. Modèle atomique de Bohr : Atome d'hydrogène

1. **Postulats de Bohr**
2. **Energie de l'électron sur une orbite stationnaire**
3. **Fréquence de la radiation émise**

VI. Applications pour le spectre de raies de l'atome d'hydrogène

1. **Application de la théorie de Bohr sur les hydrogénoïdes**
2. **Application du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques**
3. **Application de la théorie de Bohr aux spectres d'hydrogène (succès de la théorie de Bohr)**
4. **Orbites et niveaux d'énergie de l'atome d'Hydrogène**

5. Atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire
6. Dualité onde-corpuscule : Onde associée à l'électron
7. Orbitale atomique

VII. Configuration électronique d'un atome polyélectronique

1. Règles de remplissage
2. Principe de stabilité: Règle de Klechkowsky
3. Principe d'exclusion de Pauli
4. Règle de Hund
5. Etablissement de la configuration électronique d'un élément
6. Exceptions à règle Klechkowsky

VIII. Configurations électroniques simplifiées

1. Electrons de valence et électrons de cœur
2. Cas particulier des électrons « d »

Chapitre V : Classification périodique des éléments

I. Introduction

II. Classification périodique de D. Mendeleïev (1869)

III. Classification périodique moderne

1. Description du tableau périodique: Règles de construction du tableau périodique (groupes et périodes)
2. Structure en blocs des éléments du tableau périodique

IV. Familles principales du tableau périodique

V. Positionnement de l'élément dans le tableau périodique

VI. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

Chapitre VI: Liaisons chimiques

I. Introduction

II. Liaison covalente dans la théorie de Lewis

III. Règle de l'octet

1. Exception à la règle de l'octet
2. Charge formelle
3. Types de liaisons
4. Polarité de la liaison et moment dipolaire
5. Caractère ionique partiel (CI)
6. Géométrie des molécules
7. Correspondance entre hybridation et VSEPR

Chapitre I: Notions fondamentales

I. Introduction

On désigne par le terme de matière tout ce qui compose les corps qui nous entourent, tout ce qui a une masse et un volume. La matière est constituée de particules élémentaires : les atomes. Les chimistes ont mis en évidence une centaine d'éléments qui entrent dans la composition de toutes les substances matérielles.

II. Histoire de l'atome

Depuis l'antiquité, le problème de la nature (aspect) de la matière était posé, celle-ci est – elle continue ou discontinue ?

- 5 éme siècle avant J-C. (Grèce) Démocrite imagine que la matière est constituée de petites particules indivisibles et insécables, qu'il appelle « atome ».

- 4 éme siècle avant J-C. (Grèce) Aristote affirme que la matière est constituée de 4 éléments (le feu, l'air, la terre et l'eau). Cette théorie prévaudra pendant presque 20 siècles !

- En 1805 John Dalthon (Angleterre) Reprend l'idée des atomes, pour expliquer les proportions.

- J.J.THOMSON '1897 (Rayaume Uni) prouve que certains rayons sont constitués de particule chargées d'électricité négative, que l'on appellera »électrons ». Il mesure le rapport m/e et donne le premier modèle de l'atome (l'atome serait une « pâte » chargée + contenant des grains (électrons) chargés -).

- En 1910, Rutherford formula une nouvelle théorie sur la structure de l'atome. Selon lui, l'atome a une structure lacunaire, un noyau sphérique central (dense et compacte) de diamètre de l'ordre de 10-14 m, formé de particules de charges (+) : les protons, autour du noyau gravitent des particules de charges (-) : électrons, et confèrent à l'atome un diamètre de l'ordre de 10-10 m (modèle planétaire). Plus tard, le physicien J.Chadwick (1932) confirma l'existence d'une troisième particule : le neutron de charge neutre.

- En 1913, Bohr proposa un modèle atomique (en couches) qui permet d'expliquer le spectre de l'hydrogène.

- En 1925 SCHRODINGER, HEISENBERG et DE BROGLIE inventent (formulent) la théorie de mécanique quantique. Cette théorie établit que les électrons n'ont pas d'orbite définie, mais permet de déterminer leur « probabilité de présence » autour du noyau.

III. Aspects de la matière - Changement d'états

La matière existe sous trois formes : solide, liquide et gaz. Le froid et la chaleur jouent un rôle très important dans le changement de l'état physique de la matière.

a. **Etat solide (s)**: sont des corps rigides qui conservent une forme et un volume définis. Ils sont incompressibles et peuvent être liquéfiés par fusion ou s'évaporer sous forme de gaz.

b. **Etat liquide (l)**: sont compacts mais assez fluides pour prendre la forme du récipient qui les contient et correspondant à leur volume. Ils sont pratiquement incompressibles. Si deux liquides se mélangent l'un dans l'autre on dit qu'ils sont miscibles. Les liquides peuvent dissoudre des solides jusqu'à une certaine limite qui est la saturation.

c. **Etat gazeux (g)**: occupent tout l'espace mis à leur disposition. Ils sont compressibles et se dilatent facilement. Deux gaz placés dans une même enceinte occupent tous les deux l'ensemble du volume disponible comme si chacun d'eux était seul.

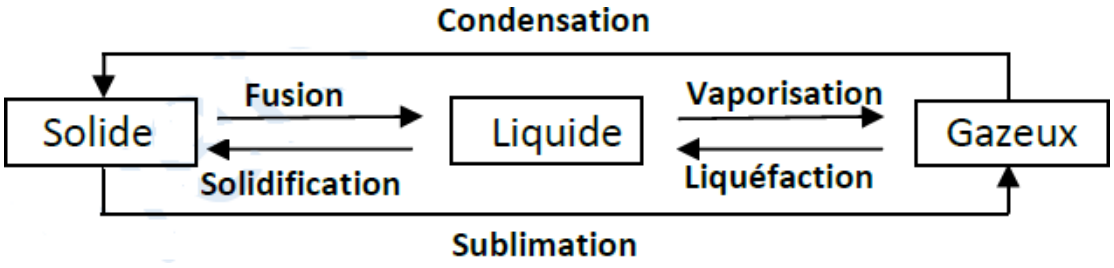
Les changements d'état sont des changements physiques importants qui se produisent à des températures qui sont caractéristiques de la substance.

Un changement physique est une transformation qui ne change pas la nature d'une substance, il implique simplement un changement dans son état, sa forme ou ses dimensions physiques.

La matière est susceptible de passer d'un état à un autre dans les conditions de température et de pression bien spécifiques.

Le passage de la matière de l'état solide à l'état liquide se fait par fusion, de l'état liquide à l'état gazeux par vaporisation et de l'état solide à l'état gazeux par sublimation.

Ces transformations sont illustrées par le schéma ci-dessous :



Etats de la matière et ses transformations à T et P = ctes

IV. Mélange et corps purs

La matière se trouve sous forme de mélanges homogène ou hétérogène de corps purs. L'analyse immédiate permet de séparer les constituants d'un mélange en corps purs. Cette séparation est basée sur les différences des propriétés physiques de ses constituants.

1. Mélange homogène

Un mélange homogène est constitué d'une seule phase ; les propriétés physicochimiques sont les mêmes en tout point du mélange. Dans ce cas, on peut utiliser les techniques de séparation telles que la distillation fractionnée (différence de température d'ébullition des liquides), la précipitation (cristallisation d'un solide à partir d'une solution), etc.

L'analyse chimique, notamment par spectrophotométrie de masse, permet d'identifier les éléments présents dans le composé et de déterminer leurs proportions.

Exemple

L'air est un mélange homogène composé de 78 % de N_2 et 22 % de O_2. Les deux gaz peuvent être séparés par liquéfaction suivie d'une distillation fractionnée.

2. Mélange hétérogène

Un mélange hétérogène est constitué de deux ou plusieurs phases.

- Si le mélange est constitué de plusieurs solides, on utilise : le tamisage (différence de taille des particules), la lévigation (différence de masse volumique, comme dans le cas de la séparation de l'or et du sable par lavage par un courant d'eau qui entraine le sable), la dissolution, etc.
- Si le mélange est constitué de solides et de liquides, on utilise la filtration ou la centrifugation.
- Si le mélange est constitué de liquides, on utilise la décantation, comme dans le cas du mélange eau-huile. Il existe aussi plusieurs techniques d'analyse élémentaire qui permettent la séparation des constituants d'un corps pur composé en corps purs simples.

Exemple :

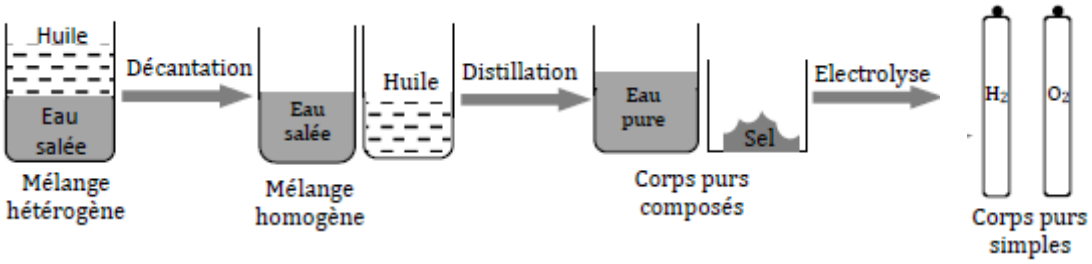
Les procédés les plus utilisés dans ce cas sont de nature chimique. On cite particulièrement :

- La thermolyse ou pyrolyse qui permet la décomposition d'une substance par la chaleur.

- La radiolyse qui consiste à décomposer une substance par des radiations lumineuses (UV, visible ou IR).
- L'électrolyse qui permet la décomposition d'une substance par l'électricité.

Exemple : Mélange d'eau salée et d'huile

L'eau salée constitue un mélange homogène. Par distillation, procédé physique, on sépare le sel de l'eau pure. Par électrolyse, on peut séparer l'oxygène de l'hydrogène qui sont les éléments constitutifs de l'eau.



Un corps pur est caractérisé par ses propriétés physiques (température de fusion, température d'ébullition, masse volumique, indice de réfraction, etc.) ou chimiques. On distingue deux catégories de corps purs :

- Corps purs simples constitués d'un seul type d'élément.

  Exemple : O_2, O_3, H_2, Fe
- Corps purs composés constitués de deux ou plusieurs types éléments.

  Exemple : H_2O, $FeCl_2$, HCl, H_2SO_4

3. Solutions

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs substances dans des proportions variables et sans qu'il y ait réaction chimique. Elle est constituée d'un milieu dispersant appelé solvant et d'un ou plusieurs espèce(s) chimique(s) dissoute(s) appelé(s) soluté(s). Il peut être sous forme solide, liquide ou gaz. Le solvant est toujours en quantité très supérieure au(x) soluté(s).

- **Solvant:** est toute substance liquide qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Si le solvant est l'eau, la solution est dite aqueuse.
- **Soluté:** est une espèce chimique solide, liquide ou gaz dissoute dans un solvant. Elle est caractérisée par différentes types de concentration.

4. Propriétés d'une solution

- **Masse volumique d'une solution " ρ":** C'est le rapport de la masse de la solution et son volume.

$$\rho = \frac{m\ solution}{V\ solution} \quad \textbf{(g/l)}$$

$\mathbf{m\ solution} = m_{solvant} + m_{soluté}$

$\mathbf{V_{solution}} = V_{solvant} + V_{soluté}$

- **Densité d'une solution "d":** C'est le rapport de la masse volumique de la solution et son solvant.

$$d = \frac{\rho\ solution}{\rho\ solvant}$$

La densité est un nombre sans dimension.

Si le solvant est l'eau $\boldsymbol{\rho = 1g/ml}$

- **Fraction molaire:** C'est le rapport de la quantité de matière du composé « i » en mole contenue dans une solution divisée par la somme des quantités de matière de tous les constituants présents dans cette solution.

$$x\boldsymbol{i} = \frac{\boldsymbol{ni}}{\sum \boldsymbol{ni}} \quad \text{avec } \sum ni = n_T \ , \sum xi = 1$$

- **Pourcentage massique (% massique):** C'est la masse du soluté en gramme contenu dans 100 g de solution.
- **Pourcentage volumique (% volumique):** C'est le volume du soluté en cm^3 contenu dans 100 cm^3 de solution.

5. Différentes expressions de la concentration

La concentration d'une solution est la quantité de composé dissous dans un certain volume de solvant.

- **Concentration molaire "C_M":** C'est le nombre de moles de soluté par litre de solution.

$$\mathbf{C_M} = \frac{n\ soluté}{V\ solvant} = \textbf{(mol/l)}$$

- **Concentration massique "C_m":** C'est la masse de soluté présente par litre de solution.

$$\mathbf{C_m} = \frac{m\ soluté}{V\ Soulution} = \textbf{(g/l)}$$

- **Concentration molale ou molalité "C_{molale}":** C'est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant.

$$C_{molale} = \frac{n\ soluté}{m\ solvant} = (mol/kg)$$

- **Concentration normale (normalité) "C_N":** C'est le nombre d'équivalents- grammes ($n_{eq.g}$) de soluté que contient un litre de solution et au type de réaction chimique considérée. Dans le cas des réactions acide-base, l'équivalent-gramme est le nombre de protons échangeables alors que dans les réactions d'oxydo-réductions, s'agit du nombre d'électrons.

$$C_N = \frac{neq.g}{V\ Solution} = (éq.g/l)\ ou\ (N)$$

- **Equivalent-gramme:** Est la quantité de grammes d'une substance dont l'action chimique équivaut à celle d'un atome-gramme ou d'un ion-gramme.

Exemple: Une solution normale (**N**) contient donc un équivalent-gramme d'acide ou de base (**1 eq-g** est la quantité d'acide ou de base susceptible de libérer ou de capter une mole d'hydrogène protonisable): **HCl**, **HNO**, **KOH**, **NaOH**,...

6. Méthodes de séparations des mélanges

Tamisage, Dissolution, filtration, décantation, distillation, Cristallisation…...etc.

V. Les lois de pondérales

Les lois de pondérales de la chimie, c'est-à-dire les lois relatives aux pesées et par conséquent aux masses, sont nées de l'observation macroscopique de la matière.

1) Loi de conservation de la matière (Lavoisier 1774)

La masse totale des produits formés est égale à la masse totale des réactifs consommés (L'étude de bilan massique).

2) Loi des proportions définis (Proust 1805)

Lorsque des corps simples s'unissent pour former un corps composé défini, le rapport entre les masses de chaque réactif qui ont été consommées dans la réaction chimique est constant.

3) Loi des proportions multiples (Dalton 1808)

Lorsque deux corps simples peuvent formes plusieurs composés, les masses de l'un des constituants s'unissant à une même masse de l'autre sont toujours dans des rapports de nombre entiers.

VI. Notions de bases et unité

Atome: L'atome est le plus petit composant de la matière (du grec atomos, qui ne peut se diviser). C'est l'élément de base qui peut se combiner avec d'autres pour former la matière. Les atomes s'associent pour donner des molécules.

- **Constituants de l'atome**

L'atome est constitué de particules élémentaires (subatomiques), il contient un noyau au centre constitué de nucléons (**Z** protons chargés positivement, **A–Z** neutrons sont neutres) et entouré de **Z** électrons chargés négativement. C'est une entité électriquement neutre. La neutralité électrique est due à l'égalité du nombre de charges nucléaires (protons) et des électrons.

Z: Numéro atomique ou nombre de charges. Dans un atome neutre, **Z** représente aussi le nombre d'électrons. Ce nombre **Z** est très important car il caractérise un élément chimique.

A: Nombre de masse, le nombre total de nucléons (protons + neutrons), **A = Z+N**

Notation d'un nucléide: $^{A}_{Z}\mathbf{X}$

- Des nucléides ayant le même nombre de protons (même **Z**) correspondent au même élément. Ils portent le même nom.

Exemple : Magnésium $^{24}_{12}Mg$, $^{25}_{12}Mg$, $^{26}_{12}Mg$

- **Les isotopes** sont des nucléides qui possèdent le même **Z** (même nombre de protons) mais des **A** différents (nombre de neutrons différents).

$^{1}_{1}H$ (99.985 %), $^{1}_{2}H$ (0.015%) et $^{1}_{3}H$ (traces) sont des isotopes.

- **Nucléides isobares** sont des nucléides qui possèdent le même A (même nombre de nucléons) mais des Z différents (nombre de protons différents).

Exemple: Le carbone $^{14}_{6}C$ et l'azote $^{14}_{7}N$ sont des isobares.

- **Nucléides isotones** sont des nucléides qui possèdent le même **N** (même nombre de neutrons) mais des **Z** différents (nombre de protons différents).

Exemple : Le carbone 12 $^{12}_{6}C$ et l'azote 13 $^{13}_{7}N$

- **La molécule :** La molécule est la plus petite unité chimique d'un élément ou d'un composé. Elle est constituée d'atomes identiques (Cl_2) ou différents liés chimiquement entre eux (H_2O).

- **La supra-molécule**

Une supra-molécule est une structure à géométrie bien définie, montée à partir de plusieurs molécules liées entre elles par des liaisons faibles. Ses propriétés ne sont pas celles de ses constituants séparés (les protéines, Enzymes…).

- **Molécule:** la molécule est une union de deux ou plusieurs atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. C'est la plus petite partie d'un composé qui a les mêmes propriétés que le composé. Elle est caractérisée par sa formule chimique.

  Exemple: Molécule d'eau $\mathbf{H_2O}$.

- **Mole:** La mole est l'unité de mesure de la quantité de matière qui est la grandeur utilisée par les chimistes pour spécifier la quantité d'éléments ou de composés chimiques.
- **Nombre d'Avogadro (N_A):** Le nombre d'Avogadro d'atomes ou de molécules correspond à 1 mole d'atomes ou de molécules $\mathbf{N_A = 6{,}023 \times 10^{23}}$.
- 1 mole de particules (atomes, molécules, ions,..) est la quantité de matière qui contient $\mathbf{N_A = 6{,}023 \times 10^{23}}$ particules.

- **Unité de masse atomique (u.m.a):** Les masses des particules (**e**, **p**, **n**…) ne sont pas de tout à notre échelle, on utilise donc une unité de masse différente du kg mais mieux adaptée aux grandeurs mesurées, c'est l'**u.m.a**.

  u.m.a est définie comme étant égale au douzième de la masse d'un atome de 12 C.

$$\mathbf{1\ u.m.a} = \frac{1}{12} \times \text{masse d'un atome de 12 C}$$

Masse d'un atome de 12 C = 12 x 6,023 10^{23}

$$\mathbf{1\ uma} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{6{,}023 \times 10^{23}} = 1{,}66 \times 10^{-24}\ \text{g} = 1{,}66 \times 10^{-27}\ \text{kg}$$

- **Masse molaire atomique:** La masse molaire d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément ou N_A d'atomes.
- **Masse molaire moléculaire:** La masse molaire d'un composé moléculaire est la masse d'une mole de molécules de ce composé ou N_A molécules. Elle est égale à lasomme des masses molaires atomiques des éléments qui constituent la molécule.

Exemple: La masse molaire de l'eau $\mathbf{H_2O}$:

$$\mathbf{M_{H2O} = 2\ M_H + M_O = 1 \times 2 + 16 = 18\ g/mol}$$

- **Nombre de mole (n)**: est le rapport entre la masse du composé et sa masse molaire:

$$n = \frac{m}{M}\ \textbf{(mol)}$$

- **Volume molaire:** Le volume molaire ($\mathbf{V_M}$) est le volume occupé par une mole desubstance, il dépend de l'état de la substance.

$$\mathbf{V_M} = \frac{V}{n}\ \textbf{(l/mol)}$$

Chapitre II : Principaux constituants de la matière

I. Introduction

La plupart des travaux scientifiques qui ont permis de prouver l'existence de l'atome ont été effectués au cours des deux derniers siècles. Diverses expériences ont apporté la preuve que les atomes ne sont pas les constituants ultimes de la matière, et qu'ils sont eux-mêmes formés de plusieurs types de particules élémentaires.

II. Lois de Faraday : relation entre la matière et l'électricité :

Si on applique une différence de potentiel suffisante entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique (HCl), on observe le passage d'un courant électrique et simultanément, une série de réactions chimiques à la surface de contact électrode-électrolyte (Figure II.1).

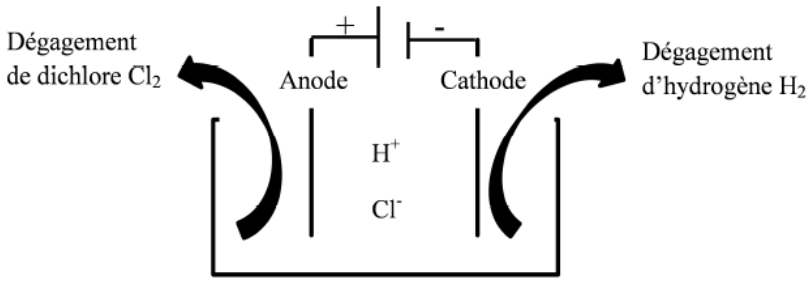


Figure 1. Schéma simplifié de l'électrolyse de l'acide chlore hydrique

Aux électrodes, on assiste à une libération des gaz sous forme moléculaire : un dégagement de dichlore à l'anode (+) et d'hydrogène à la cathode (-), cette décomposition de l'acide chlorhydrique se traduit globalement par l'équation :

$$2HCl \longrightarrow H_2 + Cl_2$$

En solution, on sait que HCl est dissocié en deux ions H^+ et Cl^-. Le fait que l'hydrogène apparaît à l'électrode négative nous oblige à admettre que l'ion hydrogène est chargé positivement (loi de Coulomb) et l'ion chlorure est chargé négativement. Les lois de Faraday peuvent être représentées par la forme suivante :

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right)\left(\frac{M}{z}\right)$$

M : la masse de la substance libérée à l'électrode (g) et M sa masse molaire (g/mol)

Q : la charge électrique totale passée à travers la substance

F : la constante de Faraday vaut 96485 C mol^{-1},

Z : la valence de la substance

M/z correspond à l'équivalent de la substance totale libérée.

III. Mise en évidence des constituants de la matière

1. Atome

La notion d'atome remonte à 400 ans avant J.C., du grec atomos : indivisible, insécable. Mais les premières preuves expérimentales de l'existence des atomes ont été rassemblées en 1805 par Dalton.

2. Modèle atomique de Dalton

La première théorie atomique est celle de John Dalton, qui a été publiée en 1807. Elle propose une manière assez simple de considérer une réaction chimique: quand des molécules réagissent entre elles, leurs atomes se séparent les uns des autres pour se recombiner sous la forme de nouvelles molécules.

La loi de Dalton montre que le rapport des masses qui réagissent ne varie pas de façon continue, ce qui traduit la nature discontinue de la matière, les espèces chimiques ne s'engagent dans des réactions que par quantités discrètes, extrêmement petites et indestructibles, que Dalton désigne sous le nom d'**atomes**.

Les points essentiels de cette théorie sont les suivants:

- La matière est composée de petites particules sphériques, indivisibles et indestructibles appelées atomes.
- Les atomes d'un même élément sont identiques et les atomes d'éléments différents sont différents à un ou plusieurs points de vue (masse, taille).
- Un composé chimique est formé par la combinaison de deux ou plusieurs atomes. Un composé donné contient toujours les mêmes nombres relatifs et les mêmes types d'atomes.
- Dans une réaction chimique, il y a modification de la façon dont les atomes sont liés les uns aux autres mais les atomes eux-mêmes ne subissent aucune modification, (aucun atome n'est créé ni détruit).

Bien que les fondements de la théorie atomique de Dalton soient exacts, des découvertes subséquentes démontrèrent que son modèle devait être modifié. L'atome de Dalton était notamment en conflit avec certains phénomènes électriques connus à l'époque où il énonça sa théorie. On sait qu'il existe deux sortes de charges électriques dans la matière: les charges positives (+) et les charges négatives (-) et que leur effet s'annule. Les charges de signes opposés s'attirent tandis que les charges de mêmes signes se repoussent. Ces observations jumelées à la découverte des rayons cathodiques et de la radioactivité ont mené à la conclusion que l'atome n'est pas une sphère indivisible et uniforme tel que l'avait cru Dalton. Au contraire, l'atome peut être brisé en particules encore plus petites que lui: les particules sub-atomiques.

Ces principes élémentaires de la théorie atomique restent aujourd'hui encore la base de la chimie.

IV. Propriétés et caractérisation des constituants élémentaires de l'atome

L'atome est constitué essentiellement de trois particules élémentaires. C'est une entité électriquement neutre. Il renferme un nombre donné de protons et de neutrons appelés aussi nucléons (constituants du noyau), entourés d'électrons. La neutralité électrique est due à l'égalité du nombre de charges nucléaires (protons) et des électrons. Jusqu'à la fin du dix-neuvième siècle, les atomes étaient considérés, comme dans le système de Dalton: des particules stables, indivisibles, autrement dit 'élémentaires'. Vers la fin du dix-neuvième siècle, de nouvelles expériences amènent à penser que l'atome est en fait constitué lui-même de particules qu'on appellera sub-atomiques. Plusieurs expériences ont montré que l'atome est constitué de plusieurs particules: protons, Neutrons, électrons.

1. Electron :

a-Expérience de Crooks (1879) et caractéristiques des rayonnements cathodiques

Cette expérience est réalisée dans un tube à décharge représenté sur la figure ci-dessous La pression du gaz (air, hélium, néon..etc) dans le tube est réduite à 10-6 atm. Lorsqu'on établit une forte différence de potentiel (ddp) environ 1000 volts par cm entre les deux électrodes métalliques placées aux extrémités d'une ampoule de verre contenant de gaz. Le gaz reste obscur mais le verre de l'ampoule devient fluorescent à l'opposé de l'électrode négative (la cathode). En effet cette fluorescence observée est due à l'impact sur le verre d'un rayons (rayonnement) invisible, issus de la cathode d'où son nom rayonnement cathodique, CROOKS considère que ce rayonnement provoque la fluorescence du verre. Ces rayons cathodiques sont déviés par un champ électrique vers le pôle positif, ce qui indique que les particules constituant ces rayons sont chargées négativement.

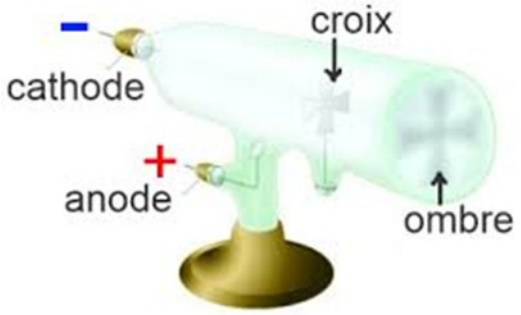


Figure 1 : Schéma de tube de Crookes

En 1891, Stoney a donné le nom de l'électron aux particules constituant les rayons cathodiques. Cette expérience montre que le rayonnement cathodique est en réalité un flux de particules capables par leur impact de communiquer un mouvement à un objet. Ces particules possèdent une énergie cinétique, donc constituées de particules ayant une masse.

b- Expérience de J.J.Thomson (1895) : Détermination du rapport |e|/m

On avait découvert, quelques années plus tôt, comment produire une décharge électrique (un arc) en établissant une différence de potentiel électrique entre deux électrodes placées à l'intérieur d'un tube mis partiellement sous vide. On appelle un tel dispositif un tube à décharge. J.J Thomson entreprend une étude quantitative des rayons cathodiques il a pu déterminer la valeur du rapport charge/masse des particules issues de la cathode, la valeur de ce rapport ne dépend pas du matériau de la cathode ni du gaz résiduel dans le tube cathodique.

$|e|/\ m$ = 1,759.1011 Coulombs/Kg

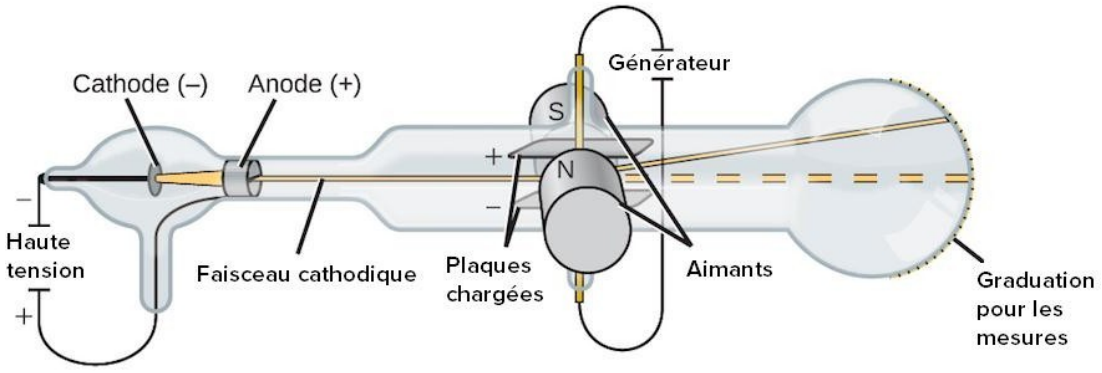
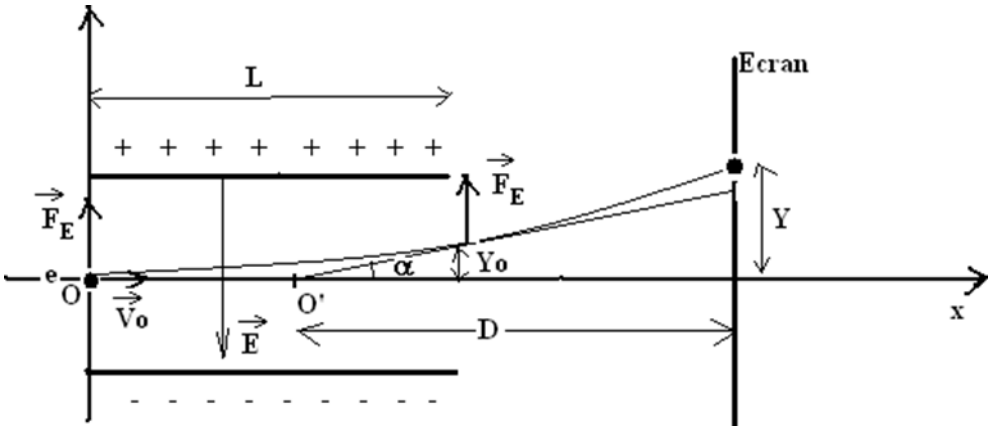


Schéma du tube cathodique de J.J. Thomson



Bilan des forces dans le condensateur de J.J. Thomson

c- Expérience de Millikan (1908) :

Entre 1906 et 1913 l'Américain Robert Millikan, réalisa de multiples expériences sur des gouttelettes d'huile afin de déterminer la charge de l'électron. En effet, Millikan pulvérisa des gouttelettes d'huile chargées électriquement (ionisée) entre deux plaques et les observa à l'aide d'un microscope. Sa méthode consistait à immobiliser les gouttelettes en augmentant le champ électrique jusqu'à ce que le poids de la gouttelette soit compensé par la force électrostatique. Millikan parvint ainsi à obtenir une valeur approchée de la charge élémentaire $|q_e| = 1{,}591.10^{19-}$ C, très proche de la valeur admise aujourd'hui qui est de qe = $-1{,}6021892.10^{-19}$ C. La masse de l'électron est égale à : $m_e = 9{,}109.10^{-31}$Kg

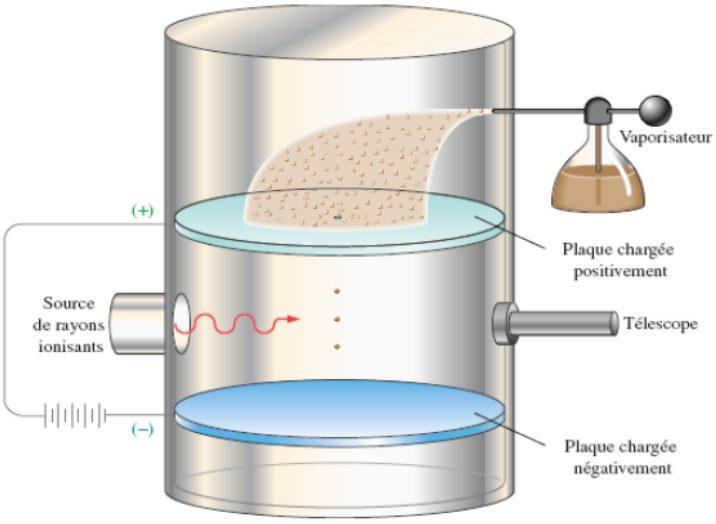


Figure 2 : Expérience de Millikan

2. Découverte du noyau atomique:

a- Expérience de Rutherford (1911-1919) :

Ernest Rutherford voulut vérifier le modèle "pain aux raisins" de Thomson. Dans ce but, il conçut une expérience dans laquelle il bombardait une très fine feuille d'or avec des particules alpha (grosses particules chargées positivement) provenant de désintégration d'un élément radioactif tel que le radium. Selon Rutherford, si le modèle de Thomson était exact, les lourdes particules alpha devaient traverser la feuille de métal avec autant de facilité qu'un obus traverse du papier de soie. Mais les résultats de son expérience furent très surprenants.

L'expérience consiste à bombarder une très mince feuille de métal (Or) par le rayonnement constitué de noyaux d'Helium (He^{2+})

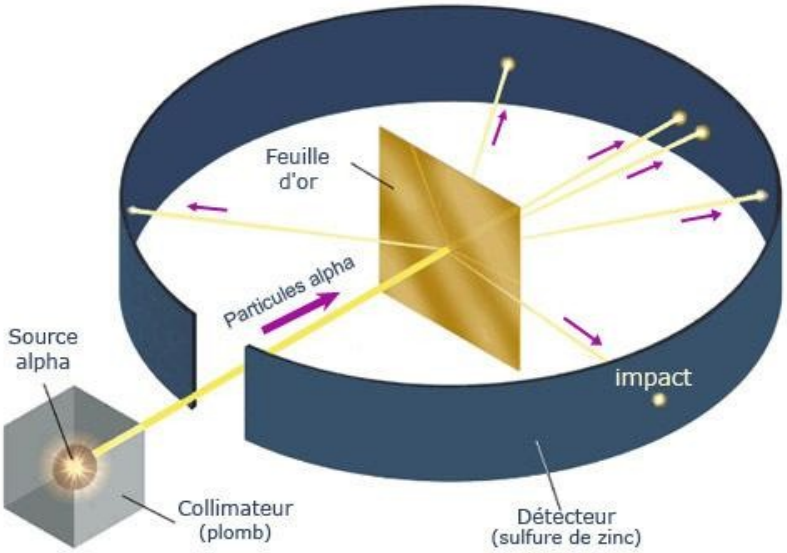


Figure 3: Dispositif expérimental de Rutherford

Bombardant de très fines feuilles d'or par des particules alpha, Hans Geiger et Ernest Marsden, alors étudiants de Rutherford, observèrent qu'une fraction minime (1 sur 8000) de ces particules étaient défléchies à grand angle comme si elles rebondissaient sur un obstacle massif. Les impacts étaient observés dans l'obscurité au microscope sur un écran de sulfure de zinc scintillant. Rutherford en conclut que l'atome contenait un coeur massif, de charge électrique positive, capable de repousser les alpha.

L'expérience de Rutherford sur l'interaction particules-matière, qui a conduit à la proposition du modèle planétaire de l'atome, l'atome de Rutherford est donc constitué d'un noyau dense et chargé positivement dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome, qui est entouré par des électrons se déplaçant dans un espace très grand par rapport à celui occupé par le noyau. Il a comparé le système atomique au système planétaire où les électrons noyau et planètes soleil.

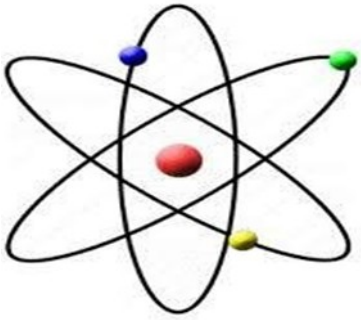


Figure 4 : Modèle atomique de Rutherford

b-Expérience de Goldstein

Goldstein a conçu un tube à rayons cathodique à gaz raréfié, composé d'une cathode métallique percée. Il a remarqué que les rayons émis traversent les trous de la cathode et se dirigent en sens inverse des rayons cathodiques. Goldstein déduit donc que ces rayons sont chargés positivement et les nomme rayons canaux parce qu'ils passent dans les trous comme à travers des canaux. Particularité de ces rayons canaux

- Un champ magnétique les fait dévier en sens inverse des rayons cathodique.
- Selon la nature du gaz présent dans le tube, on obtient des rapports q/m différents
- Ce rapport est sensiblement plus grand que celui entre la masse et la charge de particules constituantes le rayon cathodique
- Les rayons canaux sont nettement plus lord que les électrons

c- Mise en évidence du proton : Expérience de Rutherford(1919)

En bombardant l'azote par les particules **α,** Rutherford constata la formation d'oxygène et d'une nouvelle particule. Après identification, la particule est de charge positive, nommée **proton**.

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H\ (^{1}_{1}p)$$

Cette réaction montre que le proton est un constituant de l'atome d'azote. Les études de caractérisation montrent que le proton est une particule de charge élémentaire, **+e = +1,602 × 10^{-19} Coulomb** ; et de masse **mp = 1, 67265 × 10^{-27} kg = 1,0073 u.m.a**.

La masse du proton est environ 1835 fois la masse de l'électron.

La masse de l'électron est négligeable devant celle du proton.

d- Mise en évidence du neutron (Chadwick) :

Le neutron comme son nom l'indique est neutre (pas de charge), cependant il a une masse et est attribué au noyau, découvert par Chadwick, en bombardant par des particules α des éléments légers comme le béryllium, il apparait un rayonnement pénétrant constitué de particules électriquement neutres, il les appela **neutrons** et la formation du noyau du carbone.

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

m_n = 1,67495 × $^{10-27}$ kg = 1,0087 uma

La masse du neutron vaut 1839 fois la masse de l'électron.

La masse de l'électron est négligeable devant celle du neutron.

3. Présentation et caractéristiques de l'atome

L'atome est décrit comme un noyau central autour duquel se déplacent un ou plusieurs électrons constituant le cortège électronique. La masse des électrons étant très faible devant celle des nucléons, la masse du noyau est sensiblement égale à celle de l'atome.

On emploie souvent les termes espèce nucléaire, nuclide ou nucléide pour désigner un noyau atomique. Le noyau est composé de deux types de particules élémentaires: les protons et les neutrons sont appelés nucléons.

Conventionnellement, on représente un élément chimique par un symbole chimique s'écrit en une ou deux lettres. La première lettre est toujours une majuscule et la deuxième lettre, si elle existe, est toujours une minuscule affectée d'un indice inférieur **Z** et un indice supérieur **A**.

Z est appelé numéro atomique ou nombre de charge, il désigne le nombre de proton. Chaque atome possède **Z** protons (**+e Z**), il caractérise donc un atome donné. L'atome est neutre électriquement, **Z** désigne également le nombre d'électrons gravitant autour de noyau.

A est appelé nombre de masse, il désigne le nombre total de **nucléons (protons + neutrons)**. Il est égal à la somme du nombre de protons **Z** et du nombre de neutrons **N. A= Z+N. A** et **Z** sont des nombres entiers, ils caractérisent un atome ou son noyau.

Ensemble des atomes caractérisés par un nombre défini de protons (**Z**) dans leur noyau. Pour un élément donné, le nombre de protons est fixe mais le nombre de neutrons peut varier. On dit alors que l'élément présente des isotopes.

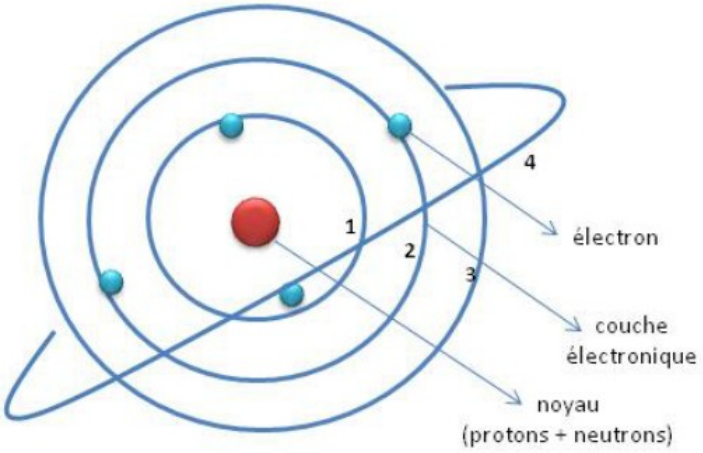


Figure 5 : Modèle planétaire de Rutherford

V. Isotopie et abondance relative des différents isotopes

1- Les isotopes:

Deux atomes (ou deux nucléides) sont dits isotopes s'ils ont le même nombre de charge Z, mais différent par leur nombre de masse A. Ceci se traduit par une différence au niveau du nombre de neutrons. Un élément peut avoir un ou plusieurs isotopes. Certains de ces isotopes se rencontrent dans la nature ; c'est le cas de l'hydrogène et de l'uranium. Ils sont dits des isotopes naturels. D'autres sont le résultat de l'activité humaine car ils sont produits par des réactions nucléaires contrôlées (réacteurs nucléaires) ou explosives (bombe nucléaire). Ils sont dits des isotopes artificiels.

2- Composition isotopique:

Lorsqu'un élément possède plusieurs isotopes, le pourcentage de ces derniers constitue sa composition isotopique.

3- Séparation des isotopes

Certaines différences de propriétés physiques ou chimiques existant entre les isotopes d'un même élément, résultent des écarts de masse des noyaux atomiques et de leurs conséquences sur les énergies vibrationnelles ou rotationnelles des molécules. Ces différences de propriétés peuvent être utilisées pour séparer les isotopes. La **spectrométrie de masse** est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (*m/z*). Elle est utilisée dans pratiquement tous les domaines scientifiques : physique, astrophysique, chimie en phase gazeuse, chimie organique, dosages, biologie, médecine...

Le spectromètre de masse élaboré par Bainbridge en 1933 permet de mesurer la masse des ions de même charge. Les ions sont sélectionnés par leur vitesse, puis différenciés par leur masse, ce qui permet de séparer les différents isotopes d'un même atome.

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

1)- Spectrographe de Bainbridge

Pour mesurer la masse d'un atome dans un mélange d'isotope, la méthode la plus pratique consiste à mesurer le rapport $\frac{q}{m}$ d'un atome ionisé (**q** étant la charge de l'ion et **m** sa masse), à l'aide des appareils appelais « Spectrographes de masse » dont un exemple est celui de Bainbridge. Ces spectromètres de masse peuvent séparer les isotopes d'un élément et mesurer leurs abondances.

Le spectromètre de Bainbridge se compose de quatre parties:

1- Une source d'ionisation.

2- Un filtre de vitesse.

3- Un analyseur.

4- Un détecteur.

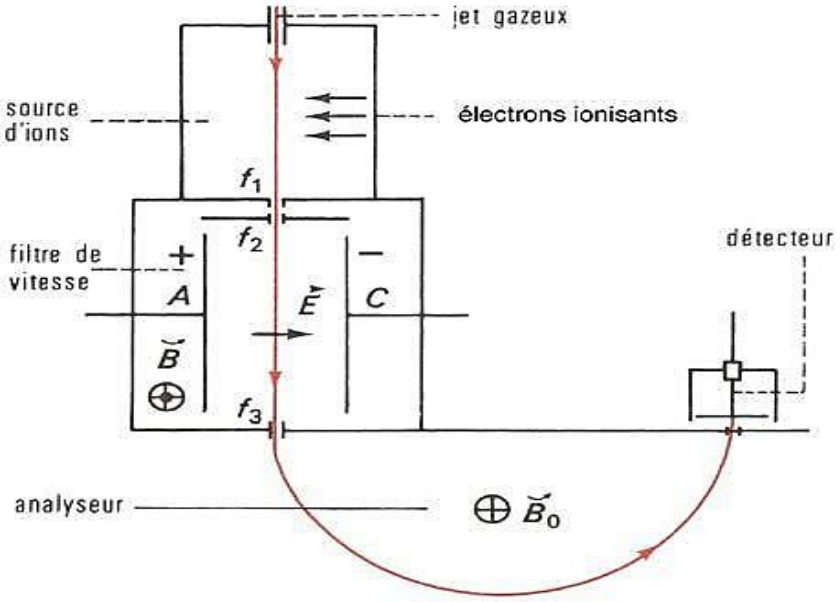


Figure 6 : Principe du spectromètre de Bainbridge

On présente ici le principe du spectromètre de masse de Bainbridge. Les matériaux à analyser sont introduit dans un ionisateur accélérateur (non représenté). Les ions produits sont introduits dans le sélecteur de vitesse.

Dans cette zone représentée en jaune les ions (masse m et charge +q) sont soumis à champ électrique E et à un champ magnétique uniformes et perpendiculaires. Les ions sont soumis à la force électrique **Fe = q . E** et à la force magnétique **Fm = q (V ^ Bo)**. La déviation du faisceau est nulle si ces forces se compensent.

La vitesse initiale V des ions qui peuvent pénétrer dans la chambre d'analyse est donc égale à : **V = E / Bo (1)**.

Les ions sont ensuite soumis à l'action d'un seul champ magnétique et décrivent dans la chambre d'analyse (ou règne un vide poussé) une trajectoire circulaire dont le rayon est donné par la relation : **R = m.V / q.B (2)**

Si n est le nombre de nucléons (nombre massique) de l'ion, sa masse m est sensiblement égale à n 1,67. 10^{-27} kg.

On ne prend en compte que les ions de charge q = +1,6.10^{-19} C.

Les spectromètres modernes comportent de systèmes évolués pour l'ionisation, la déflexion et la détection mais tous sont basés sur le même principe : la déviation d'un ion par un champ magnétique est fonction de sa masse.

2)- Abondance isotopique:

On désigne par abondance isotopique, le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes présents dans le mélange naturel. Cette abondance est équivalente à la fraction molaire de chaque isotope stable.

3)- Masse atomique relative d'un isotope (Mi):

Soit un élément X qui possède (i) isotopes d'abondances : a1, a2, a3, a4 …ai, et de masse atomique : m1, m2, m3, m4 …mi. La masse atomique relative de cet élément X, est égale à la moyenne des masses atomiques relatives de ses isotopes en fonction de leurs abondances.

La masse atomique moyenne de l'élément sera: M (Xi) = $\frac{\Sigma ai.mi}{100}$, avec Σai = 100 %.

Chapitre III : Radioactivité – Réactions nucléaires

I. Introduction

La radioactivité est omniprésente dans l'univers et sur Terre, la fusion ou la désintégration d'atomes instables étant des phénomènes courants de la matière. Dans le globe terrestre, la radioactivité de fission est la principale source de chaleur. En chauffant le magma, elle est le moteur du volcanisme et de ses émissions de gaz à effet de serre. En liquéfiant la couche externe du noyau central, elle permet les mouvements à la base du magnétisme terrestre (effet Dynamo). Ce bouclier magnétique est essentiel à la vie sur Terre car il la protège des mortels rayons cosmiques à haute énergie, en particulier solaires.

Dans le Soleil, la radioactivité de fusion des atomes d'hydrogène et d'hélium chauffe sa surface à 6 000°C. Cet énorme « corps noir » rayonne donc de l'infrarouge, de l'ultraviolet et un maximum de rayonnements visibles. Reçu et filtré par l'atmosphère terrestre, le rayonnement du soleil est essentiel à la vie (photosynthèse). Il est à la base du climat (vents et précipitations). Henri Becquerel a découvert la radioactivité en 1896, il avait rangé un sel d'uranium dans un tiroir sur des plaques photos (une plaque photographique) qui ont été impressionnées comme si elle avait été exposée à la lumière. Il montre que cette faculté d'émettre des rayons est une propriété intrinsèque de l'élément d'uranium. Il les appelle rayons uraniques. Les travaux entrepris par Pierre et Marie Curie, deux années plus tard, ont abouti à la découverte de deux nouveaux éléments radioactifs: le polonium et le radium. La radioactivité n'est pas spécifique à l'uranium c'est une propriété des atomes et e**l** e résulte donc de l'instabilité des noyaux atomiques de certains éléments naturels.

II. Définition de la radioactivité

La radioactivité est un phénomène physique naturel au cours duquel des noyaux atomiques instables se désintègrent en dégageant de l'énergie sous forme de rayonnements (**α**, **β** ou **γ**) pour former des noyaux plus stables, elle peut se traduire par une équation de désintégration suivante:

$$ {}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A'}_{Z'}Y^{*} + {}^{a}_{z}q $$

Noyau père instable — Noyau fils Excité — Rayonnement

Le rapport entre le nombre de proton et le nombre de neutron est le facteur principal qui va fixer la stabilité ou l'instabilité d'un nucléide donné. On peut expliquer simplement ce fait, en considérant que les protons chargés positivement se repoussent, l'ajout de neutrons stabilise les nucléides par un effet de "dilution" des charges positives qui en étant plus éloignées les unes des autres auront tendance à moins de repousser. Si le nombre de protons devient trop élevé (**Z > 84**) cet effet de «dilution des charges» devient inefficace car Z est trop élevé et il n'existe plus de noyaux stables. Pour A-Z / Z > 1,5, l'élément est généralement radioactif.

Lors d'une réaction nucléaire, il y a conservation du nombre de charge Z et du nombre de masse A. Le phénomène de radioactivité est une transformation nucléaire spontanée, il modifie la composition du noyau atomique et, par conséquent, la nature de l'atome. La transformation d'un noyau vers un autre noyau s'appelle transmutation radioactive. On distingue deux types de transmutation:

- Spontanée: Désintégration radioactive naturelle (radioactivité manifestée par des nucléides naturels)
- Provoquée : Radioactivité artificielle

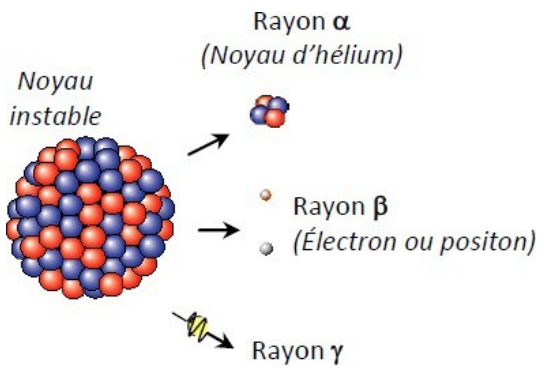
1. Radioactivité naturelle

La radioactivité naturelle résulte de l'instabilité des noyaux de certains éléments naturels, elle est une désintégration spontanée du noyau en donnant un noyau radioactif ou stable et diverses radiations.

Certains nuclides sont instables car leur combinaison de protons et neutrons forme une architecture fragile, ils ont une certaine probabilité de se désintégrer, c'est-à-dire de modifier brutalement et spontanément leur structure. Cette modification s'accompagne de réactions nucléaires qui ne peuvent être modifiées par aucune intervention extérieure (température, pression,….)

2. Types de rayonnements

IL existe trois types de rayonnements α, β et γ.



3. Aspect énergétique

Dans la radioactivité, il y a conservation du nombre total de nucléons et de la charge globale. Ceci n'implique aucunement la conservation de la masse, au contraire les transmutations radioactives s'accompagnent toujours d'une perte de masse Δm correspondant à la libération de la quantité d'énergie donnée par la relation d'Einstien:

$$E = \Delta m * c^2$$

4. Relation d'Einstein :

En 1905, en élaborant la théorie de la relativité restreinte, Einstein postule que la masse est une des formes de l'énergie : Un système au repos, de masse m possède une énergie de masse : $\mathbf{E = m.c^2}$ (Relation d'équivalence masse-énergie), avec E : énergie de masse en joules (J), m : masse en kilogrammes (kg), c : vitesse de la lumière dans le vide ($c = 3{,}0.108\ m.s^{-1}$)

Conséquence : Si le système (au repos) échange de l'énergie avec le milieu extérieur, (par rayonnement ou par transfert thermique par exemple), sa variation d'énergie ΔE et sa variation de masse Δm sont liées par la relation : $\mathbf{\Delta E = \Delta m \,.\, c^2}$

* Si $\Delta m < 0$ alors $\Delta E < 0$, le système cède de l'énergie au milieu extérieur et sa masse diminue.

* Si $\Delta m > 0$ alors $\Delta E > 0$, le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur et sa masse augmente.

5. Défaut de masse et énergie de liaison

Les noyaux atomiques doivent leur cohésion à la **force d'interaction forte** entre nucléons. C'est une force d'attraction à courte portée. Elle est de loin plus importante que les forces électriques répulsives.

Défaut de masse : On constate que la somme des masses des A nucléons composant un noyau atomique est toujours supérieure à la masse du noyau ${}^{A}_{Z}\mathbf{X}$:

$$\Delta m = Zm_p + (A-Z)\, m_n - m_x > 0$$

Pour disperser tous les nucléons du noyau, il faut donc fournir au noyau l'énergie $\Delta m.c^2$. Cette énergie représente **l'énergie de liaison E_L du noyau**: $E_L = \Delta m.c^2$, E_L est aussi l'énergie qui est libérée si on construit un noyau atomique à partir de ses composantes.

III. Types de rayonnements (radioactivités) :

a) Courbe de stabilité : La courbe de stabilité des nucléides (courbe rouge sur le diagramme N-Z) indique l'emplacement approximatif des nucléides stables. En

principe les noyaux stables (environ 300) entourent la courbe de près tandis que les noyaux instables (noyaux radioactifs, radionucléides) (environ 3000) s'en écartent davantage. En se désintégrant, les noyaux radioactifs se rapprochent de la courbe de stabilité par l'émission de rayonnements radioactifs énergétiques.

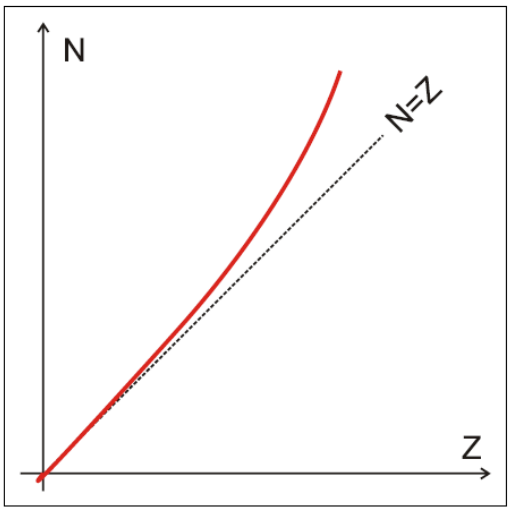


Figure -1- La courbe de stabilité des nucléides

b) Désintégration alpha

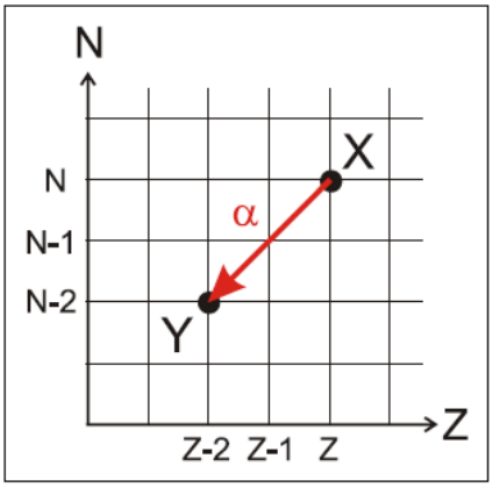
Certains radionucléides lourds (N+Z > 200) émettent des particules alpha (ou noyaux d'hélium).

Equation bilan : $\boxed{{}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He}$

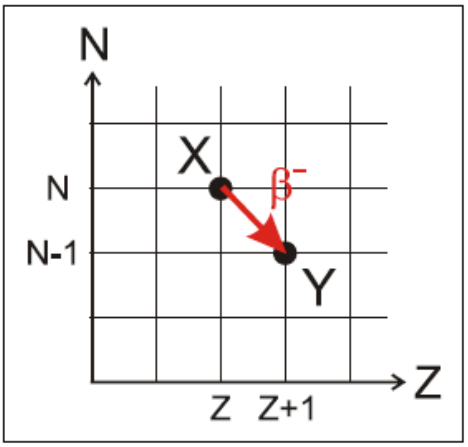
Le nucléide X est appelé "noyau père", le nucléide Y "noyau fils".

X et Y correspondent à des éléments chimiques différents.

Exemple : ${}^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$



c) Désintégration β^-



Les radionucléides avec un surplus de neutrons (situés à gauche de la courbe de stabilité) émettent un électron qui provient de la décomposition d'un neutron en un proton et un antineutrino électronique suivant l'équation : $^{1}_{0}n \rightarrow ^{0}_{-1}e + ^{1}_{1}p + \overline{\nu}_e$

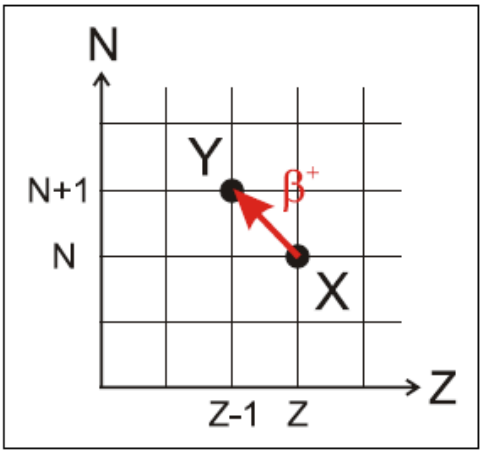
Equation bilan : $\boxed{^{A}_{Z}X \rightarrow ^{A}_{Z+1}Y + ^{0}_{-1}e + \overline{\nu}_e}$

X et Y correspondent à des éléments chimiques différents.

Exemple $^{90}_{38}Sr \rightarrow ^{0}_{-1}e + ^{90}_{39}Y + \overline{\nu}_e$

L'antineutrino garantit la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie.

d) Désintégration β^+



Les radionucléides avec trop de protons (ou trop peu de neutrons, donc situés à droite de la courbe de stabilité) émettent un positron qui provient de la décomposition d'un proton en un positron, un neutron et un neutrino électronique: $^{1}_{1}p \rightarrow ^{0}_{1}\overline{e} + ^{1}_{0}n + \nu_e$

Equation-bilan: $\boxed{^{A}_{Z}X \rightarrow ^{A}_{Z-1}Y + ^{0}_{1}\overline{e} + \nu_e}$

X et Y correspondent à des éléments chimiques différents.

La particule notée 1e est un positron (ou positon ou antiélectron) de même masse que l'électron mais de charge opposée.

Exemple : $^{14}_{8}O \rightarrow ^{0}_{1}\overline{e} + ^{14}_{7}N + \nu_e$

Le neutrino garantit la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie.

e) Désintégration γ

Après une transformation radioactive du noyau, le noyau fils est normalement dans un état excité (*) et se désexcite en émettant un (ou plusieurs) photons de haute énergie (gamma).

$$\boxed{^{A}_{Z}Y^{*} \rightarrow ^{A}_{Z}Y + \gamma}$$

IV. Familles radioactives

Quand la désintégration donne un noyau radioactif, il se désintègre en donnant à son tour un noyau qui peut être radioactif et ainsi de suite. Il y a alors une série de nucléides qui apparaissent l'un après l'autre et l'ensemble constitue une famille radioactive.

On distingue trois familles radioactives naturelles:

1. Famille de l'uranium 238 dans laquelle **A = 4n+2** (n entier positif),
2. Famille de l'actinium dans laquelle **A = 4n+3** (n entier).
3. Famille du thorium dans laquelle **A = 4n** (n entier).

L'élément final de ces trois familles, est un isotope stable de Pb 206, 207 ou 208.

- Famille radioactive artificielle : Il existe une seule famille radioactive artificielle. Les nombres de masse **A** des éléments de cette famille sont égaux à **4n+1**. L'élément final est un isotope stable de $_{83}$Bi.

V. Applications de la radioactivité

- Energétiques: centrales nucléaires à fission, source d'énergie (production de l'électricité).
- Domaine de l'armement: missiles nucléaires, bombe atomique, etc…
- Médicales: utilisation de traceurs radioactifs pour les diagnostics, traitement des cancers, l'iode radioactif est utilisé dans l'examen scintigraphique de la thyroïde, irradiations de tumeurs, etc…
- Biologiques / géologie: études in vivo à l'aide de marqueurs radioactifs, datation.
- Traceurs radioactifs pour le contrôle de nombreux procédés de fabrication industriels.
- Carbone 14 pour la datation d'objets anciens (jusqu'à environ 40 000 ans).

1. Cinétique de la désintégration radioactive: Loi de désintégration radioactive

Chaque radio-isotope possède une vitesse de désintégration qui lui est propre. L'expérience montre que le nombre d'atomes radioactif $\frac{dN}{dt}$ qui se désintègrent entre **t** et **t+dt** est proportionnel au nombre d'atomes instables **N** présents à l'instant **t** donné.

La vitesse de désintégration est donnée par la formule: $\frac{dN}{dt} = -\lambda N$

-λN: avec le signe (-), c'est la diminution du nombre de noyaux radioactifs.

$$A^* \longrightarrow B \text{ (stable)}$$

$$t = 0 \quad N_0 \longrightarrow 0$$

$$t > 0 \quad N_t \longrightarrow N_d\ (N_B)$$

La loi de désintégration du nombre de noyaux (atomes) de A en fonction du temps s'obtient en intégrant de cette équation : $\left(\frac{dN}{dt} = -\lambda\ dt\right)$ entre N_0 et N_t dans le domaine de **t (0, t)**, on obtient : $N_t = N_0\ e^{-\lambda t}$

où:

N_0 : nombre de noyaux (atomes) radioactifs initial à **t=0**.

N_t : nombre de noyaux (atomes) restant (non désintégrés) à l'instant t # 0.

N_d : nombre de noyaux (atomes) désintégré et ($N_d = N_B = N_0 - N_t$).

N_B : nombre de noyaux (atomes) B formé à un instant t, à t=0, $N_{B0}=0$.

λ : Constante radioactive ou constante de désintégration est caractéristique de la nature du noyau radioactif.

λ est exprimée en s^{-1}, h^{-1}, j^{-1} ou an^{-1} selon l'unité du temps.

On a : $N_B = N_d = N_0 - N_t$ si on remplace $N_t = N_0\ e^{-\lambda t}$, on obtient :

$$N_B = N_d = N_0\ (1 - e^{-\lambda t})$$

2. Période T de l'élément radioactif ou (temps de demi-vie $t_{1/2}$) :

C'est le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux radioactifs initialement présents $\frac{N_0}{2}$ subit la désintégration. Elle s'obtient en remplaçant dans l'équation précédente t par **T** et N_0 par $\frac{N_0}{2}$

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T} \qquad N_{t1/2} = \frac{N_0}{2}$$

$$1/2 = e^{-\lambda T} \Rightarrow \ln\frac{1}{2} = -\lambda T$$

$$\ln 2 = \lambda T \qquad \Rightarrow \qquad T = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad \text{ou} \quad T = \frac{o{,}693}{\lambda}$$

➢ La période T ne dépend pas du nombre initial des noyaux.

➢ La température et la pression n'affectent pas la valeur de T.

➢ La période caractérise un nucléide donné.

a. Vitesse de désintégration ou Activité (A) :

L'activité d'un élément radioactif est le nombre de désintégrations qui se produisent par unité de temps.

$$\mathbf{A} = -\frac{dN}{dt}$$

$$\mathbf{A} = \lambda \mathbf{N}$$

b. Unité de l'activité : désintégration par second dps ou le Becquerel où **1 Bq = 1 dps**.

Autre unité : **Curie**

Le **Curie** est l'activité d'**1 g de radium 226**: **1 Ci = 3,7 x 10^{10} dps (Bq)**

$\mathbf{A_0 = \lambda N_0}$: activité initiale**,** c'est l'activité à l'instant **t = 0**.

La loi de désintégration peut être donnée par la relation suivante:

On a**:** $\mathbf{A_t = \lambda N_t}$ avec $\mathbf{N_t = N_0\, e^{-\lambda t}}$ => $\mathbf{A_t = \lambda N_0\, e^{-\lambda t}}$ => $\mathbf{A_t = A_0\, e^{-\lambda t}}$

Chapitre IV: Structure électronique de l'atome

I. Introduction

La théorie de la structure électronique des atomes se base sur les lois décrivant le mouvement des électrons. Pour arriver à combiner entre le caractère corpusculaire (particule ayant une masse **m**) de l'électron déjà connu (expériences de Millikan et Thomson) et le caractère ondulatoire de ce dernier, plusieurs expériences ont été réalisées et plusieurs théories ont été proposées.

II. Aspect ondulatoire de la lumière: Théorie quantique (hypothèse de Planck)

Un corps noir est un corps qui peut absorber et émettre tout rayonnement quelle que soit sa longueur d'onde et à n'importe quel e longueur d'onde respectivement. L'étude de ce type de rayonnement a permis à Planck en, de formuler l'hypothèse que l'énergie rayonnante du corps noir n'est pas émise d'une manière continue mais par quantités discontinues, c'est-à-dire par «paquets» appelées **quanta** d'énergie (au singulier, quantum). on dit que l'énergie est **quantifiée.** Selon Planck, chaque «paquet» ou **quantum** d'énergie équivaut à **hν** où **h** est une constante de proportionnalité et **ν** est la fréquence de la radiation émise ou absorbée.

$$E = h\nu \qquad (1)$$

E: énergie de la radiation en joule.

h: constante de Planck = **6,626 x 10^{-34} J.s.**

ν: fréquence de la radiation en s^{-1} ou le Hertz (Hz).

1. Aspect corpusculaire de la lumière : Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique a été découvert en 1887 par Heinrich Hertz. Les métaux soumis à l'action d'un faisceau de lumière (photons à très grande fréquence), cèdent des électrons, ces derniers interagissent avec les photons qui leur apportent de l'énergie, cette énergie permet aux électrons de se déplacer avec une vitesse **v** ce qui provoque le passage d'un courant électrique. C'est l'effet photo (lumière) électrique (déplacement des électrons).

Einstein s'appuya sur la théorie des quanta pour expliquer ce phénomène. Il supposa que l'énergie électromagnétique existe sous la forme de petites entités appelées **photons,** l'énergie de chaque photon étant égale au quantum de Planck (**E=hν**). Cette énergie **E** et la célérité **c** de la lumière sont liés par la relation d'Einstein :

$$E = m\,c^2 \qquad (2)$$

En égalisant **(1)** et **(2)**:

$$h\upsilon = mc^2 \Rightarrow \upsilon = mc^2/h \quad \text{avec : } \upsilon = c/\lambda$$

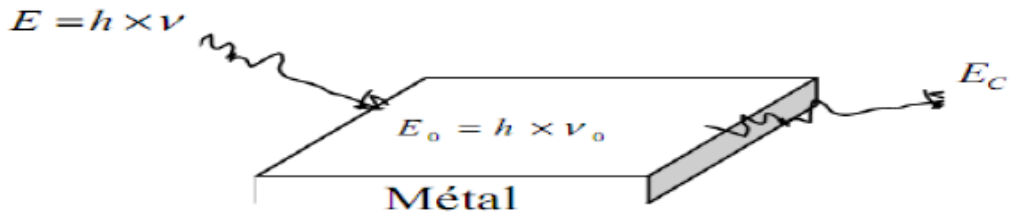
$$c/\lambda = mc^2/h$$

$$1/\lambda = mc/h$$

$$\lambda = h/mc \qquad (3)$$

La relation **(3)** où figurent à la fois la masse et la longueur d'onde, traduit le double aspect, ondulatoire et corpusculaire de la lumière.

Expérience : Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence ν supérieure à la fréquence seuil ν_0, le surcroît d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $\mathbf{E_0 = h\nu_0}$ est dissipée sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons. $E_C = E - E_0 = h\nu - h\nu_0 = h(\nu - \nu_0)$



Remarque :

1- Seule la lumière de fréquence $\nu \geq \nu_0$ détermine une émission d'électrons ;

2- Si un photon d'énergie $(E = h\nu) \geq (E_0 = h\nu_0)$ est absorbé, l'électron émis atteindra une énergie cinétique maximale :

$$E_C = 1/2\, mv^2 = h(\nu - \nu_0)$$

2. Interaction entre la lumière et la matière

- **Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène**

C'est le spectre d'émission atomique le plus simple, il est obtenu lorsqu'on soumet du dihydrogène $\mathbf{H_2}$ sous très faible pression (**≈1mmHg**) à une décharge électrique créée par un générateur à haute tension. Cette décharge dissocie la liaison **H-H** dans la molécule de dihydrogène et excite ainsi les atomes d'hydrogènes, les atomes excités possèdent d'énergie qu'ils libèrent lors de leur retour vers des états d'énergie inférieure en émettant de rayonnement électromagnétique à différentes longueurs d'ondes. Un prisme permet d'analyser la lumière émise, on obtiendra sur une plaque photographique plusieurs groupes de raies lumineuses sur un fond obscur. L'ensemble des raies brillantes constitue le spectre d'émission de l'hydrogène.

L'expérience a montré que ce spectre d'émission de présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Chaque groupe de raies est appelé une série et porte le nom du savant qui l'a découverte. Les premières raies étudiées se situent dans le domaine du visible. Elles appartiennent à la "**série de Balmer**".

3. Spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène:

- **Relation empirique de Balmer- Rydberg**

L'analyse du rayonnement électromagnétique émis par les atomes d'hydrogène excités, montre qu'il est constitué de quatre raies lumineuses, bien séparées rouge (R), bleu (B), indigo (I), et violette (V) appelées respectivement Hα, Hβ, Hγ et Hδ : c'est le spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène.

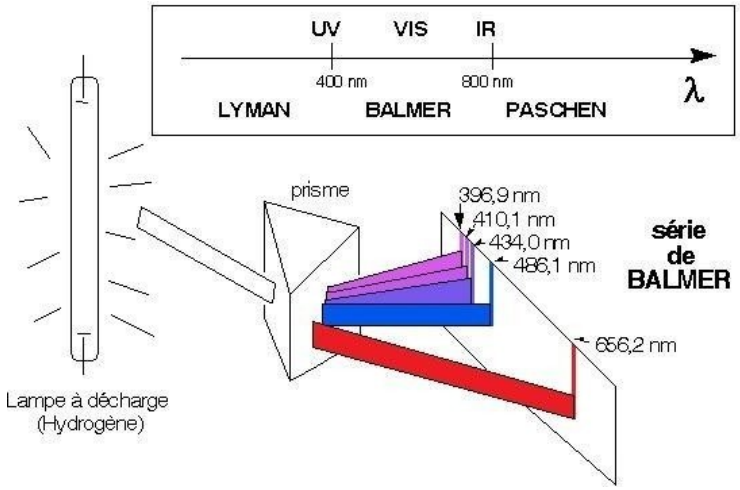


Figure 1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Balmer a suggéré une relation expérimentale pour trouver les fréquences du visible et calculer la longueur d'onde de chaque raie.

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

λ: longueur d'onde en (cm, m, A°).

n : nombre entier, $\mathbf{n_1} = 2$ et $\mathbf{n_2} = 3, 4, 5, ...$

$\mathbf{R_H = 1{,}097 \times 10^5\ cm^{-1}}$: constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène déterminé expérimentalement.

Pour **n** = 3, 4 , 5, 6 les fréquences des quatre raies peuvent être trouvées.

III. Notion de série de raies

Ritz a généralisé la formule de Balmer-Rydberg à toutes les raies du spectre d'émission atomique de l'hydrogène. Ces raies sont groupées en séries spectrales, situées dans divers domaines de longueur d'onde, chaque série est distinguée par le nom du savant qu'il a découvert et correspond à la relaxation sur un niveau d'énergie. La première série par exemple, appelée série de **Lyman** correspond au retour de l'électron excité à l'état fondamental (n_1=1 et n' > n).

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

Série	Transition	Domaine spectral
Lyman	n_1=1, n_2> 1	Ultraviolet
Balmer	n_1= 2, n_2> 2	Visible
Paschen	n_1=3, n_2> 3	Infrarouge
Brackett	n_1=4, n_2> 4	Infrarouge
Pfund	n_1= 5, n_2 > 5	Infrarouge

IV. Interprétation du spectre d'émission d'hydrogène

A cause de la forte tension, l'électron de l'H_2 est excité, il **absorbe** de l'énergie puis s'éloigne du noyau, ce qui le rend instable, pour retrouver sa stabilité, il préfère retourner près du noyau, il doit alors **émettre** une énergie sous forme de radiation lumineuse (photon de fréquence **υ**).

- **Absorption lumineuse:** Quand l'atome d'hydrogène n'est pas excité l'électron se trouve sur une orbite de faible énergie on dit qu'il est à l'état fondamental, de même quand cet atome est soumis à un potentiel, il absorbe de l'énergie qui se traduit par une transition électronique du niveau fondamental à un niveau (permis) de plus haute énergie (niveau supérieur) on dit qu'il est dans un état excité.
- **Émission lumineuse:** L'électron de l'atome excité se trouve dans un état instable, il revient à son niveau d'énergie le plus stable (le niveau inférieur) c'est l'état fondamental en émettant les radiations. Le spectre de raies de l'hydrogène montre que seuls certains niveaux d'énergie sont permis.

V. Modèle atomique de Bohr: Atome d'hydrogène

La première approche de la quantification des propriétés électroniques d'un atome est due à Niels Bohr. Il étudia l'atome d'hydrogène et il élabora une théorie de structure de l'atome, qui associait le modèle planétaire de Rutherford, théorie quantique de Planck et les études spectrales qui l'ont aidé à établir et à expliquer ses suggestions, principalement « l'étude d'émission spectrale de l'atome d'hydrogène ». Elle est fondée sur les postulats suivants:

L'électron selon le modèle de Bohr gravite autour du noyau sur des orbites circulaires stationnaires. Pour que l'orbite soit stable, il faut que :

$$\overrightarrow{|\mathbf{F}_{cent}|} = \overrightarrow{|\mathrm{F}_{att}|} \Longrightarrow \frac{\mathrm{m}_e v^2}{r} = \frac{\mathrm{Z}e^2}{4\pi\varepsilon_0\, r^2} \Longrightarrow \mathrm{m}_e\, v^2 = \frac{\mathrm{Z}e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Avec ε_0 est la permittivité du vide

L'énergie totale du système E_T est égale à la somme de l'énergie cinétique Ec et l'énergie potentielle E_P

$$E_P = \int_{\infty}^{r} F_a\, dr \Longrightarrow E_P = -\frac{\mathrm{Z}e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \text{ et } E_c = \frac{\mathrm{m}_e v^2}{2} \text{ or } \mathrm{m}_e\, v^2 = \frac{\mathrm{Z}e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \Longrightarrow E_c = -\frac{\mathrm{Z}e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

1. Postulats de Bohr

a. Premier postulat : L'électron se déplace en orbites circulaires autour du noyau, mais uniquement selon des orbites de rayons fixes. Une expression simple relie le rayon de ces orbites, *r*, à des multiples de nombres entiers, *n*.

$$r = n^2 . a_0 . 1/Z$$

Dans cette expression, a_0 est le rayon de l'orbite de l'électron lorsque *n* vaut 1 et correspond expérimentalement à 52,9 pm. Diverses orbites de l'électron de l'atome d'hydrogène sont en partie illustrées sur la figure suivante :

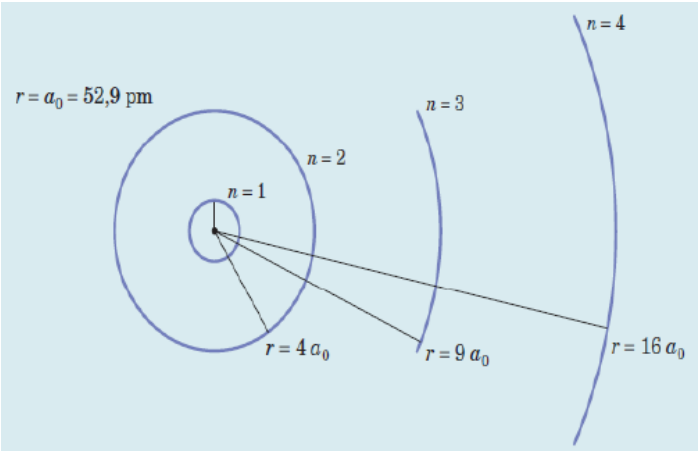


Figure 2 : Représentation des orbites circulaires partielles de l'atome d'hydrogène.

b. Deuxième postulat :

La quantité de mouvement angulaire d'un électron sur une orbite, *m.v.r*, est quantifiée. Elle est un multiple entier, n, de h/2π.

m.v.r = n.$h/2\pi$ avec h est la constante de Planck ; m : masse de l'électron et n : nombre quantique

Selon cette condition de quantification, l'électron possède une quantité d'énergie déterminée pour chaque orbite et aucune énergie intermédiaire n'est possible. Ainsi, on considère chaque orbite comme un **état stationnaire**.

L'orbite de plus basse énergie correspond à l'**état fondamental** de l'électron (n = 1) et toutes les autres décrivent des **états excités**.

État stationnaire : état décrivant une position fixe de l'électron par rapport au noyau.

État fondamental : état d'énergie le plus bas des électrons d'un atome.

État excité : état d'énergie des électrons d'un atome, supérieur.

En introduisant la constante de Planck dans ce postulat, Bohr s'est démarqué de la physique classique ; ce postulat représente en effet un élément de la théorie quantique qui sera intégré dans le développement de cette théorie.

c. Troisième postulat :

L'électron n'émet aucune énergie aussi longtemps qu'il demeure sur une orbite stationnaire. Lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie supérieur, En_2, à un niveau inférieur, $En1$, un rayonnement est émis et son contenu énergétique est déterminé par l'équation de Planck.

$$\boldsymbol{En_2 - En_1 = h\nu = h.c/\lambda}$$

h est la constante de Planck: **h = 6,623 10^{-34} j.s**

La radiation absorbée sera telle que : $En_2 - En_1 > 0$.

Le rayonnement émis sera tel que : $En_1 - En_2 < 0$.

L'absorption ou l'émission de photon correspond à un changement d'orbite de l'électron.

L'énergie du photon absorbé (ou émis) est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux

$|En_2 - En_1| = \Delta E = h\nu = h\ c/\lambda$

Rayon des orbites stationnaires

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

$$\overrightarrow{F_a} + \overrightarrow{F_c} = \vec{0} \quad \|\overrightarrow{F_a}\| = \|\overrightarrow{F_c}\| \quad \text{Avec } \|\overrightarrow{F_c}\| = \frac{m_e v^2}{r} \text{ et } \|\overrightarrow{F_a}\| = \frac{Ke^2}{r^2}$$

$$\text{Or } \|\overrightarrow{F_a}\| = \|\overrightarrow{F_c}\| \Rightarrow \frac{m_e v^2}{r} = \frac{Ke^2}{r^2} \Rightarrow m_e v^2 = \frac{Ke^2}{r} \qquad (1)$$

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

$$m_e vr = n\frac{h}{2\pi} \Rightarrow m_e{}^2 v^2 r^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2} \Rightarrow m_e v^2 = n^2 \frac{h^2}{4m_e \pi^2 r^2} \qquad (2)$$

La combinaison de l'équation (1) avec (2) conduit à l'expression du rayon de l'orbite :

$$\boxed{r = n^2 \frac{h^2}{4Km_e \pi^2 e^2}}$$

Comme $4k\ me\ \pi$ et e sont constantes alors r ne dépend que du nombre positif appelé nombre quantique principal soit :

$$\boxed{r_n = n^2 \frac{h^2}{4Km_e \pi^2 e^2}}$$

Pour n = 1, $r_n = r_1$ = 0,529 Å, Le premier rayon de l'atome de Bohr. $r_n = n^2 r_1$

2. Energie de l'électron sur une orbite stationnaire

L'énergie totale du système E_T est égale à la somme de l'énergie cinétique Ec et l'énergie potentielle E_P *avec*

$$E_P = -\frac{K\ e^2}{r} \quad \text{et} \quad E_c = \frac{m_e v^2}{2}$$

D'après l'équation (1) on a :

$$m_e v^2 = \frac{Ke^2}{r} \Rightarrow \frac{m_e v^2}{2} = \frac{Ke^2}{2r}$$

$$E_T = -\frac{K\ e^2}{r} + \frac{Ke^2}{2r} = -\frac{Ke^2}{2r} \Rightarrow \boxed{E_T = -\frac{Ke^2}{2r}}$$

En remplaçant l'équation de r dans l'équation de l'énergie totale : $E_T = -\frac{Ke^2}{2r}$

L'énergie totale en fonction de n sera :

$$E_T = -\frac{Ke^2 4\pi^2 K m_e e^2}{2h^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{2K^2\pi^2 m_e e^4}{h^2}\frac{1}{n^2}$$

$$\boxed{E_T = -\frac{2K^2\pi^2 m_e e^4}{h^2}\frac{1}{n^2}}$$

Pour n = 1,

$E_n = E_1 = -\frac{2K^2\pi^2 m_e e^4}{h^2}$ = **- 21,76 10^{-19} J = - 13,6 ev** (c'est l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène).

Les états correspondant à un n supérieur sont des états excités d'un électron ayant reçu un excédent d'énergie. $E_n = E_1\frac{1}{n^2}$

L'énergie de l'électron est quantifiée est ne dépend que d'un nombre n, entier et appelé nombre quantique.

L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est L'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n1 à une orbite 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 = ∞.

3. Fréquence de la radiation émise

Selon le troisième postulat de Bohr : Lors du passage de l'électron d'un état d'énergie **En_1** à un état d'énergie En_2 supérieur : Il y'a absorption de **$\Delta E = E_2 - E_1 = h.\upsilon$**,

Par contre, le retour de **n_2 (En_2)** à **n_1 (En_1)** s'accompagne d'une émission de la même quantité d'énergie en signe opposé tel que : **ΔE émise = $En_1 - En_2 = h\upsilon$**

Le retour de l'électron d'un état d'énergie **En_2** à un état d'énergie inferieure **En_1** s'accompagne d'une émission d'un photon tel que :

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2K^2\pi^2 e^4\ m_e}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

D'où la fréquence du rayonnement émis :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2K^2\pi^2e^4\ m_e}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Le nombre d'onde 1/ **λ** s'écrira alors :

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2K^2\pi^2e^4\ m_e}{h^3\ c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Les longueurs d'onde émises ou absorbées par l'atome d'hydrogène sont données par la formule de Ritz-Rydberg :

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

Où **n1** et **n2** sont des entiers positifs tels que $\mathbf{n_2 > n_1}$

Avec $\mathbf{R_H}$ (constante de Rydberg) égale à : $R_H = \frac{2K^2\pi^2e^4\ m_e}{h^3\ c}$

VI. Applications pour le spectre de raies de l'atome d'hydrogène

A partir de l'équation : $\mathbf{E_n = E_1/n^2 = -13{,}6}$, il est possible de calculer l'énergie des divers états dans lesquels l'atome d'hydrogène peut se trouver. $\mathbf{E_\infty - E_1 = 13{,}6\ eV}$ correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'atome pour lui arracher l'électron : c'est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ($\mathbf{E_I = 13{,}6\ eV}$).

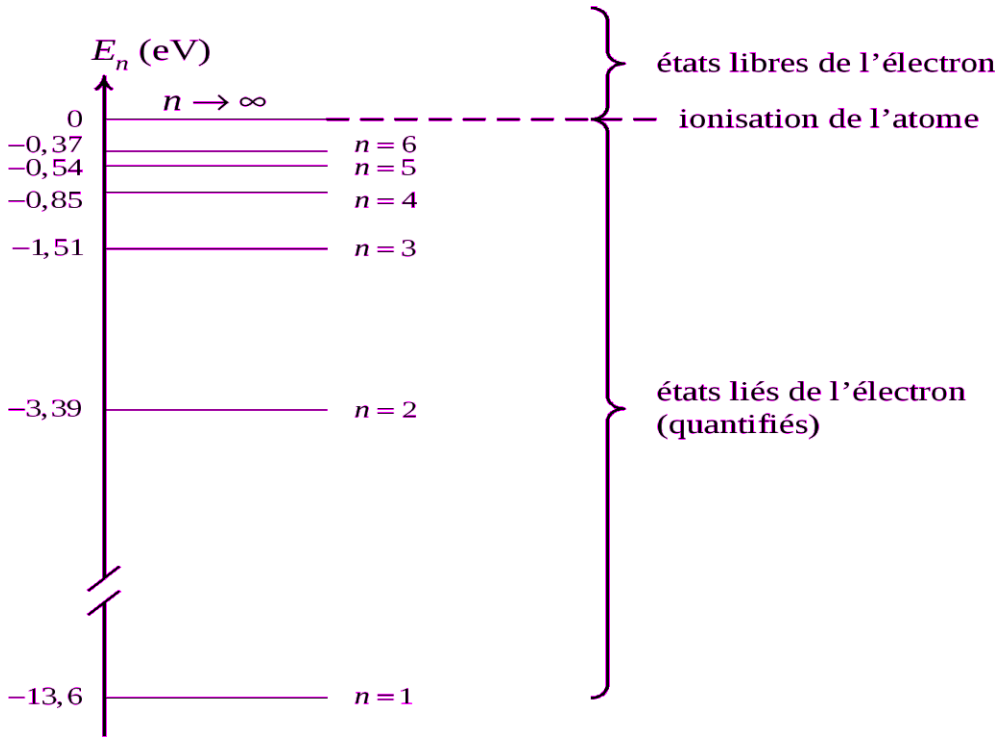


Figure 3 : Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

La théorie de Bohr interprète d'une manière satisfaisante le spectre optique de l'atome d'hydrogène et permet le calcul de la constante de Rydberg. Cependant son application aux atomes de plus d'un électron révèle des difficultés.

1. Application de la théorie de Bohr sur les hydrogénoïdes

a. Définition d'un hydrogénoïde

C'est un atome qui a perdu tous ses électrons à part un seul, ce qui le rend semblable à un hydrogène du point de vu nombre d'électron donc on peut appliquer la théorie de Bohr sur cet hydrogénoïde.

Exemples d'hydrogénoïdes **:** $_2He^+$, $_3Li^{2+}$, $_4Be^{+3}$

L'atome d'hélium $_2$**He** possède deux électrons, alors que l'ion $_2He^+$ a 1 électron.

L'atome de lithium $_3$**Li** possède trois électrons, alors que l'ion $_3Li^{++}$ a 1 électron.

L'atome de béryllium $_4$**Be** possède quatre électrons, alors que l'ion $_4Be^{+3}$ a 1 électron.

$E_1' = E_1Z^2$ avec E_1 l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

Pour le calcul du **rn, En,** et **Vn** , on fait un raisonnement analogue à celui de l'atome d'hydrogène en considérant un noyau dont la charge est **Ze (Z ≥ 2).**

$$r_n = \frac{n^2}{Z} r_{1H} \quad ; \; r_{1H} = 0{,}53 \text{ A°}$$

$$E_n = \frac{Z^2}{n^2} E_{1H} \quad ; \; E_{1H} = -13{,}6 \text{ eV}$$

- Rayon de la première orbite : $r1' = r_1 / Z$

-Energie de liaison de l'électron noyau de l'hydrogénoïde dans son état fondamental (n=1) : $E'1 = Z^2 E_{1H}$

E1: Energie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

En outre son succès remarquable dans l'interprétation du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, Bohr a confirmé la théorie de Planck sur la quantification de l'énergie et il a ouvert la voie à l'étude de la structure électronique de l'atome cependant sa théorie reste insuffisante.

b. Insuffisances du modèle de Bohr

-Ne permet pas d'expliquer le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène qui devient plus complexe en présence d'un champ magnétique.

-Il a échoué à interpréter les spectres d'émission des atomes poly ou multiélectroniques.

-Il n'a pas pris en considération la présence de plusieurs couches.

-N'est valable que pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes, pas pour les atomes poly électroniques, car il ne tient pas compte de l'influence d'un électron donné sur ses voisins.

-Ne permet pas de décrire la liaison chimique (en particulier la liaison covalente).

2. Application du modèle de Bohr aux atomes polyélectroniques

Dans un atome polyélectronique, l'électron responsable de l'émission du spectre optique de raies est séparé du noyau par des électrons profonds. L'électron donné est alors attiré à la fois par le noyau et repoussé par les autres électrons. L'attraction réelle qui s'exerce sur lui est inférieure à celle qu'exercerait le noyau seul. Il existe un effet d'écran de la part des électrons profonds vis-à-vis de l'électron optique qui diminue l'attraction noyau-électron nommé **constante de l'effet écran σ.**

Le numéro atomique effectif vu par l'électron i est : $Z^* = Z - \sigma$

Z* : souvent appelée **charge effective.**

Z : charge réelle du noyau.

σ : constante d'écran, elle représente la répulsion occasionnée par la présence des électrons situés entre le noyau et l'électron étudié.

Z* est d'autant plus petit qu'il y a d'électrons entre le noyau et l'électron i.

Pour calculer la force d'attraction entre cet électron et le noyau, l'énergie En de cet électron et le nombre d'onde, on doit prendre en considération cet effet écran**.**

La force électrostatique pour un atome polyélectronique s'écrit alors :

$$F_e = \frac{k(Z-\sigma)e^2}{{r_n}^2}$$

D'où : $$r_n = n^2 \frac{r_1}{(z-\sigma)}$$

r_1: rayon de la 1ère orbite de l'atome d'hydrogène **(r_1= 0,53 A°).**

$$E_n = \frac{E_1(z-\sigma)^2}{n^2}$$

E_1 : énergie de la 1ère orbite de l'atome d'hydrogène **(E_1= − 13, eV)**

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{\lambda} = R_H(Z-\sigma)^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R_H Z^{*2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Cette formule est analogue à la loi de Moseley.

L'analyse des raies d'émission du spectre de rayons X d'un certain nombre d'éléments a permis à Moseley d'établir une loi empirique reliant la fréquence de la radiation émise **ν** et le numéro atomique **Z**.

$$\sqrt{\nu} = \mathbf{a}(\mathbf{Z} - \boldsymbol{\sigma})$$

a et **σ** sont des constantes.

Les raies du spectre se regroupent par séries (série **K**, **L**, **M**, …) et chaque série comporte plusieurs raies (raies, $\mathbf{K_\beta}$,….pour la série **K** par exemple)

α: raie pour laquelle $n_1 = 1$ et $n_2 = 2$

β : raie pour laquelle $n_1 = 1$ et $n_2 = 3$

3. Application de la théorie de Bohr aux spectres d'hydrogène (succès de la théorie de Bohr) :

On peut étudier un rayonnement en le faisant passer à travers un prisme. Le rayonnement du soleil peut être décomposé en une succession de rayonnement de teintes variées allant du rouge au violet. C'est le spectre du rayonnement solaire. Le spectre solaire est un spectre continu.

Le spectre de l'émission de l'Hydrogène est un spectre discontinu (Spectre de raies), constitué de de raies très fines de teintes variées, séparées par de vastes espaces sombres. Le succès de la théorie de Bohr réside dans le fait qu'elle peut expliquer le spectre discontinu de l'Hydrogène.

4. Orbites et niveaux d'énergie de l'atome d'Hydrogène :

L'orbite n=1 correspond à l'état de l'électron le plus stable (état fondamental). L'absorption de la lumière par l'atome provoque un saut de l'électron sur une orbite supérieure. On distingue plusieurs séries de raies.

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

n= 1 : Série de LYMAN (ultra-violet) ; n= 2 : Série de BALMER (visible) ; n= 3 :Série de PASCHEN (Infra-rouge) ; n= 4 :Série de BRACKETT (Proche Infra-rouge) et n= 5 :Série de PFUND (Infra- rouge lointain).

La théorie de Bohr s'est avérée très limitée vis-à-vis des systèmes comportant plus d'un électron c'est-à-dire l'atome polyélectronique. D'où la nécessité d'une nouvelle théorie qui s'appelle la théorie quantique de l'atome.

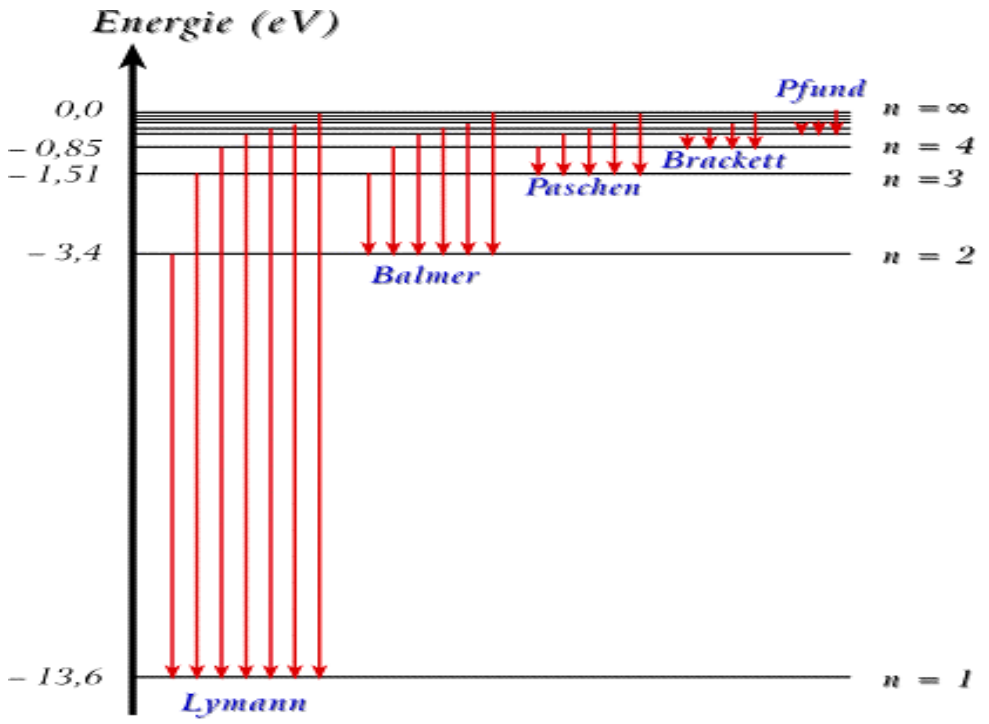


Figure 4 : Représentation du spectre des niveaux électronique de l'hydrogène

5. Atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

Introduction : Atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire

La théorie de Bohr fournit le premier modèle atomique dans lequel on admet une localisation précise de l'électron, sur une orbite déterminée. Le noyau contenant les protons et les neutrons, autour duquel gravitent les électrons sur différentes orbites.

Les modèles atomiques développés en mécanique classique (Rutherford, Bohr) ou en mécanique ondulatoire (De Broglie, Heisenberg, Schrodinger) permettent de représenter l'atome le plus simple, celui de l'hydrogène et son comportement.

Cependant, dès 1930 la théorie de Bohr a dû céder sa place à une nouvelle théorie fondée sur des idées modernes basées sur les propriétés ondulatoires de la matière. il est devenu évident que le mouvement des électrons n'était pas limité à des orbites bien définies mais qu'il s'agissait plutôt d'un mouvement complexe mieux décrit en associant les propriétés ondulatoires au calcul de probabilité. La notion de localisation précise de l'électron a été remplacée par une notion statistique, de probabilité de présence de l'électron. Le traitement mathématique est basé sur l'équation de Schrodinger, dont la résolution correspond à la fonction **Ψ**, appelée fonction d'onde. $[\Psi]^2$ donne la probabilité de présence de l'électron dans un certain volume de l'espace, caractérisé par ses coordonnées x, y, z.

6. Dualité onde-corpuscule : Onde associée à l'électron :

a. Relation de Louis De Broglie

Planck et Einstein avaient déjà montré la nature à la fois ondulatoire et corpusculaire de la lumière (aspect dualitique). Louis De Broglie en 1925 a montré qu'à toute particule matérielle (corpuscule) en mouvement, de masse **m**, se déplaçant à la vitesse **v** on peut associer une onde pilote de longueur d'onde **λ** telle que : **λ =h/m**, Entre la fréquence **ν** de l'onde associée et l'énergie **E** de la particule, existe la relation **E = hν**

Dans le modèle de De Broglie, l'électron est décrit par une onde stationnaire telle que :

$$2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv}$$

Ce qui revient à dire que : la longueur totale de l'orbite est égale à un nombre entier de longueur d'onde de l'onde de De Broglie.

b. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Il n'est pas possible de connaitre simultanément et avec précision la position x et la quantité de mouvement p d'une particule. Ce qui exclut désormais à l'échelle atomique la notion de trajectoire ou d'orbite de l'électron. Heisenberg a postulé qu'une mesure simultanée de la position et de la vitesse d'une particule ne pouvait être faite que dans la limite ou les incertitudes **Δ*x*** et **ΔP** vérifient la relation :

$$\Delta x . \Delta P \geq \frac{h}{2\pi}$$

P : quantité de mouvement **(p=mv)**.

h : constante de Planck= **$6{,}625 \times 10^{-34}$ J.s**

7. Orbitale atomique

a. Fonction d'onde :

Puisqu'on ne peut pas connaitre en même temps la position et la vitesse d'une particule, il est alors difficile de prévoir avec exactitude sa trajectoire.

En mécanique ondulatoire, un électron se trouvant en un point de coordonnée (x, y, z) à l'instant t, est décrit par une fonction Ψ (x, y, z, t) dite fonction d'onde qui n'a aucune signification physique et qui est fonction des coordonnées de l'électron**.** Si l'électron se trouve dans un état stationnaire d'énergie, par conséquent l'onde qui lui est associée est stationnaire (t constant).

b. Probabilité de présence :

La mécanique ondulatoire fournit une représentation de l'atome d'hydrogène moins précise que ne le fait le modèle planétaire de Bohr, avec ses orbites bien définies. On ne

parle plus de la position exacte de l'électron, mais de la probabilité que l'électron se trouve dans une région donnée de l'atome.

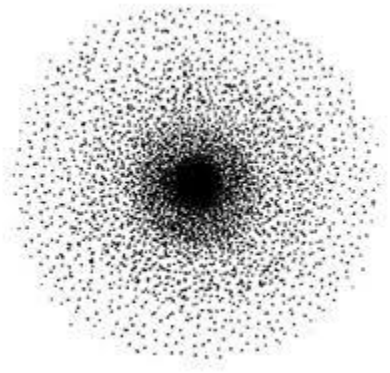


Figure 5 : Positions possibles de l'électron : nuage électronique

c. Equation de Schrödinger :

L'onde de De Broglie n'avait pas d'équation. Schrödinger, partant des ondes de Louis De Broglie, propose une équation d'onde pour décrire une particule et notamment un électron.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$\hat{H}$: opérateur hamiltonien.

E : énergie totale de l'électron (somme des énergies cinétique et potentielle).

$\Psi(x,y,z)$ est la fonction d'onde associée à l'électron, représentant l'état de ce dernier.

Elle est solution de l'équation de Schrödinger. Les solutions de cette équation indiquent que l'électron ne peut prendre qu'un nombre restreint de valeurs de l'énergie qui sont les mêmes que celles prédites par la théorie de Bohr. La résolution de l'équation de Schrödinger fournit une, ou plusieurs fonctions d'onde, ou orbitales, associées à chacun des niveaux d'énergie permises. Les orbitales permises sont caractérisés par les nombres quantiques.

d. Nombres quantiques

L'équation de Schrödinger admet pour sa résolution des solutions qui introduisent la notion de nombres quantiques. En fait il en faut quatre pour décrire de façon complète et univoque un électron donné.

Dans le modèle quantique, on ne caractérise pas les électrons parleurs trajectoires mais par leurs énergies. L'état d'un électron est défini par quatre nombres quantiques.

- **Nombre quantique principal n**

C'est un nombre entier naturel non nul désigné par le nombre: 1, 2, 3, 4 (couches k, L, M, N…..). Il correspond au numéro de la couche à laquelle appartient l'électron, il définit la taille de l'orbitale et l'énergie qui est lui associée.

- **Nombre quantique secondaire ou azimutal l**

Il définit la forme générale de l'orbitale atomique et peut prendre des valeurs entières de **0** à **n-1**.

$$0 \leq l \leq n-1$$

l désigne couche à laquelle on attribue une lettre.

l	**0**	**1**	**2**	**4**
Sous-couches	**s**	**p**	**d**	**f**

Les électrons d'une couche **n** donnée se répartissent sur des sous-couches d'énergies $E_{n,l}$ fixées par la seule donnée du doublet (**n**, **l**).

Si **n = 1**; **l = 0** : orbitale **s.**

Si **n = 2**; **l = 0** : orbitale **s**

l = 1 : orbitale **p**

- **Nombre quantique magnétique m**

Il donne le nombre d'orbitales (cases quantiques) dans la sous-couche et il définit l'orientation dans l'espace de l'orbitale ou des zones de probabilité de présence. Les valeurs de m sont entières et limitées par les valeurs de l:

$$-l \leq m \leq +l$$

Chaque sous-couche **(n, l)** contient **(2l+1)** cases quantiques ou orbitales atomiques définies par les triplets **(n, l, m)** possibles.

Pour symboliser les différentes formes de l'orbitale, on utilise une case quantique représentée par un rectangle ▢

l = 0 : orbitale **s ; m = 0**

l = 1 : orbitale **p ; m = -1 , 0, +1**

Un triplé **(n, l, m)** définit une case quantique.

- **Nombre quantique de spin s ou m_s**

Il a été introduit par le physicien anglais Dirac afin de traiter le comportement de l'électron en mécanique quantique. Il nous renseigne sur le mouvement propre de l'électron en présence d'un champ magnétique $\vec{B}$ externe.

L'électron tourne sur lui-même comme une toupie ce qui engendre un moment magnétique qui se nomme le spin. Seules deux valeurs sont possibles:

$$s=+\frac{1}{2} \text{ et } s=-\frac{1}{2}$$

Si le spin est dirigé vers le haut : $\uparrow s=+\frac{1}{2}$

Si le spin est dirigé vers le bas : $\downarrow m_s=-\frac{1}{2}$

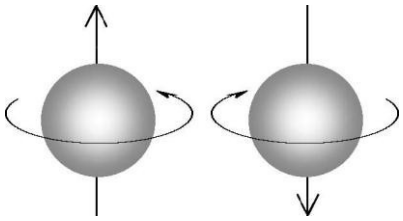
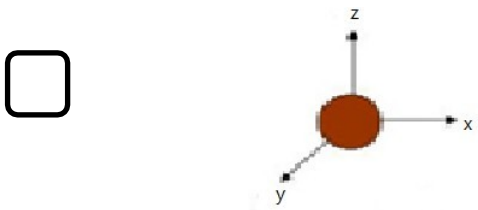


Figure 6 : Représentation du spin de l'électron

Pour une couche **n**, le nombre de cases quantiques est $\mathbf{n^2}$ et le nombre maximal d'électrons pouvant se répartir sur toutes les sous couches de la couche est $\mathbf{2n^2}$. Une case quantique ne peut contenir au maximum que **2** électrons de spins opposés.

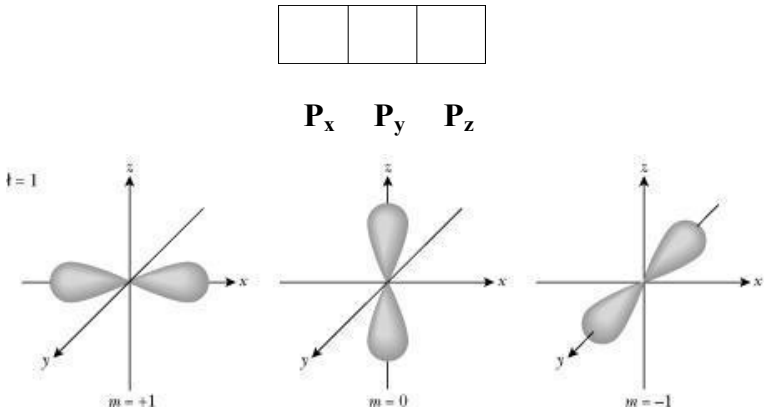
e. Formes des orbitales atomiques

Orbitale s: est de géométrie sphérique centrée sur le noyau elle peut accueillir 2 électrons au maximum. On représente cette orbitale par une case rectangulaire.



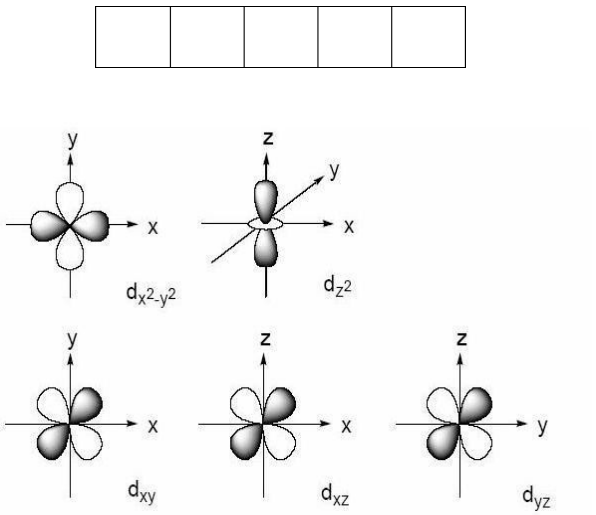
Géométrie des orbitales atomiques ns

Orbitale p: constituée par 2 lobes accolés: e**l** e a deux lobes sur l'axe des x **(m= -1, P_x)**, deux lobes sur l'axe des y **(m=0, P_y)**, deux lobes sur l'axe des z **(m=1, P_z)**. (les 3 orbitales **p (p_x, p_y et p_z)** peuvent accueillir 6 électrons au maximum).



Géométrie des orbitales atomiques np

Orbitale d: el e a 4 lobes sous forme de fleur, il y'a cinq formes 5 géométries possibles (les 5 orbitales **d** peuvent accueillir 10 électrons au maximum).



Géométrie des orbitales atomiques nd

VII. Configuration électronique d'un atome polyélectronique

1. Règles de remplissage

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

2. Principe de stabilité: Règle de Klechkowsky

L'état fondamental de l'atome représente le niveau d'énergie minimale, donc l'état le plus stable de l'électron. Les électrons vont commencer par occuper les niveaux d'énergie les plus bas à la limite des places vacantes.

Le remplissage des couches et sous-couches est donné par la règle de Klechkowsky. Il se fait par ordre **(n + l)** croissant.

Si **n+l** est identique, la sous-couche dont le **n** est le plus petit sera remplie lapremière.

Exemples: **4p** et **3p**, **(n+l) = 4** pour les deux sous-couches, **n** le plus petit est celui de **3p** donc le remplissage de **3p** vient avant **4s**.

- On écrit les diverses couches et sous-couches dans un tableau, chaque ligne correspondant à une valeur de **n**.
- Le remplissage se fait selon les diagonales.

n \ ℓ	0	1	2	3	4
1	1s				
2	2s	2p			
3	3s	3p	3d		
4	4s	4p	4d	4f	
5	5s	5p	5d	5f	4g
6	6s	6p	6d	6f	5g
7	7s	7p	7d	7f	6g
8	8s	8p	8d	8f	7g

Représentation schématique de la règle de Klechkowsky

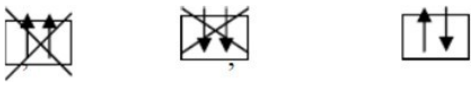
L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est alors:

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

3. Principe d'exclusion de Pauli

Avant de tenter de corréler les structures électroniques, il nous faut apprendre comment distribuer les électrons sur les différentes orbitales.

C'est Pauli qui le premier énonce le principe de base, suivant lequel s'opère cette répartition: deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques **n, l, m** et **s**. Conséquence:

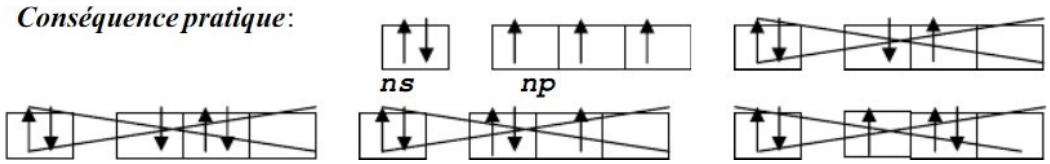


Par exemple: si **n**, **l,** et **m** sont les mêmes, on a **s = + 1/2** pour l'un et **s = - 1/2** pour l'autre.

4. Règle de Hund

A l'état fondamental, dans une sous-couche comportant plusieurs cases quantiques de même énergie, les électrons occupent le maximum de cases quantiques avant de s'apparier, les spins des électrons non appariés étant parallèles. Cette règle peut être interprétée comme suit : deux électrons portant des charges identiques se repoussent mutuellement et n'ont donc pas tendance à se retrouver dans une même région de l'espace. Il en résulte que deux électrons se retrouvent dans des orbitales distinctes tant qu'il y a des orbitales correspondant à un même niveau d'énergie.

Conséquence pratique:



5. Etablissement de la configuration électronique d'un élément

La configuration électronique des atomes ou ions s'obtient en appliquant la règle de Klechkowsky et en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.

Exemple**:** Soit à établir la configuration électronique de l'élément de **Z = 53**.

$$1\,s^2\,,\,2\,s^2\,,\,2\,p^6\,,\,3s^2,\,3\,p^6,\,4\,s^2,\,3\,d^{10}\,,\,4p^6\,,\,5\,s^2\,,\,4\,d^{10}\,,\,5\,p^5$$

Il est nécessaire de remettre les diverses couches et sous-couches dans leur ordre naturel par valeur croissantes de **n**.

$$1\,s^2\,,\,2\,s^2\,,\,2\,p^6\,,\,3s^2,\,3p^6,\,3\,d^{10}\,,4\,s^2,\,4p^6\,,\,4\,d^{10}\,,\,5\,s^2\,,\,5\,p^5$$

Ecriture simplifiée:

K2, L8, M18, N18, O7.

La configuration électronique de la couche externe ou couche de valence des gaz rares s'écrit: $ns^2\ (n-1)d^6\ np^6$ sauf $_2He\ \ 1s^2$, complètement remplies qui leur donne une grande stabilité.

6. Exceptions à règle Klechkowsky

A partir du niveau **n=4**, le remplissage des orbitales atomiques ne respecte pas rigoureusement la règle Klechkowsky. De nombreuses irrégularités apparaissent dans le remplissage des sous-couches **d** et **f**.

Une sous-couche « d » présente un état de stabilité maximale si elle est soit à moitié remplie soit totalement remplie. On peut considérer qu'un électron de la sous-couche s "saute" sur la sous-couche d pour la compléter à 5 ou 10 électrons. Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type $\mathbf{d^9\ s^2}$ (Cu, Ag et Au) et $\mathbf{d^4\ s^2}$ (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en $\mathbf{(n\text{-}1)d^{10}\ ns^1}$ et $\mathbf{(n\text{-}1)d^5\ ns^1}$.

VIII. Configurations électroniques simplifiées

On a adopté une écriture simplifiée des configurations électroniques mettant en évidence la couche de valence.

Pour cela on va utiliser des atomes particuliers appelés gaz rares (ou nobles ou inertes), ces gaz rares ont la particularité d'être chimiquement très stables.

1. Electrons de valence et électrons de cœur

L'écriture de la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental fait apparaître deux types d'électrons.

a. Electrons de valence: sont les électrons les plus externes d'un atome qui sont situés au niveau le plus élevé ceux des orbitales de plus haute énergie, ces électrons appartiennent à la couche de valence. C'est à ces électrons qu'est associée la plus grande valeur du nombre quantique principal. Ils sont les plus éloignés du noyau de l'atome, donc moins liés que les autres. Ils interviennent de ce fait dans l'établissement des liaisons chimiques.

D'un point de vue purement chimique, la dernière couche occupée est primordiale car c'est elle qui va fixer en priorité les propriétés chimiques de l'atome.

b. Electrons des couches inférieures: sont appelés électrons internes ou électrons de cœur, et leur nombre quantique principal est inférieur à celui de la couche externe. Ils ne participent pas à la formation des liaisons chimiques car les énergies d'interaction électrostatique avec le noyau de l'atome sont trop élevées pour qu'ils puissent quitter l'interaction du noyau.

Exemples:

Ca (**Z= 20**): Configuration électronique $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2}$

Les deux électrons de la couche **4s** sont des électrons de valence tandis que les 18 électrons restants sont des électrons internes ou des électrons de cœur.

C (**Z=6**): Configuration électronique $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^2}$

Seuls les quatre électrons de la couche **n=2 (2s 2p)** participent aux réactions chimiques : ce sont des électrons de **valence**.

2. Cas particulier des électrons « d »

Si la sous-couche **nd** n'est pas totalement remplie avec **10 électrons**, ces électrons appartiennent à la couche de valence et participent de ce fait à la création de liaisons chimiques.

Exemple :

Fe (**Z=26**): sa configuration électronique s'écrit: $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6}$

Les électrons $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6}$ sont des électrons de **cœur** puisqu'ils sont situés sur les couches profondes ou internes, tandis que les électrons $\mathbf{4s^2\ 3d^6}$ sont des électrons de **valence**. Ils participent aux réactions chimiques.

Les électrons **3d** font partie de la couche de **valence**, l'atome de fer possède alors 8 électrons de **valence** et 18 électrons de **cœur**.

d. Cas des ions

- **Anions (X^{n-})**

On a ajouté à la structure électronique de l'atome neutre un électron pour chaque charge négative.

Exemples:

Cl $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5}$

$\mathbf{Cl^-}$ $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6}$

$\mathbf{_8O}$ $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^4}$

$\mathbf{_8O^{2-}}$ $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6}$

- **Cations (X^{n+})**

On soustrait de la dernière couche de la structure électronique de l'atome neutre un électron pour chaque charge positive.

Exemple:

$\mathbf{_{11}Na}$ $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1}$

$\mathbf{_{11}Na^+}$ $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^0}$

$\mathbf{_{25}Mn}$ $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^5}$

$\mathbf{_{25}Mn^{2+}}$ $\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^0\ 3d^5}$

Chapitre V : Classification périodique des éléments

I. Introduction

La classification périodique des éléments ou simplement tableau périodique des éléments (également appelé table de Mendeleïev), représente tous les éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique croissant, et organisés en fonction de leur configuration électronique, laquelle sous-tend leurs propriétés chimiques.

Son invention est généralement attribuée au chimiste russe Dimitri Mendeleïev, qui construisit en 1869 une table différente de celle qu'on utilise aujourd'hui mais similaire dans son principe, dont le grand intérêt était de proposer une classification systématique des éléments chimiques connus à l'époque en vue de souligner la périodicité de leurs propriétés chimiques, d'identifier les éléments qui restaient à découvrir, et même de pouvoir prédire les propriétés de ces éléments alors inconnus.

Le tableau périodique a connu de nombreux réajustements depuis lors jusqu'à prendre la forme que nous lui connaissons aujourd'hui, et est devenu un référentiel universel auquel peuvent être rapportés tous les types de comportements physique et chimique des éléments. En février 2010, sa forme standard comportait 118 éléments, allant de $_{1}$**H** à $_{118}$**Lr**

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

GROUPE

PÉRIODE

MASSE ATOMIQUE RELATIVE (1)

GROUPE IUPAC

GROUPE CAS

NOMBRE ATOMIQUE

SYMBOLE

NOM DE L'ÉLÉMENT

Métaux | Métalloïdes | Non-métaux

Métaux alcalins | Chalcogènes

Métaux alcalino-terreux | Halogènes

Métaux de transition | Gaz nobles

Lanthanides

Actinides

ETAT PHYSIQUE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gaz | Fe - solide

Hg - liquide | Tc - synthétique

PÉRIODE	1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIIB	9 VIIIB	10 VIIIB	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	1 1.008 H HYDROGÈNE																	2 4.0026 He HÉLIUM
2	3 6.94 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BÉRYLLIUM											5 10.81 B BORE	6 12.011 C CARBONE	7 14.007 N AZOTE	8 15.999 O OXYGÈNE	9 18.998 F FLUOR	10 20.180 Ne NÉON
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNÉSIUM											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.085 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.06 S SOUFRE	17 35.45 Cl CHLORE	18 39.948 Ar ARGON
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.38 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.971 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.798 Kr KRYPTON
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.95 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ÉTAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.60 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	54 131.29 Xe XÉNON
6	55 132.91 Cs CÉSIUM	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	86 (222) Rn RADON
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (267) Rf RUTHERFORDIUM	105 (268) Db DUBNIUM	106 (271) Sg SEABORGIUM	107 (272) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (276) Mt MEITNERIUM	110 (281) Ds DARMSTADTIUM	111 (280) Rg ROENTGENIUM	112 (285) Cn COPERNICIUM	113 (285) Nh NIHONIUM	114 (287) Fl FLÉROVIUM	115 (289) Mc MOSCOVIUM	116 (291) Lv LIVERMORIUM	117 (294) Ts TENNESSE	118 (294) Og OGANESSON

Copyright © 2017 Eni Generalé

LANTHANIDES

57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASÉODYME	60 144.24 Nd NÉODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.05 Yb YTTERBIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM

ACTINIDES

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKÉLIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDÉLÉVIUM	102 (259) No NOBÉLIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM

www.periodni.com

(1) Atomic weights of the elements 2013, Pure Appl. Chem., 88, 265-291 (2016)

II. Classification périodique de D. Mendeleïev (1869)

Mendeleïev élabore le classement le plus proche du tableau périodique actuel, en plus du classement des éléments chimiques par masse atomique croissante, il met dans les mêmes colonnes les éléments ayant les propriétés physico-chimiques voisines. Le tableau de Mendeleïev contenait 7 colonnes (également appelées **groupes**) et 12 lignes (appelées **périodes**). Ce tableau contenait des cases vides car tous les éléments n'avaient pas encore été découverts, on en connaissait 63 éléments à l'époque.

III. Classification périodique moderne

Le tableau périodique actuel classe les éléments par numéro atomique Z croissant. Il diffère peu de la classification selon l'ordre croissant des masses atomiques, c'est pourquoi on l'appelle parfois tableau de Mendeleïev. Alors qu'en réalité un élément est défini par son numéro atomique Z et non par sa masse atomique, qui peut varier par suite de l'existence d'isotopes.

Ce tableau devrait comporter 32 colonnes et 7 lignes, mais pour diminuer l'encombrement du tableau on représente deux séries d'éléments de Z = 58 à 71 et de Z = 90 à 118 en dessous du tableau principal qui comporte 18 colonnes (groupes) et 7 lignes (périodes).

1. Description du tableau périodique: Règles de construction du tableau périodique (groupes et périodes)

Le tableau périodique est une conséquence des configurations électroniques. La classification périodique est basée sur la formation de groupes constitués par les éléments possédant des propriétés chimiques analogues.

On regroupe dans une même ligne (**periode**) les éléments dont la couche de valence est caractérisée par la même valeur de **n** (couches **K**, **L**, **M**, **N**,…), et par colonne (**famille ou groupe**) les éléments dont la configuration électronique de la couche de valence est semblable. Les éléments de la même famille ont le même nombre d'électrons de valence.

a. Périodes

Une ligne horizontale du tableau périodique constitue une période. Les périodes sont au nombre de 7 et de longueurs différentes. Le numéro de période correspond au nombre quantique principal **n** de la couche externe.

b. Groupes

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes (**I** à **VII** et **0**) comportant des sous-groupes (**A** et **B**).

Sous-groupe A: contient les éléments dont la sous-couche externe est **ns ou np.**

Sous-groupe B: contient les éléments dont la couche externe contient la sous-couche **d**.

Numéro de groupe correspond au nombre d'électrons de la couche externe (**ns**, **np**) pour les sous-groupes **A** ($\mathbf{I_A}$ jusqu'à $\mathbf{VIII_A}$), le groupe correspondant aux gaz rares qui devrait constituer le groupe $\mathbf{VIII_A}$ est noté groupe **0**. En effet la couche externe de ces éléments ($\mathbf{ns^2\ np^6}$) est saturée, cela leur confère une grande stabilité, ils sont caractérisés par le degré **0**, ce qui explique l'absence de réactivité chimique (gaz inertes).

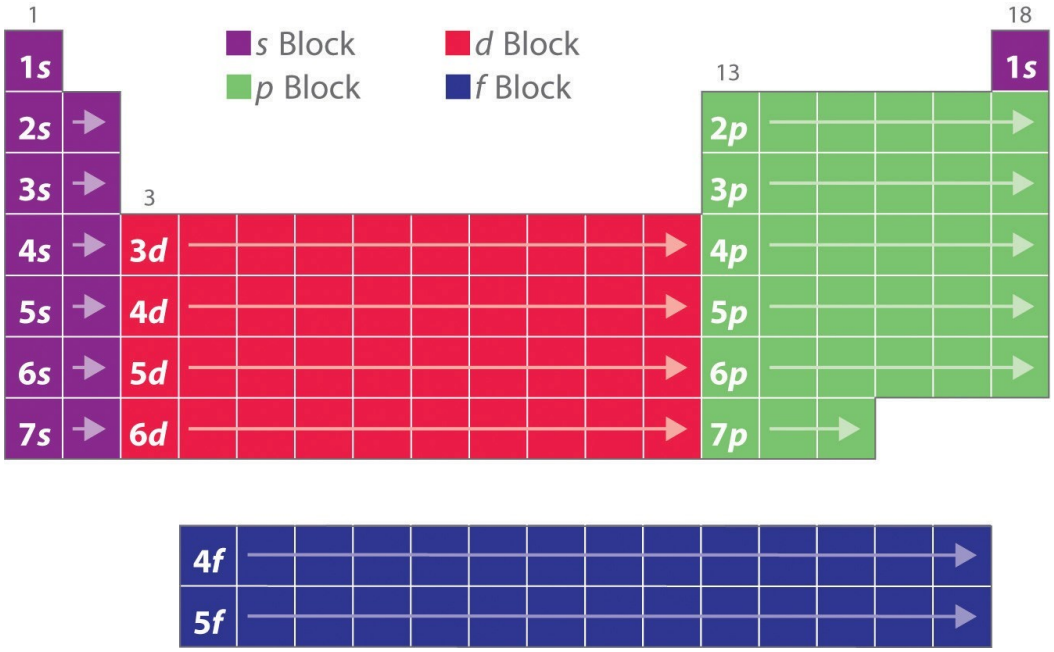
Pour les sous-groupes **B**, le numéro de groupe correspond au nombre d'électrons de la couche externe ($\mathbf{ns} + (\boldsymbol{n}-\mathbf{1})\mathbf{d}$), sauf si le total est de **8**, **9** ou **10** (alors le groupe $\mathbf{VIII_B}$ est noté groupe **III**) ou si le total est de **11** ou **12** (alors $\mathbf{I_B}$ ou $\mathbf{II_B}$).

Les indices **I**, **II**, **III**,…… indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe.

Groupe	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VIII Triade (III)**	**VIII (0) gaz rares**
S-groupe	**A / B**	**A / B**	**A / B**	**A / B**	**A / B**	**A / B**	**A / B**	**B**	**A**
Colonne	**1 / 11**	**2 / 12**	**13 / 3**	**14 /4**	**15 / 5**	**16 / 6**	**17 / 7**	**8 / 9/10**	**18**

2. Structure en blocs des éléments du tableau périodique

Le tableau périodique est divisé en 4 **blocs (s, p, d et f)** correspondant au type de la dernière sous-couche de valence occupée. Le nombre de colonnes de chaque bloc correspond au nombre maximum d'électrons que l'on peut mettre dans chaque sous couche : **2 / 6 / 10 / 14**, pour les sous niveaux **s / p / d / f** respectivement.



Sous-groupe A: Représentés par deux blocs **s** et **p**.

Sous-groupe B: Famille situées entre $\mathbf{II_A}$ et $\mathbf{III_A}$, représentées par le bloc **d**.

Bloc s: Il est placé à gauche du tableau périodique et constitué par les colonnes **1** et **2** qui renferment les éléments dont la configuration électronique met en jeu les électrons $\mathbf{ns^1}$ et $\mathbf{ns^2}$. Le nombre d'électrons de valence indique le numéro de la colonne.

Bloc p: Il est placé à droite du tableau périodique et constitué de six colonnes de **13** à **18** et correspond au remplissage progressif de la sous-couche **np**, les sous-couches **(n−1) d** et **ns** étant saturées en $\mathbf{(n-1)\ d^{10}}$ et $\mathbf{ns^2}$. Le nombre d'électrons de valence plus **10** indique le numéro de la colonne.

Bloc d: Il est placé entre le bloc **s** et le bloc **p** est constitué de 10 colonnes de 3 à 12 mettant en jeu le remplissage progressif de la sous-couche **(n−1)d**, la sous-couche **ns** étant saturée en $\mathbf{ns^2}$. On remarque que le numéro de la colonne indique le nombre d'électrons **s** et **d**.

Bloc f : Ce bloc présenté en deux lignes, est placé en bas du tableau principal. Les éléments de ce bloc qui sont au nombre de **14** par ligne, correspondent au remplissage des sous-couches **f**.

IV. Familles principales du tableau périodique

- Famille des métaux alcalins (colonne **1**, groupe $\mathbf{I_A}$): configuration électronique de la couche de valence de type $\mathbf{ns^1}$, elle comprend Li, Na, K, Rb, Cs et Fr. Les alcalins sont des métaux qui ne possèdent qu'un seul électron de valence. Ils forment tous des cations en perdant un électron (Li^+, Na^+, K^+ etc…).
- Famille des alcalino-terreux (colonne **2**, groupe $\mathbf{II_A}$) de structure électronique externe $\mathbf{ns^2}$ (Be, Mg, Ca, Sr, Ba et Ra). Ils possèdent deux électrons de valence. Ils forment tous des cations en perdant deux électrons (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} etc...).
- Famille des halogènes (colonne **17**, groupe $\mathbf{VII_A}$) de structure électronique externe $\mathbf{ns^2\ np^5}$ ils ont **7** électrons de valence. Elle comprend le fluor, le chlore, le brome, l'iode et l'astate, ils sont des non-métaux et forment les ions F^-, Cl^-, Br^-, I^- et At^-.

Famille des gaz rares (nobles ou inertes) (colonne **18**, groupe $\mathbf{VIII_A}$ ou **0**), cette famille comprend l'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon et le radon, ils possèdent tous une couche externe complète **ns np** sauf $_2$**He 1s²**. Les gaz rares existent sous la forme atomique (non associés en molécules) et ils sont chimiquementtrès stables.

- Famille des éléments de transition de 1ème catégorie (colonnes de **3** à **12**, groupes), leurs configuration se termine sur une sous-couche **d**.

- Eléments des triades, constituent les groupes **VIII** ou **III** (colonnes 8, 9 et 10).

On distingue trois types de triades: Triade du Fer (Fe, Co, Ni), triade du Palladium (Ru, Rh, Pd) et triade du platine (Os, Ir, Pt).

- Famille des terres rares (bloc **f**), ce sont éléments de transition de 2 ème catégorie, correspondant au remplissage de la sous-couche **f**. En effet les orbitales qui correspondent au remplissage de l'orbitale **4f** suivent le lanthane (La) d'où leur nom on les appelle les **lanthanides**, ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale **5f** suivent l'actinium (Ac) d'où leur nom sont appelés les **actinides**.

Dans le tableau périodique il existe quelques «anomalies» de remplissage, assurant un niveau de stabilité supérieure pour les éléments concernés. Les éléments **Z** = 29, 47 et 79 devraient être en $\mathbf{ns^2\ d^9}$. Ils sont en réalité en $\mathbf{ns^1\ d^{10}}$. Les éléments **Z** = 24 et 42 devraient être en $\mathbf{ns^2\ d^4}$. Ils sont en réalité $\mathbf{ns^1\ d^5}$.

V. Positionnement de l'élément dans le tableau périodique

Le positionnement de l'élément se fait à partir de la configuration de la coucheexterne.

-Période: numéro de la couche externe.

- Groupe: le nombre d'électrons de valence.

- Sous-groupe A: Electrons de valence **ns ou ns** et **np.**

- sous-groupe B: Electrons de valence **ns** et **(n-1)d**.

Pour les éléments appartenant sous-groupe **B** (bloc **d**), la couche de valence sera de la forme $\mathbf{ns^x\ (n-1)d^y}$. La somme **(x+y)** des électrons nous renseignera sur le groupe de l'élément:

- Quand $\mathbf{3 \leq (x+y) \leq 7}$, les éléments correspondants appartiendront aux groupes $\mathbf{III_B}$, $\mathbf{IV_B}$, $\mathbf{V_B}$, $\mathbf{VI_B}$ et $\mathbf{VII_B}$.
- Quand $\mathbf{8 \leq (x+y) \leq 10}$, les éléments correspondants appartiendront au groupe $\mathbf{VIII_B}$ ou **III**.
- Quand $\mathbf{(x+y) > 10}$:

$\mathbf{(n-1)\ d^{10}\ n\ s^1}$, les éléments appartiendront au sous-groupe $\mathbf{I_B}$

$\mathbf{(n-1)\ d^{10}\ n\ s^2}$,les éléments appartiendront au sous-groupe $\mathbf{II_B}$

Exemples :

$_{37}\mathbf{Rb}$: $_{36}$[Kr] $\mathbf{5s^1}$: 1 électron de valence, Rb appartient donc au groupe **I** et sous-groupe **A**.

$_{33}\mathbf{As}$ $_{18}$[Ar]$3d^{10}\mathbf{4s^2 4p^3}$: 5 électrons de **valence**, As appartient donc au groupe **V** et sous-groupe **A**.

VI. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

a. Rayon atomique r_a

Il y a plusieurs définitions du rayon atomique. Sa valeur peut être obtenue par des mesures expérimentales ou calculée à partir de modèles théoriques.

La notion de rayon atomique est très arbitraire. En effet, le rayon ne peut être défini que si l'atome est engagé dans une molécule, il dépend de la nature des liaisons.

- Le rayon atomique (ou covalent) correspond à la moitié de la distance entre deux noyaux atomiques d'une molécule diatomique homonucléaire.
- Le rayon d'un atome correspond à la distance moyenne entre le noyau et l'électron de la couche externe.

Lorsqu'on avance de gauche à droite sur une même ligne (période) du tableau périodique, on ajoute des électrons sur la même couche. Comme la charge nucléaire effective croît, les électrons subissent une attraction de plus en plus grande, les atomes deviennent ainsi de plus en plus compacts et de ce fait le rayon atomique diminue.

Sur une période : si **Z** augmente alors $\mathbf{r_a}$ diminue

$$\text{Si } \mathbf{Z} \nearrow \Rightarrow \mathbf{F_{att}} \nearrow \Rightarrow \mathbf{r_a} \searrow$$

En descendant dans une colonne du haut en bas, le nombre d'électrons périphériques augmente parce que le nombre de couches augmente et par conséquent le rayon atomique augmente.

Sur une colonne : si **Z** augmente alors $\mathbf{r_a}$ augmente

$$\mathbf{Z} \nearrow \text{ le } \mathbf{n} \nearrow \Rightarrow \text{volume donc nuage électronique augment et } \mathbf{r_a} \nearrow$$

b. Rayon ionique r_i

Le cation (ion positif) résultant de la perte d'électrons à partir de l'atome. Il a des électrons en moins par rapport à son élément respectif. La perte d'un électron s'accompagne d'une diminution de l'effet d'écran, le noyau attire plus intensément les électrons restants que dans l'élément correspondant. Un cation a un rayon $\mathbf{r_i^+}$ plus petit que l'atome dont il provient (**r cation** < **r atome**).

L'anion (ion négatif) résultant du gain d'électrons à partir de l'atome. Il a des électrons en plus par rapport à son élément respectif. Le gain d'un électron entrain une augmentation de l'effet d'écran et donc une diminution de l'attraction des électrons périphériques par le noyau. L'intensité des forces de répulsion qui s'exercent entre les électrons augmente. Un anion est donc plus volumineux que l'atome dont il provient (**r anion** > **r atome**).

- Pour les ions ayant la même configuration électronique (isoélectroniques),

Exemple: ($\mathbf{Cl^-}$, $\mathbf{K^+}$, $\mathbf{Ca^{2+}}$, ...) si Z augmente $\mathbf{r_i}$ diminue.

A charges égales, le rayon ionique varie dans le même sens que le rayon atomique :

Si **Z** augmente alors r_i diminue.

c. Energie d'ionisation (EI)

C'est l'énergie qu'il faut fournir (**EI > 0**) à un atome (ou à un ion) pour lui arracher un électron dans son état fondamental et à l'état gazeux. Ce terme ne concerne que la formation de cations.

Dans une même période **EI** varie en sens inverse du rayon atomique.

De haut en bas dans une même colonne, le nombre de couches augmente, les électrons de valence sont de plus en plus éloignés du noyau, l'attraction noyau/électron diminue, l'électron externe à expulser est plus facile à arracher. L'énergie de première ionisation diminue du haut en bas dans un groupe.

d. Énergie d'ionisation successive

- L'énergie de première ionisation (**EI_1**) correspond à l'énergie à fournir à un atome isolé gazeux pour lui enlever le premier électron situé sur la couche externe.

$$X(g) + EI_1 \rightarrow X^+(g) + e^-$$

- L'énergie de deuxième ionisation (**EI_2**): c'est l'énergie nécessaire pour arracher un deuxième électron de l'atome à l'état gazeux.

$$X^+(g) + EI_2 \rightarrow X^{++}(g) + e^-$$

Au fur et à mesure que l'on arrache les électrons, l'élément se charge de plus en plus positivement, il attire donc de plus en plus ses électrons. La répulsion entre les électrons diminue après chaque ionisation et la force d'attraction du noyau est de plus en plus grande ce qui rend l'extraction de plus en plus difficile.

Pour un élément donné, on constate donc une augmentation des énergies d'ionisations avec le degré d'ionisation: **$EI_1 < EI_2 < EI_3$ ...**

Ceci peut être expliqué que le premier électron à enlever est celui de la couche la plus externe, donc le plus loin du noyau, plus on s'approche de ce dernier plus l'ionisation est difficile.

e. Affinité électronique (A.E)

C'est le phénomène inverse de l'ionisation. L'affinité électronique d'un atome **X** est l'énergie dégagée lorsque cet atome gazeux capte un électron.

$$A(g) + e^- \rightarrow A^-(g) + AE$$

Dans une période **AE** augmente lorsque **Z** augmente

Dans un groupe **AE** diminue quand **Z** augmente

f. Electronégativité χ (E.N)

C'est le pouvoir d'attirer un électron par un élément. Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif.

L'électronégativité est une grandeur sans dimension qui traduit la capacité d'un élément à attirer les électrons dans un doublet de liaison, un élément attracteur est dit électronégatif et possède une valeur de χ élevée. Un élément donneur est électropositif et la valeur de χ est faible.

L'électronégativité varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation c'est à dire :
De gauche à droite dans une même période **Z** augmente alors **E.N** augmente. de haut en bas dans un même groupe **Z** augmente alors **E.N** diminue.

Chapitre VI: Liaisons chimiques

I. Introduction

Les atomes ont tendance à acquérir la structure électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique. Pour acquérir cette structure électronique, les atomes peuvent soit gagner ou perdre des électrons pour former des ions ou former des liaisons chimiques par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, qui sont appelées doublets de liaisons, on les représente par un tiret entre les deux atomes.

Le modèle de l'atome que nous avons étudié représente l'atome isolé. Or, à part les gaz rares, très peu de corps sont formés d'atomes isolés. Dans la plupart des corps qui nous entourent, les atomes sont liés les uns aux autres pour former des molécules dont l'énergie est plus faible que celle des atomes qui les constituent. La molécule est le résultat d'un assemblage d'atomes (2 ou plusieurs), liés entre eux par des liaisons chimiques.

II. Liaison covalente dans la théorie de Lewis

- **Valence-Electrons de valence - Couche de valence**

La valence d'un élément chimique est le nombre de liaisons chimiques qu'il peut former. Cette notion est directement liée à la configuration électronique des électrons de valence de l'élément chimique considéré, ce sont les électrons de la couche externe appelée couche de valence ou couche périphérique. Elle est égale au nombre d'électrons non appariés (célibataires).

L'existence dans cette couche de doublets d'électrons, d'électrons célibataires ou d'orbitaux atomiques vides (cases vides), détermine les propriétés chimiques d'un élément donné.

Exemple:

- Hydrogène : $1s^1$ valence = 1
- Oxygène : $_8O$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^4$

La couche de valence de l'oxygène possède deux doublets et deux électrons célibataires, alors le nombre de valence égale à 2.

III. Règle de l'octet

L'idée originale de Lewis est d'expliquer la stabilité particulière des gaz rares par la présence de huit électrons (quatre paires) sur la couche de valence. Il généralise cette idée aux molécules et énonce la règle de l'octet sous la forme: les atomes se lient entre eux pour donner une molécule, saturer leur couche externe et à prendre la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Une configuration électronique dont la couche externe renferme un octet d'électrons est particulièrement stable chimiquement.

Dès lors, Lewis admet que tout arrangement moléculaire tel que chaque atome de la molécule se voit entouré de huit électrons et acquiert la configuration électronique des gaz rares, exception: l'hydrogène adopte une configuration électronique analogue à celle de l'hélium, gaz rare de la première période.

1. Exception à la règle de l'octet

a. Octet incomplet: Il concerne quelques éléments de la deuxième période (**B**, **Be**,...) par exemple, l'atome de bore est entouré de 6 électrons.

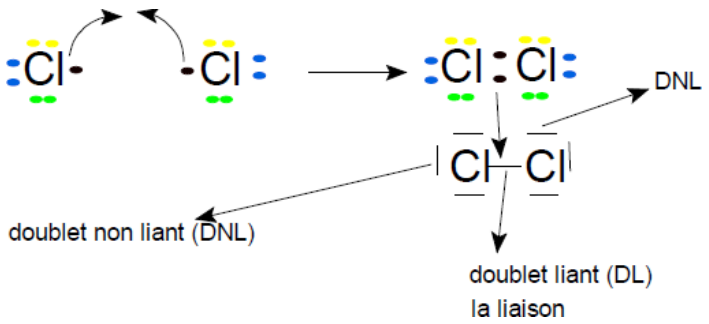
b. Extension de l'octet: Il concerne quelques éléments de la troisième période (**P**, **S**,...). Par exemple, dans $\mathbf{PCl_5}$ l'atome de phosphore est entouré de 10 électrons.

c. Diagramme (ou formule) de Lewis

Les propriétés chimiques d'un atome dépendent de sa couche électronique externe (couche de valence). La formule de Lewis d'un atome représente cette couche, elle consiste à matérialiser les électrons de la couche de valence par des points disposés autour du symbole de l'élément et la case vide par un rectangle.

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. Les schémas de Lewis permet de représenter la liaison, en visualisant la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres et les ions. Les paires d'électrons partagées (doublets liants) et les doublets non liants sont désignés par des tirets (—) ou par des points (:).

Exemple: $\mathbf{Cl_2}$



2. Charge formelle

La charge formelle (**CF**) d'un atome dans une formule de Lewis est donnée par la relation suivante:

$$CF = n_V - (n_{DNL} + \frac{n_{DL}}{2})$$

n_V : nombre d'électrons de valence de l'atome tout seul.

n_{DNL} : nombre d'électrons non liants de paires libres (DNL) après formation de la molécule.

n_{DL} : nombre d'électrons liants partagés.

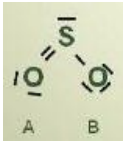
Si l'atome possède plus d'électrons dans la molécule qu'à l'état libre alors il porte une charge formelle négative et vice versa.

Exemple: SO_2

$$CF(S) = 6 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = 1$$

$$CF(O_A) = 6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$

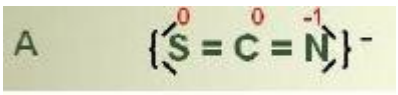
$$CF(O_B) = 6 - 6 - \frac{1}{2} \times 2 = -1$$

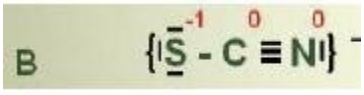


Les structures chimiques les plus stables sont celles qui présentent les charges formelles les plus voisines de 0 et présenteront les charges négatives sur les atomes les plus électronégatifs. Dans ces structures le réarrangement des électrons est le plus faible.

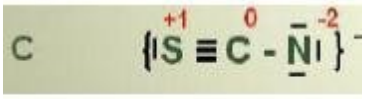
Une structure de Lewis est favorisée quand les charges formelles sont les plus petites.

Exemple: Ion thiocyanate **SCN^- ; χ_N= 3,0 ; χ_S = 2,5**





Les deux structures sont correctes



Les charges formelles sont plus élevées que les molécules A et B. Dans les structures de Lewis, le thiocyanate sera plus proche des structures A et B que la molécule C. On aura même une préférence pour la structure A car la charge -1 se trouve sur l'atome le plus électronégatif, c'est à dire l'azote.

3. Types de liaisons

Elles sont classées selon les électronégativités des atomes liés. La différence d'électronégativités entre les atomes de la liaison détermine sa nature.

a. Liaison covalente

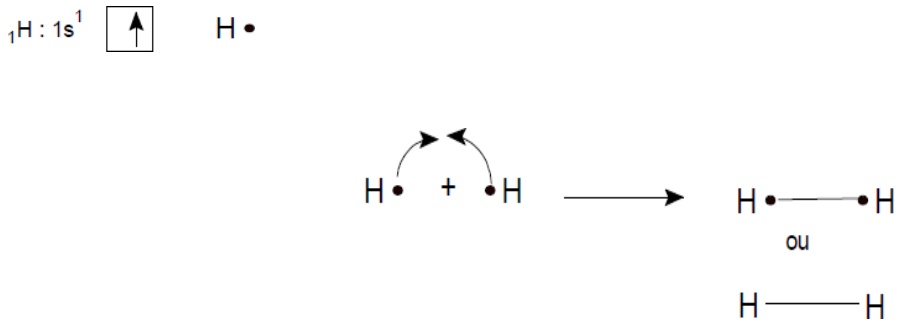
La liaison covalente est la mise en commun d'un doublet électronique de deux atomes en contact et d'électronégativités (χ) semblables. Les deux électrons qui forment la liaison se trouvent à mi-distance de chaque noyau atomique.

$\Delta\chi = \chi_A = \chi_B \leq 1$, dans ce cas, les deux éléments appartiennent au bloc **p**.

A. + B. ------> A ------ B

Si $\chi_A = \chi_B$, liaison covalente pure.

Exemple: Formation de la liaison covalente au sein de la molécule de dihydrogène H_2



b. Liaison polaire

Les atomes ayant des électronégativités différentes, la liaison covalente entre deux atomes différents est polarisée. Les électrons de la liaison sont attirés par l'élément plus électronégatif, dans ce cas la liaison est dite polaire.

Exemple: $H_3C^{\delta+} - OH^{\delta-}$

c. Liaison ionique

Lorsque la différence d'électronégativité entre les atomes est très importante, (**$\Delta\chi$ > 2**, dans ce cas, un des éléments appartient au bloc **s**), les électrons de la liaison se trouvent attirés par l'atome le plus électronégatif et la liaison est dite du type ionique. Il y'a transfert de l'électron de l'élément le moins au plus électronégatif et formationde deux ions.

Exemple: **Na^+Cl^-** (électronégativité: **Na = 0,9** ; **Cl = 3,0**).

d. Liaison dative

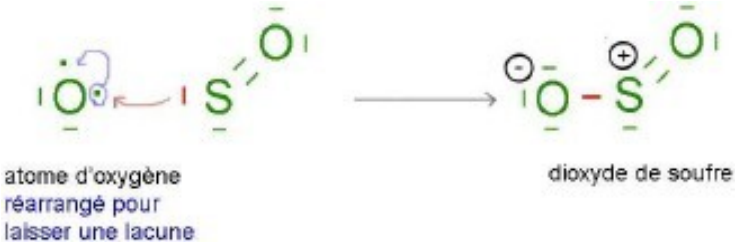
Si le doublet appartient initialement à un seul donneur, la liaison covalente est appelée liaison dative (ou coordination). Elle se forme entre une espèce chimique possédant une lacune électronique (ou case vide) et une espèce possédant un doublet électronique.

Exemples:

NH_3^+

N donneur ; **H** accepteur

SO_2



S donneur ; **O** accepteur

e. Liaisons multiples

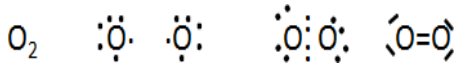
Liaison double ou triple, à la liaison **σ** viennent s'ajouter une ou deux liaisons **π,** plus faibles que les liaisons **σ**, mais encore dans la catégorie des liaisons fortes.

- Liaison covalente simple: résulte de la mise en commun entre deux atomes d'une seule paire d'électron. Chaque atome fournit un électron, elle est appelée «liaison **σ**».

Exemple: **H_2** **H—H**

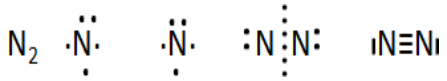
- Liaison covalente double: résulte de la mise en commun de deux paires d'électrons entre deux atomes. Chaque atome fournit 2 électrons.

Exemple:



- Liaison covalente triple: résulte de la mise en commun entre deux atomes de trois paires d'électrons. Chaque atome fournit 3 électrons.

Exemple:



Par ailleurs, entre les molécules, existent des liaisons plus faibles comme les liaisons de Van der Waals qui assurent la cohésion des liquides et des solides. Il existe un autre type de liaison appelé liaison hydrogène qui peut être intermoléculaire ou intramoléculaire.

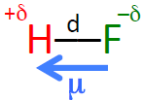
4. Polarité de la liaison et moment dipolaire

- Molécule diatomique homonucléaire **A_2**: les électrons mis en commun sont symétriquement répartis dans la liaison: la molécule est dite apolaire ou n'admet pas de moment dipolaire.

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

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

Exemple: **HF**



$$\mu = q \times d$$

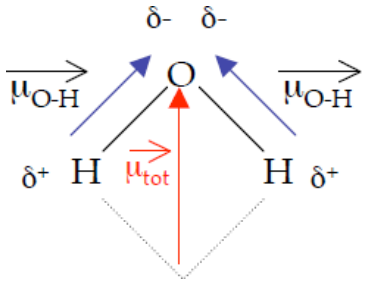
d : distance séparant les noyaux (internucléaire) = la longueur de la liaison.

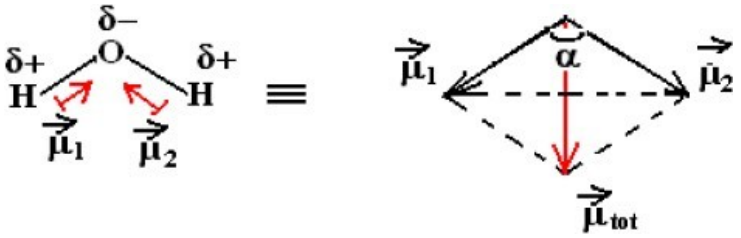
L'unité du moment dipolaire dans le système international (SI) est le Coulomb.mètre (en abrégé **C.m**), est mal adapté, pour cela on utilise plus **le Debye** (en abrégé **D**), définit par **1D = 3,34.10 $^{-30}$ C.m**

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

$$\mu = \Sigma\, \mu_i$$

Exemple: **H_2O**





$\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = \vec{\mu}_{O-H}$

En cas de centre de symétrie: $\Sigma\, \vec{\mu} = 0$

Exemple: **CO_2** **O=C=O** ; $\mu = 0$.

5. Caractère ionique partiel (CI)

Le pourcentage de caractère ionique partiel **(%CI)** mesure le taux d'iconicité dans une liaison d'une liaison chimique**,** il est calculé selon la relation suivante:

$$\%CI\ ionique = \frac{\mu_{réelle}}{\mu_{théorique}} \times 100$$

Où: $\mu_{réelle}$ est celui mesuré et $\mu_{théorique}$ celui calculé théoriquement ($\mu_{théorique} = q \times d$)

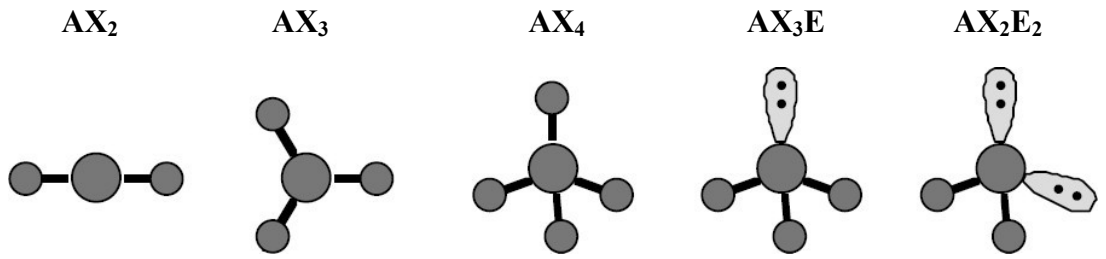
6. Géométrie des molécules

La géométrie d'une molécule est déterminée par la définition de la position relative de la molécule dans l'espace, ces positions relatives dépendent de deux paramètres: les longueurs des liaisons et les angles entre atomes formant la molécule. Le diagramme de Lewis permet d'expliquer la formation d'une simple, double ou triple liaison mais il ne peut pas, nous renseigner sur le type de liaison ni sur la

géométrie de la molécule. L'introduction des théories **VSEPR** (Valence Shell Electrons Pairs Repulsion: répulsion des paires électroniques de valence autour de l'atome central) et de l'hybridation permet après analyse du schéma de Lewis, de prévoir la géométrie des molécules ou ions simples du type **AXnEp** où **A** est l'atome central lié à **n** atomes **X** et possédant **p** paires d'électrons libres **E** (doublet non liant). La somme (**n+p**) appelé nombre total de doublets renseigne sur la géométrie de base de la molécule.

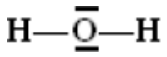
a. Théorie de Gillespie

La théorie de Gillespie ou **VSEPR** exprime que les doublets liants et non liants autour de l'atome central se disposent de telle façon que leurs répulsions mutuelles soient minimales (donc distances maximales), donc les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles et ainsi diminuer l'énergie d'interaction et conférer à la molécule plus de stabilité.

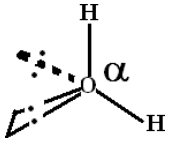


linéaire	trigonale plane	tétraédrique	pyramide trigonale	coudée
$\alpha = 180°$	$\alpha = 120°$	$\alpha = 109°28'$	$\alpha < 109°28'$	$\alpha < 109°28'$

Exemple: Le schéma de Lewis pour H_2O donnerait :



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



b. liaison chimique dans le modèle quantique: Hybridation des orbitale atomique (OA) :

L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques. Pour cela, on fait appel à la notion d'hybridation des orbitales atomiques. L'hybridation est la formation d'orbitales hybrides équivalentes par combinaison linéaire d'orbitales atomiques (**s** et **p**) ou (**s**, **p** et **d**) d'un même atome, on peut avoir ce phénomène après excitation de l'électron. Elle consiste en le mélange d'orbitales d'un atome de manière à former de nouvelles orbitales hybrides qui permettent de mieux décrire qualitativement les liaisons entre atomes. Les orbitales hybrides résultantes sont très utiles pour expliquer la forme des orbitales moléculaires des molécules. La théorie d'hybridation permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules. Elle donne aussi les valeurs des angles que font entre elles les directions des liaisons dans une molécule polyatomique.

c. Hybridation des orbitales s et p

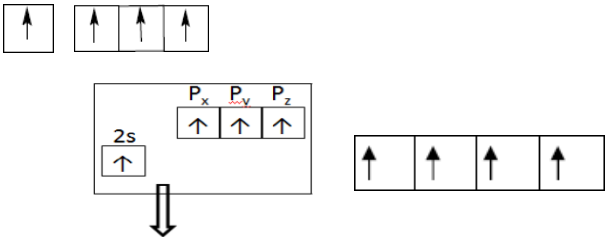
Ce type d'hybridation intéresse les éléments de la deuxième période du tableau périodique. Il existe trois types d'hybridation : **sp^3**, **sp^2** et **sp**.

- **Hybridation sp^3**: C'est la formation de quatre orbitales hybrides **sp^3** à partir d'une orbitale **s** et de trois orbitales **p** (**p_x, p_y** et **p_z**). Ces orbitales hybrides sont orientées vers les quatre sommets d'un tétraèdre.

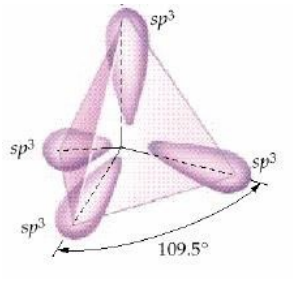
La configuration électronique de la couche de valence du carbone à l'état fondamental est **$2s^2$ $2p^2$**, dans cette configuration les quatre électrons externes ne sont pas tous situés dans le même type d'orbitale atomique, ce qui ne permet pas d'expliquer la tétravalence de carbone, le carbone doit désapparier un électron de **2s** et le promouvoir dans l'orbitale vide de **2p**.

$_6C$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$ état fondamental

$_6C^*$ $1s^2$ $2s^1$ $2p^3$ état excité



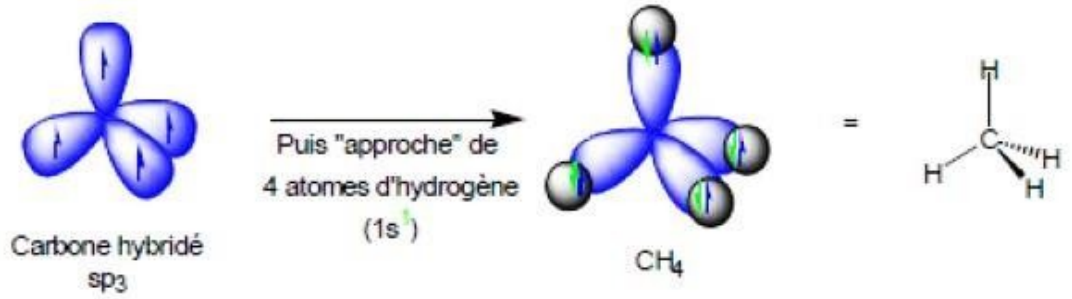
Quatre orbitales hybrides **sp^3**

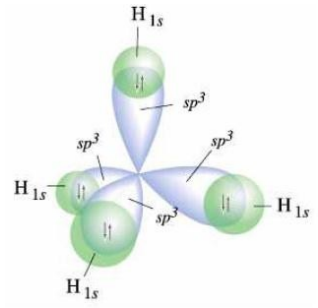


Les orbitales **s** étant sphériques et les orbitales **p** pointant selon les trois axes cartésiens, on ne peut simplement expliquer l'obtention d'une molécule tétraédrique.

L'OA **2s** et les **3** OA **2p** de l'atome de **C** sont «mélangées» pour former **4** OA hybridées **sp^3**.

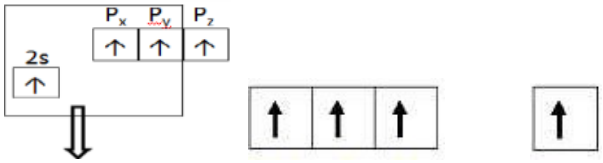
L'hybridation **sp^3** permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules telles que **CH_4** schéma suivant :





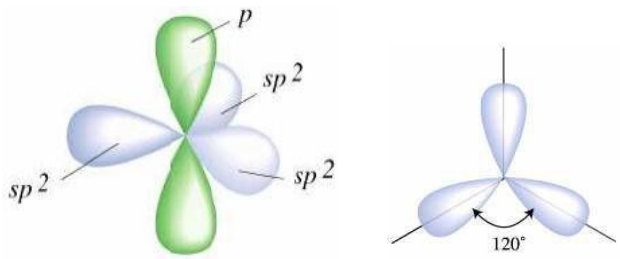
Dans la molécule **CH_4**, Les quatre liaisons **C-H** sont identiques. Elles font un angle de 109°28'. Une structure tétraédrique régulière a été adoptée avec le carbone au centre de polyèdre et les atomes d'hydrogène aux sommets. Les liaisons s'effectuent par recouvrement axial (liaison **σ**).

- **Hybridation sp^2:** C'est la formation de trois orbitales hybrides: **sp^2** à partir d'une orbitale **s** et de deux orbitales **p** (**p_x** et **p_y** par exemple). L'orbitale **p_z** reste inchangée. C'est une combinaison entre une orbitale **s** et deux orbitales **p** (**p_x** et **p_y** par exemple). L'orbitale **p_z** reste inchangée, on obtient donc 3 orbitales hybridées **sp^2** équivalentes et une orbitale **p** pure ou libre forme une liaison par recouvrement latérale (liaison π).

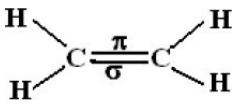


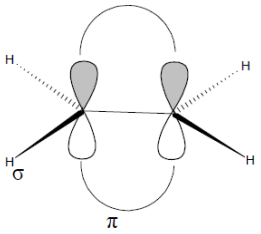
3 orbitales hybrides **sp^2 et** orbitale **p**

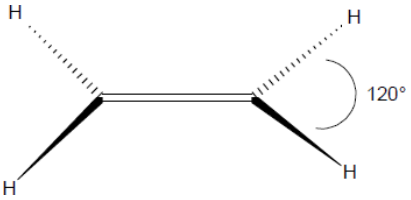
Trois orbitales identiques **sp^2** trigonal (angle de 120°) plan et il reste l'orbitale **p** inchangée.

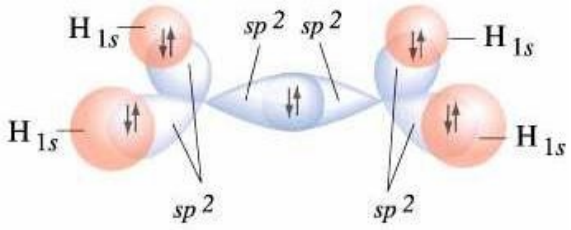


L'hybridation **sp^2** permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules telles que **C_2H_4**.Un carbone de ce type permet par recouvrement axial à la formation de trois liaisons **σ** avec trois atomes, Exemple: deux hydrogènes et un carbone cas d'éthylène ; elles sont coplanaires à 120°, l'une de l'autres, perpendiculairement à ce plan subsiste une orbitale atomique **2p** qui n'a pas participé à l'hybridation laquelle donne naissance par recouvrement latéral avec une autre orbitale **P^2**, celle d'un autre carbone **sp** à uneliaison **π**, il en résulte donc la formation de double liaison.

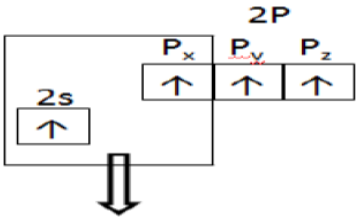




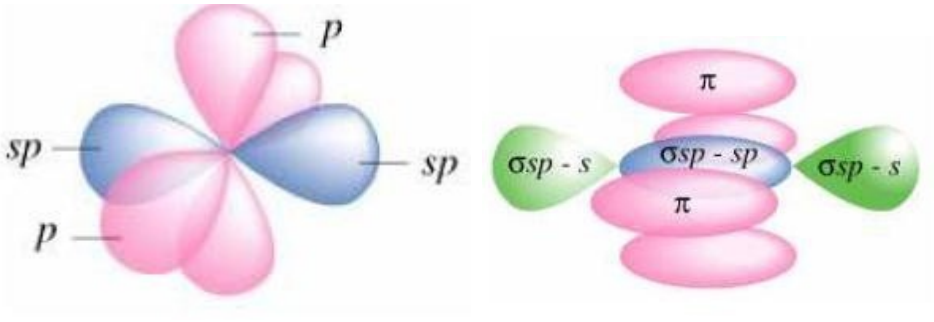




- **Hybridation sp:** Elles sont obtenues par combinaison linéaire d'une orbitale **s** avec une orbitales **p** (**p_x** par exemple). Les orbitale **p_y** et **p_z** restent inchangées donnent des recouvrements **π**, soit une configuration linéaire avec **α = 180°**. On a donc une triple liaison.

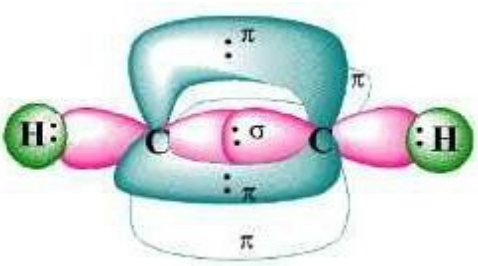


2 orbitales hybrides **sp** et **2** orbitales **p**



Exemple: l'acétylène **C_2H_2** (**H-C≡C-H**).

La molécule est linéaire. Les deux liaisons **C-H** sont identiques et font un angle de 180° entre elles.



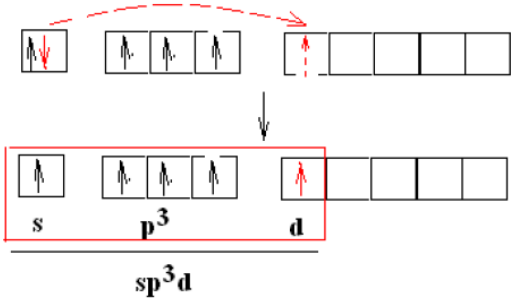
- **Hybridation des orbitales s, p et d**

C'est la formation des orbitales hybrides équivalentes par combinaison linéaire d'orbitales **s**, **p** et **d** d'un même atome. Elles sont de types $\mathbf{sp^3d^x}$ et $\mathbf{d^xsp^y}$.

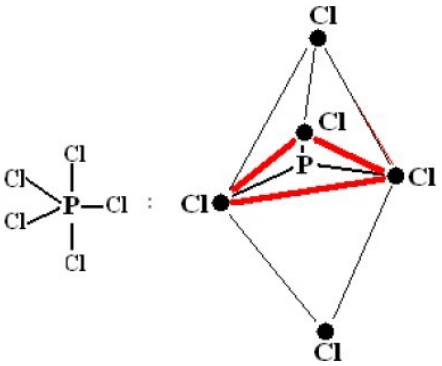
Exemple : hybridation $\mathbf{sp^3d}$: Cas de $\mathbf{PCl_5}$ (5 liaisons autour de phosphore)

$_{15}\mathbf{P\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3\ 3d^0}$

Pour faire 5 liaisons, le phosphore doit s'hybrider en $\mathbf{sp^3d}$ (combinaison d'une orbitale **s**, 3 orbitales **p** et 1 orbitale **d**), soit 5 orbitales hybrides $\mathbf{sp^3d}$ de la manière suivante:



Soit une géométrie en pyramide à base triangulaire



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

7. Correspondance entre hybridation et VSEPR

VSEPR AX_mE_n	Hybridation	Géométrie
AX_2	sp	linéaire
AX_3	sp^2	trigonale plan
AX_4	sp^3	Tétraèdre
AX_5	sp^3d	Bipyramide trigonale
AX_6	sp^3d^2	octaèdre

Références bibliographiques

1. R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale, Editions OPU - Alger, 04 1993.

2. N. Glinka, Chimie générale, tome II, Editions MIR-Moscou, 1981.

3. G. Geiser, G. Delpin et P. Viaud, Chimie générale, Editions DELTA et SPES Lausanne, 1983.

4. F. Houma, Chimie générale, Editions LAMINE - Alger, 1995.

5. M. Fayard, Structure électronique atomes et molécules simples, Chimie physique, Edition HERMANN-Paris, Collection Méthodes, 1969.

6. R. et C. Ouahes, Chimie physique, Ellipses, 1995.

7. M. Gruia, M. Polisset, Chimie générale PCEM, Ellipses, 1993.

8. J.R. Kotz-Treichel, Chimie générale, Editions de boeck, 2006.

9. A. Durupthy, O. Durupthy, 1ière année Chimie PCSI, Hachette Supérieur, 2009.

10. P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.

11. http://www.chimie-briere.com.