CHIMIE I :

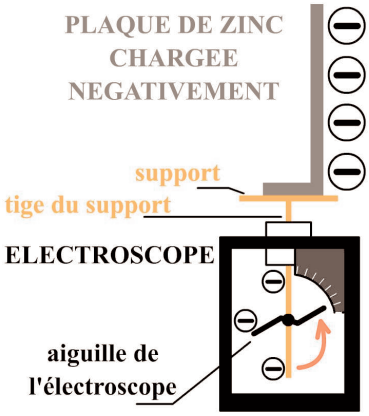
STRUCTURE DE L'ATOME

Ce chapitre présente les idées de base de la structure atomique.
En effet, il est apparu au physiciens de la fin du XIXème siècle, que certaines notions bien établies de la mécanique (appelée depuis « mécanique classique ») devaient être abandonnés dès lors qu'ils abordaient le monde de l'infiniment petit. C'est le cas par exemple de la notion de trajectoire d'une particule ……

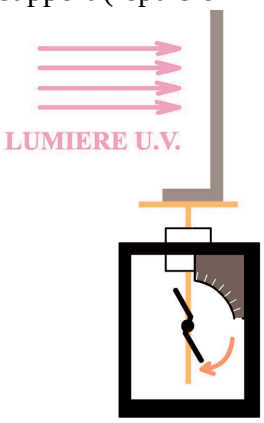
Ainsi, les phénomènes d'interaction LUMIERE – MATIERE ne peuvent pas être interprétés dans le cadre de la mécanique classique (c'est à dire la mécanique basée – entre autre – sur la R.F.D.).
Rappelons les trois expériences qui ont fissuré l'édifice de la **mécanique dite « classique »** :

- **l'effet photoélectrique**

mis en évidence par Heinrich HERTZ en 1888, c'est un phénomène de « libération » des électrons sous l'influence de la lumière (d'où son nom).
En prêtant une nature ondulatoire à la lumière, on peut concevoir l'extraction d'électrons du métal (sous l'action de l'énergie de l'onde). Mais on s'attend alors à ce qu'une augmentation de l'intensité lumineuse provoque une augmentation de l'énergie cinétique des électrons émis.
Il n'en est rien !



Pour l'expérience, on place sur le plateau métallique d'un électroscope (isolé électriquement de l'extérieur), une plaque de zinc que l'on charge négativement (par frottement). L'aiguille de cet électroscope, métallique elle aussi, se retrouve donc chargée négativement grâce à son contact avec le support. Comme elle peut tourner autour d'un axe, elle s'écarte de la tige du support (répulsion moins – moins).



Lorsque la plaque de zinc est éclairée par une source lumineuse riche en rayonnement ultraviolet (U.V.), on constate que l'aiguille de l'électroscope revient dans sa position de repos.

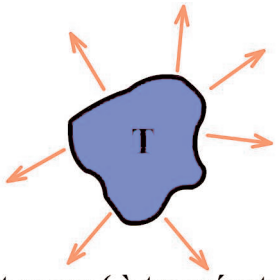
C'est à dire que l'électroscope se décharge.
Ceci n'est possible que parce que la plaque de zinc a émis des électrons (ceux-ci ont été expulsés du réseau cristallin du zinc)
Ces électrons sont appelés « photoélectrons », et l'effet est qualifié de « photoélectrique ».

De nombreuses expériences ont montré que l'énergie de ces électrons émis est complètement indépendante de l'intensité de la lumière, que c'est **le nombre** de ces électrons qui augmente rigoureusement **proportionnellement à l'intensité lumineuse**.

Par contre, **l'énergie cinétique** des électrons éjectés **augmente proportionnellement à la fréquence du rayonnement incident** (et non pas en fonction de l'intensité, rappelons le encore une fois) ! ! ! ! ! !

La mécanique est prise en défaut. Ses modèles et/ou conceptions ne savent rendre compte de ce phénomène photoélectrique.

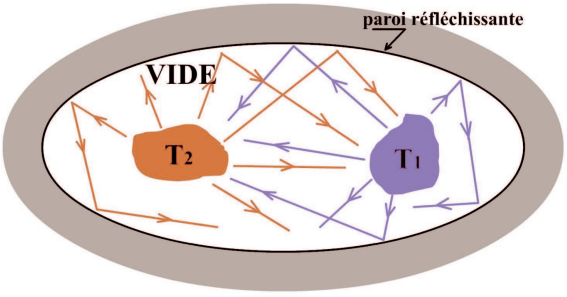
- **l'émission de rayonnement par les corps chauffés**



tout corps (à température T) émet un rayonnement

C'est ce rayonnement qui a porté le coup fatal à la mécanique du XIXème siècle.
Nous savons qu'un corps solide chauffé devient incandescent, c'est à dire qu'il émet de la lumière visible.
Mais aux températures plus basses, les corps émettent encore un rayonnement, qui ne nous est plus visible, c'est un rayonnement dans le domaine de l'infrarouge (I.R.).
Nous parlerons ici de « **rayonnement thermique** ».

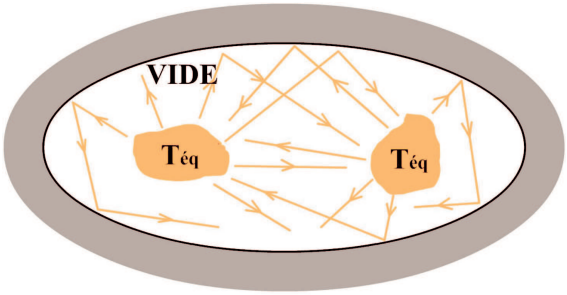
On réalise l'expérience « A » suivante : on place deux corps à des températures différentes (T_1 et T_2 avec $T_1 < T_2$), dans une enceinte possédant une enveloppe intérieure parfaitement réfléchissante, et où règne un vide poussé.



AVANT L'EQUILIBRE ($T_1 > T_2$)

Les corps vont échanger leur énergie entre eux, par rayonnement.
Comme le rayonnement de chaque corps ne dépend que de sa température propre (et non de celle du corps environnant), le corps chaud va se refroidir, tandis que le corps froid va se réchauffer.

L'expérience montre qu'il s'établit toujours un état d'équilibre stationnaire où les deux corps sont à la même température, c'est à dire qu'ils absorbent par unité de temps autant d'énergie qu'ils en émettent.
Dans cet état d'équilibre stationnaire, la densité d'énergie de rayonnement atteint une valeur caractéristique de la température d'équilibre.

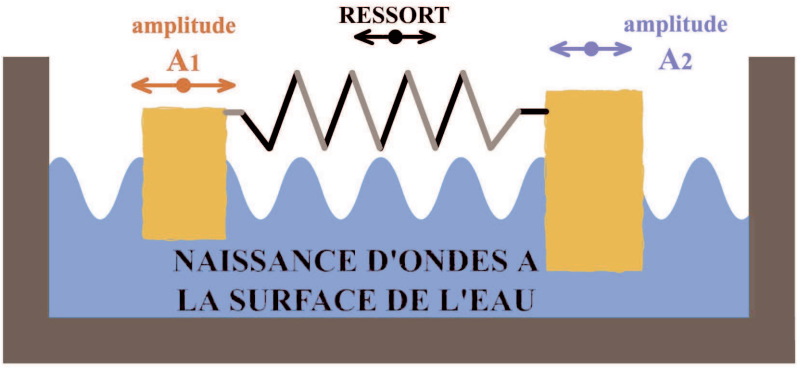


A L'EQUILIBRE ($T_{éq}$)

Ce phénomène est tellement connu (et « intuitif ») qu'il apparaît comme une conséquence naturelle de la physique classique …….. or, si l'on y pense, il est complètement incompréhensible justement depuis le point de vue de la physique classique !

Prenons l'analogue de l'expérience « A » ci-dessus, pour la physique classique :

expérience « B » : à la surface de l'eau remplissant un réservoir, flottent des bouchons réunis par des ressorts de façon qu'ils puissent vibrer les uns par rapport aux autres (seuls deux bouchons sont dessinés ici …).



AVANT L'EQUILIBRE ($A_1 > A_2$)

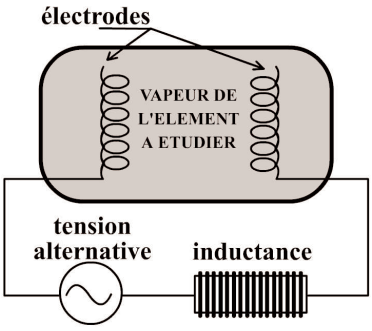
Faisons vibrer ces bouchons, ils communiquent leur énergie à l'eau sous forme d'ondes, ces ondes vont alors se propager à la surface dans beaucoup de directions, vont se réfléchir sur les parois du récipient, vont être dispersées dans le milieu, bref, elles finiront par suite de la viscosité, par échauffer l'eau (l'énergie de vibration est totalement convertie en chaleur). L'état final est donc (et cela n'étonne personne) un état avec tous les bouchons immobiles, et une eau légèrement plus chaude.

Les bouchons jouent le rôle des atomes des corps (1) et (2) de l'expérience précédente « A », et l'eau celui du rayonnement.

Ces deux expériences aboutissent à des constatations opposées :
en effet, dans l'expérience « A » à l'équilibre thermique, ce sont les atomes des corps (1) et (2) qui accaparent la quasi-totalité de l'énergie mise en jeu, et le milieu extérieur n'en reçoit qu'une infime partie (sous forme de rayonnement) **ALORS QUE** dans l'expérience « B » les bouchons cèdent la quasi-totalité de leur énergie au milieu (sous forme de chaleur).

Autrement dit, la mécanique classique est incapable d'expliquer l'état d'équilibre thermique dans l'enceinte.

- **l'émission de spectres de raies (typique de l'élément utilisé)**



Une lampe spectrale est constituée de deux électrodes, alimentées le plus souvent en alternatif à travers une inductance et placées à l'intérieur d'une ampoule transparente contenant l'élément à étudier.
Lorsque la lampe est chaude, les électrons émis par les électrodes entrent en collision avec les atomes de la vapeur, ces derniers vont alors passer dans des états excités, puis vont émettre du rayonnement lors de leur retour à l'état stable.

C'est ce rayonnement émis qui intéresse le physicien. En effet, il est caractéristique de l'élément choisi :

spectre visible du LITHIUM :

spectre visible du BARYUM :

spectre visible du MERCURE :

spectre visible du NEON :

Là encore, la physique classique s'avère incapable de donner une interprétation correcte de la discontinuité observée : certaines raies sont permises, et non un ensemble continu de raies.

Pourquoi les atomes n'émettent-ils que pour certaines longueurs d'onde ? Quelles raies sont émises par les différents atomes ? ……

C'est une nouvelle branche de la Physique qui apporte des éléments de réponses :

la mécanique quantique

Le chapitre qui suit n'est pas un cours de mécanique quantique (qui est, « en gros » la mécanique des systèmes de taille atomique ou subatomique), mais juste un chapitre qui exploite certains résultats importants de cette mécanique quantique appliqués aux atomes.

I QUELQUES RESULTATS ESSENTIELS DE LA MECANIQUE QUANTIQUE

1) Nécessité d'une « nouvelle » physique

Avant l'avènement de la mécanique quantique (en 1926), la mécanique dite « classique » distinguait deux types d'objets physiques :

- les particules (ou solides ou masses ponctuelles …) que la mécanique classique sait traiter avec des équations du type $\sum \overrightarrow{F_{EXT}} = m.\vec{a}$
- les ondes dites « mécaniques (comme les sons, les ondes sismiques … qui ont besoin d'un milieu matériel pour se propager) que la mécanique sait aussi traiter grâce à d'autres équations.

En mécanique classique, un objet physique est soit particule (ou corpuscule) soit onde.

MAIS, les expériences faisant intervenir la lumière vont faire naître de sérieux doutes sur la raison d'être de ces deux types d'objets.
Outre que la lumière peut se propager dans le vide (ce qui distingue déjà la lumière des ondes mécaniques, qui ont, elles, besoin d'un support matériel), certaines expériences sont interprétables en supposant une nature ondulatoire pour la lumière (citons les expériences de

diffraction, d'interférences) alors que d'autres sont interprétables en prêtant cette fois une nature particulaire (ou corpusculaire) à la lumière (citons l'effet photoélectrique, présenté au début du paragraphe I ci-dessus), on parle alors d'une

DUALITE ONDE - PARTICULE

2) Les grandes idées de la mécanique quantique

Bon, il faut bien comprendre que la lumière n'est pas un coup une onde, un coup une particule selon ce qui nous arrange … Nous n'avons pas de vocabulaire adapté (peut-être parce que nos modèles ne le sont pas …). L'aspect « onde » et l'aspect « particule » sont deux images d'un même objet pour la mécanique quantique.
On peut illustrer ce propos par le dessin suivant :

Que voyez-vous :
- une jeune femme élégamment habillée ?
- une vielle femme avec un fichu sur la tête ?

En fait, le dessin possède ces deux aspects, mais n'est ni tout à fait l'un ni tout à fait l'autre …

Il n'est plus possible en ce début de XXIème d'ignorer les grandes idées de la mécanique quantique, qui, même si elle n'est pas achevée, permet d'expliquer et de prédire un grand nombre de résultats.

Les expériences décrites dans l'introduction ainsi que les règles énoncées dans les paragraphes suivants ne peuvent se comprendre qu'en assimilant les idées qui suivent.

➔ GRAINS D'ENERGIE :

Les échanges d'énergie entre la matière et la lumière se font par grains d'énergie (un grain est appelé un « quantum », mot latin qui devient au pluriel « quanta »). Le grain n'est pas divisible, autrement dit, la matière échange **OBLIGATOIREMENT** un nombre **entier** de grains avec la lumière. Il y a donc **DISCRETISATION** des échanges « lumière – matière ».

Chaque grain porte une énergie :

$$\boxed{\varepsilon = h.\nu}$$

où : - ε est l'énergie du grain en joules (J)
- ν est la fréquence du rayonnement en hertz (Hz)

- h est une constante très importante. C'est la constante de Planck. Sa valeur est :

$$\boxed{h = 6{,}626 \,.\, 10^{-34}\ J.s}$$ (en joules . secondes)

➔ PORTEURS DE GRAINS D'ENERGIE :

Les porteurs de ces grains d'énergie sont les photons.
Les principales caractéristiques d'un photon sont :

- d'avoir une masse nulle
- d'avoir une charge électrique nulle
- de se déplacer à la vitesse de la lumière (qui vaut dans le vide 2,997 924 581 . 10^8 m/s)
- de posséder une énergie donnée par la formule $\varepsilon = h.\nu$ (cf. ci-dessus)

➔ DUALITE « ONDE – PARTICULE » :

A partir d'expériences sur la lumière comme celles citées ci-dessus : effet photoélectrique, interférences ….. les physiciens durent conclure que la lumière présente à la fois **une nature ondulatoire**, et une **nature particulaire**.

MAIS, cette dualité ONDE – PARTICULE s'étend A **TOUTES LES PARTICULES**.
C'est Louis de Broglie en 1923 qui étendit cette dualité à toutes les particules matérielles :

« les particules matérielles, tout comme les photons, peuvent avoir un aspect ondulatoire »

Soit une particule matérielle de quantité de mouvement $\vec{p} = m.\vec{v}$ ($\|\vec{p}\| = p$), alors son caractère ondulatoire est caractérisée par la longueur d'onde λ donnée par :

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p}}$$

A l'échelle macroscopique (l'échelle de nos sens …), l'aspect ondulatoire est, pour les corps matériels, la plupart du temps négligeable.
Prenons l'exemple d'un grain de poussière : de diamètre $1\mu m$ de masse $m = 10^{-15}\,kg$ avec une vitesse $v = 1mm.s^{-1}$, la formule ci-dessus donne une longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{6{,}6.10^{-34}}{10^{-15}.10^{-3}} = 6{,}6.10^{-16}\,m = 6{,}6.10^{-7}\,nm$$

longueur d'onde qui est complètement négligeable à l'échelle du grain de poussière …

Il en va tout autrement à l'échelle des électrons, photons, protons, neutrons et autres particules du monde subatomique !

II L'ATOME D'HYDROGENE

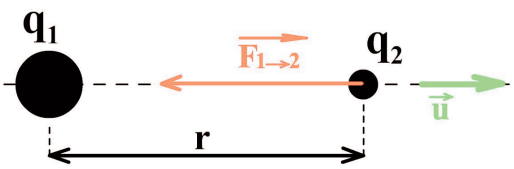
L'élément le plus simple du tableau périodique est l'hydrogène (${}^{1}_{1}H$), c'est donc lui qui a fait l'objet des premiers modèles d'atome.

Il n'est pas inutile de revenir sur deux des principaux modèles d'atomes, afin de mieux cerner leurs lacunes, et l'évolution nécessaire vers la mécanique quantique.

1) Le modèle de Rutherford

C'est en 1911 que Ernest RUTHERFORD proposa un modèle d'atome avec un noyau atomique très petit par rapport à la taille de l'atome : l'atome est un petit système planétaire où les électrons (chargés négativement) tournent autour du noyau (chargé positivement), minuscule devant les rayons des trajectoires.

Etudions ce modèle dans le cas de l'atome d'hydrogène ${}^{1}_{1}H$. Celui-ci est constitué d'un proton immobile (car très lourd) chargé +e et d'un électron en mouvement très rapide (car très léger) chargé –e selon une trajectoire circulaire.
La force responsable de ce mini-système planétaire est la force électrique existant entre le noyau et l'électron.
On rappelle que la force électrique exercée par une charge q_1 sur une charge q_2 s'exprime par :

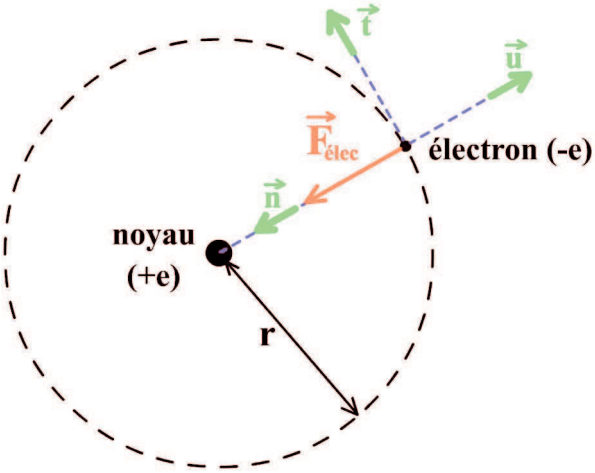


$$\overrightarrow{F_{1\to 2}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{q_1.q_2}{r^2}.\vec{u}$$

où :

- $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \approx 9.10^9$ S.I est une constante
- $\vec{u}$ est un vecteur unitaire dirigé de q_1 vers q_2

Notre modèle d'atome d'hydrogène présente donc l'allure suivante :



Ici, $(\vec{t},\vec{n})$ est la base de Frénet, pour laquelle on peut remarquer que le vecteur normal $\vec{n}$ est opposé au vecteur $\vec{u}$ de la définition précédente :

$$\vec{n} = -\vec{u}$$

De plus, la seule force à prendre en compte est la force électrique, la force gravitationnelle entre les deux particules étant carrément négligeable devant cette force électrique ….

Appliquons la R.F.D. à l'électron :

$$\sum \overrightarrow{F_{EXT}} = m_e.\vec{a} \quad \text{(avec } m_e \text{ masse de l'électron)}$$

qui devient ici :

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{(+e).(-e)}{r^2}.\vec{u} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{-e^2}{r^2}.\vec{u} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{+e^2}{r^2}.\vec{n} = m_e.\vec{a} = m_e.[a_N.\vec{n} + a_T.\vec{t}\,]$$

en se rappelant que :

- $a_N = \dfrac{v^2}{r}$
- $a_T = \dfrac{dv}{dt}$

on aboutit au système de deux équations (la 1ère selon $\vec{t}$, la 2ème selon $\vec{n}$) :

$$\begin{cases} 0 = m_e.\dfrac{dv}{dt} \\ \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{e^2}{r^2} = m_e.\dfrac{v^2}{r} \end{cases}$$

d'où on conclut que :

- la vitesse de l'électron est constante (d'après l'équation 1)
- l'énergie cinétique de cet électron vaut : $E_C = \dfrac{1}{2}.m_e.v^2 = \dfrac{1}{2}.\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\dfrac{e^2}{r}$

D'autre part, l'énergie potentielle électrique est par définition $E_{p,élec} = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\dfrac{-e^2}{r}$

Ce qui permet d'exprimer l'énergie totale de l'électron :

$$E_{méca} = E_C + E_{p,élec} = \frac{1}{2}.\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{-e^2}{r}$$

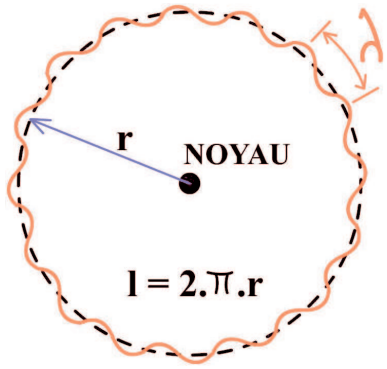
L'énergie de l'électron est donc fonction du rayon de sa trajectoire ….
Cette trajectoire est circulaire, il y a donc une accélération, NECESSAIREMENT (cette accélération est d'ailleurs normale à la trajectoire).

MAIS, à partir des équations de la physique classique, on montre qu'une particule accélérée ***RAYONNE*** de l'énergie.

CONCLUSION : l'atome de Rutherford n'est pas viable, puisque l'électron doit rayonner de l'énergie (donc en perdre) durant son mouvement, si bien qu'après un laps de temps suffisamment court, il finirait par s'écraser sur le noyau ……

2) Le modèle de Bohr

Afin de pallier aux défauts du modèle de Rutherford, Niels BOHR émit en 1913 l'hypothèse suivante :



« seules certaines orbites de l'atome d'hydrogène sont stables parce que l'onde associée à l'électron ne s'y détruit pas »

En effet, puisqu'il y a dualité onde – particule, la trajectoire de l'aspect « particulaire » ne doit pas détruire l'onde de l'aspect « ondulatoire », ou dit autrement, sur la trajectoire, l'onde doit en permanence se superposer à elle-même.

Comme la trajectoire a une longueur : $l = 2\pi.r$ et l'onde une longueur d'onde λ alors, nécessairement :

La longueur l peut inclure une longueur d'onde, ou encore deux longueurs d'onde, ou encore trois longueurs d'onde …….

soit, plus généralement :

$$n.\lambda = 2\pi.r$$

où « n » est un nombre entier pouvant prendre les valeurs 1,2,3, …..

C'est la condition de quantification de Bohr

Reprenons les résultats du modèle de Rutherford, et utilisons la condition de quantification de Bohr :

d'après $\lambda = \dfrac{h}{p} = \dfrac{h}{m_e.v}$ et le résultat $v = \sqrt{\dfrac{1}{m_e}.\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\dfrac{e^2}{r}}$

on obtient

$$r = \frac{n}{2\pi}.\frac{h}{m_e}.\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon_0.m_e.r}{e^2}} \quad \Rightarrow \quad r = n^2.\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2.\frac{4\pi\varepsilon_0}{m_e.e^2}$$

en introduisant une nouvelle constante :

$$h = 6{,}626.10^{-34}\,J.s \;;\; m_e = 9{,}11.10^{-31}\,kg \;;\; e = 1{,}6.10^{-19}\,C \;;\; \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \approx 9.10^9\,SI$$

$$\boxed{a_0 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2.\frac{4\pi\varepsilon_0}{m_e.e^2} = 0{,}529.10^{-10}\,m}$$

rayon de Bohr

les rayons possibles pour l'électron sont QUANTIFIES, c'est à dire qu'ils ne peuvent prendre que certaines valeurs :

$$r = n^2.a_0$$

« r » peut donc prendre les valeurs a_0, $4.a_0$, $9.a_0$, …..

Réinvestissons ce précieux résultat dans l'expression de l'énergie de l'atome de Rutherford :

$$E_{méca} = \frac{1}{2}.\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{-e^2}{r} = \frac{1}{n^2}.\frac{-e^2}{8\pi\varepsilon_0.a_0}$$

qui donne numériquement, et exprimée en eV (électron-Volt : $1eV = 1{,}6.10^{-19}\,J$)

(en eV) $E = \dfrac{-13{,}6}{n^2}$

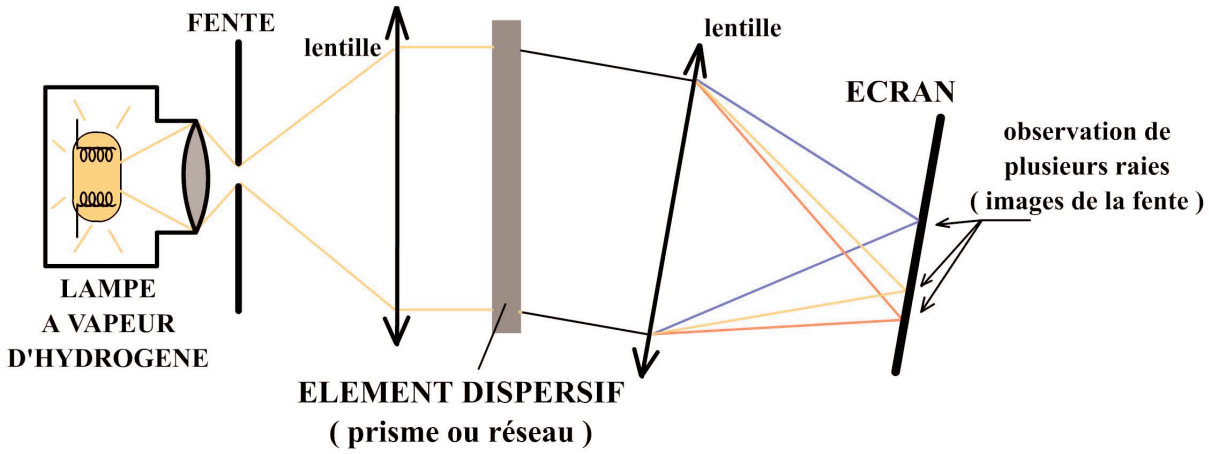
De plus, comme cette énergie ne fait intervenir que le nombre entier « n », elle est indicée par « n ».
Finalement :

(en eV) $$\boxed{E_n = \frac{-13{,}6}{n^2}}$$

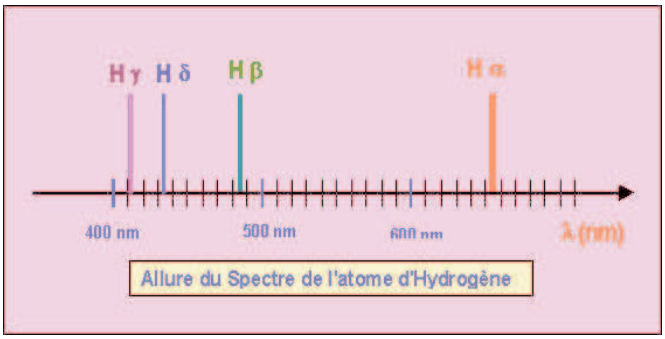
3) Confrontation avec l'expérience

Le modèle de Bohr a été imaginé pour expliquer le spectre de raies de l'élément hydrogène.

Le montage expérimentale est le suivant :



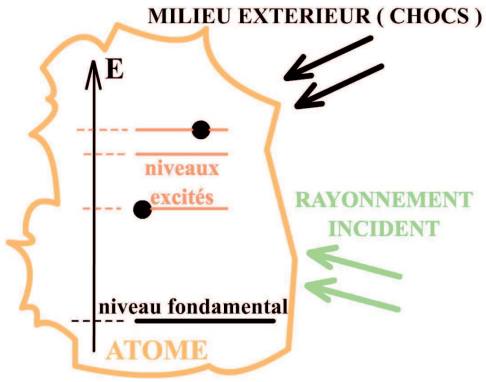
et les 4 raies visibles sur l'écran sont :



Comment interpréter les résultats de l'atome de Bohr ?

Eh bien, l'atome peut atteindre certains niveaux d'énergie seulement.
Il échange de l'énergie avec le milieu extérieur, soit au cours de chocs avec d'autres particules (atomes, électrons, ….) soit au cours d'interaction avec de la lumière (photons d'énergie $\mathcal{E}$)
MAIS, dans tous les cas, l'atome ne peut prendre que certaines quantités, correspondant aux écarts possibles entre ses différents niveaux d'énergie.

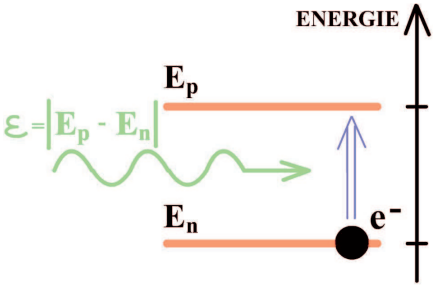
Illustrons cela :



On appelle :

- **niveau fondamental :** le niveau d'énergie de l'atome lorsqu'il n'a aucune énergie à échanger avec l'extérieur
- **niveau excité :** le niveau d'énergie de l'atome lorsqu'il a échangé de l'énergie avec l'extérieur

L'ATOME PEUT ABSORBER DE L'ENERGIE :



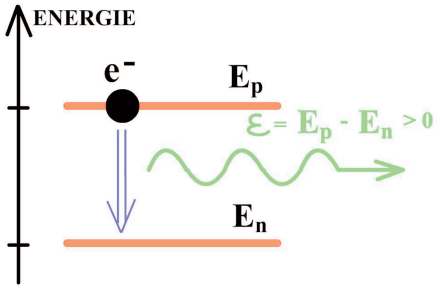
ABSORPTION D'UN PHOTON

Pour passer du niveau d'énergie E_n au niveau d'énergie E_p, l'atome doit donc interagir avec un photon d'énergie :

$$\varepsilon = E_p - E_n$$

(ou absorber cette énergie par choc)

L'ATOME PEUT EMETTRE DE L'ENERGIE :



EMISSION D'UN PHOTON

Lors du passage du niveau d'énergie E_p au niveau d'énergie E_n, l'atome émet un photon d'énergie :

$$\varepsilon = E_p - E_n$$

APPLICATION AUX RESULTATS DE BOHR :

D'après la formule donnant les énergies possible pour l'atome d'hydrogène,

$$E_n = \frac{-13{,}6}{n^2}$$

on peut calculer les énergies des photons que peut émettre l'atome d'hydrogène. Soit, en eV :

$$\varepsilon_{POSSIBLE} = 13{,}6.\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)$$

ou encore les longueurs d'onde possibles d'après $\varepsilon = h.c\lambda$ (cf. exercices …)

LES RESULTATS SONT EN EXCELLENT ACCORD AVEC L'EXPERIENCE ! ! !

MALHEUREUSEMENT, les prédictions du modèle de Bohr deviennent totalement fausses pour les atomes ayant plus d'un électron (en fait, disons plus simplement que le modèle de Bohr peut s'appliquer à l'hydrogène ${}^{1}_{1}H$, à l'ion hélium ${}^{4}_{2}He^{+}$, et c'est à peu près tout …).

Malgré quelques tentatives d'amélioration de ce modèle, bien des notions durent être abandonnées, notamment celle de trajectoire ……..

MAIS, et c'est un énorme progrès, l'idée de quantification des grandeurs atomiques va prendre une très grande importance.

4) Le modèle de la mécanique quantique

Il n'est évidemment pas question de l'aborder dans ce cours.
Par contre, nous pouvons en dire quelques mots.

- **les nombres quantiques :** c'est un nouveau type de paramètre qui n'a pas son équivalent en physique classique. Un nombre quantique est un nombre entier (il peut parfois être négatif) qui sert à caractériser les valeurs prises par certaines grandeurs. Ainsi, l'énergie dans le modèle de Bohr est QUANTIFIEE. Ces nombres quantiques sont souvent l'objet de règles de sélection. Par exemple, le nombre n du modèle de Bohr doit vérifier $n \geq 1$

- **les orbitales :** dans le monde atomique, les particules n'ont pas de trajectoire comme en physique classique. Ainsi, les électrons d'un atome sont repérés par leur énergie de liaison (quantifiée ! !) au noyau, pas par rapport à leur distance au noyau. Au mot « trajectoire » nous substituons celui d' «orbitale». C'est l'orbitale qui porte toutes les informations relative à la particule

- **la localisation :** non seulement les particules quantiques n'ont pas de trajectoire, mais nous devrons renoncer à leur attribuer une position bien précise à un instant bien précis. Elles n'auront qu'une certaine PROBABILITE de se trouver en une région de l'espace à cet instant bien précis

Les règles énoncées dans le paragraphe suivant découlent de cette mécanique quantique. Elles ne seront aucunement justifiées ici.

III LES ATOMES POLYELECTRONIQUES

1) Les notations

Même si le modèle de Rutherford s'est avéré incorrect, il n'en reste pas moins une idée essentielle :

« le noyau de l'atome est chargé positivement, est extrêmement petit devant la taille de l'atome et contient la quasi-totalité de la masse de l'atome (plus de 99% …) »

Ce noyau contient en fait deux types de particules :

- les protons de charge $+e = +1{,}6.10^{-19} C$ et de masse $m_p = 1{,}672.10^{-27} kg$
- les neutrons de charge nulle et de masse $m_n = 1{,}674.10^{-27} kg$ (légèrement plus lourd que le proton)

Les composants du noyau sont appelés **nucléons**. Ce sont donc indifféremment des protons ou des neutrons.
La composition du noyau est résumé par la notation :

$^{A}_{Z}X$ avec A = nombre de nucléons du noyau
Z = nombre de protons du noyau

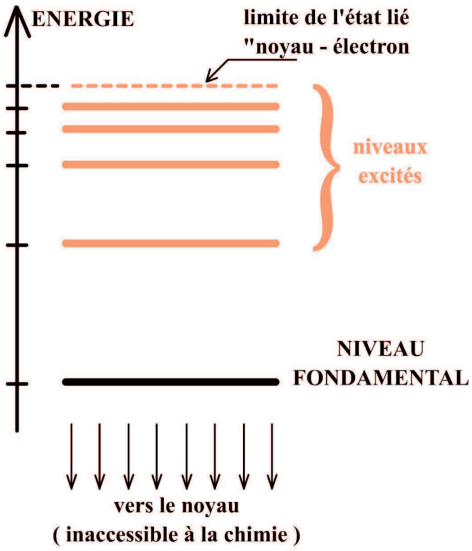
En chimie, on complète cette notation par, éventuellement une précision sur la charge de l'ion.
Exemples :

- $^{12}_{6}C$ est un atome comprenant 6 protons, (12-6) = 6 neutrons, et 6 électrons (neutralité électrique de l'atome)
- $^{27}_{13}Al^{3+}$ est un ion comprenant 13 protons, (27-13) = 14 neutrons et 10 électrons (la charge totale de l'ion est +3 il manque donc 3 électrons par rapport à la neutralité)

Ce qui intéresse particulièrement le chimiste, c'est le cortège électronique. En effet, seul ce cortège se modifie lors d'une réaction chimique. Nous savons même que c'est juste une petite partie de ce cortège qui se réarrange : la partie la plus « externe ».

EN CHIMIE, LE NOYAU DES ATOMES N'EST JAMAIS MODIFIE, MAIS SEULEMENT LES COUCHES EXTERNES DES ATOMES.

Le cortège électronique :



D'après le modèle d'atome le plus abouti, nous savons que le cortège électronique ne contient que des électrons :

- charge électrique $-e = -1{,}6.10^{-19}C$ opposée à celle du proton
- masse $m_e = 9{,}11.10^{-31}kg$ (de l'ordre de 2000 fois inférieure à celle du proton)
- se placent sur des niveaux d'énergie quantifiés

Les deux paragraphes suivant donnent les règles de remplissage des niveaux électroniques.

2) Les nombres quantiques

Les orbitales électroniques sont caractérisées par 3 nombres quantiques :

- n : nommé nombre quantique principal, il peut prendre les valeurs n = 1 (couche K), 2 (couche L), 3 (couche M), 4 (couche N), …
- l : nommé nombre quantique secondaire. Il doit nécessairement vérifier : $l < n$
  ses valeurs possibles sont donc : l = 0 (sous-couche s), l = 1 (sous-couche p),

l = 2 (sous-couche d), l = 3 (sous-couche f), …… l = (n – 1)

- m_l : nombre quantique magnétique. Il vérifie $-l \leq m_l \leq l$, c'est à dire que pour une valeur l fixée, le nombre quantique magnétique peut prendre (2 l +1) valeurs.
  Ainsi, pour une sous-couche « s » il y a 1 seule valeur possible pour m_l (m_l = 0)
  une sous-couche « p » il y a 3 valeurs possibles m_l = -1, 0, 1
  une sous-couche « d » il y a 5 valeurs possibles m_l = -2, -1, 0, 1, 2

les électrons sont quant à eux caractérisés par un nombre quantique qui leur est propre :

- m_s : nombre quantique magnétique de spin. Deux valeurs seulement sont possibles :

$$m_s = \frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad m_s = -\frac{1}{2}$$

3) Les règles de remplissage

- LE PRINCIPE DE PAULI :

« deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques »

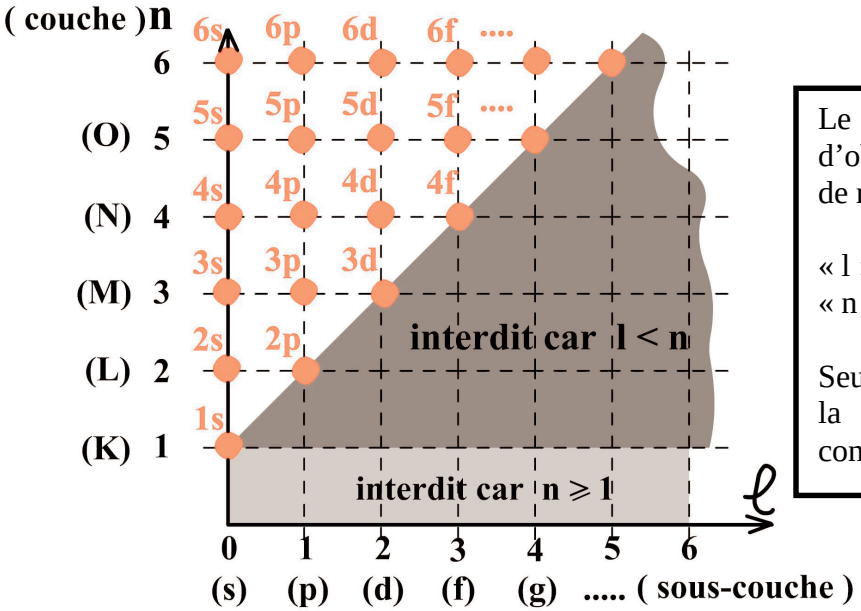
Cela signifie en particulier que nous ne pourrons placer, au plus, que deux (2) électrons par orbitale (c'est à dire par jeu de valeurs {n, l, m_l})

- LA REGLE DE KLESHKOWSKI :

« l'ordre de remplissage des orbitales est celui pour lequel la somme (n + l) croît. Lorsque deux orbitales ont la même somme, on remplit en premier celle de plus petit n »

- LA REGLE DE HUND :

« l'état de plus basse énergie est obtenu en utilisant le maximum d'orbitales du niveau avec des spins parallèles (même m_s) »

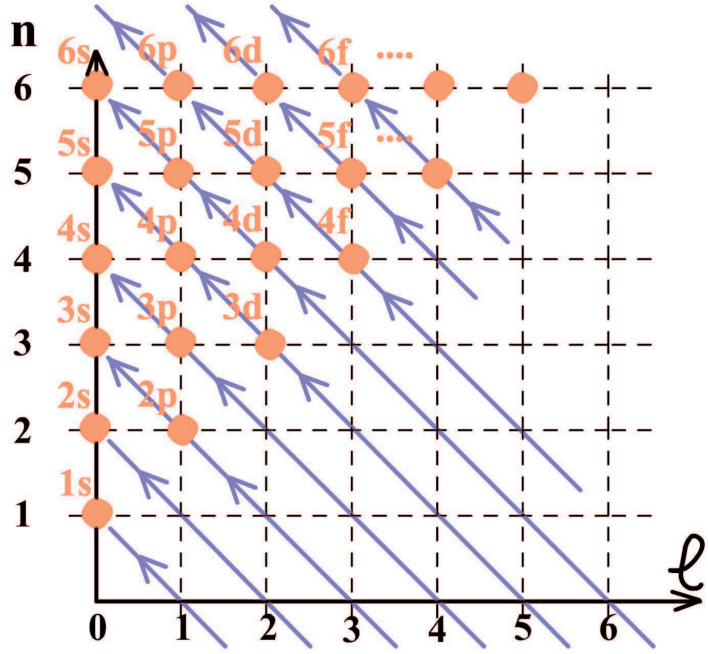


Le tableau ci-contre permet d'obtenir rapidement l'ordre de remplissage.

« l » est placé en abscisse, et « n » en ordonnée.

Seule la partie au-dessus de la diagonale supérieure contient les orbitales

Pour utiliser le tableau, c'est très simple, il suffit d'y rentrer par les diagonales possibles :

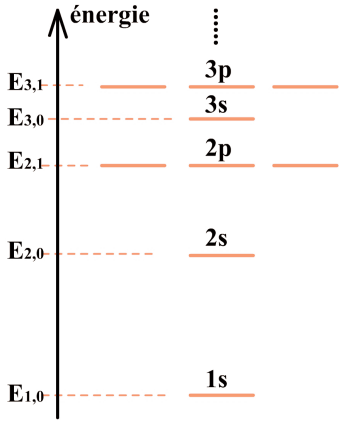


L'ordre de remplissage est :

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

REMARQUES IMPORTANTES :

➔



l'énergie d'un niveau ne dépend que des nombres quantiques « **n** » et « **l** », et non de m_l et m_s. Autrement dit, le diagramme en énergie d'un atome se représente comme ci-contre.

Chaque trait symbolise une orbitale qui pourra recevoir 2 électrons au maximum.

➔ une sous-couche « l » comprend donc (2l +1) valeurs, puisque $-l \leq m_l \leq +l$, soit :

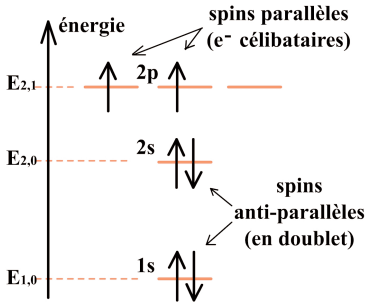
- une seule orbitale possible pour une sous-couche de type « s »
- trois orbitales possibles de même énergie pour une sous-couche de type « p »
- cinq orbitales possibles de même énergie pour une sous-couche de type « d »
- sept orbitales possibles de même énergie pour une sous-couche de type « f »

et rappelons une dernière fois que chaque orbitale qui pourra recevoir 2 électrons au maximum en raison du principe de Pauli.

4) Exemples

Quelques exemples vont nous permettre d'assimiler rapidement ces règles.

- atome de carbone (Z = 6) :

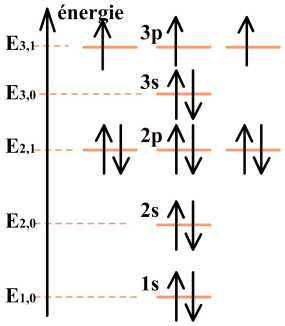


$$1s^2 2s^2 2p^2$$

son diagramme en énergie sera composé d'une couche n =1 complète, et d'une couche n = 2 comprenant 1 doublet et 2 e^- célibataires

- atome de phosphore (Z = 15):

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$$



5) Le schéma de Lewis

Ce qui intéresse essentiellement un chimiste, c'est le comportement des atomes lors des réactions chimiques, or, au cours de n'importe quelle réaction chimique,

NE SE MANIFESTE QUE DES REARRANGEMENTS DES CORTEGES ELECTRONIQUES DES ATOMES

On peut même aller plus loin en remarquant que

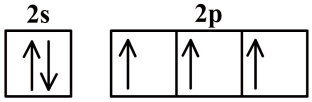
SEULES LES COUCHES LES PLUS EXTERNES (les moins énergétiques) SUBISSENT CES REARRANGEMENTS !

C'est l'objectif du schéma de Lewis.
Ce schéma porte sur les électrons de valence, c'est à dire les électrons appartenant à la couche de « n » le plus élevé, ou à la sous-couche en cours de remplissage.
SIGNALONS AUSSI que ce schéma de Lewis souffre de nombreuses exceptions, et qu'il ne se justifie que pour les éléments des 2 ou 3 premières lignes du tableau périodique.

Dans ce schéma, chaque orbitale est représentée par un carré. Les carrés d'une même sous-couche sont placés côte à côte. Seules les orbitales des électrons de valence sont représentées (les autres orbitales constituent le cœur du cortège électronique, et ne sont jamais modifiées).

Prenons un exemple : l'azote $_7N$:

$1s^2 2s^2 2p^3$ la couche externe est celle de n = 2, on la représente ainsi :



Où on compte 1 doublet et 3 e^- célibataires, soit un schéma de Lewis :

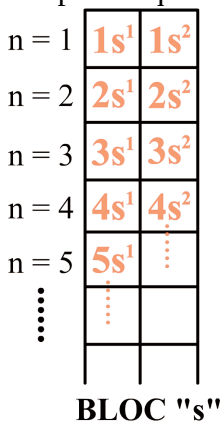
IV LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

1) Principe de construction

Nous rappelons juste, ici, les grandes idées de la construction du tableau périodique des éléments :

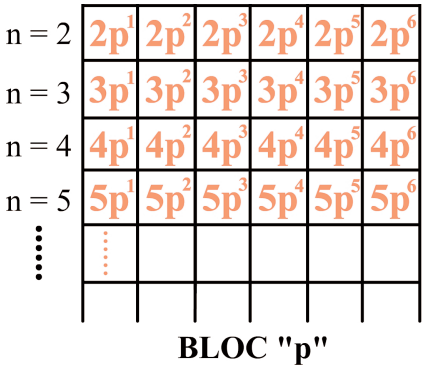
- ➔ les éléments sont classés par « Z » croissant
- ➔ les lignes du tableau périodique sont nommées « **périodes** » et sont identifiées par le nombre quantique principal « n »

  tous les éléments d'une même période ont même configuration de cœur
- ➔ les colonnes de ce tableau regroupent les éléments de même configuration externe et forment les « **familles d'éléments** ».
- ➔ Les éléments d'une même famille présentent des propriétés chimiques (et parfois physiques) similaires. Ce qui justifie l'emploi du terme période, puisqu'en effet, d'une ligne à l'autre, les propriétés se retrouvent (presque …).
- ➔ Les règles de remplissage permettent de comprendre la forme donnée à ce fameux tableau périodique :



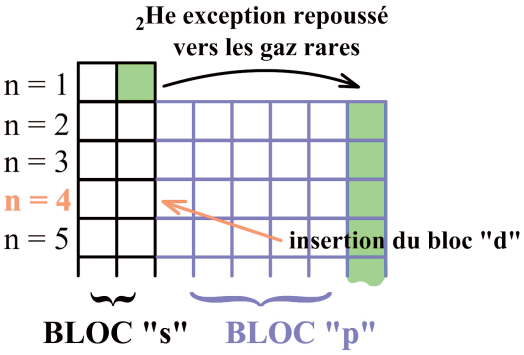
Jusqu'au remplissage de la sous-couche « 4s », on distingue deux blocs :

- un bloc « s »
- un bloc « p »



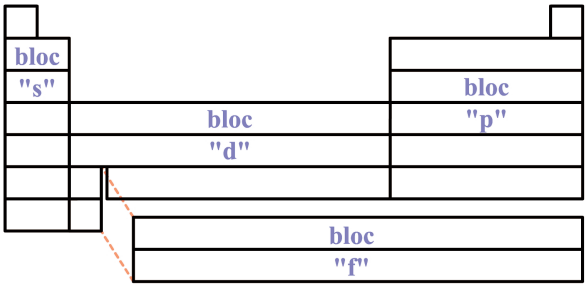
… ce qui devrait donner un tableau comme ci-contre.

MAIS ….. l'hélium constitue une exception, et doit être placé dans la colonne des gaz rares ……



…. à partir de la 4ème ligne le bloc « d » intervient, de même qu'à partir de la sous-couche « 6s », la sous-couche « 4f » doit alors être remplie !

D'où la forme définitive : ➔



➔ quelques familles particulières :

- ***la famille des gaz rares :***

elle est constituée par les éléments situés dans la dernière colonne (He, Ne, Ar, Kr, …) et est caractérisée par des éléments particulièrement stables. Il faut comprendre par là, que ces éléments sont très peu réactifs. Cela s'explique bien par la règle de l'octet :

tous les gaz rares ont leur couche externe saturée à huit électrons (deux pour l'hélium)

- ***la famille des métaux alcalins :***

ses éléments sont ceux de la première colonne du tableau (H, Li, Na, K, …) et ont tendance (entre autre) à donner des ions chargés une fois positivement (H^+, Li^+, Na^+, K^+, ….)

- ***la famille des halogènes :***

ses éléments sont ceux de l'avant-dernière colonne du tableau (F, Cl, Br, I, …) et ont tendance (entre autre) à donner des ions chargés une fois negativement (F^-, Cl^-, Br^-, I^-,…)

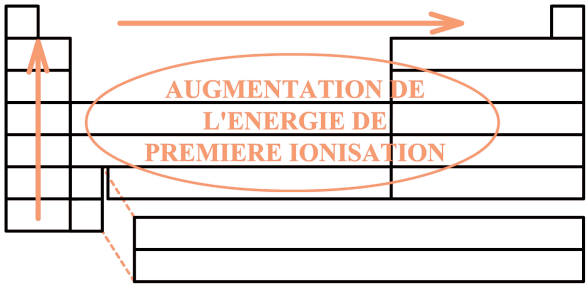
2) Energie de première ionisation

L'énergie de première ionisation est, par définition, l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome placé dans son état gazeux :

$$Atome_{(gaz)} \xrightarrow{E_{i,1}} Ion^+ + e^-$$

Cette énergie d'ionisation, $E_{i,1}$ est l'opposée de l'énergie de l'orbitale de l'électron le moins lié au noyau.

L'évolution de l'énergie de première ionisation est donnée par le schéma ci-contre :

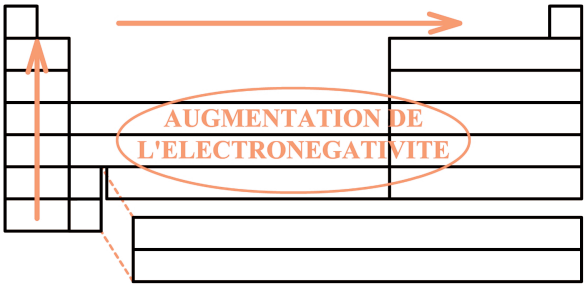


3) Electronégativité

L'électronégativité d'un élément (souvent notée χ) est une grandeur relative (plusieurs échelles existent. Citons l'échelle de Pauling χ_P, l'échelle de Mulliken χ_M …) qui détermine l'aptitude d'un atome « A » à attirer à lui le doublet électronique qui l'associe à un autre atome « B ».

L'évolution de l'électronégativité est donnée par le schéma ci-contre :

Cette évolution est similaire à celle de l'énergie de 1ère ionisation.



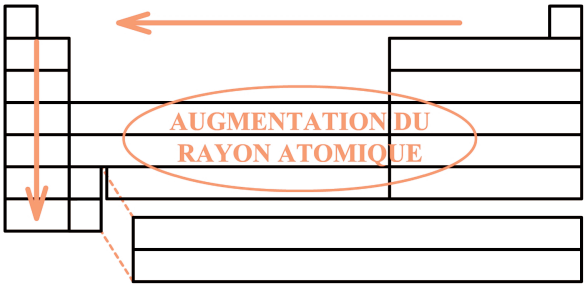
4) Rayon atomique

Nous avons précisé qu'au niveau atomique, la notion de trajectoire n'a plus de sens, et que, par conséquent, parler du rayon d'une trajectoire n'est pas satisfaisant.

En fait, à partir de calculs réalisés dans le cadre de la mécanique quantique, on peut déterminer pour chaque orbitale atomique (O.A.) une distance autour du noyau pour laquelle la densité de présence de l'électron est maximale.

Par convention, cette distance est appelée « **rayon de l'O.A.** », ou encore, par abus de langage, rayon atomique.
Mais, attention, ce rayon atomique n'est en aucun cas celui d'une trajectoire, c'est juste une distance virtuelle qui représente un certain encombrement de l'O.A. …..

Cette fois, l'augmentation du rayon atomique se fait de droite à gauche pour une même ligne et de haut en bas pour une même colonne.

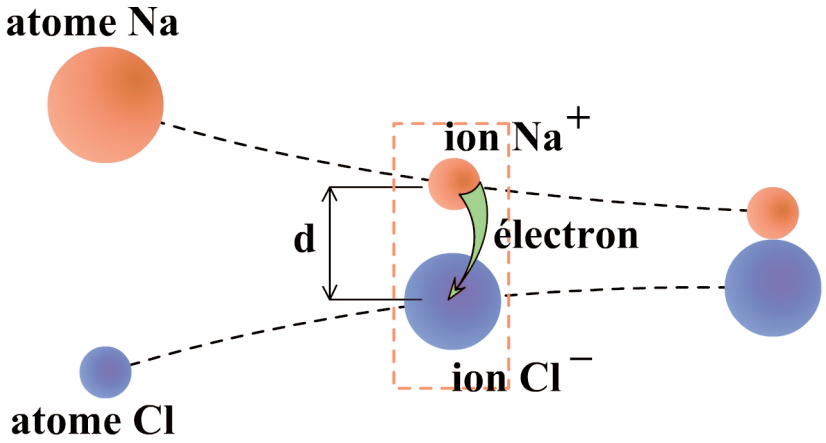


V LES LIAISONS INTERATOMIQUES

1) La liaison ionique

Lors du rapprochement d'un atome alcalin M (ex : un atome de sodium Na de rayon atomique r(Na) = 217 pm) et d'un atome halogène X (ex : un atome de chlore Cl de rayon atomique

r(Cl) = 97 pm), il y a création d'une paire M^+, X^- (Na^+, Cl^-)



En effet, à partir d'une certaine distance d'approche « d », du fait de différences importantes d'électronégativité entre les alcalins et les halogènes, l'atome alcalin (ici Na) peut céder un électron à l'atome halogène (ici Cl). Une paire d'ions est formée, au sein de laquelle règne des forces de Coulomb qui maintiennent l'existence de cette « paire » M^+, X^-

Cette paire possède un pôle + et un pôle -.

Une telle liaison est qualifiée de IONIQUE.

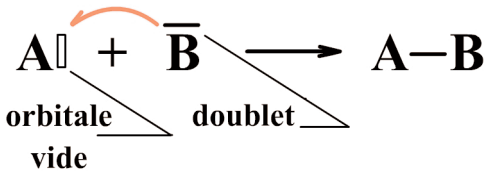
2) La liaison covalente

Au contraire, lorsque des atomes ont des électronégativités voisines, il y a possibilité de liaison entre eux :

- soit par **covalence** : chacun des deux atomes A et B apportent un électron au doublet de liaison :

$$A^{\bullet} + {}_{\bullet}B \longrightarrow A{:}B \quad \text{ou} \quad A{-}B$$

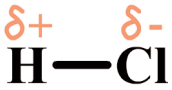
- soit par covalence par coordination : l'un des atomes possède déjà une paire constituée, l'autre atome mettant en jeu une de ses orbitales libres :



REMARQUE IMPORTANTE :

Une liaison n'est jamais totalement ionique ou totalement covalente. C'est pourquoi on combine les deux approches : un trait symbolise la liaison (partiellement covalente) et une « fraction de charge δ » indique le caractère ionique.
Ainsi :

$$0 \leq \left|\delta^{+}\right| = \left|\delta^{-}\right| < 1$$



Lorsque $\delta = 0$ la liaison est totalement covalente (ou peut être considérée comme telle) et lorsque $\delta = 1$ le doublet est totalement accaparé par l'atome le plus électronégatif.

a- règle de l'octet :

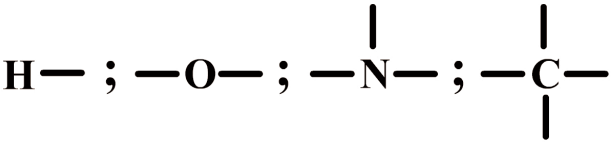
« les atomes d'une molécule partagent autant de doublets d'électrons que nécessaire afin de réaliser leurs octets (ou duet pour l'hydrogène) »

Cette règle souffre de nombreuses contradictions.

b- valence d'un atome :

la valence d'un élément est le nombre de liaisons de covalence que peut former cet élément.

Quelques valences d'atomes :

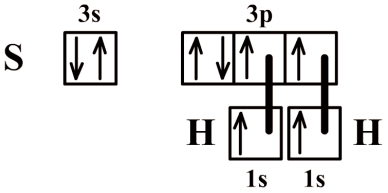


L'hydrogène est monovalent, l'oxygène est divalent, l'azote trivalent et le carbone tétravalent.

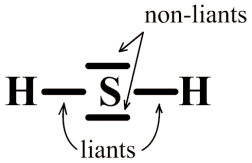
c- exemples :

Cherchons un modèle pour la molécule de sulfure d'hydrogène H_2S .

Ecrivons d'abord les représentations des couches externes des éléments S et H, et cherchons ensuite une combinaison permettant de satisfaire la règle de l'octet (et du duet) :

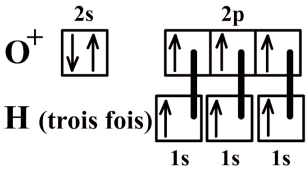


… cette combinaison débouche sur la représentation ci-contre du sulfure d'hydrogène :

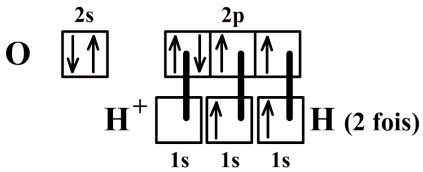


On distingue deux types de doublets : les doublets liants qui participent à la liaison des deux atomes et les doublets non-liants qui appartiennent en propre à un atome.

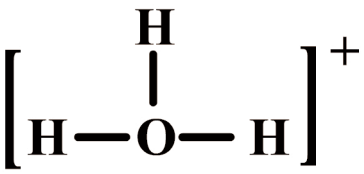
Cherchons de même une représentation de l'ion polyatomique H_3O^+



Deux situations sont envisageables ……



Et aucune de ces situations ne peut être privilégiée par rapport à l'autre. C'est pourquoi un schéma possible pour H_3O^+ fait intervenir une charge + sur l'ensemble de l'ion :



3) La liaison métallique

Une autre forme de liaison se manifeste dans les métaux (très bons conducteurs de l'électricité). Elle est appelée pour cela la **liaison métallique**.

Un métal est constitué par un réseau d'ions positifs baignant dans un ensemble d'électrons dont la mobilité assure la conductivité thermique et électrique et qui maintient la cohésion du réseau.

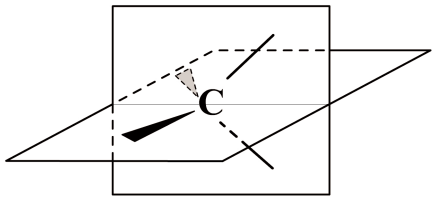
VI QUELQUES COMPOSES ORGANIQUES

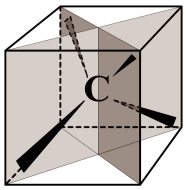
La chimie organique est souvent présentée comme la chimie du carbone. Il ne faut pas se fier aux apparences, l'élément carbone nécessite bien une branche à part de la chimie, puisqu'il s'associe sans pratiquement de limitations à lui même (un atome de C peut engager 4 liaisons avec d'autres C qui à leur tour … etc …).
Ainsi, avec quelques autre éléments (principalement H, O et N) une infinité de combinaisons est possible.
Les plus simples de ces composés ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène. Ce sont les hydrocarbures.

1) Les alcanes

Ce sont des hydrocarbures ne possédant que des liaisons simples.
Autrement dit, les atomes C engagent forcément 4 liaisons et les atomes H une seule.
La formule générale d'un alcane est C_nH_{2n+2}

Remarquons aussi que les schémas du type Lewis ne donnent aucune information spatiale sur la molécule, notamment les angles de ces schémas n'ont aucune valeur précise. Rappelons que les 4 liaisons engagées par le carbone se répartissent spatialement ainsi :





Les molécules des alcanes ne sont donc pas planes ……

- le méthane : c'est le plus simple des alcanes (n = 1) : CH_4
- l'éthane : H_3C-CH_3 (les formules écrites ici sont appelées formules semi-développées)
- le propane : $H_3C-CH_2-CH_3$
- le butane : avec n = 4, deux composés sont possibles. Mais, ces composés, réalisables expérimentalement ont des propriétés physiques et chimiques différentes.

Il est donc nécessaire de disposer d'une nomenclature permettant d'attribuer des noms différents dès lors que les corps sont différents (par exemple lorsque la répartition spatiale est différente …)

2) Principe d'une nomenclature

Nous rappelons ici, les grandes lignes de la nomenclature adoptée :

➔ étape 1 : repérer la plus longue chaîne carbonée linéaire. C'est la chaîne principale.
➔ étape 2 : identifier les groupes alkyles greffés sur cette chaîne principale (substituants).
➔ étape 3 : numéroter la chaîne principale afin d'attribuer aux substituants les numéros les plus faibles
➔ étape 4 : écrire le nom ainsi :

[n° substituant 1 – nom du substituant 1] [n° substituant 2 – nom du substituant 2]- …[préfixe de la chaîne principale]ANE

où les substituants sont placés par ordre alphabétique, et les préfixes sont :

- pour 1 C : méth
- pour 2 C : éth
- pour 3 C : prop
- pour 4 C : but
- pour 5 C : pent
- pour 6 C : hex
- pour 7 C : hept

…..

3) Les alcènes

Ce sont des hydrocarbures possédant au moins une double liaison (nécessairement d'ailleurs entre deux C puisque H est monovalent).
La nomenclature est basée sur le même principe, mais :

➔ la numérotation privilégie la (ou les) double liaison et elle est donc choisie afin d'avoir l'indice le plus faible possible sur la 1ère double liaison rencontrée
➔ la terminaison qui suit le préfixe de la chaîne principale est « ÈNE »

exemple : $H_2C=CH-CH=CH_2$ est nommé buta-1,3-diène

4) Les alcynes

Cette fois, c'est au moins une triple liaison qui est présente dans ces hydrocarbures.
La terminaison qui les caractérise est « YNE » et la triple liaison est privilégiée encore une fois.

5) D'autres fonctions possibles

Les hydrocarbures saturés (les alcanes) ou insaturés (les alcènes et les alcynes) n'ont pas de groupement fonctionnel.

Mais, l'ajout d'un élément comme l'oxygène par exemple entraîne plusieurs possibilités :

- $C-O-H$ groupement alcool
- $C=O$ groupement cétone
- $C-O-C$ groupement éther-oxyde

Ces groupements confèrent certaines propriétés aux molécules qui les portent.
Les alcools ont des propriétés chimiques spécifiques qui les distinguent des cétones ….

Lors de la synthèse de ces produits, il faut pouvoir les séparer et les identifier (pour vérifier leur pureté notamment).

Les méthodes spectroscopiques permettent des analyses très précises.

VII SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

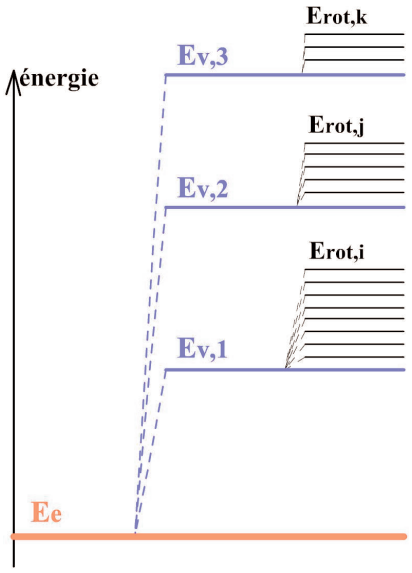
1) Le nombre d'onde

Tout comme on définit la fréquence par l'inverse de la période (si bien que la fréquence représente le nombre de périodes par seconde), on définit le nombre d'onde comme étant l'inverse de la longueur d'onde :

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

le nombre d'onde représente donc le nombre de longueur d'onde par mètre.
Il s'exprime en m^{-1}.

2) Niveau d'énergie d'une molécule



Une molécule possède :

- une énergie cinétique de translation non quantifiée (fonction de T)
- des énergies possibles de rotation
- des énergies possibles de vibration
- des énergies possibles électroniques

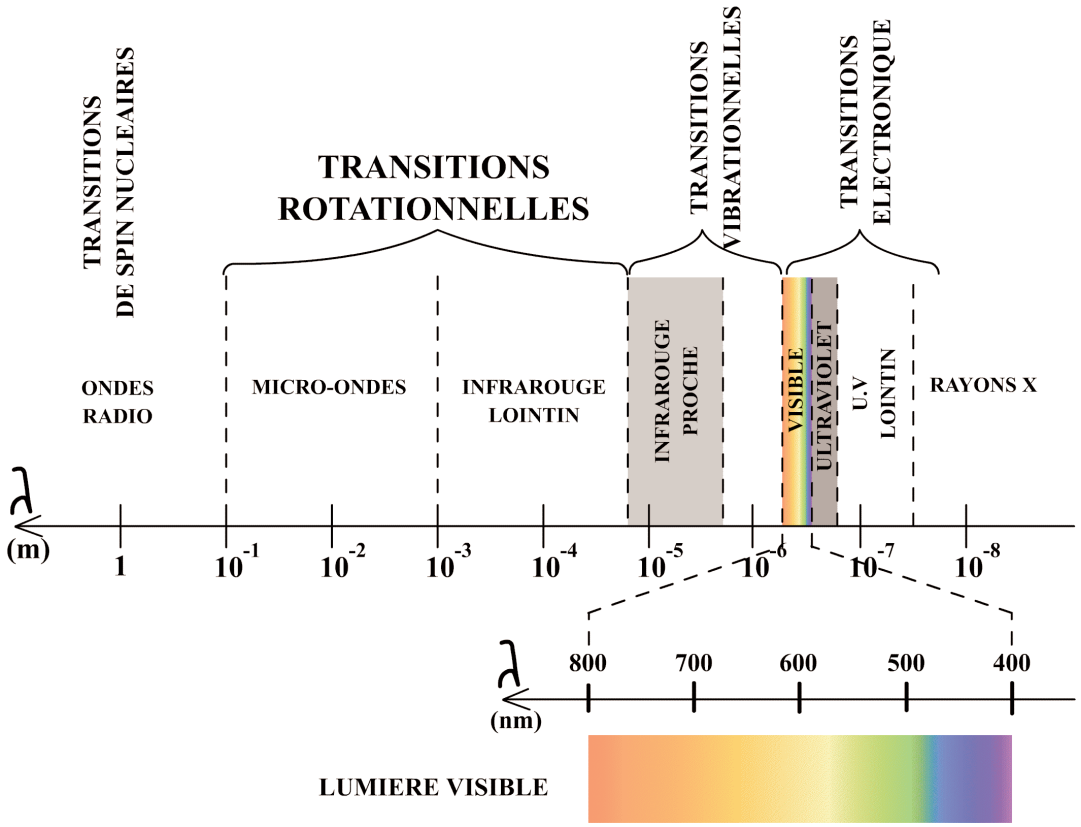
Ces trois dernières formes d'énergie sont quantifiées, c'est à dire qu'elles ne peuvent prendre que certaines valeurs.
De plus :

$$\Delta E_{rot} << \Delta E_{vib} << \Delta E_{élec}$$

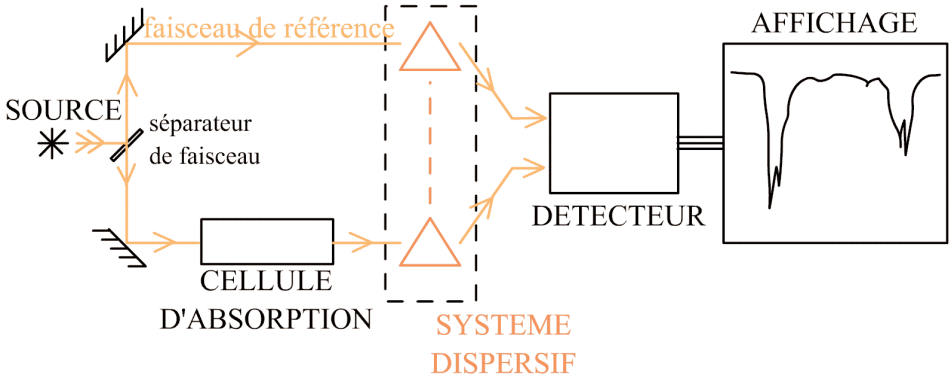
(~ 0,5 kJ/mol) (~10 à 50 kJ/mol) (~ 500 kJ/mol)

3) *Principe de la spectroscopie infrarouge (IR)*

Le spectre des radiations électromagnétique peut être décomposé en plusieurs domaines :



L'IR proche $[2\mu m - 20\mu m]$ permet d'étudier les transitions vibrationnelles.
Le schéma de principe d'un spectroscope IR est le suivant :



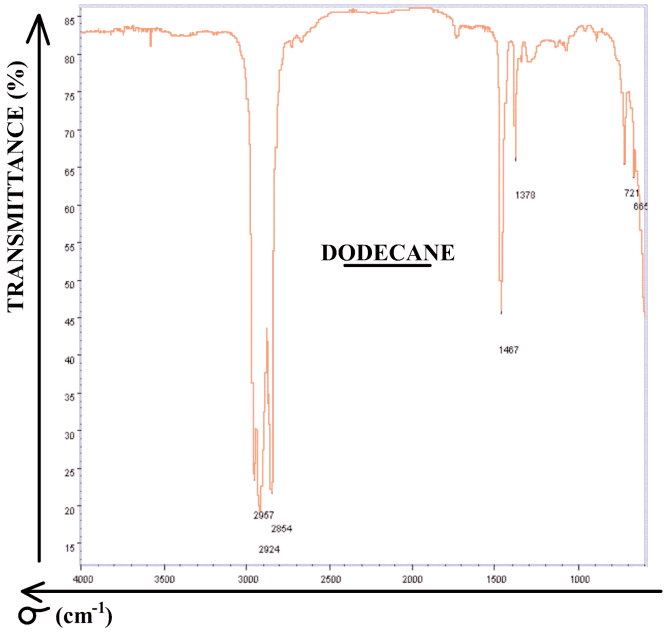
Le faisceau de référence permet la comparaison avec une absence de molécule. Le monochromateur permet de faire varier la longueur d'onde de la source (arc au mercure).

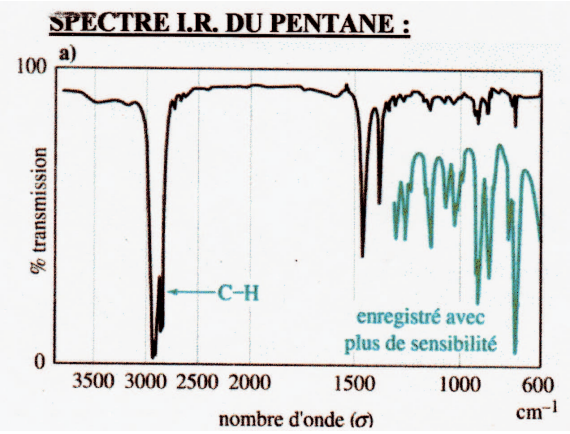
L'habitude en spectroscopie IR est d'utiliser le taux de TRANSMISSION (de 0% à 100%) plutôt que l'absorption.

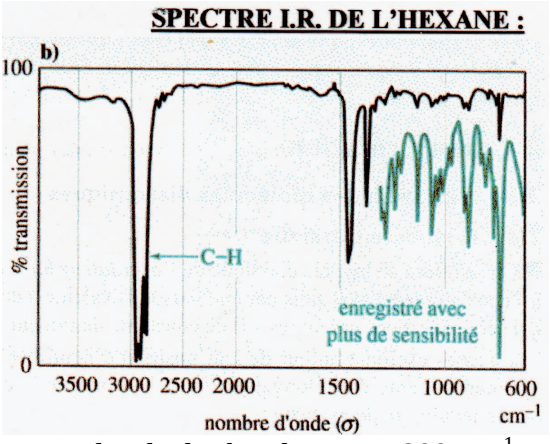
Si la longueur d'onde émise par la source correspond en énergie ($E = h\nu = \frac{h.c}{\lambda} = h.c.\sigma$), à une des énergies de vibration possible de la molécule, alors il y a absorption de la lumière émise, ou encore, abaissement brutal de la transmission.

4) *Exemples de spectres*

Comparons les tracés obtenus avec trois alcanes :

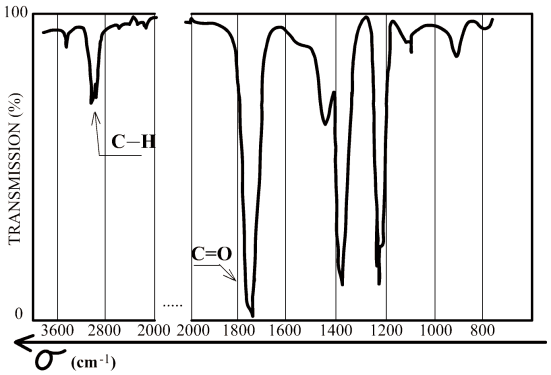
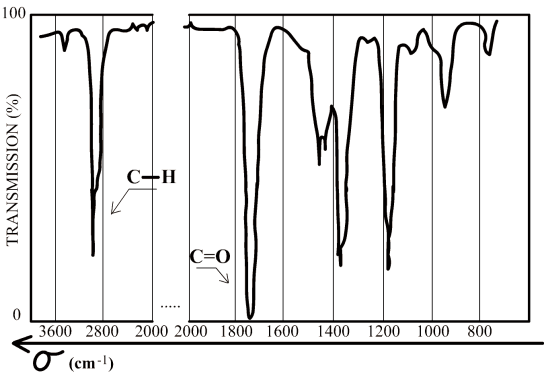






Pour le dodécane, le pentane et l'hexane , il y a une similitude des bandes vers 2900 cm^{-1}.
En dessous de 1500 cm^{-1}, des différences apparaissent.

La bande correspondant à $\sigma = 2900 cm^{-1}$ caractérise les liaisons « C-H »

Vers 1400 cm^{-1} ce sont les vibrations de déformation dans le plan des liaisons C – H

Un examen des spectres du propanone et du butanone (fonction cétone) …..