

République du Cameroun  
Republic of Cameroon

Université  
de Yaoundé I



University  
of Yaounde I



# ATOMISTIQUE

par

**DR MBANG THEOPHILE**



**Ecole Nationale  
Supérieure Polytechnique**

## SOMMAIRE

|        |                                                                                   |    |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.     | Structure atomique de la matière.....                                             | 5  |
| 1.1.   | Naissance de la théorie atomique moderne : le modèle de Dalton.....               | 5  |
| 1.1.1. | CONCLUSION.....                                                                   | 6  |
| 1.2.   | La découverte des particules fondamentales.....                                   | 6  |
| 1.2.1. | Découverte de l'électron.....                                                     | 6  |
| 1.2.2. | DECOUVERTE DES NOYAUX ET NUCLEONS.....                                            | 7  |
| 1.2.3. | LE MODELE DE Rutherford.....                                                      | 8  |
| 1.2.4. | LE NUCLEIDE.....                                                                  | 8  |
| 1.2.5. | L'ELEMENT.....                                                                    | 8  |
| 1.2.6. | L'ISOTOPIE.....                                                                   | 8  |
| 1.2.7. | Séparation des isotopes.....                                                      | 9  |
| 1.2.8. | ENERGIE DE LIAISON DES NUCLEONS : stabilité des noyaux.....                       | 9  |
| 2.     | LA RADIOACTIVITE.....                                                             | 11 |
| 2.1.   | DEFINITIONS.....                                                                  | 11 |
| 2.2.   | LA RADIOACTIVITE NATURELLE.....                                                   | 11 |
| 2.2.1. | LES DIVERS TYPES DE RADIOACTIVITE.....                                            | 11 |
| 2.2.2. | Les familles radioactives.....                                                    | 13 |
| 2.3.   | La radioactivité artificielle.....                                                | 13 |
| 2.3.1. | Définition.....                                                                   | 13 |
| 2.3.2. | Les fissions nucléaires.....                                                      | 14 |
| 2.3.3. | Les fissions nucléaires.....                                                      | 14 |
| 2.4.   | Cinétique de la désintégration d'un radioélément.....                             | 15 |
| 2.4.1. | Vitesse de désintégration simple : $v$ .....                                      | 15 |
| 2.4.2. | Période radioactive $T$ ou temps de demi-vie d'un élément radioactif.....         | 16 |
| 2.4.3. | Désintégrations successives et pseudo équilibre radioactif.....                   | 16 |
| 2.4.4. | Mesure de la radioactivité.....                                                   | 18 |
| 2.5.   | Applications.....                                                                 | 18 |
| 2.5.1. | La datation :.....                                                                | 18 |
| 2.5.2. | Utilisation des éléments radioactifs.....                                         | 19 |
| 3.     | Le modèle quantique de l'atome et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....  | 20 |
| 3.1.   | Les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement : la spectroscopie..... | 20 |
|        | Variation de l'intensité d'un rayonnement en $f(v)$ .....                         | 20 |
| 3.2.   | ETUDE EXPERIMENTALE DES SPECTRES ATOMIQUES.....                                   | 21 |
| 3.3.   | INTERPRETATION.....                                                               | 22 |
| 3.3.1. | La théorie des quanta ou photons.....                                             | 22 |
| 3.3.2. | La théorie de Bohr.....                                                           | 22 |
| 3.3.3. | Application au spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....                     | 24 |

|                                                                                                                            |                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Diagramme énergétique lors de l'émission d'un photon (désexcitation) et lors de l'absorption d'un photon (excitation)..... | 25                                 |
| 3.3.4. Les transitions spectrales de l'atome d'H .....                                                                     | 26                                 |
| 4. L'ATOME D'HYDROGENE ET LES IONS HYDROGENOÏDES .....                                                                     | 27                                 |
| 4.1. Les bases de la mécanique quantique.....                                                                              | 27                                 |
| 4.1.1. Nature ondulatoire des particules.....                                                                              | 27                                 |
| 4.1.2. Le principe d'incertitude d'HEISENBERG.....                                                                         | 27                                 |
| 4.1.3. L'équation de SCHRÖDINGER.....                                                                                      | 28                                 |
| 4.2. Les solutions de l'équation de SCHRÖDINGER .....                                                                      | 28                                 |
| 4.2.1. Les nombres quantiques $n, l, m_l$ .....                                                                            | 28                                 |
| 4.2.2. Expression analytique des fonctions d'onde.....                                                                     | 29                                 |
| 4.2.3. Expression mathématique de OA.....                                                                                  | 31                                 |
| 4.3. Probabilité de présence de l'électrons dans les différentes orbitales atomiques .....                                 | 32                                 |
| 5. LES ATOMES POLYELECTRONIQUE – LA CLASSIFICATION PERIODIQUE.....                                                         | 34                                 |
| 5.1. L'atome poly-électronique .....                                                                                       | 34                                 |
| 5.1.1. Equation de SCHRÖDINGER appliquée à un atome poly-électronique et ses approximations .....                          | 34                                 |
| 5.1.2. Règles de remplissage des couches et des sous couches d'un atome poly électronique .....                            | 34                                 |
| 5.1.3. Les électrons de valences, les électrons de cœur .....                                                              | 38                                 |
| 5.1.4. Energies et rayons des orbitales selon JC SLATER .....                                                              | 39                                 |
| 5.2. La classification périodique des éléments .....                                                                       | 42                                 |
| 5.2.1. Présentions .....                                                                                                   | 42                                 |
| 5.2.2. Périodicité des propriétés atomiques .....                                                                          | 43                                 |
| 6. STRUCTURE ELECTRONIQUE ET GEOMETRIQUE DES MOLECULES..                                                                   | 47                                 |
| 6.1. La liaison de covalence localisée .....                                                                               | 47                                 |
| 6.1.1. Schéma de Lewis des atomes.....                                                                                     | 47                                 |
| 6.1.2. Schéma de Lewis des molécules et des ions.....                                                                      | 47                                 |
| 6.1.3. Insuffisances ou les extensions de la règle de l'octet .....                                                        | 49                                 |
| 6.1.4. Règle des 18électrons ou règle de Sidgwick.....                                                                     | 49                                 |
| 6.2. LA LIAISON COVALENTE DELOCALISEE : MESOMERIE.....                                                                     | 50                                 |
| 6.2.1. définitions .....                                                                                                   | <b>Erreur ! Signet non défini.</b> |
| 6.2.2. Utilisations .....                                                                                                  | 51                                 |
| 6.3. Prévision de la géométrie des molécules et des ions par la méthode VSEPR .....                                        | 53                                 |
| 6.3.1. Principe de la méthode VSEPR .....                                                                                  | 53                                 |
| 6.3.2. Formes géométriques possibles pour $AX_nE_p$ .....                                                                  | 54                                 |
| 6.3.3. Application de la méthode VSEPR à quelques molécules et ions .....                                                  | 55                                 |
| 6.3.4. Modification des angles valenciels .....                                                                            | 56                                 |
| 7. INTERPRETATION DE LA COHESION DES METAUX .....                                                                          | 57                                 |

|        |                                                                         |    |
|--------|-------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.1.   | La liaison ionique .....                                                | 57 |
| 7.1.1. | Faits expérimentaux .....                                               | 57 |
| 7.1.2. | Stabilité d'un cristal ionique .....                                    | 57 |
| 7.2.   | Liaison métallique .....                                                | 57 |
| 7.2.1. | Les caractéristiques des métaux .....                                   | 58 |
| 7.2.2. | Energie de cohésion d'un cristal métallique .....                       | 58 |
| 7.2.3. | Une approche de la liaison métallique .....                             | 58 |
| 7.3.   | La liaison hydrogène .....                                              | 58 |
| 7.3.1. | Mise en évidence.....                                                   | 58 |
| 7.3.2. | Nature.....                                                             | 58 |
| 7.3.3. | Exemple .....                                                           | 59 |
| 7.4.   | Les interactions de Van Der Waals .....                                 | 59 |
| 7.4.1. | Interactions de Van Der Waals entre molécules polaires : .....          | 60 |
| 7.4.2. | Interactions de Van Der Waals entre molécules polaire et apolaire ..... | 61 |
| 7.4.3. | Interactions de V.D.W entre molécules apolaires.....                    | 61 |
| 7.5.   | Les solides covalents.....                                              | 62 |
| 7.5.1. | Le diamant : .....                                                      | 62 |
| 7.5.2. | Le graphite : .....                                                     | 62 |

## 1. Structure atomique de la matière

Les conceptions sur l'atome ont évolué et pris la forme d'un certain nombre de modèles (Dalton, Rutherford, Bohr,...), chacun conçu pour expliquer les faits expérimentaux connus à une époque. Un modèle nouveau devient nécessaire lorsque des nouveaux ne peuvent pas être expliqués par le modèle jusqu'alors accepté. Cependant un modèle ne se substitue jamais à un autre ; il l'englobe, le complète et l'affine.

Et il n'est pas interdit d'utiliser un modèle par ailleurs dépassé, s'il suffit à expliquer les faits auxquels on s'intéresse : le modèle de Rutherford rend parfaitement compte de l'isotopie ; le modèle de Bohr et celui de la liaison atomique expliquent parfaitement de nombreux faits chimiques.

L'important est de connaître, et ne pas perdre de vue, les limites de la signification du modèle que l'on utilise ; et de savoir aucun modèle n'est définitif.

### 1.1. Naissance de la théorie atomique moderne : le modèle de Dalton

La théorie atomique date du 19<sup>e</sup> siècle. L'expérience montre que la matière peut être fragmentée (solides broyés réduits en poudre très fine, liquides pulvérisés en petites gouttelettes), elle peut aussi se disperser (odeur, coloration d'un liquide) et atteindre un stade où l'on arriverait à des particules insécables.

Dalton a montré que les lois de Lavoisier (loi de conservation de la matière), de Proust (loi des proportions définies) et celle qui porte son nom (loi des proportions multiples) s'interprètent si l'on admet que la matière est formée d'atomes.

La loi des proportions définies est le fait que le rapport entre les masses de chaque réactifs ont été consommés dans la réaction est constant.

La loi des proportions multiples est basée sur le fait que des corps peuvent se combiner dans plusieurs proportions pour donner des produits différents ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), dans ce cas, les masses de l'un des constituants s'unissant à une même masse de l'autre sont toujours dans le rapport de nombres entiers simples (les masses de O sont dans le rapport de 1 à 2).

Les lois quantitatives de Lavoisier, Proust et Dalton (appelées aussi lois pondérales de la chimie) ont introduit pour la 1<sup>ère</sup> fois l'idée d'une discontinuité dans les quantités de matière pouvant participer à une réaction.

Les manifestations énergétiques des réactions montrent qu'il y a un rapport entre matière et énergie. La plupart des réactions s'accompagnent d'une libération d'énergie.

Pratiquement une réaction n'est observable, et surtout utilisable, que si elle s'effectue avec une vitesse convenable (ni trop grande, ni trop faible). Le temps s'introduit alors comme un facteur important.

Dans le modèle de Dalton les atomes sont des particules simples, infractionnables et indestructibles et correspondent chacune à un élément chimique.

Les divers corps qui constituent la matière sont formés par la combinaison d'un certain nombre d'atomes pour constituer des molécules. Et une réaction est un réarrangement des atomes présents dans les réactifs.

La plus petite quantité d'un élément qui puisse être échangée au cours d'une réaction chimique correspond à un atome de cet élément.

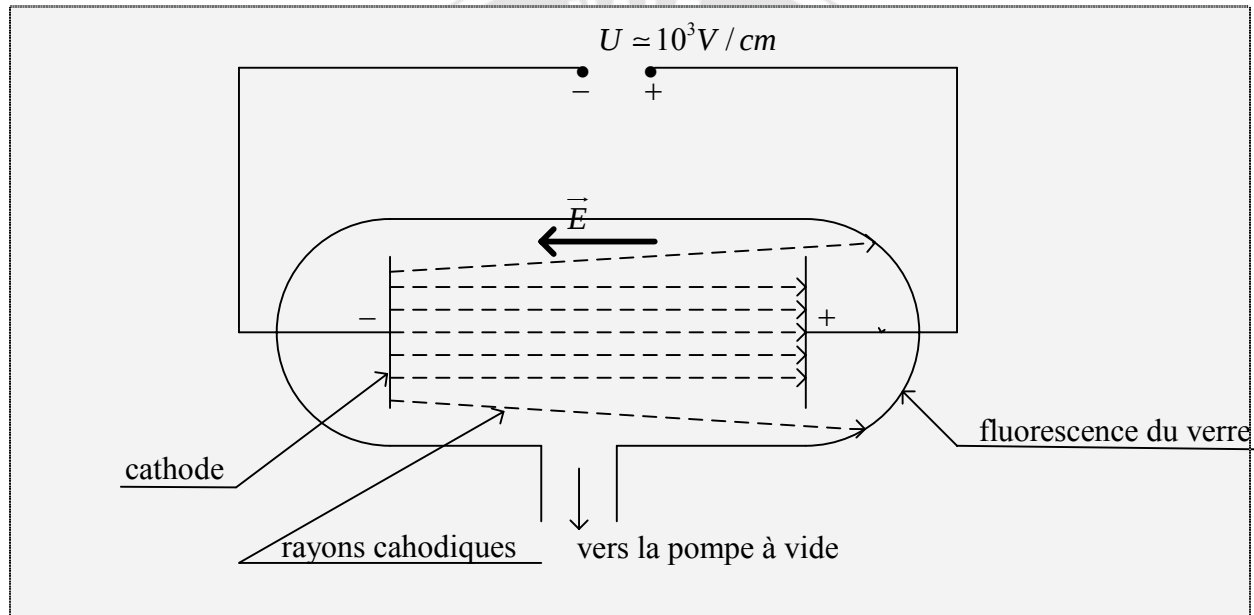
### 1.1.1. CONCLUSION

La capacité explicative du modèle de Dalton est limitée : il ne permet pas d'expliquer ce qui détermine la proportion dans laquelle les éléments s'unissent ( $\text{CO}_2$  et non  $\text{C}_2\text{O}$  ou  $\text{C}_3\text{O}$ ), il n'explique pas pourquoi certains éléments ont un caractère métallique et d'autres non.

## 1.2. La découverte des particules fondamentales

### 1.2.1. Découverte de l'électron

#### *Expérience des rayons cathodiques (flux de particules)*



#### **Observation**

- $0,01 \leq p \leq 0,1 \text{ atm}$  : Une luminescence du gaz entre les électrodes ;
- $p < 0,01 \text{ atm}$  : le gaz reste inerte mais il y a fluorescence du verre à l'opposé de l'électrode négative.

#### **Interprétation**

La fluorescence du verre est due à l'impact sur le verre de rayons invisibles issus de la cathode (rayons cathodiques).

Jean Perrin a montré qu'il ne s'agit pas d'un rayonnement mais d'un flux de particules d'électricité négative, appelées électrons.

Joseph Thomson a pu déterminer le rapport  $\frac{qe}{me}$ . Quelques années plus tard, Robert Millikan a pu déterminer la valeur de la charge de l'électron en étudiant les mouvements de gouttelettes d'huile électrisées entre les armatures d'un condensateur horizontal. La valeur absolue de cette charge représente la plus petite charge électrique qui puisse exister ; toute charge électrique ne peut être en valeur absolue qu'un multiple entier de celle de l'électron.

$$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} = 0,00055 u.m.a.$$

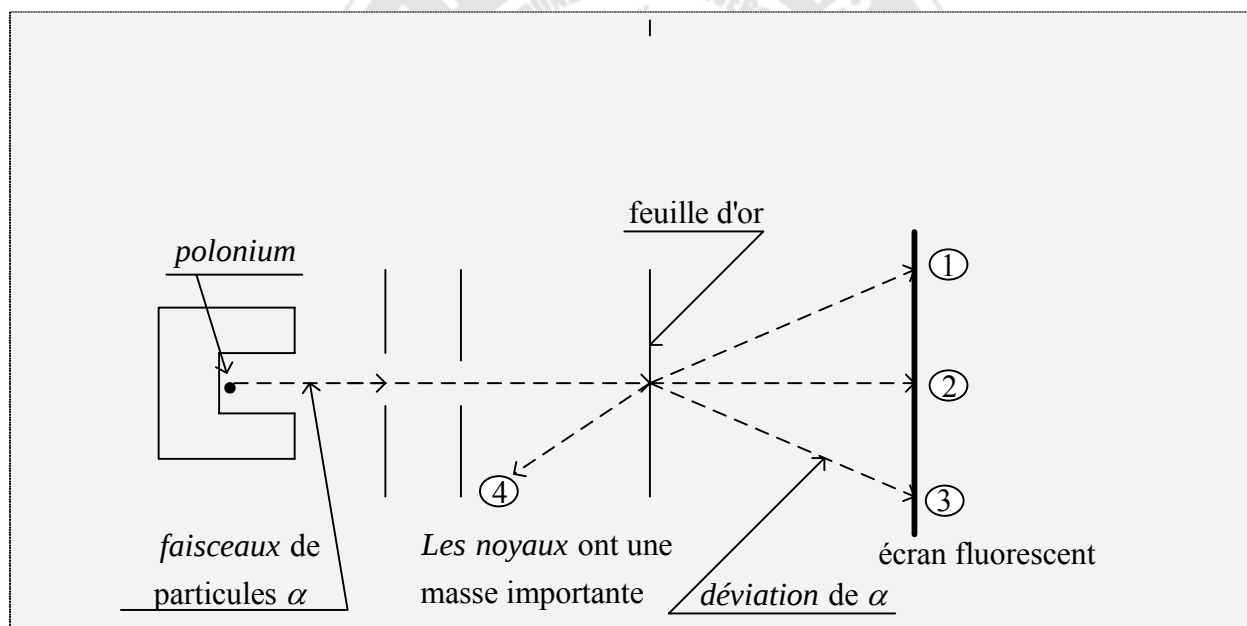
$$qe = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\begin{aligned}
 1 \text{ u.m.a.} &= \frac{1}{12} \text{ de la masse du nucléide } {}^{12}_6\text{C} \\
 &= \frac{1}{12} \cdot \frac{12}{N} = \frac{1}{N} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{1}{6,02} \cdot 10^{-23} \text{ g} \\
 &= 0,166 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}
 \end{aligned}$$

$$1 \text{ u.m.a.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

### 1.2.2. DECOUVERTE DES NOYAUX ET NUCLEONS

*.expérience de Lord Ernest Rutherford (1911)*



$$\alpha = {}^4_2\text{He} = \text{He}^{2+}$$

#### **Interprétation :**

La masse de la matière est concentrée dans des particules très distantes les unes des autres et chargées positivement : les noyaux des atomes.

Les protons :  $q_p = +e = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$   
 $m_p = 1,6724 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,00726 \text{ u.m.a.}$

Les neutrons :  $q_N = 0$   
 $m_N = m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Les protons et neutrons sont des nucléons.

NB :

La structure du noyau est beaucoup plus complexe car on y retrouve un très grand nombre d'autres particules plus ou moins stables et d'autres particules seront clairement mises en évidence plus tard (positron ou électron positif  $q = +e$ , triton ou tritium  ${}^3\text{H}$  ; antiproton, mésons, neutrino, hélion ( $\alpha$ ), deuton ou deutérium  ${}^2\text{H}$ ).

### 1.2.3. LE MODELE DE Rutherford

L'atome se compose de trois types de particules fondamentales :

- Un noyau : dans lequel est concentrée presque toute sa masse et chargé positivement. Il contient Z protons et N neutrons. La charge totale du noyau  $q_n = Ze$   
 $Z = \text{numéro atomique}$   
 $Z + N = \text{Atome} = \text{nombre de masse de l'atome.}$
- les électrons : évoluent autour du noyau. Ces électrons n'ont pas tous la même énergie et ne se trouvent pas tous à la même distance du noyau ; ils se regroupent en couches d'électrons. L'ensemble des électrons = nuage électronique.

$$q_e = -q_p = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{C.}$$

$$q_e = -Ze; \quad q_n + q_e = +Ze + (-Ze) = 0$$

L'atome est électriquement neutre.

Cependant un atome peut perdre ou gagner un ou plusieurs électrons au cours des réactions chimiques. Il cesse d'être neutre et devient ion.

La matière est lacunaire car toute la masse est concentrée au noyau.

### 1.2.4. LE NUCLEIDE

Un nucléide est l'ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons (Z) et le même nombre de neutrons (N).

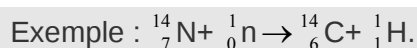
Symbole d'un nucléide  ${}^A_Z X$

A : nombre de masse

$$A = Z + N$$

Z = numéro atomique

Il existe environ 300 nucléides donc 300 types d'atomes naturels dans l'univers et un milieu ont été fabriqués artificiellement par des réactions nucléaires.



### 1.2.5. L'ELEMENT

Un élément est l'ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique Z (même nombre de protons) même s'ils diffèrent par les nombres N et A.

Chaque élément possède un symbole et une masse atomique relative.

Les corps simples ou corps purs élémentaires sont constitués d'un seul élément (Ne, O<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>, Cu, Zn, ...)

Les corps composés sont constitués par l'association d'éléments différents (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, ...)

Les molécules sont des assemblages ordonnés d'atomes, un corps pur est formé d'un seul types d'atomes, le corps est simple (O<sub>2</sub>). Si les molécules sont formées de plusieurs type d'atomes, le corps pur est composé (H<sub>2</sub>O). Un mélange est formé de plusieurs type de molécules (H<sub>2</sub>O, sucre).

### 1.2.6. L'ISOTOPIE

Les isotopes d'un élément sont des nucléides qui possèdent le même nombre de protons (Z) mais un nombre différent de neutrons (N).

Les naturels sont presque toujours des mélanges d'isotopes.

Les propriétés des divers isotopes d'un élément diffèrent lorsqu'elles ont leur origine au niveau des électrons (propriété chimiques). Les isotopes ont des propriétés chimiques identiques. On utilise les isotopes radioactifs (radioisotopes) dans diverses applications (médicales, physique nucléaire).

### 1.2.7. Séparation des isotopes

Pour séparer les isotopes, les méthodes généralement utilisées sont :

- Distillation fractionnée
- Effusion gazeuse
- Séparation électromagnétique
- Diffusion thermique
- Centrifugation
- Électrolyse.

#### REMARQUES

- Masse atomique d'un : est la moyenne pondérée des masses atomiques isotopiques correspondant au mélange isotopique naturel.

$$m = \sum_i \chi_i m_i ;$$

$\chi_i$  = pourcentage de l'isotope i

$m_i$  = masse atomique de l'isotope i

Exemple :

$^{35}_{17}\text{Cl}(34,9889\text{g}; 75,4\%) ; ^{37}_{17}\text{Cl}(36,9472\text{g}; 24,6\%)$

$$m = \frac{34,9889 * 75,4 + 36,9472 * 24,6}{100} = 35,469\text{g}$$

Les méthodes de détermination de  $q_e$ ,  $\frac{e}{m}$ ,  $m_e$  sont faites en physique (action de  $\vec{E}$  sur l'électron, de  $\vec{B}$ ).

### 1.2.8. ENERGIE DE LIAISON DES NUCLEONS : stabilité des noyaux

#### Défaut de masse et énergie de liaison

La masse d'un noyau est toujours inférieure à la masse qu'auraient séparément les Z protons et les N neutrons qui le composent. La différence  $\Delta m$  en valeur absolue entre les deux valeurs est le défaut de masse ; il lui correspond une énergie dite énergie de liaison, calculée grâce à la relation d'Einstein traduisant l'équivalence entre masse et énergie :

Noyau  $\xrightarrow{\Delta E}$  Z protons + N neutrons

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

$$c = 3.10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$\Delta m$  en kg (on néglige la masse des électrons)

$$\begin{aligned} \Delta m &= (\sum m_p + \sum m_N) - m_a \\ \text{Ici} \quad &= (\sum m_p + N m_N) - m_a \end{aligned} ; m_a = \text{masse atomique du noyau.}$$

Le défaut de masse mesure l'énergie de liaison du noyau c'est-à-dire l'énergie qu'il faudrait fournir pour dissocier ce noyau en protons et neutrons, c'est aussi l'énergie de cohésion.

Les réactions nucléaires sont beaucoup plus énergétiques que les réactions chimiques.

### **Stabilité des noyaux**

$$\frac{\Delta E}{A} = \text{l'énergie de cohésion par nucléon.}$$

Les éléments les plus stables ont leur  $\frac{\Delta E}{A}$  élevé.

En réalité  $\frac{\Delta E}{A}$  dépend de A et Z. cependant lorsqu'un noyau renferme plus de neutrons que de protons, il est instable. L'instabilité d'un noyau apparaît lorsque le rapport  $\frac{N}{Z} > 1,5$  ; l'élément correspondant devient radioactif (se transforme en d'autres noyaux plus stables en émettant des rayonnements) :

Radioactivité  $\alpha$  ( ${}^4_2\text{He}$ )

Radioactivité  $\beta^-$  ( ${}^0_{-1}\text{e}$ )

Radioactivité  $\beta^+$  ( ${}^0_{+1}\text{e}$ )

Radioactivité  $\gamma$  ( $h\nu$ )

## 2. LA RADIOACTIVITE

### 2.1. DEFINITIONS

- La radioactivité est un phénomène par lequel les noyaux atomiques instables évoluent vers des noyaux stables en émettant des rayonnements.
- Les réactions nucléaires sont des réactions au cours desquelles les noyaux se modifient en formant d'autres noyaux. On dit qu'il y a transmutation.

Il existe deux types de radioactivité :

- La radioactivité naturelle, due aux noyaux existant à l'état naturel.
- La radioactivité artificielle, due à des noyaux qui n'existent pas dans la nature, mais qu'on peut créer par divers moyens.

### 2.2. LA RADIOACTIVITE NATURELLE

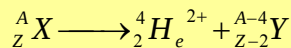
Découverte par NIEPLE de Saint Victor en 1867 puis par Henri BECQUEREL en 1896 sur les sels d'uranium un an plus tard (1897) Pierre et Marie Curie isolaient deux éléments encore plus radioactifs : le polonium et le radium .

#### 2.2.1. LES DIVERS TYPES DE RADIOACTIVITE

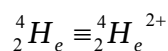
- La radioactivité  $\alpha$

Le noyau instable émet un rayonnement  $\alpha$  constitué d'héliions ( ${}^4_2\text{He}^{2+}$ ).

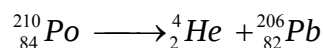
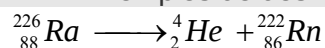
1ère loi de Soddy soit un élément X radioactif de nombre de masse A et de numéro atomique Z ;



Remarque :



Exemples de désintégration

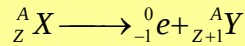


La transmutation est accompagnée d'une diminution de la masse totale et par conséquent d'une libération d'énergie que l'on peut calculer à l'aide de la relation d'Einstein  $\Delta E = mc^2$ . Cette énergie se répartit entre le noyau formé et la particule  $\alpha$ . Celle-ci ayant une masse beaucoup plus faible que celle du noyau formé, c'est elle qui emporte toute l'énergie sous forme cinétique.

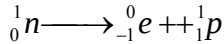
Les rayons  $\alpha$  ont la propriété d'ioniser les gaz qu'ils traversent, sont peu pénétrants, ils se comportent comme des particules de charge positive dans les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{B}$ .

- La radioactivité  $\beta^-$  : ( ${}^0_{-1}e$ )

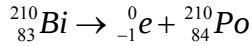
2e loi de Soddy



Une réaction nucléaire affecte les noyaux. Cependant le noyau d'atome ne contient pas d'électrons, on suppose que celui qui est expulsé dans la radioactivité  $\beta^-$  provient de transformation d'un neutron en proton

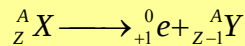


Exemple de radioactivité  $\beta^-$

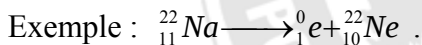


Formés de particules beaucoup plus légères que les rayonnements, les rayons  $\beta$  sont moins ionisants mais beaucoup plus pénétrants. Leurs vitesses sont comprises entre  $\frac{c}{2}$  et  $\frac{9c}{10}$ .

### 3. La radioactivité $\beta^+$ ( ${}_+^0 e$ )



Les noyaux ne contiennent pas des positons (électron positif)  $\Rightarrow$  il faut d'abord  ${}_1^1 p \longrightarrow {}_0^1 n + {}_{+1}^0 e$



### 4. Le rayonnement $\gamma$

Le noyau peut se trouver dans divers états d'énergie. L'état pour lequel son énergie est minimale est le plus stable ; c'est le niveau fondamental. Les niveaux d'énergies plus élevées  $E_1, E_2, E_3, \dots$  sont des niveaux excités.

Il y a émission d'un rayonnement  $\gamma$  lorsque le noyau passe d'un niveau d'un énergie  $E_n$  à un niveau  $E_m$  inférieure ( $n > m$ ). La fréquence  $\nu$  du rayonnement  $\gamma$  émis est alors telle que :

$$h\nu = E_n - E_m = \Delta E$$

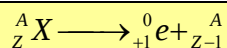
L'émission  $\gamma$  ne modifie ni Atome, ni Z. les transformations radioactives  $\alpha$  et  $\beta$  s'accompagne de l'émission de photons constituant le rayonnement  $\gamma$ . Les rayons  $\gamma$  ne correspondent pas donc à un autre type de radioactivité. Ils apparaissent comme un effet secondaire de la radioactivité  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Les rayons  $\gamma$  présentent toutes les propriétés de rayons X très durs avec un pouvoir de pénétration très important, puisqu'ils traversent plusieurs cm de plomb. Ce sont des ondes électromagnétiques dont les longueurs d'ondes sont très courtes 1pm à 10-2 pm.

### 5. La radioactivité activité par capture électronique (capture K)

Ici, le noyau capte un des électrons du cortège électronique (en principe un des électrons de la couche K, d'où le nom de capture K). Cette capture transforme en neutron l'un des protons du noyau.  $({}_1^1 p + {}_{-1}^0 e \longrightarrow {}_0^1 n) \Leftrightarrow {}_1^1 P \longrightarrow {}_{+1}^0 e + {}_0^1 n$

La capture K équivaut à un rayonnement  $\beta^+$



### 2.2.2. Les familles radioactives

Un corps radioactif ne donne pas toujours en une seule étape un noyau stable. Le noyau formé peut se désintégrer à son tour. La désintégration se poursuit jusqu'à l'obtention d'un isotope stable. L'ensemble des nucléides formés au cours de cette série de désintégrations forment une famille radioactive.

Il existe trois familles radioactives naturelles qui portent le nom du premier élément radioactif de la famille : famille de l'Uranium, de l'Actinium et du Thorium. On a une quatrième famille, celle du Neptunium qui est un radioélément artificiel.

Soient  $A_i$  et  $Z_i$  les caractéristiques de l'élément initial et  $A_f$  et  $Z_f$  celles de l'élément final, si le passage de l'élément initial à l'élément final comporte  $a$  transformations  $\alpha$  et  $b$  transformations  $\beta$  ( $\beta^-$  ou  $\beta^+$ ) on a, en appliquant la loi de Soddy :

$$\begin{aligned} A_f &= A_i - 4a \\ Z_f &= Z_i - 2a \pm b \end{aligned}$$

Exemples : famille de l'Uranium  ${}^{238}_{92}U$

Après une série de transformations radioactives  $\alpha$  (8) et  $\beta^-$  (6) l'atome initial d'Uranium se transforme en un atome où

$$\begin{aligned} A_f &= 238 - 8 \cdot 4 = 206 \\ Z_f &= 92 - 2 \cdot 8 + 6 = 82 \end{aligned} \quad {}^{206}_{82}Pb$$

On constate que les nombres de masse  $A_f$  de chaque élément de cette famille (Uranium) obéissent à la relation  $A_f = 4n + 2$  Où  $n$  est un nombre entier compris entre 61 et 51.

Actinium  $A_f = 4n + 3$  ( $n$  variant de 51 à 60)

Thorium  $A_f = 4n$  ( $n$  variant de 52 à 60)

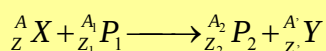
Neptunium  $A_f = 4n + 1$

## 2.3. La radioactivité artificielle

### 2.3.1. Définition

Quand le noyau instable (radioactif) est obtenu par une réaction provoquée entre un noyau dit noyau cible qu'on bombarde par des particules de natures diverses (protons, électrons, particules  $\alpha$ ) on parle de radioactivité artificielle.

Schéma d'une telle réaction ou équation



$X$  = noyau cible ;  $P_1$  : particule de bombardement

$P_2$  : particule éjectée ;  $Y$  : noyau formé

L'équation se note symboliquement  $X(P_1, P_2)Y$ .

Toutes les réactions nucléaires satisfont à deux principes de conservation :

La conservation du nombre de nucléons

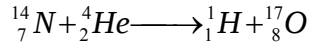
La conservation de la charge électrique globale :

$$A + A_1 = A' + A_2$$

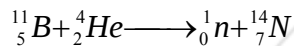
$$Z + Z_1 = Z' + Z_2$$

Exemples  ${}^9_4\text{Be}(\alpha, n){}^{12}_6\text{C}$  ;  ${}^{31}_{15}\text{P}(n, p){}^{31}_{14}\text{Si}$

C'est grâce aux transmutations nucléaires que Rutherford a mis en évidence le proton :



De même Chadwick a découvert en 1932 le neutron grâce à la transmutation suivante :



Actuellement les transmutations sont pour réalisés les isotopes artificiels dont les applications sont nombreuses.

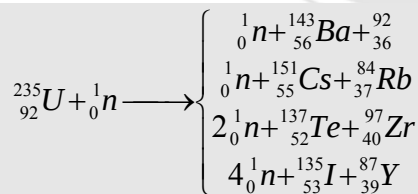
### 2.3.2. Les fissions nucléaires

Les noyaux lourds sont moins stable que les noyaux de masse moyenne ; on peut facilement provoquer leur fission en de noyaux plus petits.

La fission est la coupure d'un noyau en deux ou exceptionnellement en trois ou quatre noyaux plus petits, accompagnée généralement de libération de neutrons.

Certains nucléides à Z élevé ( ${}^{233}_{92}\text{U}$ ,  ${}^{235}_{92}\text{U}$ ,  ${}^{239}_{94}\text{Pu}$ ) sont aptes à la fission. Par contre  ${}^{238}_{92}\text{U}$ , principal constituant de l'Uranium naturel, ne subit la fission que si l'énergie du neutron incident est élevée, de l'ordre du MeV.

Prenons par exemple la fission de  ${}^{235}_{92}\text{U}$



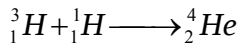
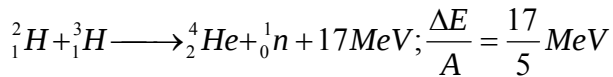
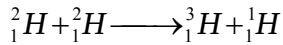
Les produits de fission possibles sont très nombreux. Cette réaction montre que la fission libère plus de neutrons qu'elle n'en consomme. Chaque neutron libéré peut provoquer l'explosion (fission) d'un autre atome  ${}^{235}\text{U}$  et l'on amorce ainsi une réaction en chaîne qui se propage spontanément en libérant une grande quantité d'énergie (à 200Mev/atome). C'est le principe de la bombe atomique (bombe A).

*Remarque :*

La réaction de fission ne peut se produire que si une quantité minimale de matériau fissile, appelée masse critique est réunie. Lorsque cette masse critique est réunie, la réaction se déclenche d'elle-même sous l'action de neutrons sans qu'il y ait besoin de faire intervenir une source extérieure de neutrons. La valeur de la masse critique est tenue secrète ; dans la bombe atomique elle est de l'ordre d'une dizaine de kilogramme.

### 2.3.3. Les fissions nucléaires

La fusion nucléaire consiste à réunir deux noyaux légers pour former un noyau plus lourd, accompagnée d'une libération d'une énergie énorme. Les noyaux légers doivent être animés de très grandes vitesses.

**Exemple**

$$\text{Pour } {}^{235}_{92}\text{U} ; \frac{\Delta E}{A} = \frac{200}{235}\text{MeV} < \frac{17}{5}\text{MeV}$$

Ainsi, les fusions libèrent, à masse initiale égale, des énergies souvent supérieures à celle de la fission de l'Uranium.

**N.B :**

La radioactivité naturelle ou artificielle est un phénomène spontané sur lequel nous n'avons aucun moyen d'action.

## 2.4. Cinétique de la désintégration d'un radioélément

### 2.4.1. Vitesse de désintégration simple : v

$A \longrightarrow B$  ;  $B = \text{noyau stable} \Rightarrow \text{noyau no radioactif}$ .

La vitesse de désintégration est le nombre de noyaux désintégrés par unité de temps.

Pour un élément radioactif le nombre d'atomes primitifs décroît avec le temps ; dN est donc négatif

$$\Rightarrow v = -\frac{dN}{dT} ;$$

N=nombre d'atomes qui subsistent à l'instant t

$$v = -\frac{dN}{dT} = \lambda N ;$$

V est supérieure au nombre N des atomes subsistant à un instant t

$\lambda$  =constante positive=constante radioactive

$$\frac{dN}{dT} = -\lambda N \Rightarrow \frac{dN}{N} = -\lambda dt \quad \text{Est une équation différentielle du 1er ordre, son}$$

intégration donne :

$$\text{Log } N = -\lambda t + \text{cte} ; \quad t=0 \Rightarrow \text{cte} = \text{Log } N_0 ;$$

$N_0$ =nombre des atomes primitifs à  $t=0$ .

$$\text{Log } N = -\lambda t + \text{Log } N_0 \Rightarrow \text{Log } \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

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

N est le nombre d'atomes de A qui restent à l'instant t. pour cette réaction de désintégration simple, le nombre d'atome de B est égal au nombre d'atomes de A ayant disparu.

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

### 2.4.2. Période radioactive T ou temps de demi-vie d'un élément radioactif

C'est le temps T nécessaire pour que la moitié des atomes initiaux soient désintégrés.

Ainsi si à  $t=0$  on avait  $N_0$  atomes à  $t=T$  on aura  $\frac{N_0}{2}$

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T} \Leftrightarrow \frac{1}{2} = e^{-\lambda T} \Rightarrow 2 = e^{\lambda T}$$

$$\lambda T = \text{Log} 2 = 0,693 \Rightarrow T = \frac{0,693}{\lambda}$$

Les corps ayant une période radioactive plus courte sont plus radioactifs, c'est-à-dire les plus dangereux au point de vue biologique. Au contraire, les nucléides à T très longue ne présentent qu'une radioactivité négligeable.

$$t = T; N_0 \longrightarrow \frac{N_0}{2}$$

$$t = 2T; N_0 \longrightarrow \frac{N_0}{4} = \frac{N_0}{2^2}$$

$$t = 3T; N_0 \longrightarrow \frac{N_0}{8} = \frac{N_0}{2^3}$$

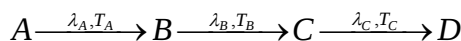
$$t = nT; N_0 \longrightarrow \frac{N_0}{2^n}$$

La durée de vie moyenne  $\tau$  d'un radioélément

$$\tau = \frac{1}{\lambda}$$

### 2.4.3. Désintégrations successives et pseudo équilibre radioactif

On peut dans le cas des désintégrations successives, obtenir un noyau B radioactif qui se désintègre pour donner c également radioactif et ainsi de suite.



$\lambda_A$  = Constante radioactive du radioélément A

$T_A$  = période

Au cours du temps, la quantité de A va baisser ; celle de D supposé non radioactif va augmenter.

Lois que vont suivre les B et C

- la quantité de B commence par croître, devient constante pendant un temps et à la fin diminue. De même pour C.

Pour ces espèces secondaires il existe un état pseudo stationnaire. C'est ce qu'on l'on appelle équilibre radioactif, il s'agit d'un pseudo équilibre.

Soit  $N_B$  le nombre d'atomes de B à l'instant t

$N_0$  le nombre d'atomes de A présent à l'instant  $t=0$

$N_A$  et  $N_C$  les nombre des atomes A et C à l' instant t.

L'existence de B est le résultat de deux processus :

Un processus de formation à la vitesse

Un processus de formation à la vitesse

L'accroissement  $dN_B$  du nombre d'atomes de B pendant le temps  $dt$  :

$$dN_B = (\lambda_A N_A - \lambda_B N_B) dt \Rightarrow \frac{dN_B}{dt} = \lambda_A N_A - \lambda_B N_B \Rightarrow \frac{dN_B}{dt} + \lambda_B N_B = \lambda_A N_A$$

$$\frac{dN_B}{dt} + \lambda_B N_B = \lambda_A N_0 e^{-\lambda t}$$

On obtient une équation différentielle du premier ordre avec second membre :

$$y' + \lambda y = \lambda' N_0 e^{-\lambda t}$$

Cette équation différentielle admet des solutions du type :

$$N_B = N_0 (\alpha e^{-\lambda_A t} + \beta e^{-\lambda_B t})$$

$\alpha$  Et  $\beta$  sont des constantes à déterminer à partir des conditions initiales :

$$A \text{ à } t=0, B \text{ n'existe pas} \Rightarrow 0 = N_0 (\alpha + \beta) \Rightarrow \alpha = -\beta$$

$$\frac{dN_B}{dt} = N_0 (-\lambda_A \alpha e^{-\lambda_A t} - \lambda_B \beta e^{-\lambda_B t})$$

$$N_0 (-\lambda_A \alpha e^{-\lambda_A t} - \lambda_B \beta e^{-\lambda_B t}) + \lambda_B [N_0 (\alpha e^{-\lambda_A t} + \beta e^{-\lambda_B t})]$$

$$= \lambda_A N_0 e^{-\lambda_A t}$$

$$\text{Après simplification, on obtient } \alpha = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A}$$

$$N_B = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} N_0 (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t})$$

Cas particuliers :

1<sup>er</sup> cas :  $\lambda_A \gg \lambda_B$  ou  $T_A \ll T_B \Rightarrow A$  se désintègre beaucoup plus vite que B

$$\lambda_B - \lambda_A \equiv -\lambda_A \text{ et } e^{-\lambda_A t} \rightarrow 0$$

$$N_B = -\frac{\lambda_A}{\lambda_A} N_0 (-e^{-\lambda_B t}) = N_0 e^{-\lambda_B t}$$

Comme  $\lambda_B$  est petit, on obtient  $N_B \cong N_0$

$$2^{\text{e}} \text{ cas } \lambda_A \ll \lambda_B \text{ ou } T_A \gg T_B \\ \Rightarrow \lambda_B - \lambda_A \equiv \lambda_B$$

$$N_B = \frac{\lambda_A}{\lambda_B} N_0 e^{-\lambda_A t} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B} N_A$$

$$\Rightarrow \frac{N_B}{N_A} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B} = \frac{T_B}{T_A}$$

Il y a un équilibre radioactif entre A et B.

A l'équilibre radioactif :

$$\lambda_A N_A = \lambda_B N_B$$

$$\lambda_B N_B = \lambda_C N_C$$

#### 2.4.4. Mesure de la radioactivité

##### Unités

L'activité d'une source radioactive est le nombre moyen de désintégrations par unité de temps.

$$A = \frac{dN}{dt} = \lambda N \quad \text{à } t=0 \quad A_0 = \lambda N_0$$

$$\frac{A}{A_0} = \frac{N}{N_0} = \frac{N_0 e^{-\lambda_A t}}{N_0} \Rightarrow$$

$$A = A_0 e^{-\lambda_A t}$$

L'unité de l'activité est le curie (Ci).

1Ci=3,7.10<sup>10</sup> désintégrations par seconde (dps).

L'activité peut aussi s'exprimer en becquerel (Bq).

$$1Bq = 1dps$$

$$1Ci = 3,7.10^{10} Bq$$

##### Détection et mesure

Pour détecter un rayonnement, on utilise la propriété qu'il a à impressionner une émulsion photographique ou de provoquer une scintillation sur un écran recouvert d'une substance fluorescente telle que ZnS.

La mesure de la radioactivité se fait à l'aide d'un compteur Geiger-Muller.

## 2.5. Applications

Les applications sont diverses :

#### 2.5.1. La datation :

Elle consiste à déterminer l'âge d'un corps. La datation basée sur la radioactivité est une détermination de l'instant auquel a commencé un processus de décroissance radioactive dont on peut mesurer l'activité à notre époque.

##### 1. La datation par le <sup>14</sup>C

Le <sup>14</sup>C\* entre dans la constitution des organes vivants, au même titre que le <sup>12</sup>C ordinaire. Après la mort, l'assimilation du carbone cesse et le radioélément <sup>14</sup>C\* commence à se désintégrer. La période T=5568 ans et la proportion de <sup>14</sup>C par rapport à celle de <sup>12</sup>C étant connue, on peut déterminer l'âge de fossile, de momies...

Ainsi si A<sub>0</sub> était l'activité de la substance radioactive au moment de sa mort, et il s'est écoulé un temps t, l'activité A<sub>t</sub> correspondante s'écrit :  $A_t = A_0 e^{-\lambda_A t}$

La mesure de A<sub>t</sub> permet de calculer le temps qui s'est écoulé depuis la mort de substance.

## 2. Datation des roches

Celle-ci se fait à partir de leur composition. On utilise l' $^{238}\text{U}$  de période  $T=4,56\ 10^9$  ans. Le produit final stable de sa désintégration est le  $^{206}\text{Pb}$ . Le nombre d'atomes de  $^{206}\text{Pb}$  présent à l'instant  $t$  représente le nombre d'atomes  $^{238}\text{U}$  qui se sont désintégrés depuis la formation de la roche.

En mesurant le rapport entre la quantité de  $^{206}\text{Pb}$  formée et la quantité de  $^{238}\text{U}$  présente dans l'échantillon, on peut en déduire le temps écoulé depuis la formation de cet U donc de la roche.

### 2.5.2. Utilisation des éléments radioactifs

#### 1. En biologie

Les radioéléments, absorbés à dose très faible par les organismes peuvent être détectés et dosés à partir des rayonnements qu'ils émettent et jouer ainsi le rôle d'indicateur ou de traceurs. C'est ainsi qu'en marquant l'hémoglobine avec le  $^{59}\text{Fe}$  dont  $T=45$  jours, on a pu déterminer la durée de vie de l'hématie.

#### 2. En médecine

Certains radioéléments se fixent sélectivement sur les tissus organiques (traitement de cancer, radiothérapie).

#### 3. Détermination des mécanismes réactionnels

En marquant un atome on peut suivre l'évolution d'une réaction.

#### 4. Dosage chimique par dilution isotopique

#### 5. Dosage par activation

Elle est basée sur la transformation, lors d'une réaction nucléaire, d'un isotope stable en isotope radioactif. La mesure du type de radioactivité de l'isotope formé et de l'intensité de cette activité permet de déterminer la présence et la concentration de l'élément considéré dans l'échantillon.

## 3. Le modèle quantique de l'atome et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

### 3.1. Les échanges d'énergie entre la matière et le rayonnement : la spectroscopie

Le rayonnement électromagnétique dont la lumière est un exemple, est une forme de l'énergie. C'est une onde, c'est-à-dire un phénomène vibratoire, caractérisée par :

- une vitesse de propagation  $c$
- une fréquence  $\nu$  (nombre de vibration par seconde = nombre de cycles parcourus pendant une seconde).
- une longueur d'onde  $\lambda$  (distance parcourue pendant une vibration)

$$c = \lambda \nu \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu}$$

La vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le vide est toujours la même :  $c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ . Par contre  $\lambda$  et  $\nu$  peuvent avoir des valeurs diverses.

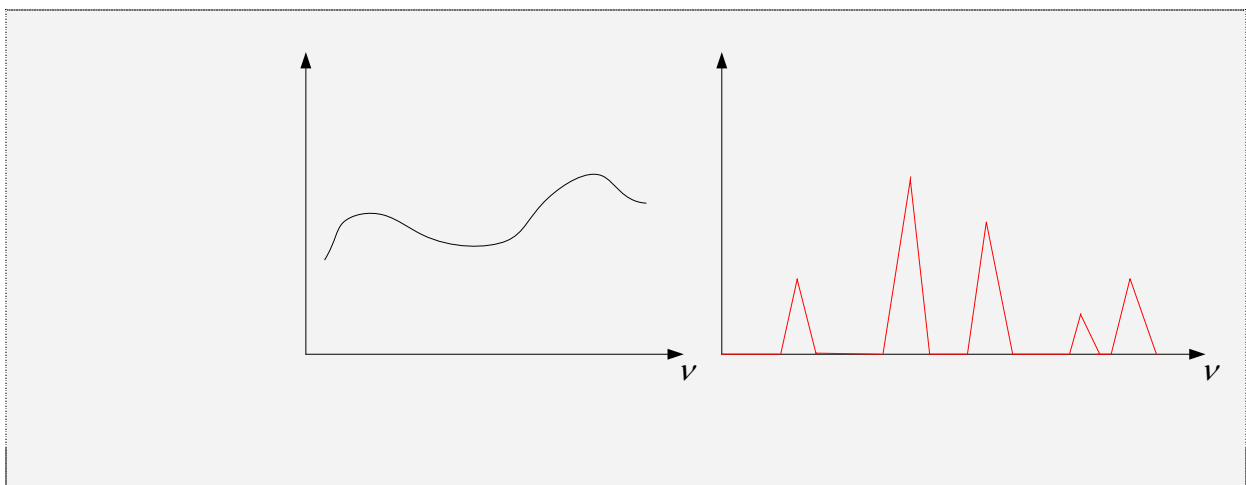
La matière peut émettre un rayonnement dans certaines conditions : les antennes de radio ou de TV, radars émettent des ondes hertziennes.

L'énergie d'un rayonnement peut être absorbée par la matière (échauffement d'un objet au soleil). Cette absorption peut avoir des effets chimiques, en déclenchant des réactions photochimiques.

Un rayonnement peut comporter toutes les fréquences dans un intervalle donné. On dit qu'il présente un spectre continu (lumière solaire de l'UV à IR en passant par le visible).

D'autres sources émettent un rayonnement à spectre discontinu : il ne comporte que certaines fréquences ; c'est un spectre de raies.

Faire l'analyse spectrale d'un rayonnement consiste à rechercher comment se répartit son énergie en fonction de  $\lambda$  ou  $\nu$ .



Variation de l'intensité d'un rayonnement en  $f(\nu)$

### 3.2. ETUDE EXPERIMENTALE DES SPECTRES ATOMIQUES

Les atomes n'émettent un rayonnement que si on les soumet à une excitation (chauffage par exemple).

Les spectres obtenus à partir des rayonnements issus des atomes excités sont des spectres de raies. Ils comportent un ensemble de fréquences caractéristiques de chaque élément. L'analyse des spectres d'émission constitue une méthode d'analyse chimique. Les métaux s'y prêtent très bien et c'est une méthode d'analyse des alliages.

Le spectre de l'hydrogène obtenu par l'excitation du contenu d'une lampe contenant du dihydrogène présente quatre raies d'émission de longueurs d'ondes bien précises dans le domaine visible dont la plus intense est la couleur rouge caractéristique des atomes d'H excités. violet, indigo bleu et rouge

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

La théorie de Bohr donne une explication au spectre de raies de l'atome d'hydrogène.

Joseph Balmer avait remarqué que les nombres d'onde  $\bar{\nu}$  des radiations observées dans le domaine visible étaient proportionnelles à  $\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right)$  pour  $n=3, 4, 5$  et  $6 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$

Pour J. R. RYDBERG, toutes les raies du spectre sont décrites par la relation :

$$\bar{\nu}_{n \rightarrow m} = \frac{1}{\lambda_{n \rightarrow m}} = R_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ avec } n > m$$

$m$  et  $n \in \mathbb{N}^*$  ;  $n > m$  ;  $n = m+1$  ;  $m+2$

$R_H = 1,09677 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  ;  $R_H = \text{constante de Rydberg}$

$R_\infty = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0 h^3 c} \Rightarrow R_H = R_\infty \frac{m_H}{m_e + m_H}$$

$\bar{\nu}_{n \rightarrow m}$  = Nombre d'onde de la transition observée

$\lambda_{n \rightarrow m}$  = Longueur d'onde de la radiation émise lorsque l'atome d'hydrogène passe du niveau excité  $n$  au niveau excité de nombre quantique  $m$  ou au niveau fondamental si  $m=1$ .

L'ensemble des raies correspondant à une valeur donnée  $m$  et  $n$  prenant par ailleurs la suite des valeurs  $m+1, m+2$  constitue une série. Ces séries portent les noms des physiciens qui les ont étudiées :

Lyman ( $m=1$ ) ; Balmer ( $m=2$ ) ; Paschen ( $m=3$ ) ; Brackett ( $m=4$ ) ;

Pfund ( $m=5$ ).

### 3.3. INTERPRETATION

Le fait d'obtenir quelques raies d'émission au lieu d'un spectre continu montre que l'atome excité ne prend que des valeurs particulières d'énergie. Les transitions entre deux niveaux  $E_n$  et  $E_m$  se faisant par l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu_{n \rightarrow m}$  tel que :

$$E_n - E_m = h\nu_{n \rightarrow m}$$

#### 3.3.1. La théorie des quanta ou photons

Explique divers phénomènes tel l'effet photoélectrique (arrachement d'électron à un métal sous l'action d'un rayonnement de  $\lambda$  courte).

A une onde électromagnétique de  $\lambda$  (m) donc de fréquence  $\nu$  (Hz), on associe un quantum de lumière ou photon d'énergie  $E$  (J)

$$1 \text{ quantum} = 1 \text{ photon} = h\nu$$

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

#### Caractéristiques du photon

Vitesse =  $c$  = célérité de la lumière dans le vide

Energie  $E = h\nu$

$$\text{Quantité de mouvement } p = mv \text{ or } h\nu = mc^2 \Rightarrow m = \frac{h\nu}{c^2}$$

$$\Rightarrow p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{E}{c}$$

$$\Rightarrow \text{Energie du photon } E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Exemple :

$$\text{Un photon IR de } \lambda = 1,06 \mu\text{m} \Rightarrow E = 1,87 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,17 \text{ eV} ;$$

$$p = 6,2 \cdot 10^{-23} \text{ J.s.m}^{-1}$$

N.B :

Quand un atome absorbe un rayonnement de fréquence  $\nu$ , son énergie augmente de la quantité  $h\nu$ , s'il émet un rayonnement de fréquence  $\nu$  il perd une quantité d'E égale à  $h\nu$ .

#### 3.3.2. La théorie de Bohr

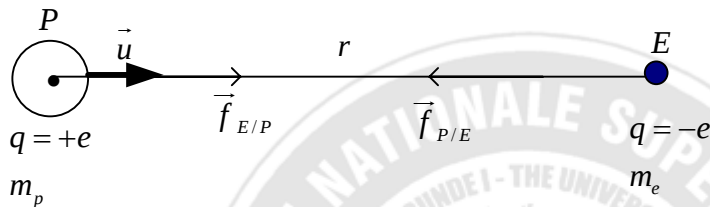
Niels Bohr a essayé d'expliquer l'origine des raies émises par un atome d'hydrogène excité.

Le modèle atomique de Bohr appelé atome de Bohr suppose que :

- L'énergie de l'électron est quantifiée c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs déterminées appelées niveaux d'énergie.
- A chaque niveau d'énergie correspond une trajectoire circulaire stable sur laquelle l'électron ne rayonne pas et une distance noyau-électron.
- Les changements d'énergie d'un l'électron ne peuvent s'effectuer que sauts discontinus d'un niveau à un autre (sauts des transitions). La variation d'énergie associée à une transition est

- En l'absence d'une excitation extérieure, un électron se trouve en permanence sur le niveau d'énergie le plus bas possible. Si tous les électrons d'un atome sont à leur plus bas niveau d'énergie possible, l'atome est dans l'état fondamental, sinon il est dans un état excité.
- L'électron de l'atome d'hydrogène décrit des orbites circulaires de rayons bien définis autour du noyau. Sur ces orbites, l'atome est dans un état stationnaire, c'est à dire qu'il n'absorbe ni n'émet d'énergie.

Proton et électron s'attirent par suite de la force électrostatique :



$$r = PE$$

$$\vec{f}_{P/E} = -\vec{f}_{E/P} = \vec{f} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \vec{u}$$

En supposant que l'électron décrit son orbite circulaire à vitesse constante, on peut appliquer le principe fondamental de la dynamique (P.F.D) ou R.F.D

$$\vec{f} = m_e \vec{a} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \vec{u} = -m_e \frac{v^2}{r} \vec{u} \quad \left( \vec{a} = \frac{-v^2}{r} \vec{u} \right)$$

$$\Rightarrow v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r} \quad \text{Or l'E}_c \text{ de l'électron est } E_c = \frac{1}{2} m_e v^2$$

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$\vec{f} \text{ dérive de l'E}_p \quad ; \quad \vec{f} = -\frac{dE_p}{dr} \vec{u} \Rightarrow E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$E_p$  = énergie potentielle électrostatique

L'énergie totale du système (proton + électron) est donc

$$E = E_p + E_c = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} = \frac{-e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Selon Bohr, le moment de la quantité de mouvement ( $m_e v$ ) de l'électron par rapport au centre de l'orbite ne peut prendre que des valeurs entières de  $\frac{h}{2\pi}$  ( $h$ =constante de Planck)

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi m_e r}$$

$$\text{or } v^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^2} \Rightarrow r = \frac{4\pi\epsilon_0 m_e n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 e^2}$$

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} n^2 \quad \text{et} \quad E = -\frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

L'énergie dépend d'un nombre entier positif  $n$ , le nombre quantique principal, et ne peut que quelques valeurs particulières  $n \geq 1$ .

### 3.3.3. Application au spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Le passage d'un état stationnaire  $E_n$  à un autre état stationnaire  $E_m$  se fait par l'émission d'un photon de fréquence  $\nu_{n \rightarrow m}$  ( $n > m$ ) tel que :

$$h\nu_{n \rightarrow m} = E_n - E_m$$

$$h\nu_{n \rightarrow m} = h \frac{c}{\lambda_{n \rightarrow m}} = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\lambda_{n \rightarrow m}} = \frac{1}{\lambda_{n \rightarrow m}} = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \text{avec } n > m$$

Le succès de la théorie de Bohr vient de la coïncidence entre les valeurs expérimentales de la constante de Rydberg  $R_H$  et la valeur calculée du terme  $\frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = R_\infty$

$$R_\infty = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad ; \quad R_H = 1,096775 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Il est possible de calculer à priori les valeurs des énergies permises pour l'électron de l'hydrogène et les distances noyau – électron correspondant à chacune de ces valeurs en utilisant les lois de la mécanique classique.

L'expression générale des énergies permises est de la forme  $-\frac{A}{n^2}$  ou  $A = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 21,79 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}$

$n$  = nombre quantique principal ;  $n \in \mathbb{N}^*$

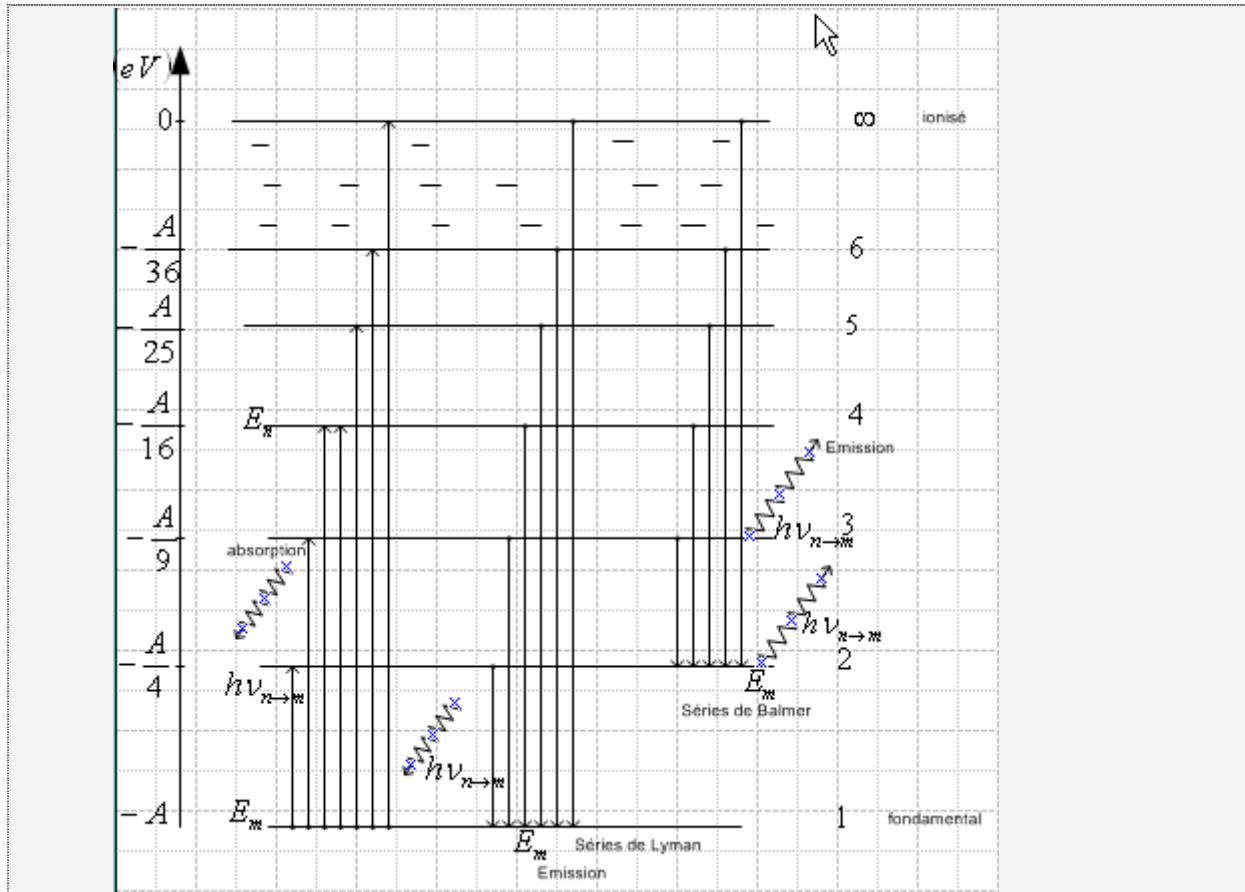
Les distances noyau-électron sont proportionnelles à  $n^2$  et la plus petite (électron sur  $n=1$ ) vaut  $5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ nm} = 53 \text{ pm}$ .

Les niveaux d'énergie électroniques de l'atome d'H

Le calcul de l'énergie du niveau quantique principal  $n$  a été supposé par Niels Bohr

$$E_n - hc \frac{R_H}{n^2} = -21,79 \cdot \frac{10^{-19}}{n^2} J = \frac{-13,6}{n^2} eV = -\frac{A}{n^2} (eV)$$

$$E_n / kJ.mol^{-1} = -\frac{1312}{n^2}$$



## Diagramme énergétique lors de l'émission d'un photon (désexcitation) et lors de l'absorption d'un photon (excitation)

$$\Delta E = h\nu_{n \rightarrow m}$$

L'absorption d'un photon de fréquence convenable provoque des transitions montantes. L'émission de rayonnement a lieu à l'occasion de transitions descendantes qui ramènent l'électron au niveau fondamental, directement ou par étapes. L'état fondamental correspond à  $n = 1$  ; tous les autres états, bien que stationnaires dans la théorie de Bohr, sont des états excités.

$$\Delta E = E_n - E_m = hcR_H \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Les niveaux d'énergie  $E_n$  et  $E_m$  sont quantifiés ; ils ne prennent que quelques valeurs discrètes d'énergie.

$$E_m (\text{en eV}) = \frac{-13,6}{m^2}$$

Une transition d'un niveau  $n$  à un niveau  $m$  s'accompagne d'une variation d'énergie

$$\Delta E = E_n - E_m = hc\bar{\nu}_{n \rightarrow m} = \frac{hc}{\lambda_{n \rightarrow m}}$$

$h$  = constante de Planck  $h = 6,626$

$c$  = célérité de la lumière dans le vide  $c = 3$

Un atome ne peut absorber qu'une énergie qu'il est capable de remettre.

### 3.3.4. Les transitions spectrales de l'atome d'H

La transition d'un niveau  $n > 2$  au niveau  $n = 2$  correspond à la série de Balmer dont quatre séries ont été découvertes ultérieurement et portent le nom de celui qui les a mises en évidence.

|                      |                   |
|----------------------|-------------------|
| De $n > 1$ à $n = 1$ | série de Lyman    |
| $n > 2$ à $n = 2$    | série de Balmer   |
| $n > 3$ à $n = 3$    | série de Paschen  |
| $n > 4$ à $n = 4$    | série de Brackett |
| $n > 5$ à $n = 5$    | série de Pfund    |

L'énergie d'ionisation (E.I) de l'atome d'H est l'énergie correspondant à la réaction :  
 $H(g) \rightarrow H^+(g) + e^-$  ; EI

Il s'agit donc de l'énergie nécessaire pour amener l'électron du niveau  $n = 1$  à  $n \rightarrow \infty$

$$E.I. = 13,6 \text{ eV} / \text{atome H} = +1312 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

NB

La théorie de Bohr a des limites :

- Elle ne permet pas d'expliquer le dédoublement de certaines raies spectrales lorsque l'atome est placé dans le champ magnétique  $\vec{B}$ , ce qui constitue l'effet Zeeman.
- Une étude plus fine du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, réalisée à l'aide d'un spectroscopie beaucoup plus dispersif à montrer que la plupart des raies possédaient une structure fine et possédaient en fait à un ensemble de raies de longueurs d'onde  $\lambda$  très voisines.

## 4. L'ATOME D'HYDROGENE ET LES IONS HYDROGENENOÏDES

La mécanique quantique permet d'expliquer le comportement des atomes et des molécules.

### 4.1. Les bases de la mécanique quantique

#### 4.1.1. Nature ondulatoire des particules

##### *La relation de BROGLIE*

A toute particule de masse  $m$ , animé de la vitesse  $v$ , on associe une onde dont la longueur d'onde est donnée par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad \left\{ \begin{array}{l} h = 6,63 \cdot 10^{-34} : \text{constante de plank} \\ \lambda \text{ en m} \\ m \text{ en kg} \\ v \text{ en ms}^{-1} \end{array} \right.$$

##### *Fonction d'onde d'une particule*

Il existe une dualité entre onde et particule (corpuscule) : a toute particule on associe une  $f^n$  d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  ou orbitale qui (caractérise la particule) permet de calculer la probabilité de présence d'un électron.

La probabilité élémentaire  $dp$  de trouver la particule dans un petit volume  $dv = ds dy dz$  au voisinage de  $x, y, z$  (composantes du vecteur  $\vec{r}$  à l'instant  $t$ ) est notée  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ .

$$dp = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \text{ avec } \int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dv = 1$$

#### 4.1.2. Le principe d'incertitude d'HEISENBERG

On ne peut connaître à la fois la position et la vitesse avec une précision infinie

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad \left\{ \begin{array}{l} x : \text{position de la particule} \\ p : \text{impulsion ou quantité de mouvement} \end{array} \right.$$
$$\Rightarrow \Delta x \cdot \Delta(mv_x) \geq \frac{h}{4\pi} \text{ soit } \Delta x \cdot m \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

Si la masse de la particule est supposé constante

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta E : \text{incertitude sur l'énergie de la particule} \\ \Delta t : \text{incertitude sur la durée de la mesure} \end{array} \right.$$

### 4.1.3. L'équation de SCHRÖDINGER

Ajoutée aux idées de BROGLIE, marque l'avènement de la particule quantique.

Elle s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi \quad \left\{ \begin{array}{l} H : \text{hamiltonien} \\ \text{(opération de la fonction d'onde } \Psi \text{ en une autre)} \\ E : \text{énergie de la particule, } E \text{ est un scalaire.} \end{array} \right.$$

Résoudre l'équation de SCHRÖDINGER, c'est trouver l'ensemble des couples  $(\Psi, E)$  (où  $\Psi$  est la fonction d'onde propre et  $E$  l'énergie propre) satisfaisant à l'égalité avec la condition de normalisation :

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dv = 1$$

Les fonctions d'onde doivent être continues, finies, dérivables deux fois, s'annuler aux endroits où la particule ne peut se trouver. Si pour une valeur propre de l'énergie  $E$ , on détermine  $p$  fonction d'onde propre  $\Psi$ , le niveau d'énergie est dit  $p$  fois dégénéré.

**NB :**

Pour un ion ou un atome mono électronique, la probabilité élémentaire de trouver l'électron dans un volume  $dv$  est égale à :

$$dp = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dv$$

$\Psi(r, \theta, \varphi)$  Est la fonction d'onde mono électronique associé à l'électron. La fonction d'onde  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  est normée  $\Rightarrow \int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dv = 1$

## 4.2. Les solutions de l'équation de SCHRÖDINGER

### 4.2.1. Les nombres quantiques $n, l, m_l$

L'atome d'hydrogène et les hydrogéoïdes ne possèdent qu'un seul électron externe :  $2H_e^+, 1H, 3Li^{2+}, 4Be^{3+}$

Pour décrire la fonction d'onde  $\Psi$  indépendamment du temps, on utilise les coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$

La résolution de l'équation de SCHRÖDINGER fait apparaître trois nombres entiers (nombres quantiques) désignés par  $n, l$  et  $m_l$  qui définissent une orbitale atomique :

$n$  : le nombre quantique principal, peut prendre toutes les valeurs entières entre 1 et l'infini, il indique le rang de couche.

L'énergie de la couche de rang  $n$  ;  $n \in \mathbb{N}^*$  est :

$$E_n = -\frac{13,60Z^2}{n^2} \text{ (en eV);}$$

$z$  : numéro atomique de l'ion hydrogèneoïde

$l$  : nombre quantique secondaire ou azimutal, sert à quantifier le moment cinétique de l'électron.

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v} \text{ de l'électron } |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$l$  prend toutes les valeurs entières de 0 à  $n-1$  :

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

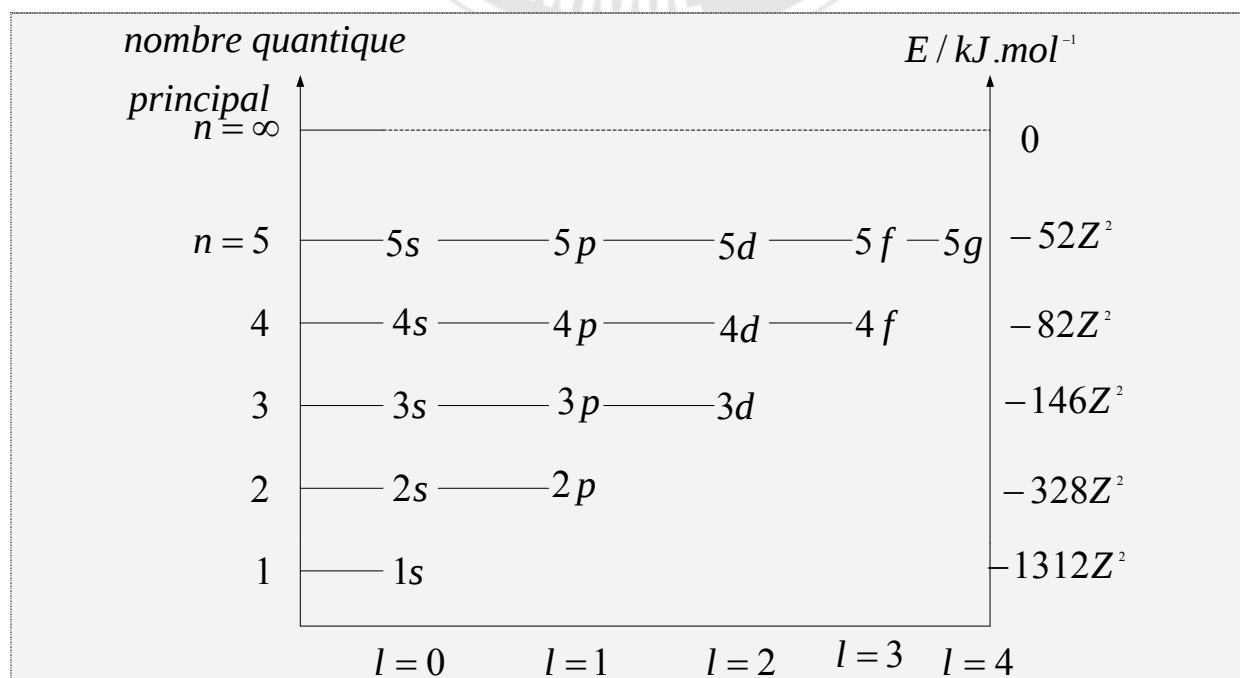
$m_l$  : Nombre quantique magnétique, il quantifie la projection du vecteur moment cinétique de l'électron suivant un axe privilégié.

$m_l$  Prend toutes les valeurs entières entre  $-$  et  $+l$  :

$$-l \leq m_l \leq +l$$

A tout triplet  $(n, l, m_l)$ , correspond une fonction d'onde propre  $\Psi_{n,l,m_l}$  d'énergie propre (niveau d'énergie)

$$E_{n,l} = -\frac{13,60Z^2}{n^2} \text{ en eV} = -\frac{1312Z^2}{n^2} \text{ en kJ.mol}^{-1}$$



#### 4.2.2. Expression analytique des fonctions d'onde

A tout triplet  $(n, l, m_l)$  correspond une orbitale atomique (OA) désignée suivant la valeur de  $n=1, 2, 3 \dots$

Une OA est une fonction mathématique (fonction d'onde propre), solution de l'équation de SCHRÖDINGER relative à un hamiltonien mono électronique.

Aux différentes valeurs de  $l$ , on attribue les lettres :  
 $l = 0(s); l = 1(p); l = 2(d); l = 3(f); l = 4(g)$

### **Exemple : Applications des fonctions d'onde**

Pour  $n$  variant de 1 à 4, précisons les fonctions d'onde en fonction de  $n$  et  $l$ , puis leurs nombres en utilisant  $m_l$ .

#### **Solution**

A  $n$  donné  $\Rightarrow 0 \leq l \leq n-1$  et  $-l \leq m_l \leq +l$

$n = 1 \Rightarrow l = 0$  D'où une fonction d'onde avec  $m_l = 0$ , soit un OA "1s":  $\Psi_{1s}$

$n = 2 \Rightarrow \begin{cases} l = 0 \Rightarrow m_l = 0 & \text{soit } 1OA2s : \Psi_{2s} \\ l = 1 \Rightarrow m_l = -1, 0, +1 & \text{soit } 3OA2p : \Psi_{2p} \end{cases}$

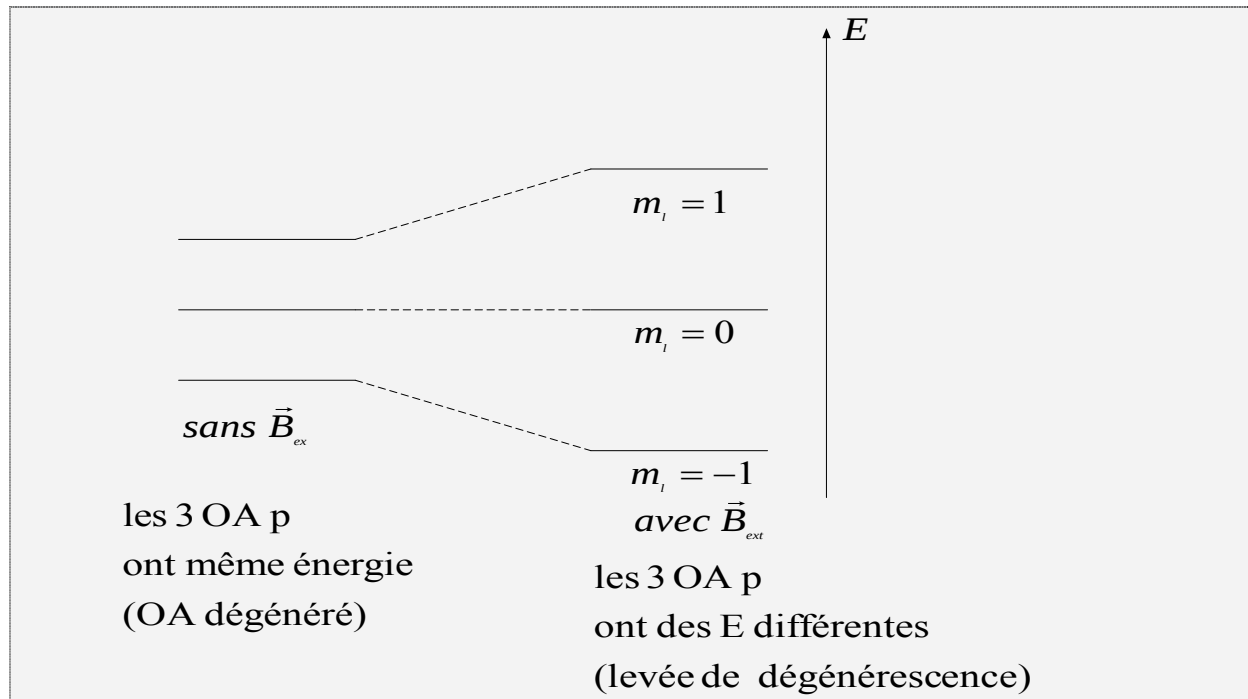
$n = 3 \Rightarrow \begin{cases} l = 0 \Rightarrow m_l = 0 & \text{soit } 1OA3s : \Psi_{3s} \\ l = 1 \Rightarrow m_l = -1, 0, +1 & \text{soit } 3OA3p : \Psi_{3p} \\ l = 2 \Rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1, 2 & \text{soit } 5OA3d : \Psi_{3d} \end{cases}$

$n = 4 \Rightarrow \begin{cases} l = 0 \Rightarrow m_l = 0 & \text{soit } 1OA4s : \Psi_{4s} \\ l = 1 \Rightarrow m_l = -1, 0, +1 & \text{soit } 3OA4p : \Psi_{4p} \\ l = 2 \Rightarrow m_l = -2, -1, 0, 1, 2 & \text{soit } 5OA4d : \Psi_{4d} \\ l = 3 \Rightarrow m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 & \text{soit } 7OA4f : \Psi_{4f} \end{cases}$

$n$  désigne la couche électronique. s, p, d, f désignent les sous-couches sur la couche de nombre quantique principal  $n$ , il y a  $n^2$  OA de même énergie donc dégénérées. Pour observer une levée de dégénérescence, il suffit de placer l'atome dans un champ magnétique  $\vec{B}$  intense (voir schéma ci-dessous)

la couche de nombre quantique principal  $n=4$  contient 16OA d'énergie

$$E_4 = -\frac{13,60 Z^2}{4^2} = -0,85 Z^2 \text{ (en eV)}$$



**NB :**

L'énergie d'ionisation d'un ion hydrogénoïde de numéro atomique  $Z$  vaut  $EI$  (eV)  $= +13,60 Z^2$ , car l'ionisation correspond au passage d'un électron du niveau  $n$  (ici  $n=1$ ) à  $n \rightarrow \infty \Rightarrow EI = E_\infty - E_1$

$$EI(3Li^{2+}) = E_\infty - E_1 = 13,6 \times 3^2 = 122,4 \text{ eV (énergie de } 3^e \text{ ionisation)}$$

### 4.2.3. Expression mathématique de OA

Lors de la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER, on présente la solution sous la forme :

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R(r)\gamma(\theta, \varphi) \quad \left( \begin{array}{l} R(r) \text{ est la partie radiale} \\ \gamma(\theta, \varphi) \text{ est la partie angulaire} \end{array} \right)$$

$$R(r) = f(a_0); a_0 \text{ est le rayon de BOHR}$$

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 52,9 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 52,9 \text{ pm} \approx 53 \text{ pm}$$

Les OA s sont à symétrie sphérique : l'expression de leur fonction d'onde ne dépend pas de  $\theta$  et de  $\varphi$ . Les OA p ont un aspect directionnel suivant les axes de coordonnées.

### 4.3. Probabilité de présence de l'électrons dans les différentes orbitales atomiques

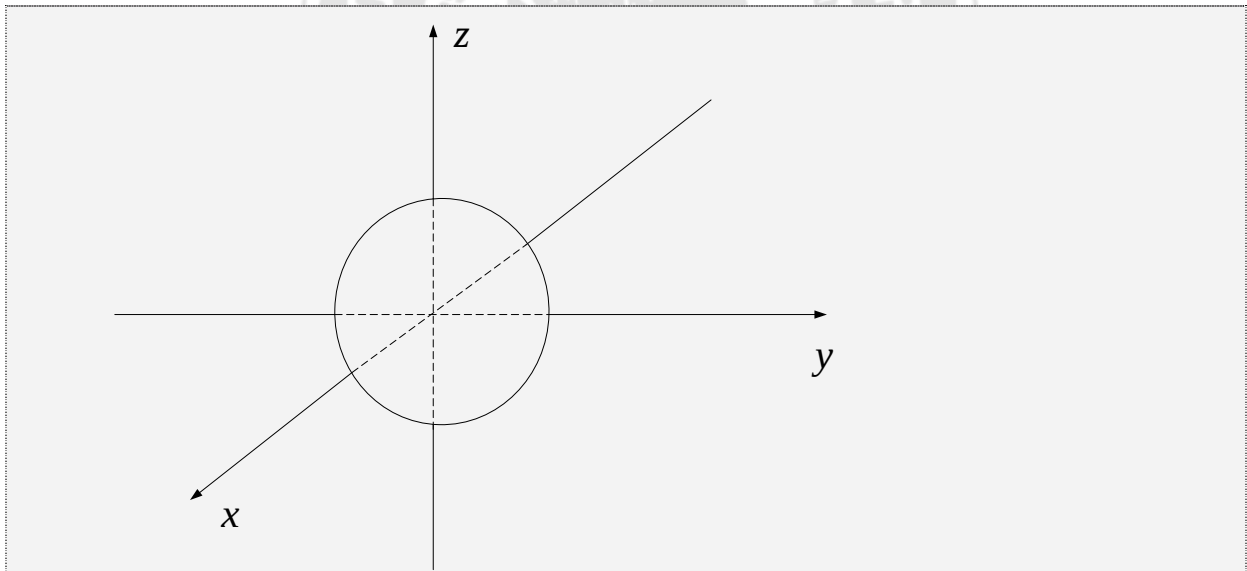
$$dp = |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \Rightarrow \begin{cases} dP = R^2(r) r^2 dr \\ dP(\theta, \varphi) = r^2(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \end{cases}$$

Ces deux probabilités élémentaires vérifient la condition de normalisation :

$$\int_0^\infty R^2(r) r^2 dr = 1 \text{ et } \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r^2(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

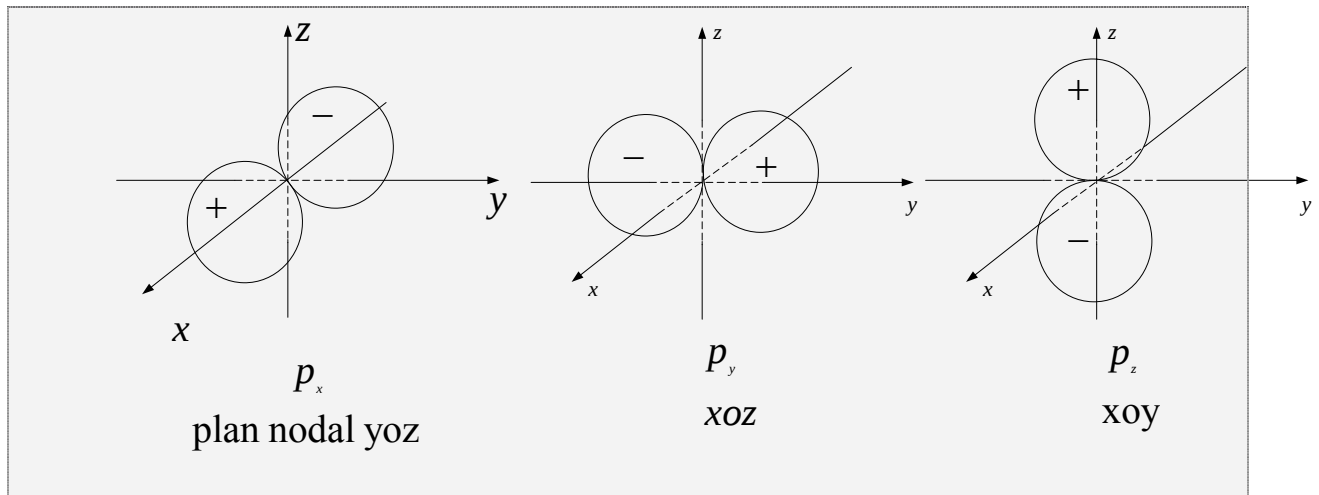
Pour l'OA 1s, la probabilité est maximale lorsque  $r = a_0$ . On appelle point nodal ou plan nodal des valeurs particulières de  $r$  pour lesquelles la probabilité de présence est nulle. Il y a autant de surfaces nodales que des valeurs du nombre quantique principale  $n$  en comptant la valeur  $r \rightarrow \infty$ . La grandeur  $l$  indique le nombre de surfaces nodales passant par le noyau.

Les orbitales atomiques "s" : elles sont à symétries sphériques. Le volume de l'orbitale dans lequel la probabilité de trouver l'électron est égale à  $P=0,95$ .



Les OA "p" ( $p_x, p_y, p_z$ ) : ont un aspect directionnel suivant les axes de coordonnées.

L'OA  $p_x$  est de révolution autour de l'axe  $x'x$ , elle admet le plan  $yoz$  comme plan nodal ; la dimension des lobes varie avec  $n$  : plus  $n$  est élevé et plus le volume de l'orbitale est grand.



Les signes + et - rappellent le signe de la fonction d'onde selon l'angle envisagé.

Les trois OA p diffèrent par les valeurs du nombre quantique magnétique  $m_l$ , ce qui leur explique leurs orientations différentes dans l'espace :

$$\begin{aligned} m_l = 0 &\Rightarrow p_z \\ \text{Si } l=1 \text{ alors } m_l = 1 &\Rightarrow p_x \\ m_l = -1 &\Rightarrow p_y \end{aligned}$$

Les parties angulaires des OA p sont indépendantes du nombre quantique n. L'expression de la fonction d'onde des OA s ne dépend pas de  $\theta$  et  $\varphi$

## 5. LES ATOMES POLYELECTRONIQUE – LA CLASSIFICATION PERIODIQUE

Nous allons énoncer quelques règles fondamentales sur l'ordre de remplissage des OA dans le cas des atomes poly-électroniques. Les énergies et les rayons des orbitales sont calculables grâce aux règles de SLATER.

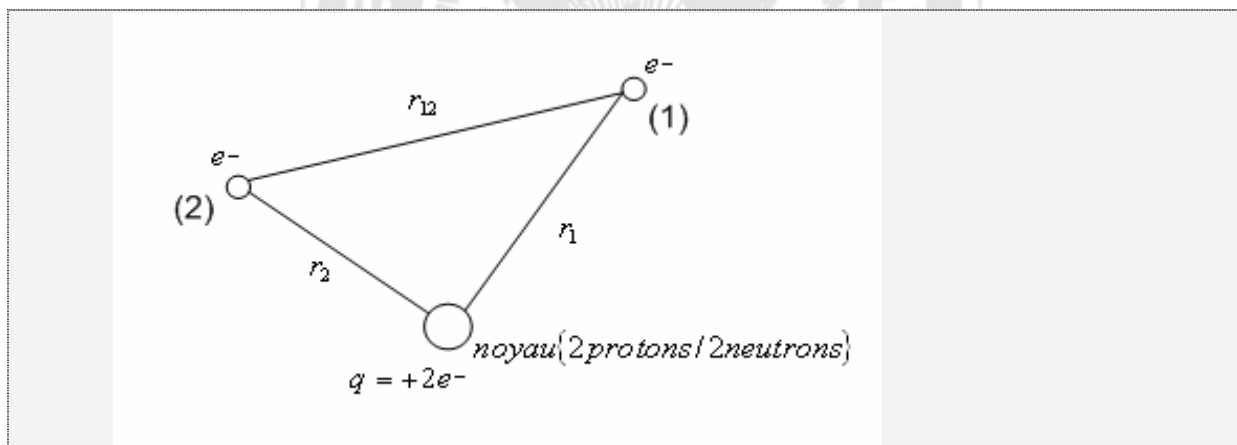
### 5.1. L'atome poly-électronique

#### 5.1.1. Equation de SCHRÖDINGER appliquée à un atome poly-électronique et ses approximations

Cette équation fait intervenir les potentiels électrostatiques auxquelles les particules du système sont soumises.

Prenons le cas de l'atome d'hélium :  $2\text{He}$

L'électron (1) soumis à un potentiel répulsif de la part de l'électron (2) et à un potentiel attractif de la part des deux protons du noyau.



#### Approximations

Le noyau est supposé immobile (approximation de BORN-OPPENHEIMER), on néglige des interactions inter électroniques ; il est alors possible d'écrire  $Z$  équation mono électroniques indépendantes dont les solutions sont semblables à celles obtenues dans le cas d'un atome à un électron.

On affecte au numéro atomique effectif  $Z_{eff}^*$  en tenant compte de l'écran électrostatique dû aux  $(z-1)$  électrons sur la charge  $+Ze$  du noyau :

$$Z_{eff}^* = Z - \sum_j \sigma_{ij} ,$$

$\sigma_{ij}$  Coefficient d'écran de l'électron  $j$  sur l'électron  $i$ .

#### 5.1.2. Règles de remplissage des couches et des sous couches d'un atome poly électronique

Dans le cas d'un atome poly électronique, les valeurs propres de l'énergie, solutions de l'équation de SCHRÖDINGER, dépendent des deux nombres quantiques  $n$  et  $l$ .

Dr Mbang Théophile

L'ensemble des électrons possédant le même nombre  $n$  constitue une couche électronique :

$$n = 1 \Rightarrow \text{couche K}$$

$$n = 2 \Rightarrow L$$

$$n = 3 \Rightarrow M$$

Parmi les électrons d'une sous-couche, ceux qui possèdent le même nombre  $l$  constituent une sous-couche

$$l = 0 \Rightarrow \text{sous couche } 1s \text{ de la couche K}$$

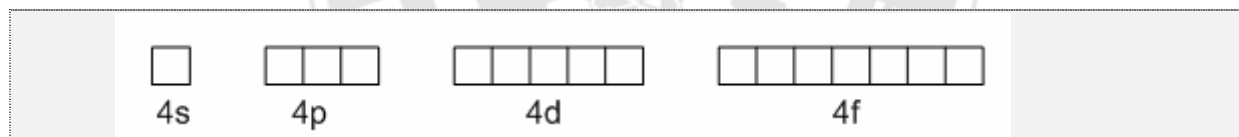
$$2s \Rightarrow s(l = 0) \text{ de couche L}$$

$$4p \Rightarrow p(l = 1) \text{ de la couche M}$$

Enfin, parmi les électrons d'une sous-couche, ceux qui possèdent le même nombre  $m_l$  appartiennent à la même case quantique ou orbitale.

On représente les cases quantiques par un carré et les sous-couches p, d ou f par un bloc de carrés.

Pour la couche  $n=4$ , on a :



Un électron seul dans une case est un électron impair ou célibataire, s'ils sont deux appariés, c'est une paire ou doublets.



La couche de  $n=2$  contient deux sous-couches correspondant aux nombres quantiques secondaires  $l=0$  et  $l=1$  : ce sont les OA  $2s$  et les trois OA  $3p$ . Les énergies de ces deux types d'OA sont différentes  $E_{2s}(l=0) < E_{2p}(l=1)$ . Il y a levée de dégénérescence partielle pour les énergies des OA d'une couche.

### Règle de KLECHKOWSKY

Les sous-couches d'un atome poly électronique sont occupées par les électrons par un ordre croissant de l'énergie : les électrons remplissent d'abord les niveaux de plus faible énergie, c'est-à-dire les niveaux les plus liés.

Au-delà de  $Z=18$  la configuration électronique d'énergie minimale comporte des inversions dans l'ordre de remplissage de sous-couches par leurs niveaux d'énergie.

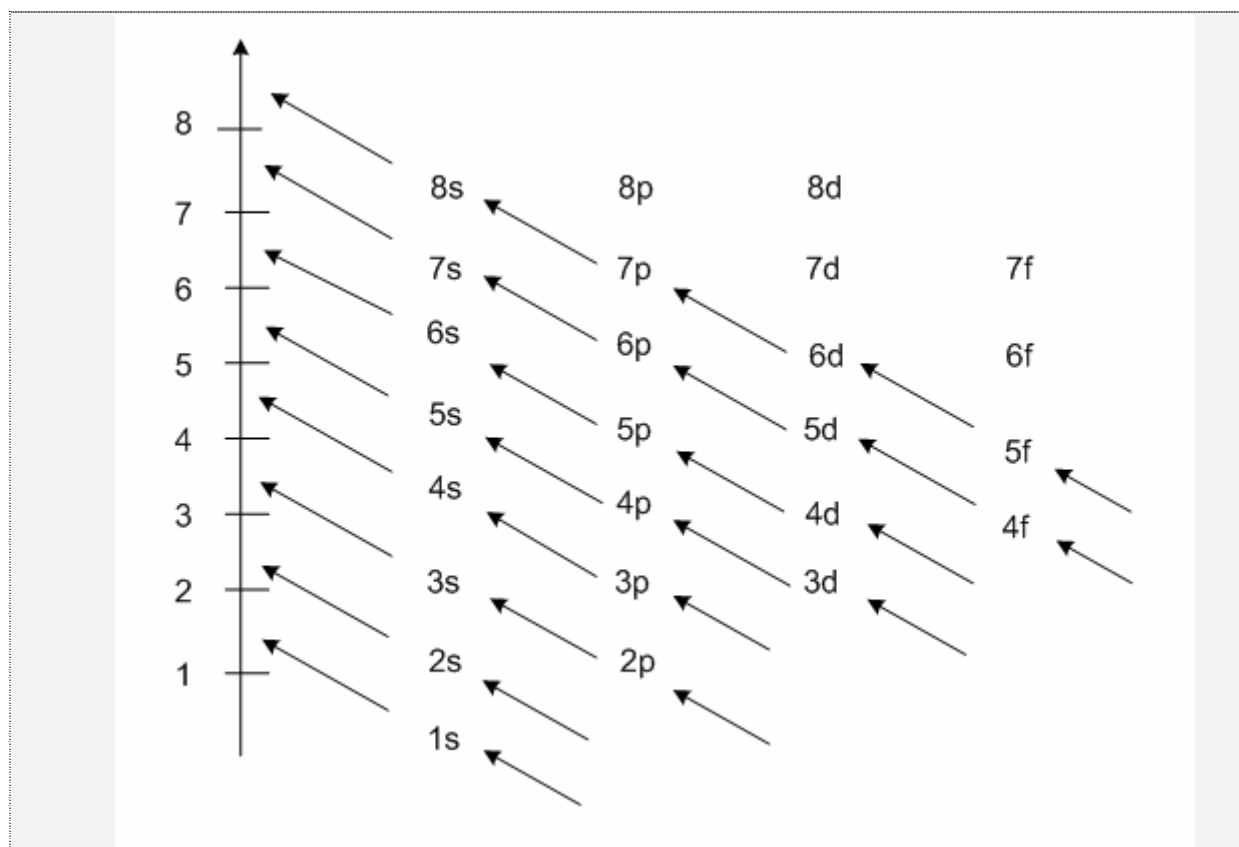
### Règle de $(n+l)$ minimal

Parmi les sous couches encore vides, la première à se remplir est celle pour laquelle la somme des deux sous-couches encore vides. Cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de n se remplit la première.

**Exemple**

3s (3+0), puis 3p (3+1=4), puis 4s (4+0), puis 3d (3+2=5)

Pratiquement, il existe un moyen mnémotechnique : les OA ont le même (n+l), c'est l'OA d'indice n le plus faible qui se remplit la première.



Ordre de remplissage: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s ...

**Le spin de l'électron**

On associe à l'électron un moment cinétique intrinsèque comme une particule de dimensions non nulle (rayon  $\approx 1\text{fm}=10^{-15}\text{m}$ , fm=femtomètre) qui tournerait sur elle-même, d'où le nom de spin.

Ce spin est caractérisé par quatre nombres quantiques (n, l,  $m_l$ ,  $m_s$ )

$$e^- : n, l, m_l, m_s = +\frac{1}{2}$$

$$e^- : n, l, m_l, m_s = -\frac{1}{2}$$

Donc un OA ne peut contenir au maximum que deux électrons. L'état d'un électron dans un atome (énergie, géométrie de sa position) est définie par les valeurs de quatre

paramètres qui sont les quatre nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ , leur valeurs identifient un électron dans un atome.

### Les quatre nombres quantiques

| symbole | dénomination | Valeurs possibles            |                      |
|---------|--------------|------------------------------|----------------------|
| $n$     | Principal    | 1, 2, 3, 4 ...               | $n \geq 1$           |
| $l$     | Secondaire   | 0, 1, 2 ... (n-1)            | $0 \leq l \leq n-1$  |
| $m_l$   | magnétique   | -l, (-l+1).... 0... (l-1), l | $-l \leq m_l \leq l$ |
| $m_s$   | spin         | $+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$ |                      |

### Règle de PAULI ou principe d'exclusion de PAULI

Dans un atome deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques.

#### Les différents états d'une OA

OA vide : c'est une lacune électronique.

ou

OA vide

OA contenant un électron : électron célibataire.

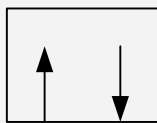
↑

ou

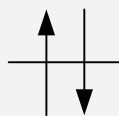
↑  
|  
—

OA contenant un électron

OA contenant 2 électrons de spins opposés.



ou



**OA contenant 2 électrons  
de spins opposés**

### Règles de HUND

Dans une sous couche (n et l constants) comportant plusieurs OA (cases quantiques) de même énergie, les électrons occupent le maximum d'OA s peut contenir au maximum 2 électrons

Les 3 OA (cases quantiques) p peuvent contenir 6 électrons.

Les 5 OA d peuvent contenir 10 électrons.

Les 7 OA peuvent contenir 14 électrons.

Exemple :

Configuration électronique dans l'état fondamental des atomes :

5B :  $1s^2 2s^2 2p^1$  ou

9F :  $1s^2 2s^2 2p^5$

31Ga :  $4s^2 3d^{10} 4p^1$

53I :  $5s^2 4d^{10} 5p^5$

Une couche de nombre quantique n contient au maximum  $2n^2$  électrons.

### NB

Il existe des exceptions à la règle de KLECHKOWSKY. En particulier, les configurations électronique dans lesquelles toutes les OA essentiellement OA d d'un état dégénéré sont utilisés soit une fois (couche à demi rempli ) soit deux fois (sous couche saturée) : ces configurations sont plus stables que ce que laisse prévoir la règle de KLECHKOWSKY.

Exemple

$Z=24$  ( $_{24}\text{Cr}$ )  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$   
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$

$Z=29$  ( $_{29}\text{Cu}$ ) : .....  $4s^2 3d^9$  devient ....  $4^1 3d^{10}$

$_{42}\text{Mo}$  ?  $_{47}\text{Ag}$  ?

### 5.1.3. Les électrons de valences, les électrons de cœur

On distingue autour du noyau de l'atome :

Les électrons internes ou électrons de cœur, fortement liés électrostatiquement au noyau. Ces électrons n'interviennent pas dans les propriétés chimiques de l'atome.

Les électrons externes ou électrons de valence dont l'énergie légèrement négative est comprise entre 0 et -20 eV. Ce sont ces électrons qui vont être échangés ou partagés lorsque l'atome va établir des liaisons chimiques. De l'énergie des OA des électrons de la couche de valence dépendent des propriétés de l'atome.

#### 5.1.4. Energies et rayons des orbitales selon JC SLATER

##### Coefficients d'écran

En effet un électron donné subit la répulsion de tous les autres électrons, du point de vue électrostatique, il n'est pas attiré par les  $Z$  protons du noyau par suite de la présence des  $(Z-)$  électrons qui jouent un rôle d'écran électrostatique en diminuant la charge réelle  $Z$  du noyau. Pour déterminer le coefficient d'écran  $\sigma$  intervenant dans la relation  $Z_{eff}^* = Z - \sigma$ , on opère selon la proposition de SLATER de la manière suivante :

##### Règles de SLATER relatives au calcul de $\sigma$ et $Z_{eff}^*$

Les OA sont séparées en plusieurs groupes :

$1s / 2s2p / 3s3p / 3d / 4s4p / 4d / 4f / 5f5p / ect$

Le coefficient d'écran  $\sigma$ , relatif à l'électron  $i$  est égal à la somme des coefficients  $\sigma_{ij}$  dus à tous les autres électrons autres que  $i$ . Ce calcul s'effectue grâce aux règles suivantes :

Pour un électron occupant une OA  $1s$ , le coefficient d'écran dû à un électron d'une OA de nombre quantique principal  $n'$  vaut :

$$\sigma_{ij} = 1 \text{ si } n' < n - 1$$

$$\sigma_{ij} = 0,85 \text{ si } n' = n - 1$$

$$\sigma_{ij} = 0,35 \text{ si } n' = n$$

$$\sigma_{ij} = 0 \text{ si } n' > n$$

Pour un électron occupant une OA  $nd$  ou  $nf$ , le coefficient d'écran vaut 0,35 pour un électron du même groupe et 1 pour tous les autres.

##### Exemple :

Les charges nucléaires effectives subies par les électrons du soufre

Donner la configuration électronique du soufre  $_{16}S$

Calculer la constante d'écran pour chaque type d'électron selon SLATER

Déterminer les charges nucléaires effectives correspondantes

Solution

$_{16}S : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^4 /$  séparés en 3 groupes selon SLATER, il y a trois constantes d'écran à calculer,  $\sigma_1$  pour les électrons  $1s$ ,  $\sigma_2$  pour les électrons  $2s$  et  $2p$  et  $\sigma_3$  pour les électrons  $3s$  et  $3p$ .

Calcul de  $\sigma_1$

Un électron  $1s$  subit l'effet d'écran que de l'autre électron  $1s$ .

$$\sigma_1 = 1 \times 0,30 = 0,30$$

Calcul de  $\sigma_2$

Un électron 2s ou 2p subit l'effet d'écran des 2 électrons 1s et de 7 électrons de son groupe :

$$\sigma_2 = (2 \times 0,85) + (7 \times 0,35) = 4,15$$

Calcul de  $\sigma_3$

Un électron 3s ou 3p subit l'effet d'écran de 2 électrons 1s, des 8 électrons 2s et 2p et des 5 électrons de son groupe :

$$\sigma_3 = (2 \times 1) + (8 \times 0,85) + (5 \times 0,35) = 10,55$$

Charges nucléaires effectives agissant sur chaque groupe d'électrons

$$Z_{1s}^* = 16 - 0,30 = 15,7$$

$$Z_{2s,2p}^* = 16 - 4,15 = 11,85$$

$$Z_{3s,3p}^* = 16 - 10,55 = 5,45$$

Plus les électrons sont des OA de n élevé et plus  $Z^*$  diminue.

### **Energies des obstacles et énergie de l'atome**

Dans l'approximation de SLATER, l'énergie E d'un atome est égale à la somme des énergies des électrons des différents groupes.

$$E = \sum_{i=1}^m n_i E_i = \text{energie d'une groupe d'électron}$$

L'énergie  $E_i$  de l'électron d'un groupe de nombre quantique principal n est égale à l'énergie de l'ion hydrogénoïde dans laquelle on remplace Z par  $Z^*$

$$E_i (\text{eV}) = -\frac{13,6}{n^2} Z^{*2}$$

Pour atténuer les différences entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, il est préférable d'utiliser la relation :

$$E_i (\text{eV}) = -\frac{13,6}{n^{*2}} Z^{*2} \text{ Avec}$$

|       |   |   |   |     |   |     |
|-------|---|---|---|-----|---|-----|
| n     | 1 | 2 | 3 | 4   | 5 | 6   |
| $n^*$ | 1 | 2 | 3 | 3,7 | 4 | 4,2 |

La différence entre n et  $n^*$  est appelée par le défaut quantique.

#### **Exemple**

Energie d'ionisation de l'atome de lithium.

Calculer les énergies de l'atome de lithium, de l'ion  $Li^+$ , en déduire l'énergie d'ionisation du Li correspondant à la réaction  $Li(g) \rightarrow Li^+ + e^-$ .

Solution

$$3\text{Li} : 1s^2 / 2s^1 ; \sigma_1 = 1 \times 0,3 = 0,3 \Rightarrow Z_{1s}^* = 3 - 0,3 = 2,7$$

$$\sigma_2 = 2 \times 0,85 = 1,7 \Rightarrow Z_{2s}^* = 3 - 1,7 = 1,3$$

$$E_{Li} = -13,6 \left( 2 \times \frac{2,7^2}{12} + 1 \times \frac{1,3^2}{2^2} \right) = -204 \text{ eV}$$

$$3\text{Li}^+ : 1s^2 ; \sigma_1 = 1 \times 0,3 = 0,3 \Rightarrow Z_{1s}^* = 3 - 0,3 = 2,7$$

$$E_{Li^+} = -13,6 \left( 2 \times \frac{2,7^2}{1^2} \right) = -198,3 \text{ eV}$$

Pour la réaction  $\text{Li}(g) \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$   $EI = E_{Li^+} - E_{Li} = +5,7 \text{ eV}$ , la valeur expérimentale est 5,4 eV.

### Rayon des orbitales et rayon atomique

Il s'agit de la distance pour laquelle la probabilité de présence radiale associée aux électrons externes est maximale.

$$r_a = \frac{r^2}{Z^*} a_0$$

$a_0 = 53 \text{ pm}$  (rayon de BOHR)  
 $n$  : nombre quantique de l'électron le plus externe  
 $Z^*$  : charge nucléaire associée au groupe d'électrons ou à l'électron concerné

Cette relation est applicable aux atomes et aussi aux ions positifs et négatifs.

Exemple : Calcul du rayon

En utilisant la formule de SALTER, calculer  $r_{Ne}$ ,  $r_{Na}$  et  $r_{Na^+}$  conclure

Solution

Pour chaque espèce, il faut déterminer la constante d'écran  $\sigma$  puis  $Z^*$  pour les électrons les plus externes puis utiliser la relation de SLATER

$$r_a = \frac{n^2}{Z^*} a_0$$

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

$$\sigma_{2s2p} = 7 \times 0,85 + 2 \times 0,85 = 4,15$$

$$Z_{2s2p}^* = 10 - 4,15 = 5,85$$

$$11 \text{ Na} : 1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^1$$

$$\sigma_{3s} = 2 \times 1 + 8 \times 0,85 = 8,8$$

$$Z_{3s}^* = 11 - 8,8 = 2,2$$

$$11 \text{ Na}^+ : 1s^2 / 2s^2 2p^6 /$$

$$\sigma_{2s2p} = 4,15; \quad Z_{2s2p}^* = 11 - 4,15 = 6,85$$

D'où

$$r_{Ne} = 53 \times \frac{2^2}{5,85} = 36 \text{ pm}; r_{Na} = 53 \times \frac{3^2}{2,2} = 217 \text{ pm}$$

$$r_{Na^+} = 53 \times \frac{2^2}{6,85} = 31 \text{ pm}$$

### Conclusion

Il y a une brusque discontinuité par addition d'un électron sur une OA externe ; le rayon d'un cation est plus faible que le rayon de l'atome.

Deux espèces isoélectrique (Ne et  $Na^+$ ) ont des rayons voisins.

## 5.2. La classification périodique des éléments

### 5.2.1. Présentations

Un élément est une entité chimique fondamentale commune aux diverses variétés d'un corps simple. Il est caractérisé par son  $N^0$  atomique Z (nombre de proton dans le noyau) commun à l'ensemble des isotopes qui le constituent.

La classification périodique des éléments se présente sous la forme d'un tableau de 18 colonnes ou groupes et 7 lignes ou périodes, et les éléments y sont classés par  $N^0$  atomique Z croissant.

Chaque période (sauf la 1<sup>er</sup>, la plus courte :  ${}_1H$  ;  ${}_2He$ ) commence par un alcalin ( ${}_3Li$ ,  ${}_{11}Na$ ,  ${}_{19}K$ ,  ${}_{37}Rb$ ,  ${}_{55}Cs$ ,  ${}_{87}Fr$ ) et se termine par un gaz rare  ${}_{10}Ne$ ,  ${}_{18}Ar$ ,  ${}_{36}Kr$ ,  ${}_{54}Xe$ ,  ${}_{86}Rn$ ,  ${}_{118}Og$ .

Pour les éléments d'une même colonne ou groupe, la structure électronique externe est identique, on distingue ainsi :

Les métaux alcalins en  $ns^1$  : de  ${}_2Li(2s^1)$  à  ${}_{87}Fr(7s^1)$  (colonne 1)

Les métaux alcalino-terreux en  $ns^2np^4$  ; de  ${}_4Be(2s^2)$  à  ${}_{88}Ra(7s^2)$

Les chalcogènes en  $ns^2np^5$  : de  ${}_9F(2s^22p^5)$  à  ${}_{85}At(6s^26p^5)$

Les gaz rares en  $ns^2np^6$  sauf  ${}_2He(1s^2)$ , de  ${}_{10}Ne(2s^22p^6)$  à  ${}_{86}Rn(6s^26p^6)$

Les métaux

84 éléments de la classification périodique sont des métaux présentent un certain nombre de caractères communs, soit physiques (conduisent le courant électrique), soit chimiques (ont tendance à donner des ions positifs) ; sont tous solides à  $T^0$  ordinaire sauf le Hg.

Les métaux de transition (colonne 3 à 12) :  $(n-1)d^mns^2$

Les non-métaux

Certains sont solides (S, P, I) d'autre gazeux ( $N_2$ ,  $Cl_2$ ), un seul est liquide ( $Br_2$ ). Ils sont isolants et ont tendance à donner des ions négatifs.

Le caractère métallique diminue quand on progresse de gauche à droite ; les métaux alcalins étant ceux qui présentent plus fortement les caractères chimiques des métaux.

Les semi métaux sont les métaux qui se situent à proximité de la frontière entre la famille des métaux et celle des non métaux.

### La règle de SANDERSON

C'est un moyen mnémotechnique pour déterminer si un élément appartient à la famille de métaux : un élément est considéré comme de  $N^0$  si le plus grand est inférieur ou égal au numéro de la période dans laquelle il se trouve.

Exemple

Antimoine Sb,  $Z=51$  ; 5<sup>e</sup> période possède 5 électrons dans la couche  $O(n=5)$  ; il est donc un métal.

Tellure Te,  $Z=52$ , 5<sup>e</sup> période, 6 électrons ; il n'est pas un métal.

Exception H,  $Z=1$  et Ge,  $Z=32$  n'est pas un métal.

Pour retrouver la position d'un élément dans la classification périodique :

Il faut écrire sa configuration électronique, mettre en évidence la sous-couche de  $n$  le plus élevé. On obtient ainsi le  $N^0$  de la période.

Il faut ensuite examiner le nombre d'électron contenus dans les sous-couches  $ns, np$  et  $(n-1)d$  ; ce nombre fournit le groupe de l'élément.

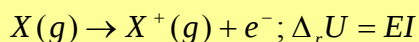
En parcourant le tableau périodique ligne après ligne dans l'ordre croissant des  $N^0$  atomiques, on constate qu'il traduit tout à la fois la règle de KLECHKOWSKI et le principe d'exclusion de PAULI qui fixe une limite au nombre d'électrons pouvant occuper une sous couche (2 pour s, 6 pour p, 10 pour d, 14 pour f).

La règle de base de sa construction est le retour à la première colonne chaque fois que débute le remplissage d'une nouvelle couche.

### 5.2.2. Périodicité des propriétés atomiques

#### Energie d'ionisation

L'énergie de 1<sup>e</sup> ionisation correspond à l'E minimale à fournir pour un électron à un atome en phase gazeuse :



L'énergie interne  $\Delta_r U$  de cette réaction est l'énergie de 1<sup>e</sup> ionisation : elle correspond au départ d'un électron de la dernière sous couche occupée.

L'arrangement d'un électron à un atome nécessite une énergie au moins égale à la différence  $\Delta E$  entre le niveau auquel il se trouve et le niveau  $n = \infty$ .

Les niveaux d'énergie sont quantifiés dans l'atome. Plus haut est le niveau et le niveau  $n = \infty$ . Par suite l'électron le plus facile à arracher est celui (ou un de ceux) du plan haut niveau occupé de la couches externe. C'est normalement lui qui part lors de la 1<sup>e</sup> ionisation ; il faut fournir des énergies plus importantes pour provoquer ensuite le départ d'électron internes.

Les éléments des gaz rares ( $ns^2 np^6$ ) ont des énergies d'ionisations élevées, ce qui est normal puisque le processus correspond au désappariement d'un doublet électronique ; viennent ensuite les éléments des halogènes ( $ns^2 np^5$ ). Les éléments des alcalins ( $ns^1$ ) ont des valeurs d'énergies d'ionisation diminue quand  $Z$  augmente ; ce qui n'est dû à l'effet d'écran croissant avec le nombre d'électrons périphériques.

Dans une période, l'énergie d'ionisation croît quand  $Z$  croît ; ceci correspond à une augmentation en parallèle de la charge effective.

### **Ionisations successives**

On peut enlever successivement plusieurs électrons à un atome, il se forme alors les ions  $A^{2+}$ ,  $A^{3+}$ , .... Les énergies nécessaires aux ionisations successives sont de plus en plus grandes. A mesure que partent les électrons d'une couche l'effet d'écran diminue pour ceux qui restent et la charge nucléaire effective agissant à leur niveau augmente.

En conséquence, dans les conditions énergétiques d'une réaction chimique, les électrons internes ne peuvent pas quitter l'atome.

### **L'ordre de départ des électrons**

La règle générale est que les électrons partent dans l'ordre décroissant de leur énergie, c'est-à-dire dans l'ordre croissant des énergies d'ionisation correspondantes.

Pour les éléments du bloc s, ce sont l'électron s de la couche externe qui partent en premier. Pour les éléments bloc p, ce sont les électrons p de cette même couche.

Pour les éléments du bloc d, les électrons ns partent en premier, bien qu'ils soient arrivés avant les électrons (n-1)d ; ils subissent un effet d'écran plus fort. Après le départ de ces électrons s, celui d'un électron d est possible, de sorte que ces éléments peuvent donner plusieurs ions présentant des charges différentes.

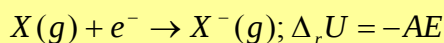
#### **Exemple**

$Fe : KL3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$  Donne deux ions

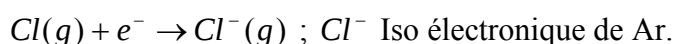
$Fe^{2+} : KL3s^2 3p^6 3d^6$  et  $Fe^{3+} : KL3s^2 3p^6 3d^5$

### **L'affinité électronique (A.E)**

Un atome peut gagner un ou plusieurs électrons en phase gazeuse pour former un ion négatif ou anion en libérant une certaine d'énergie (comptée négativement par convention) :



L'affinité traduit l'aptitude d'un atome à pouvoir capter un électron supplémentaire. Plus  $X^-(g)$  est stable et plus l'Affinité électronique sera élevée : ce sont les éléments des halogènes qui ont les valeurs de l'affinité électronique les plus élevées, car les ions halogénures formés sont iso électroniques des gaz rares :



Il est à noter qu'un électron ajouté à un atome vient se placer sur le plus bas des niveaux d'énergie où se trouve une place libre. Son énergie diminue donc puisqu'il passe du niveau  $n = \infty$ .

Les niveaux d'énergie sont quantifiés dans l'atome. Plus haut est le niveau d'énergie d'un électron, plus petite est la distance entre ce niveau et le niveau  $n = \infty$  à un niveau de plus de plus basse énergie. En conséquent, la fonction d'un anion correspond en général à la libération d'une certaine quantité d'énergie égale au travail effectué par la force d'attraction exercée sur le noyau.

L'addition d'un électron n'est pas le processus inverse de l'ionisation ; dans l'AE (affinité électronique), un électron s'ajoute à un atome neutre et qui va devenir chargé négativement.

Les atomes qui retiennent fortement un ou plusieurs autres (fortes AE) et inversement.

### ***L'électronégativité $\chi$***

Elle n'est pas définie pour un atome isolé, car elle correspond à la tendance d'un atome lié vers lui les électrons des autres atomes avec lesquels ils est engagé par des liaisons de covalence. Plus un atome est électronégatif et plus il attire les électrons. Nous utiliserons l'échelle d'électronégativité due à MULLIKEN.

L'électronégativité d'un atome X selon MULLIKEN :  $\chi^M$

$$\chi^M(X) = \frac{1}{2}[AE(X) + EI(X)]$$

L'élément le plus électronégatif est le fluor  $\chi_F^M = 4,1$ , l'élément le moins électronégatif est le césium  $\chi_{cs}^M = 1,1$ .

#### **Remarque**

A part la définition de MULLIKEN de nombreux autres auteurs ont défini des échelles d'électronégativité pour les éléments. Exemple : l'échelle de PAULING qui a pour origine l'atome de fluor, le plus électronégatif :  $\chi_F^P = 3,98$

### ***Rayons métalliques, covalents et ioniques***

On peut estimer grâce à la formule de SLATER le rayon atomique d'un atome, mais cette notion a peu d'intérêt lorsque cet atome est lié d'autres atomes, car la distribution électronique externe est alors perturbée et le rayon est modifié.

#### **Rayons atomiques des atomes métalliques**

Un cristal métallique peut-être considéré comme un assemble compact de sphères dont le rayon se déduit facilement des mesures de la maille cristalline

#### **Rayons atomiques dans les édifices covalents**

Dans une période,  $R_{atom}$  décroît quand Z croît : l'addition d'un électron supplémentaire s ou p sur une sous-couche insaturée change faiblement le coefficient d'écran correspondant, donc  $Z_{eff}^*$  croît, l'attraction électrostatique est de plus en plus forte, donc  $R_{atom}$  décroît.

Dans un groupe,  $R_{atom}$  croît quand Z croît.

#### **Rayons ioniques**

Ils sont obtenus en assimilant les ions à des sphères dures. Dans le cristal NaCl :  $d(NaCl) = r_{Na^+} + r_{Cl^-}$

Dans une série isoélectronique, les anions sont plus gros que les cations, et d'autant plus gros que leur charge est élevée.

Les cations sont d'autant plus petits que leur charge est élevée.

Un cation est plus petit que l'atome correspondant :

$$r_{Li} = 155 pm; \quad r_{Li^+} = 68 pm$$

Un anion est plus gros que l'atome correspondant :

$$r_{Cl} = 99 pm; \quad r_{Cl^-} = 181 pm$$

Pour le cation,  $Z_{eff}^*$  augmente quand on passe de l'atome à l'ion positif, alors que pour l'anion  $Z_{eff}^*$  diminue quand on passe de l'atome à l'ion négatif.

### Cas de éléments de transition

Ce sont des métaux à l'état standard et la détermination de leur rayon ne présente pas de difficulté. En revanche, ces éléments ont la particularité de donner de nombreux ions.

### Pouvoir polarisant et polarisabilité

#### Pouvoir polarisant (PP) d'un cation

Il caractérise la valeur du champ électrostatique au voisinage de l'ion. Il est d'autant plus élevé que le cation est petit et fortement chargé. Le PP est proportionnel à  $\frac{Ze}{r^2} = \frac{a}{r^2}$  avec  $Ze$  charge de l'ion et  $r$  le rayon ionique :

#### Exemple

$$\text{Pour } Ag^+, r_{Ag^+} = 126 pm \text{ et } PP = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{(126 \cdot 10^{-12})^2} = 10$$

$$\text{Pour } Co^{3+}; r_{Co^{3+}} = 63 pm \text{ et } PP = \frac{3,16 \cdot 10^{-19}}{(63 \cdot 10^{-12})^2} = 121$$

Le PP des anions est faible que celui des cations par suite des rayons ioniques élevés des anions ( $r_a > r_c$ )

#### Polarisabilité

Essentiellement associée aux anions, elle traduit la déformation du nuage électronique de l'ion sous l'action d'un champ électrostatique extérieur. Elle est d'autant plus élevée que l'anion est gros et fortement chargé, elle est donc proportionnelle au volume de l'anion.

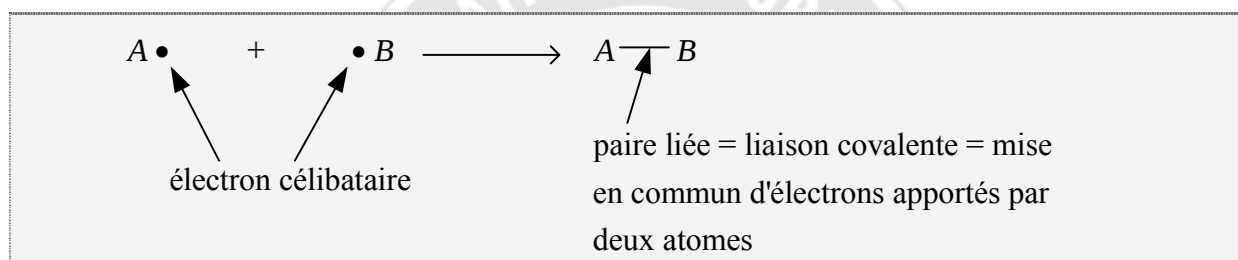
Les cations sont caractérisés par leur PP proportionnelle à leur volume.

## 6. STRUCTURE ELECTRONIQUE ET GEOMETRIQUE DES MOLECULES

La formation de molécule à partir d'atomes correspond à une diminution globale de l'énergie du système. Les liaisons qui sont alors établies grâce aux électrons de la couche de valence des atomes satisfont généralement à la règle de l'octet.

La délocalisation électronique apparaît dans le phénomène de mésomérie. Et il est possible de prédire la géométrie autour d'un atome grâce à la méthode développée par Gillespie sous le nom de VSEPR (Valence Shell Electron Répulsion).

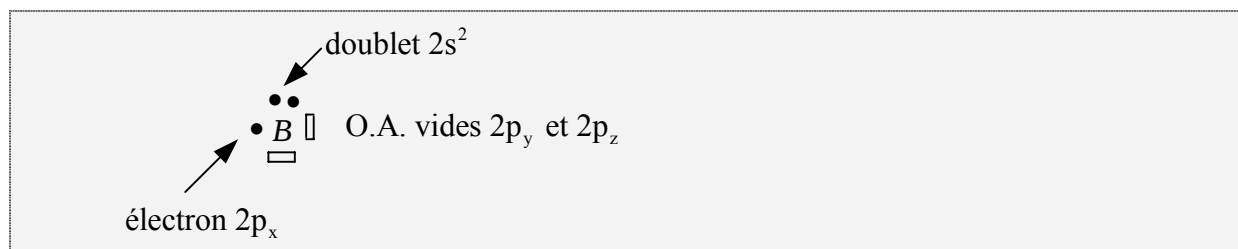
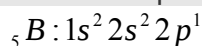
### 6.1. La liaison de covalence localisée



#### 6.1.1. Schéma de Lewis des atomes

Le chimiste américain Gilbert Newton Lewis avait remarqué que seuls les électrons des couches externes de l'atome interviennent dans la liaison, en laissant intacts les électrons des couches internes.

Exemple :



La valence naturelle d'un atome correspond au nombre d'électrons célibataires qu'il possède sur sa couche externe dans l'état fondamental.

La valence naturelle du  ${}_6C$  est 2 ; à l'état excité le carbone est tétravalent par désappariement des deux électrons du doublet  $2s^2$ .

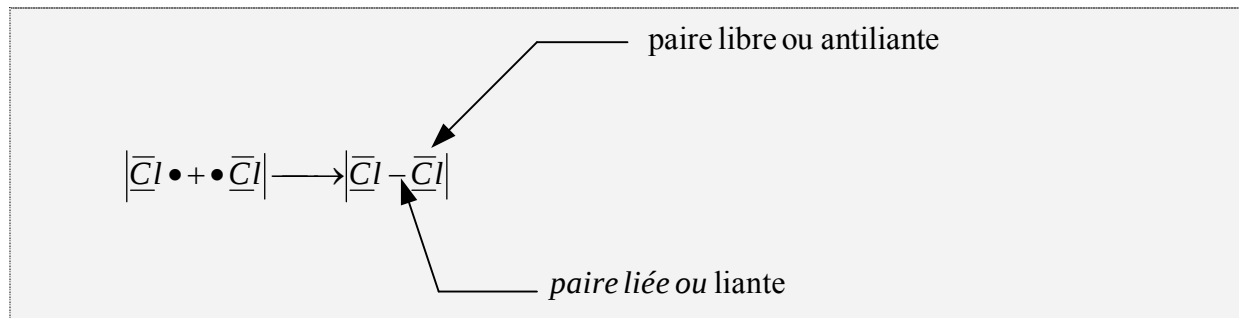
#### 6.1.2. Schéma de Lewis des molécules et des ions

- La règle de l'octet :

Des atomes neutres avec couches électroniques externes incomplètes s'attirent fortement. Les liaisons chimiques résultent de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires électroniques liées de telle sorte qu'après cette opération chaque atome acquiert la couche électronique  $ns^2 np^6$  du gaz rare qui le suit dans la classification périodique

Exemple

Cl<sub>2</sub>



**Autre possibilité de formation d'une liaison de covalence**

L'un des atomes possède une paire libre qu'il partage avec un atome ou un ion ayant une lacune électronique

Exemple :



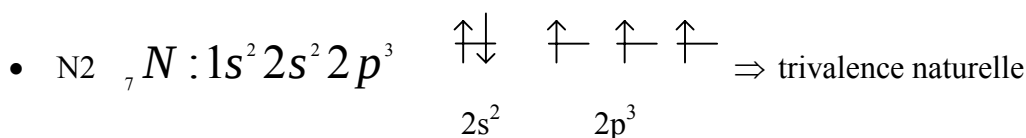
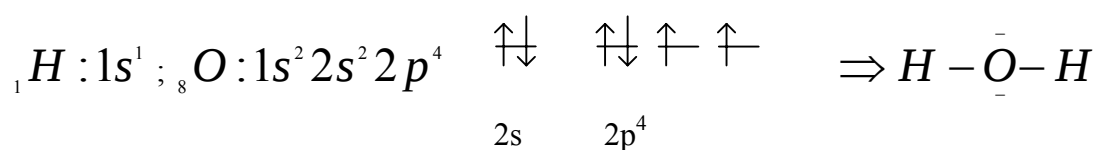
- Schémas de Lewis des molécules et des ions

Il est nécessaire d'indiquer autour de chaque atome :

- Les paires libres et les paires liées
- Les électrons célibataires
- Les charges formelles
- Les lacunes électroniques éventuelles

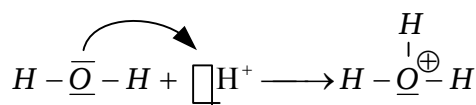
Exemple :

- la molécule H<sub>2</sub>O



D'où  $|\text{N} \equiv \text{N}|$

- L'ion hydronium ou oxonium : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>



- Moment dipolaire d'une molécule ou d'un ion

Moment dipolaire de liaison de covalence A-B

Dr Mbang Théophile

Lorsque les atomes liés sont d'électronégativités différentes par exemple  $\chi(A) > \chi(B)$ , il apparaît sur A une charge partielle  $-\delta$  et sur B  $(+\delta) \Rightarrow A^{-\delta} - B^{+\delta}$ . la molécule possède un moment dipolaire

$$\mu = \delta \cdot d_{(A-B)}$$

$\delta$  en C

$d_{(A-B)}$  en m

NB

Les liaisons unissant deux atomes d'électronégativités différentes sont polarisés.

On utilise souvent le Debye (D) ; 1 debye =  $\frac{1}{3} \cdot 10^{-29}$  C.m

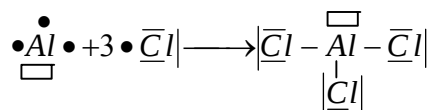
- Moment dipolaire d'une molécule ou d'un ion

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i :$$

C'est la somme vectorielle des différents moments dipolaires de chaque liaison polarisée.

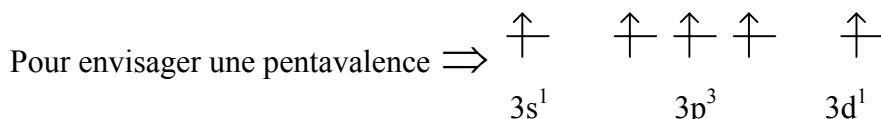
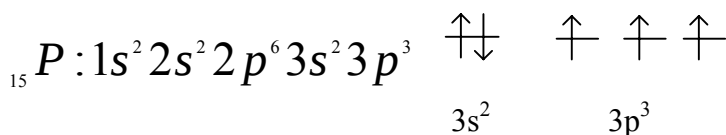
### 6.1.3. Insuffisances ou les extensions de la règle de l'octet

Certains éléments du groupe 13 (B, Al, Ga) disposent de trois électrons externes. un réarrangement de  $(ns^2 np^1)$  permet d'obtenir  $(ns^1 np^2)$  et la formation de trois liaisons de covalence avec trois atomes monovalents.



Certains éléments de la 3<sup>e</sup> période (Si, P, Cl) et d'autres ayant des orbitales d libres utilisent plus de quatre orbitales pour former des liaisons.

Exemple : PCl5



L'atome P possède 10 électrons externes sous la forme de cinq paires liées

### 6.1.4. Règle des 18électrons ou règle de Sidgwick

- Enoncé de la règle :

Les atomes ou ions des séries de transition appartenant aux 4e, 5e et 6e périodes et disposant de neuf sous-couches : une ns, trois np et cinq (n-1)d incomplètement remplies, forment avec des ligands des complexes de grande stabilité lorsque le nombre totale des électrons apportés par l'atome ou l'ion central et par les ligands est égal dix-huit.

L'atome ou l'ion central acquiert ainsi la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.

Exemple :

L'ion complexe  $Fe(CN)_x^{4-}$

Un ion de fer donne avec l'ion cyanure  $\overline{C} \equiv N^-$ , un complexe dans lequel le fer satisfait à la règle des 18 électrons.

Déterminer la valeur de x.

**Solution**

L'atome de fer a comme configuration électronique externe  $Fe : ...3d^6 4s^2$ .

Soit y la charge de l'ion du fer envisagé  $Fe^{y+}$ . Le nombre d'électrons externes autour de l'ion  $Fe^{y+}$  est 8-y.

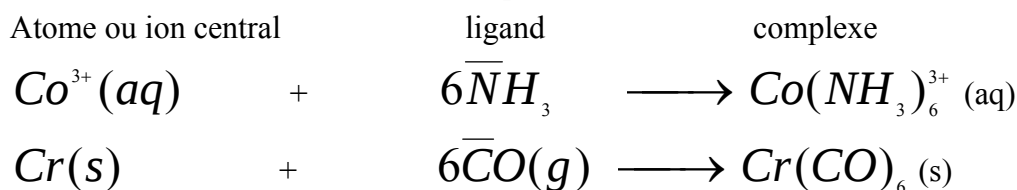
Chaque ion cyanure  $\overline{CN}^-$  apporte deux électrons. On dispose donc de deux équations : charge du complexe :  $y-x=-4$

Règle de Sidgwick  $8-y+2x=18 \Rightarrow x=6$  et  $y=2$

C'est l'ion  $Fe^{2+}$  qui est engagé dans l'ion complexe  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

- Aspect expérimental

De nombreux ion set atomes issus des éléments des métaux de transition forment avec des molécules ou des ions disposant de paires électronique libres, les ligands, des entités ioniques ou moléculaires très stables, les complexes.

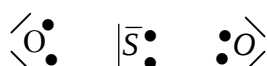
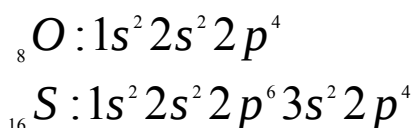


## 6.2. LA LIAISON COVALENTE DELOCALISEE : MESOMERIE

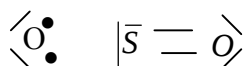
### 6.2.1. Définitions

Pour un certains nombre de molécules et d'ions, il est possible d'écrire plusieurs formule de Lewis aussi plausibles les unes que les autres.

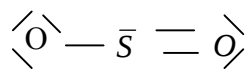
Prenons l'exemple de  $SO_2$



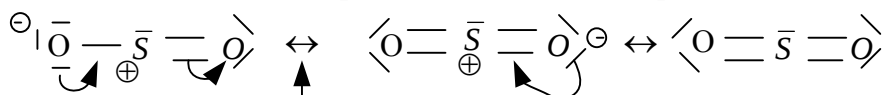
Formation d'une double liaison



Formation d'une liaison dative entre S et O (1)



en plus de cette formule on peut aussi écrire :



ce sont des formes mésomères limites

Les deux formules constituent les formes mésomères limites ou formes de résonance et l'intervention des différentes formules de Lewis est appelée résonance. L'écriture des formes mésomères limites est régie par des règles simples :

Le nombre d'électrons reste le même, les atomes occupent la même place ;

Les charges sur les atomes doivent être en accord avec leur électronégativité ;

Leur statique est d'autant plus élevée qu'elles sont covalentes ou que les structures iniques éventuelles présentent des charges éloignées.

Plus une molécule ou un ion présente de formes mésomères limites et plus elle ou il est stable et possède une énergie de résonance.

### 6.2.2. Utilisations

Beaucoup plus en chimie organique qu'en chimie inorganique.

- usage des flèches courbes :

On indique les déplacements électroniques permettant de passer d'une forme à l'autre



1 doublet non

un doublet

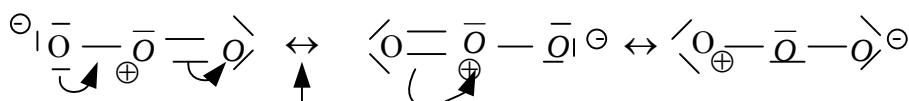
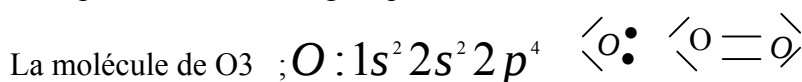
un électron

Liant

de liaison

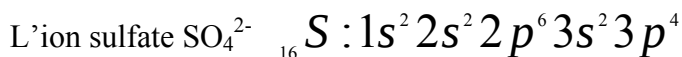
célibataire

### 3. Exemples en chimie inorganique



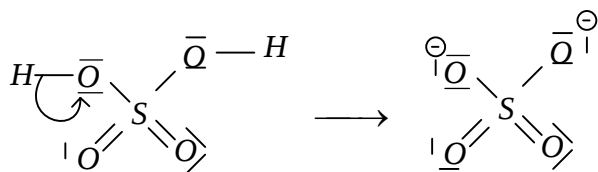
ce sont des formes mésomères limites

Les distances O-O sont égales.

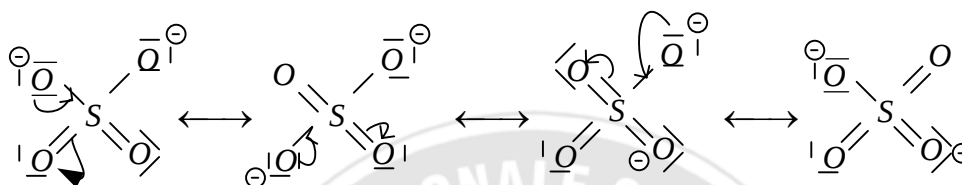


Dérive de l'acide sulfurique

Par perte de deux protons  $\text{H}^+$



Formes mésomères limites



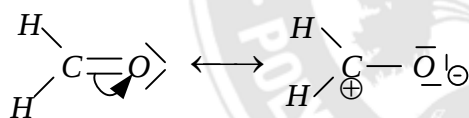
#### Remarques :

Les formes mésomères limites n'ont pas d'existence physique réelle, elles essaient de traduire les polarités des différents atomes en accord avec leur électronégativité.

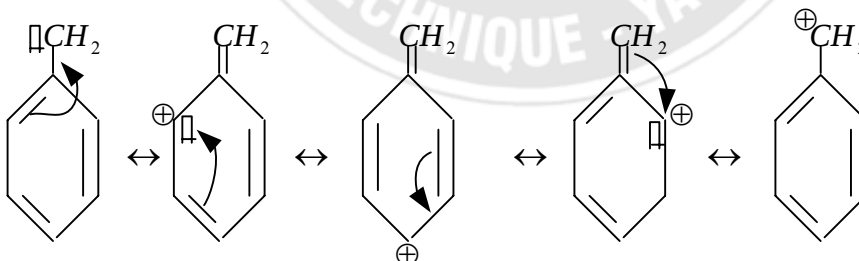
#### 4. Exemples en chimie organique :

C'est le grand domaine d'application de la mésomérie.

.le méthanal HCHO



.le carbocation benzyle  $C_6H_5-CH_2^+$



#### • Pour obtenir les formules de Lewis

- Déterminer le nombre d'électrons externes apportés par les différents atomes et/ou ions monoatomiques.

Par exemple l'atome O a 6 électrons externes alors que l'ion  $O^-$  en a 7.

- Ecrire le squelette de la molécule en accord avec la valence normale des électrons : la règle de l'octet doit, en général, être satisfaite.
- Ne pas oublier que les atomes ayant des O. A. « d » vacantes peuvent les utiliser pour établir des liaisons de covalence.

C'est ainsi que le S peut être hexavalent ( $SO_3$ ,  $SO_4^{2-}$ ) le P pentavalent ( $PCl_5$ ).

- attribuer les charges formelles qui apparaissent dans le cas des liaisons de covalence datives.

Par exemple, un atome N tétravalent porte une charge positive ( $NH_4^+$ ) ; un atome O trivalent porte une charge positive ( $H_3O^+$ ).

---

### 6.3. Prédiction de la géométrie des molécules et des ions par la méthode VSEPR

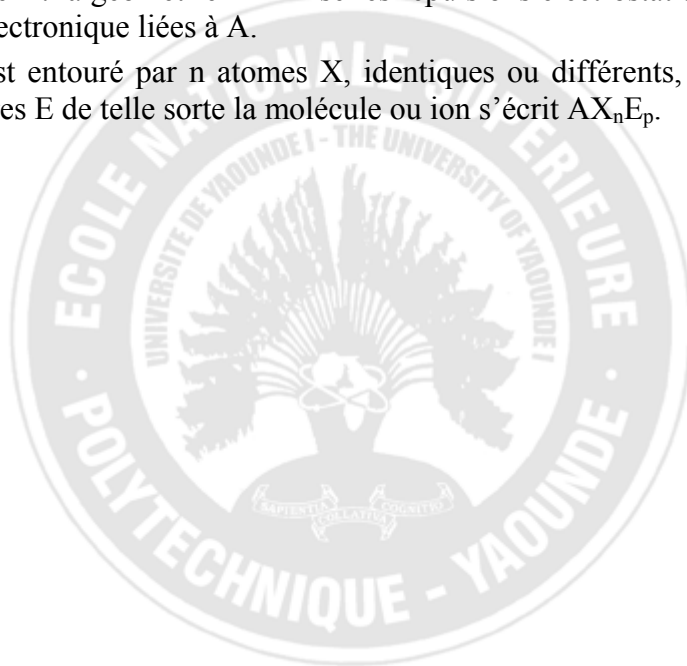
---

VSEPR=Valence Shell Electron Pair Répulsion ; c'est une méthode mise au point par R.J. Gillespie.

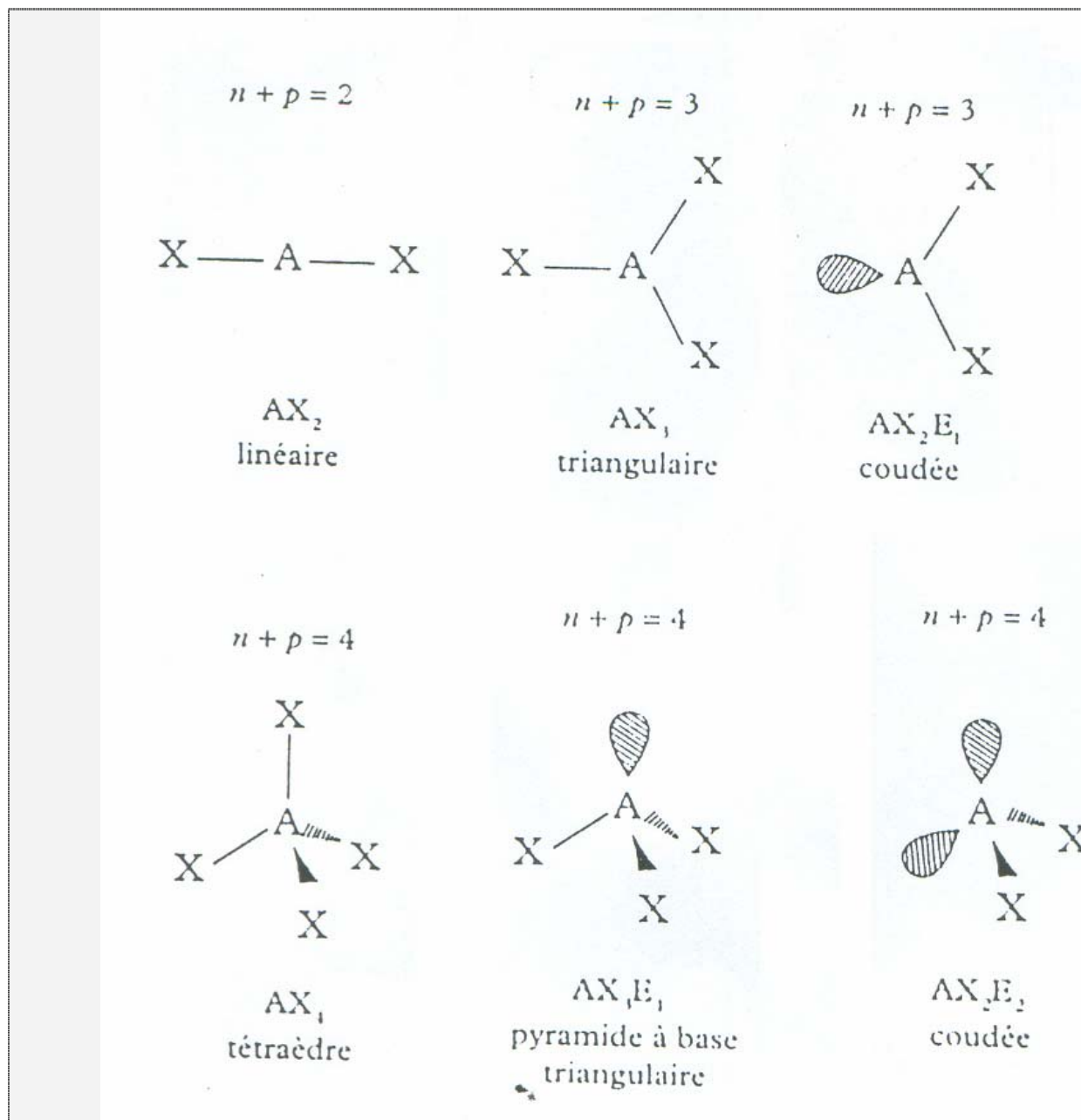
#### 6.3.1. Principe de la méthode VSEPR

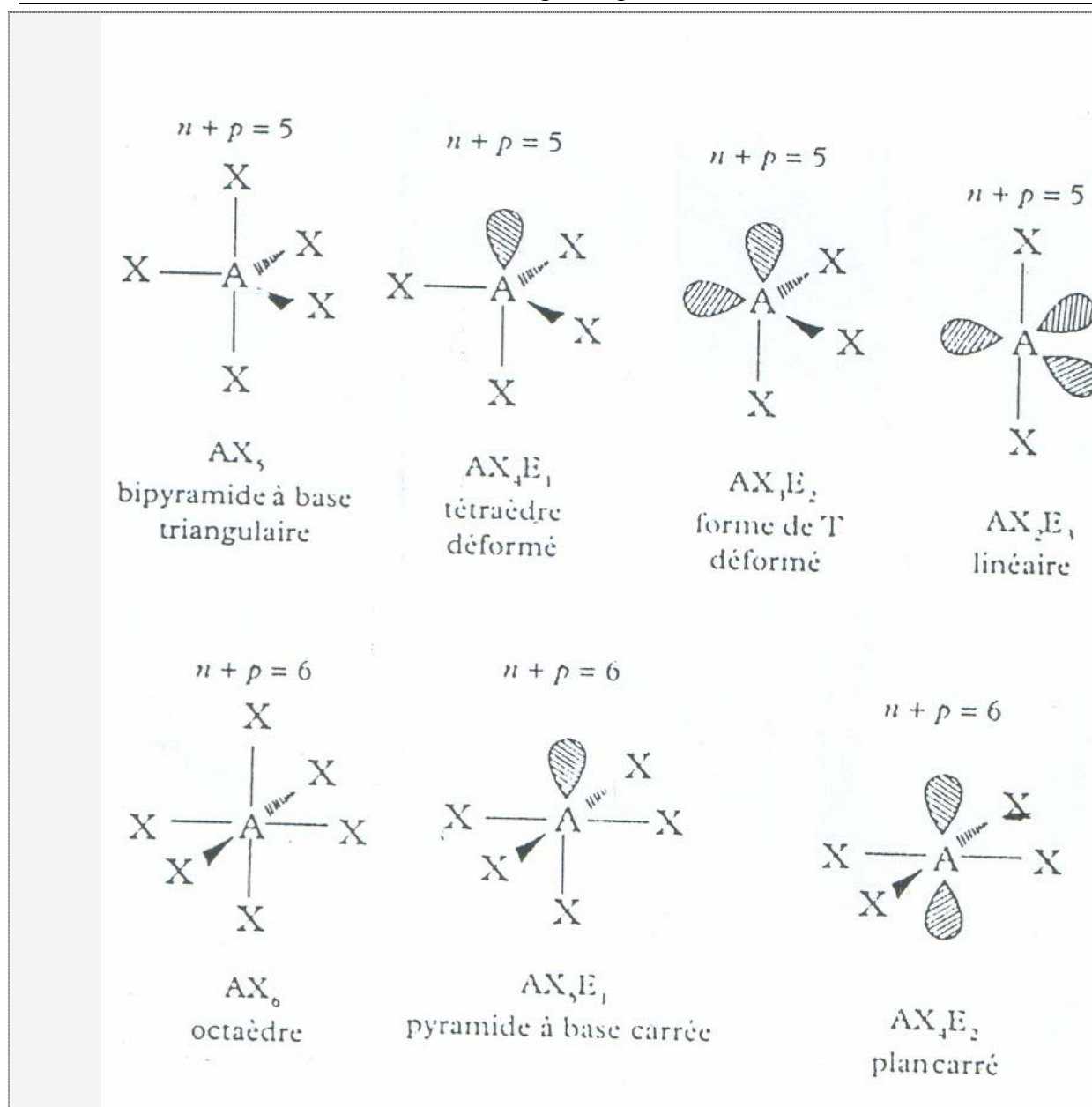
La géométrie d'une molécule ou d'un ion n'est pas imposée par le nombre de liaisons échangées par un atome A appelé atome central, mais essentiellement par la structure de la couche de valence de A. la géométrie minimise les répulsions électrostatiques entre les paires libres et les paires électronique liées à A.

L'atome A est entouré par n atomes X, identiques ou différents, et il reste sur A, p paire d'électrons libres E de telle sorte la molécule ou ion s'écrit  $AX_nE_p$ .



### 6.3.2. Formes géométriques possibles pour $AX_nE_p$





### 6.3.3. Application de la méthode VSEPR à quelques molécules et ions

Pour déterminer les valeurs de  $n$  et  $p$ , il faut absolument connaître la formule de Lewis de la molécule ou de l'ion. Pour cela on compte le nombre total d'électrons des couches externes des atomes en tenant compte éventuellement de la charge (on ajoute un électron pour une charge  $-$  ; on enlève un électron pour une charge  $\oplus$ ). ce nombre divisé par deux fournit le nombre de doublets ( $n+p$ ) à placer autour de  $A$  et entre les atomes liés. Il est parfois nécessaire d'utiliser une extension de la règle de l'octet pour les atomes disposant d'orbitales « d ».

On envisage alors l'environnement d'un atome considéré comme central en terme d'atomes liés (valeur de  $n$ ) puis on regarde le nombre de doublets non liants restant sur l'atome central (valeur de  $p$ ).

On obtient le type  $AX_nE_p$  auquel on associe une géométrie particulière dans la méthode VSEPR.

#### 6.3.4. Modification des angles valenciels

##### 6. Influence du nombre p de paires libres

Dans la série  $AX_4$ ,  $AX_3E$ ,  $AX_2E_2$ , on constate une diminution de l'angle  $X\hat{A}X$  en passant de  $p=0$  à  $p=2$ . Cette diminution régulière est due aux répulsions des paires libres qui occupent autour de l'atome A, un volume plus important que les paires liées.

$$H\hat{C}H = 109,5^\circ; H\hat{N}H = 107,3^\circ; H\hat{O}H = 104,5^\circ$$

##### 7. Influence de l'électronégativité de l'atome central A

Dans la série  $AX_3E_1$  :  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$  du groupe 15, l'électronégativité diminue de N à Sb, les paires liées sont plus attirées vers l'atome N dans  $NH_3$  que vers l'atome Sb dans  $SbH_3$ , donc leur répulsion est plus forte et l'angle valenciel plus élevé :

$$H\hat{N}H = 107,3^\circ; H\hat{P}H = 93,3^\circ; H\hat{A}sH = 91,8^\circ; H\hat{S}bH = 91,3^\circ$$

##### 8. Influence de l'électronégativité de X

Lorsque l'électronégativité de l'atome X augmente, A restant le même, les paires liées sont plus attirées vers X et l'angle valenciel diminue.

| Exemple           |                    |                    |                   |
|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Type $AX_3E$      | $\overline{PCl}_3$ | $\overline{PBr}_3$ | $\overline{PI}_3$ |
| $\chi_M(X)$       | 3,3                | 3,0                | 2,8               |
| Angle $X\hat{A}X$ | $100,3^\circ$      | $101,5^\circ$      | $102^\circ$       |

La molécule VSEPR donne rapidement des renseignements sur la géométrie spatiale des atomes, confirmés par les analyses de structures aux RX.

## 7. INTERPRETATION DE LA COHESION DES METAUX

Pour l'étude des matériaux qui entourent, nous devons étudier les liaisons qui permettent l'existence du cristal NaCl (liaison ionique), d'un morceau de fer (liaison métallique) de l'eau solide (liaison hydrogène), des cristaux de diphényle (interaction de Van Der Waals).

### 7.1. La liaison ionique

Lorsque la différence d'électronégativité  $\Delta\chi$  de deux atomes liés par covalence augmente, il apparaît sur l'atome le plus électronégatif une charge partielle  $-\delta$ ;  $|\delta| < e$  et sur l'autre une charge partielle  $+\delta$ .

$\Delta\chi = 0 \Rightarrow A - A$  : Liaison covalente

$\Delta\chi = \chi_B - \chi_A < 2 \Rightarrow A^{+\delta} - B^{-\delta}$  : Liaison de covalence polarisée

$\Delta\chi = \chi_B - \chi_A \geq 2 \Rightarrow A^+, B^-$  : Liaison ionique (formation des ions)

#### 7.1.1. Faits expérimentaux

Un solide ionique n'est pas un conducteur de l'électricité

A l'état liquide (fondu) il conduit l'électricité, on peut réaliser une électrolyse.

Un solide ionique est un assemblage régulier d'ions.

#### 7.1.2. Stabilité d'un cristal ionique

Dans un cristal des ions de même signe ne se touchent pas. Les interactions électrostatiques entre ions de signes opposés et répulsives ions de même signe sont responsables de la stabilité d'un cristal ionique.

Deux caractéristiques des ions, due à leur charge et à leur rayon :

- le pouvoir polarisant, d'autant plus important que l'ion (cation) est petit et fortement chargé ;  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  sont des cations ayant un fort pouvoir polarisant.
- la polarisabilité, d'autant plus grande que l'ion (anion) est gros et fortement chargé ;  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  sont des anions fortement polarisables.

Ainsi des liaisons ioniques s'établissent entre les cations gros et faiblement chargés et des anions petits et faiblement chargés.

Une évolution vers la covalence se manifeste lorsque le cation est petit et fortement chargé et l'anion gros et fortement chargé.

Le caractère ionique d'un cristal se manifeste par des températures de fusion élevées, conséquences des fortes interactions électrostatiques entre les ions.

Un cristal est caractérisé par son énergie de cohésion ou énergie réticulaire, associé à la réaction :

Ion gazeux  $\longrightarrow$  une mole de cristal solide ; Erét.

### 7.2. Liaison métallique

84 éléments de la classification périodique se comportent dans l'état standard comme des métaux.

**7.2.1. Les caractéristiques des métaux**

## 9. Propriétés mécaniques :

- Ductilité (possibilité d'obtenir des fils)
- Malléabilité : obtention des feuilles par forgeage ou laminage
- Masses volumiques en général élevées sauf pour les alcalins et alcalino-terreux.

## 10. Propriétés optiques :

- Opacité : absorption de l'énergie lumineuse par les électrons libres ;
- Pouvoir réflecteur : réémission de l'énergie lumineuse.

## 11. Propriétés électriques :

Très grande conductivité électrique et thermique.

Emission des électrons par effet photoélectrique et thermoélectrique.

**7.2.2. Energie de cohésion d'un cristal métallique**

Les atomes métalliques ont de un à six électrons de valence portés par des sous-couches s, p ou d.

Une estimation de l'énergie de cohésion d'un cristal métallique peut être effectuée à partir de l'enthalpie d'atomisation notée  $\Delta H_{atom}^0$

Métal (état standard 250C, P0=1bar)  $\longrightarrow$  métal(gaz 250C, 1bar) :  $\Delta H_{atom}^0$

**7.2.3. Une approche de la liaison métallique**

Un cristal métallique est un empilement d'ions positifs, ce qui permet d'expliquer les propriétés physiques des métaux (ductilité, malléabilité) ; pour expliquer la conductivité électrique très élevée des métaux, il faut utiliser les électrons qui entourent ces positifs.

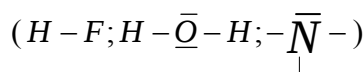
**7.3. La liaison hydrogène****7.3.1. Mise en évidence**

Les constantes physiques ( $T_{fus}$ ,  $T_{éb}$ ,  $L_v$ , viscosité et tension superficielle) de certains composés hydrogénés sont anormalement élevées par rapport à celle des composés homologues. De tels composés présentent, par rapport aux composés hydrogénés de groupe un nouveau type de liaisons : la liaison hydrogène. Seuls les atomes N, O et F donnent lieu à la formation des liaisons hydrogène.

**7.3.2. Nature**

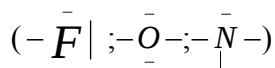
La liaison hydrogène est une interaction électrostatique relativement énergétique (5 à 40 kJ.mol<sup>-1</sup>) qui s'établit entre deux groupements d'une même molécule (liaison intramoléculaire) ou de deux molécules voisines (liaisons intermoléculaire).

1er groupement/ atome H lié à un atome fortement électronégatif et de petite taille



Symbole  $A^{\delta-} - H^{\delta+}$

2<sup>e</sup> groupement : atome porteur d'une paire électronique libre :B

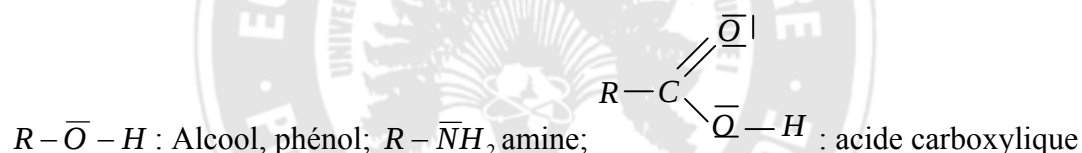
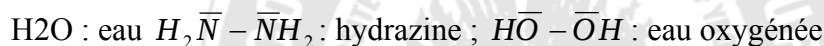
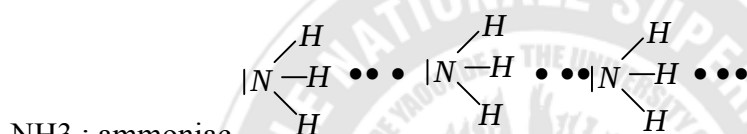
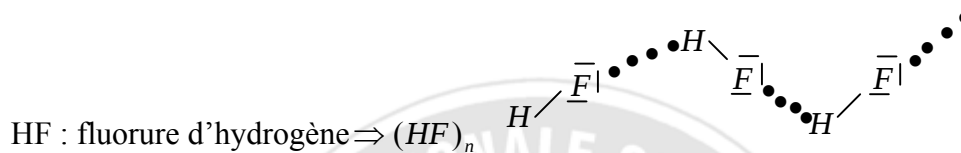


La liaison H indispensable à la vie sur la terre, est présente lorsque on a l'enchaînement  $A^{\delta-} - H \cdots \cdots | B^{\delta-}$  avec A et B : N, O et F.

### 7.3.3. Exemple

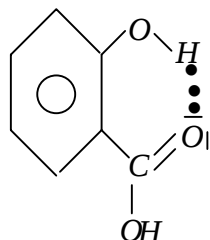
La liaison H s'établit à l'état condensé (solide ou liquide)

- Liaison H intermoléculaire

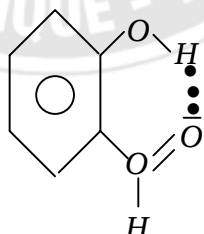


- Liaison H intramoléculaire

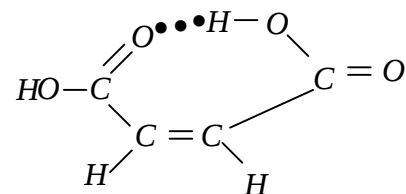
Sa formation est favorisée lorsque, par sa présence, on obtient un cycle à cinq ou six atomes : le phénomène de chélation.



Acide salicylique



pyrocatechol



Acide maléique

## 7.4. Les interactions de Van Der Waals

Ce sont des interactions attractives de faibles énergie (1 à 10 kJ.mol<sup>-1</sup>), s'exerçant à courte distance entre les molécules, responsable du comportement non parfait des gaz aux fortes pressions et de l'obtention des cristaux des éléments des gaz rares et de nombreuses autres molécules, présentent dans tous les solides moléculaires et en particulier dans les cristaux organiques.

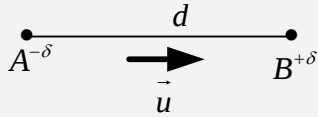
Tous les solides liés par les interactions de Van Der Waals ont des températures de fusion très faibles et l'agitation thermique détruit rapidement le cristal.

**7.4.1. Interactions de Van Der Waals entre molécules polaires :**

Une molécule polaire AB est obtenue lorsque les atomes A et B ont des électronégativités différentes.

Si  $\chi_A > \chi_B \Rightarrow A^{-\delta} - B^{+\delta} \Rightarrow$  la molécule est caractérisée par un moment dipolaire  $\vec{\mu}$  tel que :

$$\|\vec{\mu}\| = \delta d_{AB}$$



$\delta$  = charge partielle apparaissant sur chaque atome (en C)

$d_{AB}$  = distance intermoléculaire (en m)

$\mu$  En C.m dans le domaine atomique on utilise souvent le debye (D) tel que  $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{C.m}$

**N.B :**

Deux dipôles électrostatiques interagissent de manière interactive et tendent à s'orienter mutuellement de telle façon que leur d'interaction soit minimale :

**Energie d'attraction entre dipôles**

$$\text{Energie de Keesom } E_1(r) = -2 \left( \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 * \frac{1}{r^6} * \frac{1}{3kT}$$

en kJ.mol<sup>-1</sup>

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9$$

$\mu_1$  et  $\mu_2$  = moment dipolaire (en D)

$R$  = la plus courte et distance d'approche (nm)

$K$  = constante de Boltzmann  $\left( k = \frac{R}{N} \right)$

Si  $\mu$  en (D) ;  $r$  en (nm) et  $T = 300K$

$$\Rightarrow E_1(r) = - \frac{(\mu_1 \mu_2)^2}{1000 r^6} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

AN:  $\mu_1 = \mu_2 = 1,5D$ ;  $r = 0,3 \text{nm} \Rightarrow E_1 = -6,94 \text{kJ.mol}^{-1}$

### 7.4.2. Interactions de Van Der Waals entre molécules polaire et apolaire

Le dipôle permanent d'une molécule polaire  $\vec{\mu}$  peut induire un champ électrique  $\vec{E}$  dans son voisinage et une molécule apolaire voisine qui possède par la suite un moment dipolaire induit  $\vec{\mu}_i$  et les deux dipôles peuvent s'attirer.

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}$$

Avec  $\alpha$  = polarisabilité de la molécule apolaire qui traduit la facilité avec laquelle le électronique peut se déformer sous l'action d'un champ  $\vec{E}$  local ( $\alpha$  en m<sup>3</sup>).

**Energie attractive entre  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$  ( $\mu_2 = \alpha\mu_1$ )**

$$\text{Energie de Debye : } E_2(r) = -\frac{\alpha\mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} * \frac{1}{r^6}$$

$$E_2(r) / \text{kJ.mol}^{-1} = -\frac{\alpha\mu_1^2}{(1,7.10^4 r^6)} ; \alpha \text{ en } 10^{-24} \text{ cm}^3 ; r \text{ en nm}$$

$$\text{AN : } \mu_1 = 1,5D ; \alpha = 2,6.10^{-24} \text{ cm}^3 ; r = 0,4 \text{ nm} \Rightarrow -0,084 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### 7.4.3. Interactions de V.D.W entre molécules apolaires

Ce sont les gaz rares, les halogènes...

Même si globalement le moment dipolaire est nul, à un instant t donné, on peut définir un  $\vec{\mu}$  instantané  $\vec{\mu}_1(t)$  pour une molécule 1 ;  $\vec{\mu}_1(t)$  induit dans une molécule voisine 2 un  $\vec{\mu}$  instantané induit  $\vec{\mu}_2(t)$ .

$\vec{\mu}_1(t)$  Et  $\vec{\mu}_2(t)$  interagissent de manière attractive

Energie de London

$$E_3(r) = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6} \cdot \frac{EI_1 \cdot EI_2}{EI_1 + EI_2}$$

$\alpha_1, \alpha_2$  : Polarizabilité des molécules 1 et 2 à la distance r.

$EI_1, EI_2$  : énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation des molécules 1 et 2.

Formule approchée :

$$E_3(r) = -2.10^{-4} \frac{\alpha_1\alpha_2}{r^6} \cdot \frac{EI_1 \cdot EI_2}{EI_1 + EI_2}$$

$EI_1, EI_2$  en eV ;  $\alpha$  10<sup>-24</sup> cm<sup>3</sup> r en nm ;  $E_3(r)$  en kJ.mol<sup>-1</sup>

AN pour l'Argon

$\alpha = 1,6.10^{-24} \text{ cm}^3$  ;  $EI = 15,8 \text{ eV}$  ;  $r = 0,4 \text{ nm}$  ;  $E_3 = -0,9875 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Bien que de faible énergie, les interactions de V.D.W. permette d'expliquer la cohésion des édifices moléculaires comme les cristaux de soufre (S<sub>8</sub>) : cyclooctasoufre ; de phosphore P<sub>4</sub> et de diiode I<sub>2</sub>.

---

## 7.5. Les solides covalents

---

Cas du diamant et du graphite, deux variétés allotropiques de l'élément carbone.

### 7.5.1. Le diamant :

Cristal formé d'un réseau tridimensionnel d'atome de carbone. Chaque atome de carbone, type AX<sub>4</sub>, est entouré de quatre carbones disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. Cette structure très solide, fait intervenir quatre liaisons C-C simples ;  $d(C-C)=154\text{pm}$   $\hat{C}C\hat{C} = 109^\circ$ .

Le diamant fond à plus de 3550°C, c'est un solide très dur qui raye tous les autres solides.

### 7.5.2. Le graphite :

Est constitué par un empilement de feuillets plats, formés d'atomes de carbone disposés en hexagone. Chaque atome est du type AX<sub>3</sub>. chaque feuillet est constitué par une macromolécule bidimensionnelle dans laquelle les atomes de carbone sont liés par covalence.

$D(C-C)=142\text{ pm}$   $\hat{C}C\hat{C} = 120^\circ$ .

Les interactions entre les feuillets sont du type Van Der Waals.

Le graphite se sublime vers 3700°C, il est conducteur d'électricité dans le plan des feuillets, mais pas selon un axe perpendiculaire aux plans.

#### Remarques :

Les énergies relatives aux différents types de liaisons :

Liaison ionique : de 200 à 500 kJ.mol<sup>-1</sup>

Liaison métallique : de 100 à 800 kJ.mol<sup>-1</sup>

Liaison hydrogène : de 5 à 40 kJ.mol<sup>-1</sup>

Interaction de Van Der Waals : 0,1 à 10 kJ.mol<sup>-1</sup>