



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Polycopié du cours

Chimie Générale (Chimie 1)

Présenté par :

Bendaoud-Boulahlib Yasmina

2016-2017



Sommaire

Chapitre I : Rappels et notions fondamentales	3
1. Etats de la matière	3
2. Atomes et molécules	4
2.1. Atomes	4
2.2. Masse atomique	4
2.3. Nombre Avogadro	5
2.4. Mole et masse molaire	5
2.5. Molécules	5
2.6. Masse molaire moléculaire	6
2.7. Composition massique	6
3. Les solutions	7
3.1. Définition	7
3.2. Concentration molaire	7
3.3. Concentration massique	8
3.4. Normalité	8
3.5. Molalité	9
3.6. Fraction molaire	9
3.7. Dilution d'une solution	9
Chapitre II : Structure de l'atome	10
1. L'atome	10
2. Expérience de Rutherford	11
2.1. Structure de l'atome	12
2.2. Caractéristique de l'atome	13
3. Les isotopes	14
3.1. Détermination de la masse des isotopes	14
3.2. La masse atomique moyenne	15
3.3. La cohésion du noyau	15
3.3.1. Energie de cohésion	15
3.3.2. Comparaison d'une réaction chimique par une réaction nucléaire	16
3.3.3. Unité de l'énergie d'un électron	16
3.3.4. L'énergie moyenne de liaison nucléaire	16

Chapitre III : La radioactivité	18
1. Définition	18
2. Rayonnement Alpha (α)	18
3. Rayonnement Bêta ($-\beta$)	18
4. Rayonnement Bêta ($+\beta$)	19
5. Rayonnement gamma (γ)	19
6. La radioactivité naturelle des familles radioactives naturelles	19
7. La décroissance radioactive	20
8. Activité où intensité où vitesse radioactive	21
9. Période radioactive	21
10. Domaines d'application	21
Chapitre IV : Quantification de l'énergie	23
1. Théorie ondulatoire de la lumière	23
1.1. Ondes lumineuses	23
1.2. Théorie quantique (Nature corpusculaire de la lumière)	24
1.3. Effet photoélectrique	24
2. Spectre optique d'émission de l'hydrogène	25
2.1. Résultats expérimentaux	25
2.2. Interprétation du spectre	26
3. Modèle classique de l'atome	26
3.1. Modèle de Rutherford	26
3.2. Modèle de Bohr	27
3.2.1. Postulats de Bohr	27
3.2.2. Rayon de l'atome d'hydrogène	28
3.2.3. Energie de l'atome d'hydrogène	29
3.2.4. Transition entre niveaux électroniques	30
3.3. Spectre des ions hydrogénéoïdes	31
3.4. Les nombres quantiques	32
3.5. Energie d'ionisation	33
3.6. Structure électrique des atomes poly-électriques	33
3.6.1. Règle de Klechkowsky	33
3.7. Règles de remplissage des orbites atomique	34
3.7.1. Principe de stabilité	34

3.7.2. Principe d'exclusion de Pauli	34
3.8. Règle de Hund	35
3.8.1. Couche de valence	35
Chapitre V : Classification périodique des éléments	36
1. Principe de la classification périodique	36
2. Lignes ou périodes	36
3. Colonnes ou groupes	36
3.1. Sous-groupes A	36
3.2. Sous-groupe B	36
4. Les différents blocs du tableau périodique	37
5. Les familles chimiques	39
5.1. Les alcalins	39
5.2. Les alcalino-terreux	39
5.3. Les halogènes	39
5.4. Les métaux de transition	40
5.5. Les gaz rares	40
5.6. La règle de l'octet	40
Chapitre VI : Thermodynamique chimique	42
1. Introduction	42
1.1. Système	42
1.2. Gaz parfait	42
2. Le travail des forces de pression (W)	43
3. Premier principe de la thermodynamique	46
4. Application du 1 ^{er} principe au système chimique	47
4.1. La chaleur d'une réaction	49
4.2. Loi de Hess	49
4.2.1. Cycle de Hess	50
4.2.2. Loi de combinaison fixe de Hess	50
4.3. Effet de la température sur la chaleur de la réaction, loi de Kirchoff	51
4.4. Energie de liaison	52
4.5. Energie réticulaire	53
Chapitre VII : Liaison chimiques	54
1. La liaison ionique	54

1.1. Formation d'une liaison ionique	54
1.1.1. Formation d'une paire d'ions (état gazeux)	54
1.1.2. Facteurs favorisant la liaison ionique	55
1.1.3. Représentation de Lewis	55
2. La liaison covalente	55
2.1. Liaison par appariement électronique	55
2.1.1. Valence d'un atome	56
2.1.2. Règle d'octet	56
2.1.3. Structure de Lewis des molécules diatomiques	57
2.2. Liaisons datives	57
2.3. Structure de Lewis de molécules poly-atomiques	58
2.3.1. Pour les composés ioniques	58
2.3.2. Résonance et mésomérie	58
2.3.3. Espèces à nombre impair d'électrons	59
2.3.4. L'octet incomplet	59
2.3.5. Les octets étendus	59
2.4. Paramètre de la liaison covalente	60
2.4.1. Force de la liaison	60
2.4.2. Longueur de liaison	61
Chapitre VIII : Cinétique chimique	62
1. Définition	62
2. Vitesse de réaction	62
3. Ordre de la réaction	62
4. Molécularité	62
5. Réaction d'ordre simple	63
5.1. Réaction d'ordre zéro (0)	63
5.2. Réaction d'ordre un (1)	63
6. Détermination de l'ordre d'une réaction	63
Références bibliographique	65

AVANT-PROPOS

Le présent polycopié de cours que je présente, dans le cadre de mon habilitation (HDR) s'adresse non seulement aux étudiants des tronc-communs Sciences alimentaire (INATAA), science de la terre, sciences biomédicales (médecine, pharmacie chirurgie dentaire), tronc-communs de la biotechnologie, tronc-communs de l'école nationale polytechnique ; etc...qui reçoivent un enseignement général de chimie ; mais également à tous ceux qui doivent connaître les bases modernes de cette science, sans pour autant devoir en traiter chaque jour en spécialiste.

Le présent cours constitue une introduction aux lois et concepts qui couvrent les propriétés de la matière et ses transformations. Bien qu'elles aient été conçues pour les étudiants qui se destinent aux sciences alimentaires, sciences biomédicales et pharmaceutiques, leur usage est évidemment possible pour qui veut accéder aux fondements de la chimie.

Ce polycopié porte essentiellement sur les notions fondamentales de chimie générale (structure de la matière).

Avec des étudiants de formation et de niveau souvent très différents, l'enseignant du premier cycle de l'enseignement supérieur rencontre des difficultés pédagogiques non négligeables. Pour cela, un rappel de quelques notions fondamentales (les états de la matière, les atomes et les molécules, les solutions) est nécessaire pour la compréhension du programme que ce soit en cours, en travaux dirigés ou en travaux pratiques. Les notions les plus modernes dans le domaine de la structure de la matière ont été plus détaillées dans ce cours.

Ce polycopié commence par des rappels et des notions générales dans le chapitre (I) afin de faire une plate forme aux étudiants. Le chapitre (II) se rapporte à la structure de l'atome (l'atome, les isotopes, etc..)

Le chapitre (III) traite de la radioactivité (réactions nucléaires, loi de décroissance radioactive, etc...).

Dans le chapitre (IV), on étudie la quantification de l'énergie dans le modèle semi-atomique (dualité onde-corpuscule de la lumière, spectre optique de l'hydrogène, modèles classiques de l'atome, spectre des ions hydrogénoïdes...).

Le chapitre (V) est dédié à la classification périodique des éléments où seront traités plusieurs points (principe de la classification périodique, lois et propriétés, propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, les familles chimiques).

Le chapitre (VI) concerne l'étude de la thermodynamique chimique en passant par les propriétés des gaz parfaits, les transformations de l'état, le 1^{er} principe et l'application du 1^{er} principe de la thermodynamique sur les réaction chimiques, la loi de Hess et la loi de Kirchoff. Etc.....

Le chapitre (VII) est consacré à la liaison chimique (la liaison ionique, la liaison covalente, structure de Lewis, la liaison dative.....)

Le dernier chapitre (chapitre VIII) est réservé à la cinétique chimique ou on étudie l'évolution dans le temps des systèmes réactionnels

Ce polycopié de cours représente une synthèse des cours que j'ai assurés depuis mon recrutement en 2001 à ce jour au sein de plusieurs départements à l'université de Tébessa (Technologie, science exacte et sciences de la terre) et à l'université des frères Mentouri Constantine (à l'institut de l'INATAA).

Programme et Contenu de la matière (chimie 1)

- 1- Notions générales
- 2- Structure de l'atome
- 3- Noyau et radioactivité
- 4- Classification périodique des éléments
- 5- Etat de la matière
- 6- Thermodynamique chimique
- 7- Cinétique chimique

Chapitre I : Rappels et notions fondamentales

La matière se trouve dans la nature sous forme de mélanges (homogène ou hétérogène), et sous formes de corps purs.

La séparation des mélanges hétérogènes par l'action d'un procédé physique donne des mélanges homogènes, ces derniers peuvent de nouveau être séparés pour avoir des corps purs. Il existe plusieurs techniques de séparation des constituants d'un mélange en corps purs (distillation, décantation,...) et des constituants de corps purs composés en corps purs simples (électrolyse, radiolyse, etc).

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

- ✓ Corps purs simples constitués d'un seul type d'élément
Exemple : O_2 , O_3 , H_2 , Fe, etc....
- ✓ Corps purs composés constitués de deux ou plusieurs éléments
Exemple: H_2O , $FeCl_2$, HCl , H_2SO_4 , etc...).

La matière est constituée donc de particules élémentaires : les atomes, actuellement, il y a 114 espèces d'atomes connues. Elles diffèrent par leurs structures et leurs masses.

1. Etats de la matière

La matière existe sous trois formes : solide, liquide et gaz. La température et la pression jouent un rôle très important dans le changement d'état. Le passage de la matière de l'état solide à l'état liquide se fait par fusion, de l'état liquide à l'état gazeux par vaporisation et de l'état solide à l'état gazeux par sublimation. Ces transformations sont illustrées par la Figure 1 ci-dessous :

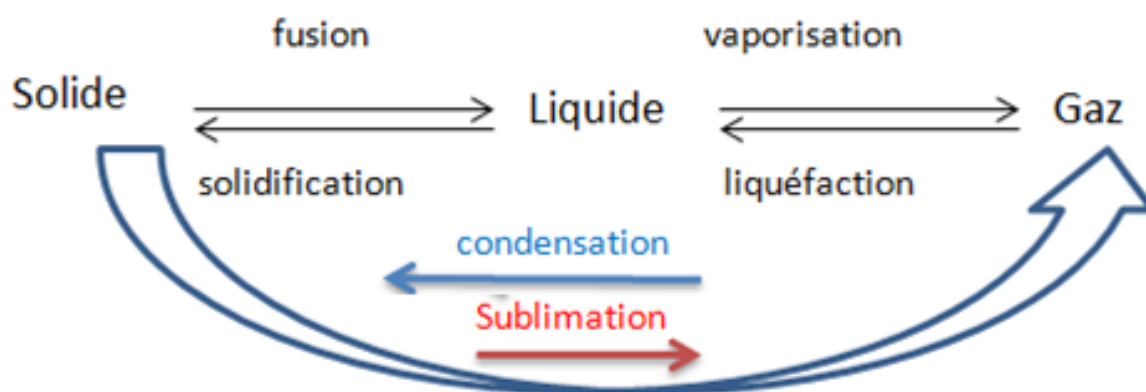


Figure 1. Les états de la matière et ses transformations.

2. Atomes et molécules

2.1. Atomes

La notion d'atome remonte à 400 ans avant J.C., apparaissant dans les écrits de Démocrite, un philosophe grec, mais les premières preuves expérimentales de l'existence des atomes ont été rassemblées en 1805 par Dalton :

- ✓ Loi des proportions définies énoncée par Joseph Proust, selon laquelle lorsque deux ou plusieurs corps simples s'unissent pour former un composé défini, leur combinaison s'effectue toujours selon un même rapport pondéral. Cette loi constitue, avec la loi des proportions multiples, la base de la stœchiométrie en chimie.
- ✓ Loi de conservation de la masse au cours d'une réaction (Lavoisier « lors d'une réaction chimique, la masse totale des réactifs est égale à la masse totale des produits formés »).

Lavoisier émit son hypothèse atomique, suggérant que la matière est constituée d'atomes et qu'un élément est caractérisé par des atomes de même masse. Lors d'une réaction chimique, les atomes ne sont ni créés, ni détruits ; ils se recombinent. Ses travaux lui permirent d'élaborer une échelle des masses atomiques relatives avec quelques erreurs dues à des mauvaises formulations des composés chimiques, par exemple il considéra que la formule de l'eau était HO conduisant à une masse 2 fois trop petite pour l'oxygène.

- L'atome est une quantité de matière infiniment petite (un diamètre $d \approx 1 \text{ \AA}$ et une masse $m \approx 10^{-26} \text{ kg}$).

Exemple :

- L'atome de carbone C a un diamètre d de ($d = 1,8 \text{ \AA}$) et une masse m de ($m \approx 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$).
- Un élément chimique X est une espèce donnée d'atomes. Il est caractérisé par un numéro atomique Z et un nombre massique A , est désigné par une abréviation appelée symbole ${}^A_Z X$.

Exemple :

L'hydrogène ($Z=1$, $A=1$, symbole ${}^1_1 H$) ; le carbone ($Z=6$, $A=12$, symbole ${}^{12}_6 C$) ; le Silicium ($Z=14$, $A=28$, symbole ${}^{28}_{14} Si$) ; etc...

2.2. Masse atomique

Avant la découverte du spectromètre de masse par Aston en 1927, il était impossible de déterminer la masse d'un atome. Cependant, on savait que l'hydrogène était l'élément le plus léger et donc arbitrairement, on considéra que la masse de l'hydrogène (H) était de 1 u.m.a (unité de masse atomique). Les masses des autres éléments étaient déduites notamment de la mesure des densités et des masses volumiques des gaz avec l'hypothèse

que des volumes égaux des gaz contiennent le même nombre de molécules à température et pression identiques (Hypothèse d'Avogadro).

Exemple :

Calcul de la masse relative de l'oxygène par Avogadro en 1811 :

Densité de O₂ = 1,10359 (mesurée par Gay-Lussac)

Densité de H₂ = 0,07321

Masse atomique de l'oxygène O: $M_{mO} = \frac{1,10359}{0,07321} \times 1 \text{ uma} = 15,0743 \text{ u.m.a.}$

2.3. Nombre Avogadro

La constante d'Avogadro est le nombre d'entités élémentaires contenues par mole de ces mêmes entités. Le symbole de la constante d'Avogadro est N_A et son unité est mol⁻¹. Le calcul du nombre d'atomes dans 12 g de carbone donne : (Les unités pour la relation suivante)

$$N_A = \frac{12}{1,9926 \times 10^{-23}} = 6,02288 \times 10^{23}$$

La valeur approchée du nombre d'Avogadro est: N_A = 6,022 x 10²³ mol⁻¹

2.4. Mole et masse molaire

Les masses des atomes sont toutes très petites (entre 10⁻²⁴ et 10⁻²⁶ kg) et donc peu pratiques à utiliser dans le monde macroscopique.

La mole (mol) est l'unité que les chimistes utilisent pour exprimer un grand nombre d'atomes.

On définit une mole comme étant le nombre d'atomes qu'il y a dans 12g de carbone 12. Le nombre d'atomes dans une mole est appelé Nombre d'Avogadro (N_A = 6.023 × 10²³ mol⁻¹).

La masse molaire (M) est la masse d'une mole d'atomes. L'unité de masse atomique est le 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12.

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} \times M_{m(^{12}\text{C})} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A}$$

$$1 \text{ uma} = 1,6605 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Exemple :

$M_{mNa} = 3,8 \times 10^{-23} \text{ g} \Rightarrow M_{Na} = m \times N = 23 \text{ g/mol.}$

2.5. Molécules

Une molécule est une union de deux ou plusieurs atomes liés entre eux par des liaisons.

C'est la plus petite partie d'un composé qui a les mêmes propriétés que le composé.

Exemples :

H₂O, H₂, HCl, H₂SO₄, etc....

2.6. Masse molaire moléculaire

La masse molaire moléculaire est la masse d'une mole de molécules. Elle est égale à la somme des masses atomiques des éléments qui la constituent.

Exemple :

$$M_{NaOH} = M_{Na} + M_O + M_H = 40 \text{ g/mol}$$

Et la masse d'une molécule $NaOH$ est $Mm_{NaOH} = \frac{40}{N_A} = 6,6 \times 10^{-23} \text{ g} = 40 \text{ u.m.a.}$

Une réaction chimique est en fait un échange d'atomes entre les molécules dans des conditions expérimentales définies. Les molécules peuvent être constituées uniquement de deux atomes (par exemple, le dioxygène est composé de deux atomes d'oxygène) ou de plusieurs millions d'atomes, cas d'une macromolécule (exemples : molécule de cellulose ou du Nylon).

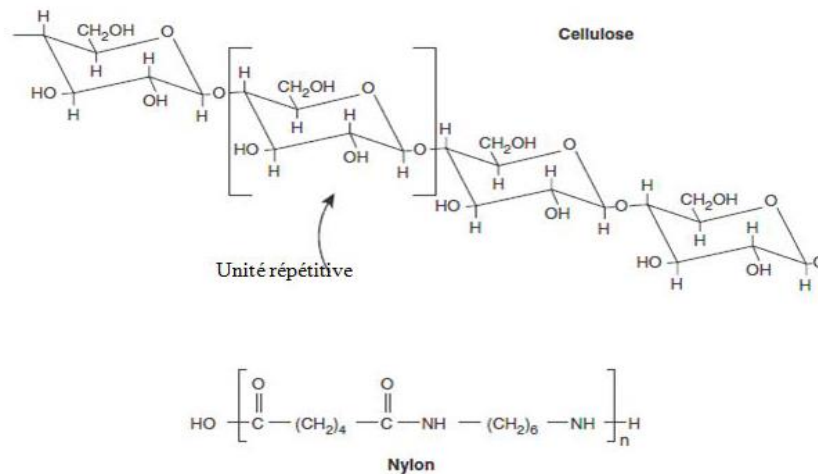


Figure 2. Deux macromolécules

2.7. Compositions massique

La composition massique d'un composé chimique est donnée par : la division de la masse du composant (l'élément, molécule ou soluté) par la masse totale du mélange (composé ou solution). Le pourcentage massique indique le pourcentage de chaque élément contenu dans un composé chimique.

Exemple 1 :

Dans l'eau le pourcentage massique en oxygène et en hydrogène sont respectivement 88,8% et 11,2%

Exemple 2 :

Un gaz contient 81,1% de bore et 18,9% d'hydrogène ; sachant que sa masse molaire est de 53,32g/mol et les masses molaires du bore et de l'hydrogène sont respectivement ($M_B = 10,811 \text{ g/mol}$ et $M_H = 1 \text{ g/mol}$).

On suppose le gaz est d'une formule brute de B_xH_y . La masse molaire du gaz est :

$$M_{gaz} = 53,32 = x \cdot 10,811 + y \cdot 1$$

$$x = \frac{81,1 \times 53,32}{10,811} \text{ et } y = \frac{18,9 \times 10^{-2} \times 53,32}{1}$$

On obtient $x = 3,999$ et $y = 10,07$

La formule moléculaire du gaz est donc B_4H_{10} .

3. Les solutions

3.1. Définition

Une solution est obtenue par dissolution d'une espèce chimique (soluté) dans un solvant. L'espèce chimique dissoute s'appelle le soluté ; il peut être sous forme solide, liquide ou gaz. Après dissolution, le soluté peut être sous forme d'ions ou sous forme de molécules. Une solution est dite aqueuse si le solvant est l'eau.

Exemple :

L'obtention d'un verre d'eau sucré exige la dissolution d'un morceau de sucre dans l'eau. Le sucre constitue le soluté, tandis que l'eau joue le rôle de solvant.

Une solution est dite saturée quand le solvant ne peut plus dissoudre le soluté.

3.2. Concentration molaire

La concentration molaire d'une espèce chimique en solution est la quantité de matière de soluté par litre de solution.

La concentration molaire d'une espèce chimique A se note C_A ou $[A]$.

Elle s'exprime en mol.L^{-1} .

$$C_A = \frac{n_A}{V_{sol}} \text{ ou } [A] = \frac{n_A}{V_{sol}}$$

Avec n : nombre de mole de l'espèce chimique en mole (mol),

V_{sol} volume de la solution en litres (L),

C_A ou $[A]$ concentration en mole par litre (mol.L^{-1}).

Exemple :

Afin de sucrer une tasse contenant 150 mL de thé, on ajoute un morceau de sucre de 6,0 g. Le sucre est constitué majoritairement de saccharose de formule $C_{12}H_{22}O_{11}$ de masse molaire $M=342,0 \text{ g.mol}^{-1}$. La concentration molaire en saccharose est $[C_{12}H_{22}O_{11}]$

La quantité de matière en sucre est : $n(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{m(C_{12}H_{22}O_{11})}{M(C_{12}H_{22}O_{11})} = \frac{6}{342} = 1,75 \times 10^{-2}$ mol

Si le volume du sucre est négligeable $V_{solution} = V_{solvant}$

$$[C_{12}H_{22}O_{11}] = \frac{n(C_{12}H_{22}O_{11})}{V_{solution}} \text{ or } V_{sol} = 150 \text{ mL} = 0,15 \text{ L}$$

$$[C_{12}H_{22}O_{11}] = 1,169 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

3.3. Concentration massique

La concentration massique d'une espèce chimique en solution est la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique se note C_m , elle s'exprime en g.L^{-1} .

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

Avec C_m est exprimé en g.L^{-1} , $m_{\text{espèces}}$ est exprimé en g et V_{solution} en L

Lorsque la concentration molaire est connue, on peut également calculer la concentration massique par la relation :

$$c_A = \frac{n_A}{V_{\text{sol}}} \text{ et } c_m = \frac{m_A}{V_{\text{sol}}} \text{ or } n_A = \frac{m_A}{M} \Rightarrow \frac{c_m}{c_A} = \frac{m_A}{n_A} = M = C_m = C_A \times M$$

Avec C_m en g.L^{-1} ; C_A en mol.L^{-1} ; M en g.mol^{-1} .

Exemple :

Afin de préparer une solution de diiode (I_2), on dissout une masse $m = 50,0\text{mg}$ de cristaux de diiode (I_2) dans $75,0\text{mL}$ de cyclohexane. La concentration massique du diiode dans le cyclohexane est :

$$C_m = \frac{m_A(I_2)}{V_{\text{sol}}}$$

$$m_A(I_2) = 50 \cdot 10^{-2} \text{g et } V_{\text{sol}} = 75 \text{mL}$$

$$C_m = 6,67 \times 10^{-1} \text{g.L}^{-1}$$

3.4. Normalité

La normalité (N) est le nombre d'équivalent-grammes par litre de solution.

$$N = \frac{n_{\text{eq-gr}}}{V} \text{ (éq-gr.L}^{-1}\text{)}$$

$$n_{\text{eq-gr}} = \frac{m}{\text{éq-gr}}$$

$$\text{éq-gr} = \frac{M}{Z} \Rightarrow n_{\text{eq-gr}} = Z \times \frac{m}{M}$$

$$n_{\text{eq-gr}} = Z \times n$$

Donc :

La normalité est définie comme la concentration molaire C_M multipliée par un facteur d'équivalence (Z). Depuis la définition du facteur d'équivalence dépend du contexte (réaction qui est à l'étude).

$$N = C_M \times Z$$

Z en équilibre acido-basique est le nombre des ions H^+ ou OH^- échangés

Z en équilibre oxydo-réduction est le nombre d'électrons échangés

3.5. Molalité

La molalité d'une solution (b_i) est définie comme la quantité d'un constituant n_i (en moles) divisée par la masse du solvant m_{solvant} (Pas la masse de la solution). La molalité s'exprime en moles par kilogramme (mol/kg). On indique à la molalité d'un constituant (i) par le symbole (b_i) pour ne pas confondre avec le symbole de la masse (m).

$$b_i = \frac{n_i}{m_{\text{solvant}}}$$

3.6. Fraction molaire

Si on considère n_1 moles de solvant et n_2 moles de soluté, les fractions molaires du solvant et du soluté sont respectivement x_1 et x_2 :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ et } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Donc pour généraliser, on peut écrire :

$$x_i = \frac{n_i \text{ (en mol)}}{\sum_i n_i \text{ (en mol)}}$$

3.7. Dilution d'une solution

Diluer une solution, c'est obtenir une nouvelle solution moins concentrée que la solution initiale, en ajoutant du solvant. La solution initiale se nomme solution mère et la solution diluée se nomme la solution fille. Au cours d'une dilution, la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas : $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$ or $n_{\text{mère}} = C_0 V_0$ et $n_{\text{fille}} = C_1 V_1$

D'où : $C_0 V_0 = C_1 V_1$

Exemple :

Pour préparer un volume $V_1 = 100$ ml d'une solution fille d'hydroxyde de potassium de concentration $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, à partir d'une solution d'hydroxyde de potassium mère de concentration $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, il faut prélever un volume V_0 de la solution mère égale à : $n_0 = n_1$ donc : $C_0 V_0 = C_1 V_1 \Rightarrow V_0 = \frac{C_1 \times V_1}{C_0}$ donc $V_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ L}$

Il faut donc prélever 5 mL de la solution mère et compléter le volume à 100 mL.

Chapitre II : Structure de l'atome

Les chimistes ont mis en évidence une centaine d'éléments qui, tels que l'oxygène ou l'hydrogène, entrent dans la composition de la matière. Les savants du XIX^{ème} siècle, en mettant en évidence les lois pondérales de la chimie, ont établi une échelle où tous les éléments connus se classent par nombre de masse. En choisissant arbitrairement l'unité pour l'élément le plus léger (H^1), tous les éléments se voient alors attribuer un nombre de masse bien défini. La chimie moderne a montré que ces propriétés sont dues à l'existence des atomes. Chaque élément correspond à une espèce d'atomes ou à une famille d'isotopes ayant une masse donnée.

1. L'atome

Vers le 15^e siècle, des savants commencèrent à progresser dans la connaissance de la matière et à mettre en doute les concepts aristotéliens du monde et de la matière. **Robert Boyle** (1627-1691), chimiste anglais, la matière était faite de quelques substances simples appelées éléments.

Dans les années 1780, **A. L. Lavoisier** (1743-1794) réussit à décomposer l'oxyde de mercure et énonça la loi de la conservation de la masse :

"Rien ne se perd, rien ne se crée, mais tout se transforme".

Lorsqu'en 1803, le chimiste britannique **J. Dalton** (1766-1844) étudia les réactions chimiques, il fonda sa théorie sur l'existence de petites particules insécables, les atomes. La théorie atomique de Dalton ne fut pas acceptée tout de suite dans la communauté scientifique. Elle ne découlait pas d'une observation expérimentale directe comme les lois précédentes, elle était plutôt le fruit d'une déduction logique. Personne n'avait jamais vu d'atomes... alors comment y croire?

J. J. Thomson (1856 - 1940) qui découvrit l'électron en 1897, a proposé un modèle, dans lequel il compare l'atome à une boule de matière de charge électrique positive, « piquée » d'électrons, particules de charge négative (Figure 3). Dans un matériau solide comme l'or, ces sphères seraient empilées de façon à occuper un volume minimal.

Millikan, par simple mesure de vitesse par le rapport de la distance parcourue sur le temps mis pour la parcourir sur une gouttelette d'huile qu'il ionisait en l'irradiant par rayons X, observa **expérimentalement** que les valeurs d'ionisation étaient toutes **multiples entières de $e=1,592 \times 10^{-19} \text{ C}$** , constante que l'on connaît aujourd'hui sous le nom de charge élémentaire (avec une valeur mise à jour légèrement différente : **$e=1,60217646 \times 10^{-19} \text{ C}$**) et que l'on note traditionnellement e ; cette expérience s'est avérée être la première preuve de la quantification de la charge électrique qui est strictement toujours un multiple *entier* positif ou négatif de cette valeur fondamentale e .

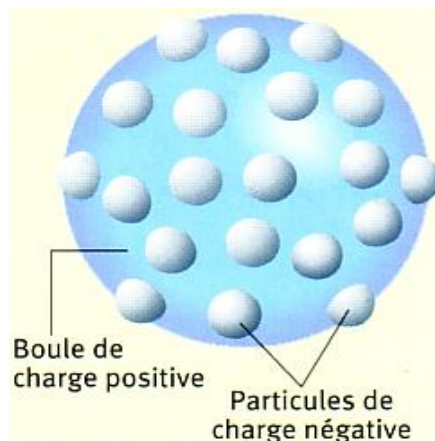


Figure 3. Le modèle de l'atome de Thomson.

Toute matière est constituée de particules élémentaires indivisibles lors des transformations chimiques. Ces particules microscopiques simples, qui ne peuvent être fractionnées, indestructibles sont appelées les atomes.

Ces atomes sont désignés par des symboles avec une lettre majuscule où deux lettres dont la première est en majuscule et la deuxième en minuscule pour différencier entre les éléments qui commencent par la même lettre (H, C, Cl, N, Ne, O, F, Fe.....) et ont des propriétés physiques et chimiques propres et ils constituent les éléments de la matière.

2. Expérience de Rutherford

Lord **E. Rutherford**, (1871-1937), physicien britannique, fut, en 1908, lauréat du prix Nobel de chimie pour ses découvertes sur la structure de l'atome. En 1909, E. Rutherford réalise une expérience décisive pour la connaissance de la structure de l'atome en bombardant une mince feuille d'or avec des particules neutres. Il observa que la plupart des particules traversaient la feuille sans être déviées, alors que certaines étaient détournées.

Rutherford vient juste de montrer que les particules α émises par certaines sources radioactives sont des ions hélium (He^{2+}) (atomes d'hélium ayant perdu 2 électrons). Lors de son expérience, il bombarde une feuille d'or de très faible épaisseur ($0,6 \mu\text{m}$) par des particules α émises par une source de radium. Les taches qui apparaissent sur un écran fluorescent lui permettent de connaître la trajectoire suivie par les particules (Figure 4)

Rutherford constate alors que la grande majorité d'entre elles traversent la feuille d'or sans être déviées, la tache lumineuse principale observée sur l'écran garde en effet la même intensité avec ou sans feuille d'or. Quelques impacts excentrés montrent que seules quelques-unes sont déviées. D'autres (1 sur $2 \cdot 10^4$ à $3 \cdot 10^4$) semblent renvoyées vers l'arrière.

En 1911, après une longue réflexion, Rutherford propose un nouveau modèle, dans lequel l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement, autour duquel des électrons, chargés négativement, sont en mouvement et restent à l'intérieur d'une sphère. Le noyau est 10^4 à 10^5 fois plus petit que l'atome et concentre l'essentiel de sa masse. L'atome est donc essentiellement constitué de vide.

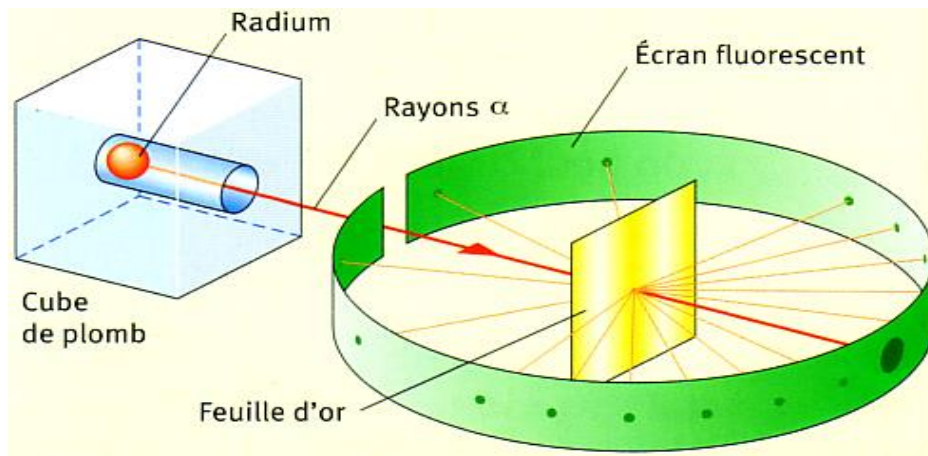


Figure 4. Le schéma de l'expérience de Rutherford

2.1. Structure de l'atome

D'après Rutherford, tous les atomes sont composés d'un noyau central chargé positivement. Le noyau contient deux types de particules ingrédients:

- protons chargés positivement (+)
- neutrons qui sont neutres.

Autour de ce noyau gravitent des électrons chargés négativement et répartis en différentes couches suivant leur niveau d'énergie. Les électrons sont de charges négatives, pour compenser la charge positive des protons et ainsi rendre l'atome électriquement neutre. On trouve ainsi dans un atome le même nombre de protons et d'électrons.

Un élément est caractérisé par le nombre de protons dans le noyau : c'est le numéro atomique **Z** et le nombre de nucléons (protons + neutrons) définit le nombre massique **A**.

Exemple :

Le noyau de l'hydrogène est constitué d'un seul proton. Le noyau d'hélium est constitué de 2 protons et 2 neutrons.

Les ions sont en fait des atomes ayant gagné ou perdu des électrons, ils sont ainsi chargés négativement (anions) où positivement (cations).

La Figure (5) suivante illustre l'atome dans le modèle de Rutherford.

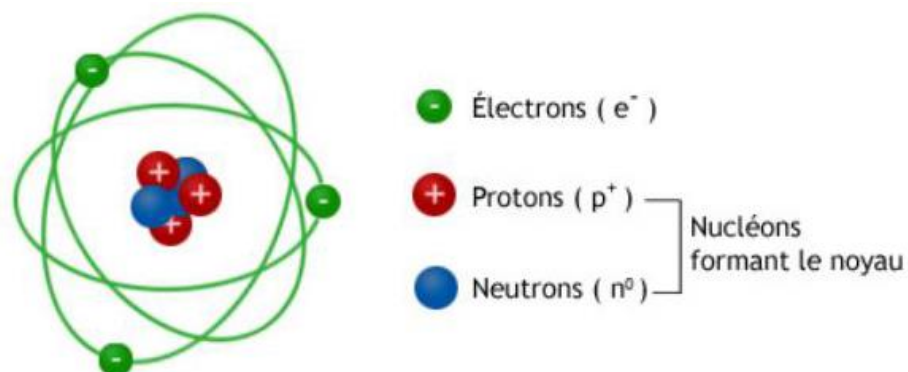


Figure 5. L'atome dans le modèle de Rutherford.

2.2. Caractéristiques de l'atome

Toute la masse de l'atome est concentrée dans le noyau, car la masse des électrons est négligeable.

- Masse de l'électron : $9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$;
- Masse du proton : $1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- Masse du neutron : $1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$;

$$\text{Donc : } m_n \approx m_p = 1836 m_e$$

La charge totale de l'atome est nulle car:

- charge d'un proton = - charge électrons
- Nombre de protons = nombre d'électrons
- $|e| = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Les électrons assurent donc la neutralité électrique de l'atome.

- Atome = électrons + noyau ; noyau = protons + neutrons
- Electron : charge électrique négative $|e| = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;
- Proton : charge électrique positive ;
- Neutron : électriquement neutre

Le diamètre d'un atome est de l'ordre de 10^{-10} m (1 \AA) ; le diamètre d'un noyau est de l'ordre de 10^{-15} m .

Remarques : Pour une espèce d'atome ${}^A_Z\text{X}$

- Une espèce donnée de noyau s'appelle un nucléide (nuclide) : ${}^A_Z\text{X}$
- Les A et Z sont des entiers. Ils caractérisent un atome ou son noyau.
- Le nombre de protons Z fixe la charge du noyau
- Le nombre de nucléons A fixe la masse du noyau
- La charge totale du noyau : $+Ze$
- La charge totale des électrons : $-Ze$

3. Les isotopes

Deux atomes dont le noyau compte le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons sont dits « isotopes » de l'élément chimique défini par le nombre de protons de ces atomes. Parmi les 118 éléments observés, seuls 80 ont au moins un isotope stable (non radioactif) : tous les éléments de numéro atomique inférieur ou égal à 82, c'est-à-dire jusqu'au plomb ${}_{82}\text{Pb}$, hormis le technétium ${}_{43}\text{Tc}$ et le prométhium ${}_{61}\text{Pm}$. Parmi ceux-ci, seuls 14 n'ont qu'un seul isotope stable (par exemple le fluor, constitué exclusivement de l'isotope ${}^{19}\text{F}$), les 66 autres en ont au moins deux (par exemple le cuivre, dans les proportions 69 % de ${}^{63}\text{Cu}$ et 31 % de ${}^{65}\text{Cu}$, ou le carbone, dans les proportions 98,9 % de ${}^{12}\text{C}$ et 1,1 % de ${}^{13}\text{C}$).

Les isotopes sont donc des éléments qui ont le même nombre Z mais des nombres de A différents. Ils ont les mêmes propriétés chimiques, mais ils ont un nombre massique A différents.

Exemples :

On peut citer comme exemples les isotopes de l'oxygène et du chlore : $^{16}_8\text{O}$; $^{17}_8\text{O}$; $^{18}_8\text{O}$; $^{35}_{17}\text{Cl}$; $^{37}_{17}\text{Cl}$; ...

3.1. Détermination de la masse des isotopes

Dans un spectromètre de masse, un gaz est bombardé par des électrons de manière à créer des ions chargés positivement par éjection d'un ou plusieurs électrons. Ces ions sont accélérés par un champ électrique puis déviés plus ou moins fortement suivant leur masse par un champ magnétique. Un détecteur permet de visualiser le point d'impact de l'ion et donc d'en déduire sa masse avec une très grande précision. On peut séparer les isotopes d'un élément et mesurer leurs abondances en utilisant un compteur de particules (spectromètre de masse) (Figure 6).

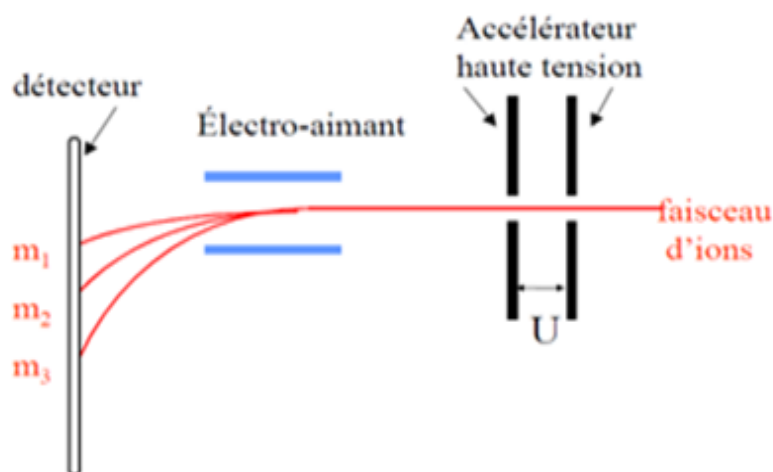


Figure 6. Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse.

Un grand nombre d'éléments existe à l'état naturel sous forme d'un mélange d'isotopes dont la masse moyenne de cet élément est relative aux masses des différents isotopes et leurs abondances.

Les exemples sont mentionnés dans le tableau (1).

Tableau 1 : Quelques isotopes naturels, leurs abondances et les masses correspondantes.

L'élément	L'isotope	L'abondance (%)	La masse (u.m.a)
Hydrogène	^1_1H	99,98	1,00782503207
	^2_1H	0,015	3,0160492777
Carbone	$^{12}_6\text{C}$	98,93	12
	$^{13}_6\text{C}$	1,07	13,003354

Chlore	${}^{35}_{17}\text{Cl}$	75,77	34,968852
	${}^{37}_{17}\text{Cl}$	24,23	36,965902

Remarques:

- Un élément chimique (X) est caractérisé par son numéro atomique Z,
- Les isotopes sont les éléments qui ont le même numéro atomique Z
- Les isobares sont les éléments qui ont le même nombre de masse A
- Les isotones sont les éléments qui ont le même nombre de neutrons N

3.2. La masse atomique moyenne

La masse atomique est la masse moyenne d'un élément et qui prend en compte l'ensemble des isotopes de cet élément. Bien que tous les isotopes possèdent le même nombre de protons et d'électrons, chaque isotope possède un nombre de neutrons spécifique. Le calcul de la masse atomique prend aussi en compte les abondances globales des isotopes à partir desquelles est calculée une moyenne pondérée.

$$\text{Masse moyenne} = \frac{(M_1 \times \text{Abondance} + M_2 \times \text{Abondance} + M_3 \times \text{Abondance})}{100}$$

M_1 = masse de l'isotope 1 ; M_2 = masse de l'isotope 2; et M_3 = masse isotope 3.

Exemple :

Le magnésium se trouve dans la nature sous forme de trois isotopes ${}^{24}\text{Mg}$, ${}^{25}\text{Mg}$, ${}^{26}\text{Mg}$ avec des abondances de 78,60%, 10,11%, 11,29% respectivement, et les masses des isotopes sont :

$$M({}^{24}\text{Mg}) = 23,985045 \text{ u.m.a} ; M({}^{25}\text{Mg}) = 24,985840 \text{ u.m.a} ; M({}^{26}\text{Mg}) = 25,982591 \text{ u.m.a}$$

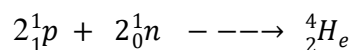
$$M_{\text{moy}} = 23,985045 \times 0,786 + 24,985840 \times 0,1011 + 24,985840 \times 0,1129 = 24,312 \text{ u.m.a}$$

La masse moyenne est calculée en u.m.a

La masse atomique est calculée en gramme et les deux sont égales.

3. 3. La cohésion du noyau**3.3.1. Energie de cohésion**

On sait que les protons chargés positivement sont concentrés dans le noyau sans se repousser entre eux, pour comprendre ça il faut connaître l'énergie de liaison nucléaire. Si on considère la formation d'un noyau d'hélium (He) à partir des nucléons selon la réaction:



La masse de l'hélium à partir des masses des nucléides est :

$$2 \times 1,007278 + 2 \times 1,008665 = 4,031886 \text{ u.m.a.}$$

Mais la masse réelle de l'hélium est égale à 4,001503 u.m.a

Donc on a une perte de masse :

$$\Delta m = 4,031886 - 4,001503$$

$$\Delta m = 0,030383 \text{ u.m.a}$$

La formation du noyau de l'hélium est accompagnée par un dégagement important d'énergie, les constituants eux même présentent cette énergie sous forme d'une fraction de sa masse selon la relation d'Einstein :

$$\Delta E = \Delta m \cdot C^2$$

C : vitesse de la lumière

ΔE : c'est l'énergie de liaison du noyau, elle assure la cohésion du noyau.

3.3.2. Comparaison d'une réaction chimique et une réaction nucléaire

La formation d'un noyau d'hélium libère une énergie ΔE

$$\Delta E = 0,030385 \times 1,6605 \cdot 10^{-27} \times (3 \cdot 10^8)^2 \Rightarrow \Delta E = 4,54 \cdot 10^{-12} \text{ Joules.}$$

La formation d'une mole de noyau d'hélium libère $\Delta E'$

$$\Delta E' = 4,54 \cdot 10^{-12} \times 6,023 \cdot 10^{23} = 27,34 \cdot 10^{11} \text{ Joules} \Rightarrow \Delta E' = 6,54 \cdot 10^8 \text{ Kcal}$$

La combustion d'une mole de carbone (12g) libère une énergie $\Delta E = 94,1 \text{ Kcal}$.

Donc la formation d'une mole d'He (4 g) nécessite en point de vue énergétique la combustion de 83,4 tonnes de charbon.

3.3.3. Unité d'énergie d'un électron : électronvolt (eV)

L'électronvolt c'est l'énergie gagné par un électron sous une différence de potentiel de 1 volt.

$$E = q \cdot U$$

$$1 \text{ eV} = \text{charge d'électron} \times \text{d.d.p} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ V}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ joule} \text{ et } 1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$$

Donc la formation d'un noyau d'hélium est accompagnée d'une perte d'énergie égale à

$$\Delta E = \frac{4,54 \cdot 10^{-12}}{1,6 \cdot 10^{-19}}$$

$$\Delta E = 2,837 \cdot 10^7 \text{ eV} \text{ et } \Delta E = 28,37 \text{ MeV}$$

3.3.4. L'énergie moyenne de liaison nucléaire

L'énergie moyenne de liaison nucléaire ΔE_{moy} est l'énergie d'un atome ΔE divisé par le nombre de nucléons.

Les noyaux qui ont une énergie moyenne de liaison par nucléon entre 6 et 9 MeV sont stables, la stabilité est plus grande quand l'énergie moyenne de liaison par nucléon est plus élevée.

Les isotopes (éléments) qui ont une énergie moyenne de liaison par nucléon est faible sont instables et on dit qu'ils sont radioactifs.

Exemple :

Pour le noyau d'hélium, $\Delta E = 28,37 \text{ MeV}$

$$\Delta E_{\text{moy}} = \frac{28,37}{4}$$

Donc : $\Delta E_{\text{moy}} = 7,09 \text{ MeV}$.

Chapitre III : La radioactivité

La radioactivité est la propriété naturelle de certains noyaux atomiques à émettre de façon spontanée un rayonnement. Cela correspond à une recherche spontanée de stabilité nucléaire.

Cette émission de rayonnement accompagne le phénomène de **désintégration radioactive**, qui transforme le noyau de l'élément "père" (X) en noyau fils (Y). Ainsi, le noyau d'un isotope radioactif va se transformer spontanément en un noyau d'un isotope plus stable du même élément, ou bien encore en un noyau d'un isotope d'un autre élément chimique.

1. Définition

On appelle radioactivité la transformation de noyaux atomiques au cours desquelles un rayonnement est émis. Ces rayonnements sont par exemple

- ✓ des rayons gamma (γ) constitués de photons de très grande énergie (très grande fréquence);
- ✓ des particules matérielles: rayons alpha, composés de noyaux ${}^4_2\text{He}$ (ou ${}^4_2\alpha$);
rayons bêta, composés d'électrons ${}^0_{-1}e$ ou (${}^0_{-1}\beta^-$)
ou de rayons ${}^0_1e^+$ positrons (= antiélectrons) (${}^0_1\beta^+$)
neutrons 1_0n
protons 1_1p

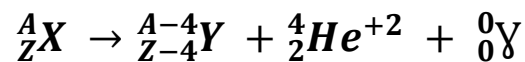
La radioactivité naturelle est l'intégralité des éléments présents sur terre celle qui existe dans la nature.

La radioactivité artificielle est celle obtenue par bombardement de noyaux atomiques par des particules (neutrons, protons, particules (α), électrons, positrons, ...). En fonction de la nature du rayonnement émis, on peut distinguer :

2. Rayonnement alpha (α)

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

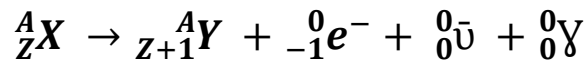
Equation bilan :



On observe l'émission d'un noyau d'hélium (constitué de deux neutrons et de deux protons). Il y a en parallèle émission d'un photon (γ). **X**: noyau père. **Y**: noyau fils. Le radium 226 ainsi que l'uranium 238 sont des émetteurs alpha.

3. Rayonnement bêta ($-\beta$)

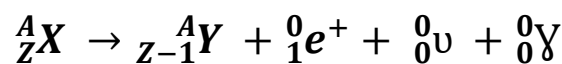
Les noyaux avec un surplus de neutrons émettent un électron (e^-) (ou négaton) qui provient de la décomposition d'un neutron en un proton et un antineutrino suivant l'équation :



En parallèle de cette réaction, il y a émission d'un photon (γ). Un neutron se transforme en proton. Néanmoins, le noyau garde le même nombre de nucléons et donc la masse atomique ne change pas. Le potassium 40 est un émetteur bêta moins. Ce type de radioactivité est la plus fréquente.

4. Rayonnement bêta (+ β)

Les noyaux avec trop de protons (ou trop peu de neutrons) émettent un positron qui provient de la décomposition d'un proton en un positron, un neutron et un neutrino. Il y a en parallèle émission d'un photon (γ).



Néanmoins, le noyau garde le même nombre de nucléons et donc la masse atomique ne change pas. L'iode 122 est un émetteur bêta plus.

5. Rayonnement gamma (γ)

Les rayonnements (α) et (β) sont tous deux accompagnés de l'émission d'un rayonnement (γ) qui correspond à l'émission de photons de longueur d'onde dans le vide comprise entre 10^{-14} et 10^{-12} m.

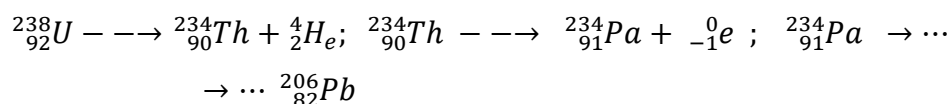
La capture d'un neutron par un noyau est un autre type d'évènement entraînant un rayonnement de type gamma (γ)

6. La radioactivité naturelle et les familles radioactives naturelles

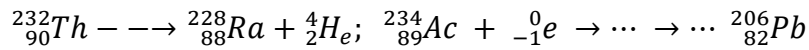
La radioactivité naturelle est une désintégration spontanée du noyau en donnant un noyau radioactif ou stable et diverses radiations. Elle provient des rayons cosmiques (17%), du gaz radon (sous-produit de désintégration de l'uranium (50%)), du sol (granit 20%) et du corps humain lui-même (désintégration de ${}^{14}_6C$ et de ${}^{40}_{19}K$ (13%)).

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

- 1- La famille de l'uranium dans laquelle $A = 2n + 2$ (n nombre entier),



- 2- La famille de l'actino-uranium dans laquelle $A = 4n + 3$ (n nombre entier),
 3- La famille du thorium dans laquelle $A = 4n$ (n nombre entier) ;



Dans chacune de ces trois familles, on aboutit à un isotope stable de Pb (${}^{206}_{82}\text{Pb}$),

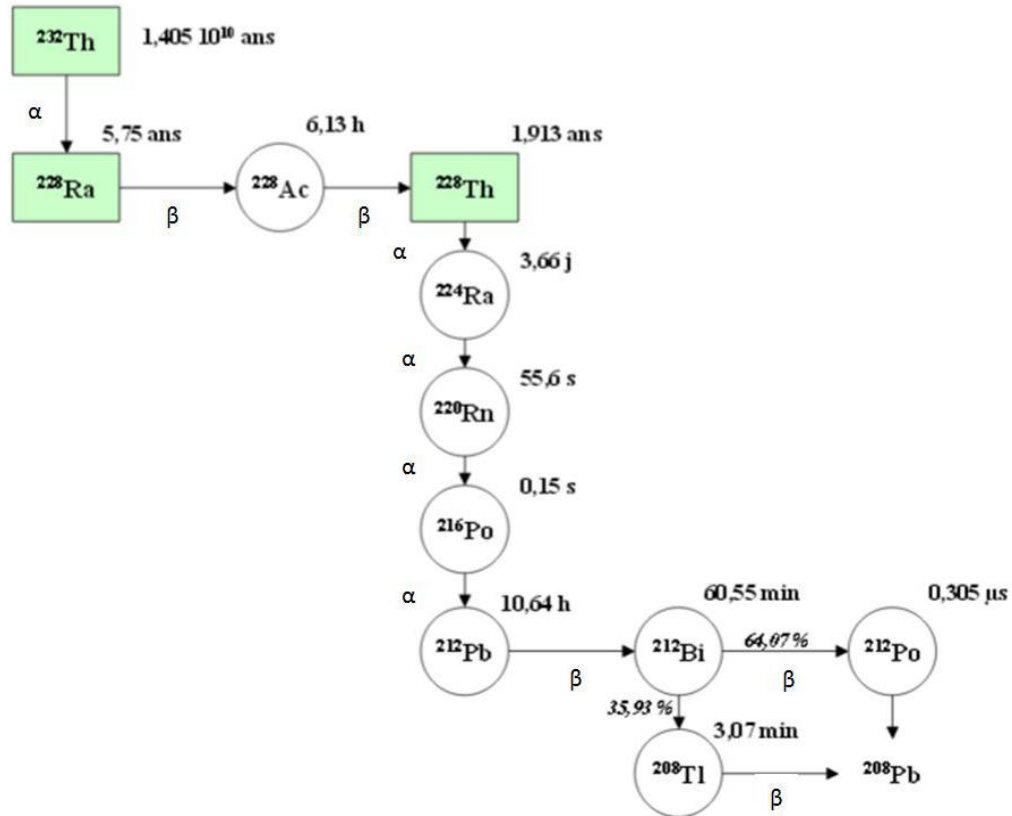


Figure 5 : Schéma de dégradation radioactive naturelle du Th.

7. La décroissance radioactive

Soit la désintégration radioactive :

$A^* \longrightarrow B$ ou B est stable. Expérimentalement, on peut compter le nombre de particules émises par unité de temps.

Ce nombre est égal à : $-\frac{dN}{dt}$

Ou : $-dN$ est la variation du nombre de noyaux radioactifs A^* pendant le temps dt (temps très court) :

N : c'est le nombre de noyaux instables (radioactifs) présent à l'instant t .

La variation de $-\frac{dN}{dt}$ (vitesse de décroissance ou désintégration) en fonction de N est une loi linéaire.

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N$$

Ou : λ est la concentration radioactive ou de décroissance en (s^{-1}) ou (min^{-1}), ...etc.

C'est une constante pour un isotope donné, elle le caractérise. L'intégration de cette équation donne :

- à $t = 0$, on a $N = N_0$

- à $t \neq 0$, on a $N = N_t$,

On aura : $\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N$, $\frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt$

Donc : $N_t = N_0 \times e^{(-\lambda.t)}$

8. Activité ou intensité ou vitesse radioactive (A)

C'est le nombre de désintégrations par unité de temps.

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N, \text{ donc } -\frac{dN}{N} = \lambda \cdot dt$$

L'unité de l'activité radioactive est le Becquerel (Bq) ou Désintégration par seconde (dps):

- le Becquerel (Bq) et $1Bq = 1(dps)$.
- désintégration par seconde (dps)
- Curie (Ci) et $Ci = 13.7.10^{10}Bq$ (ce qui correspond à l'activité d'un gramme de radium).

9. Période radioactive

La période ou temps de demi-vie d'un noyau radioactif (T) est le temps au bout duquel la moitié des noyaux radioactifs présents à $t=0$ est désintégrée (Figure 6).

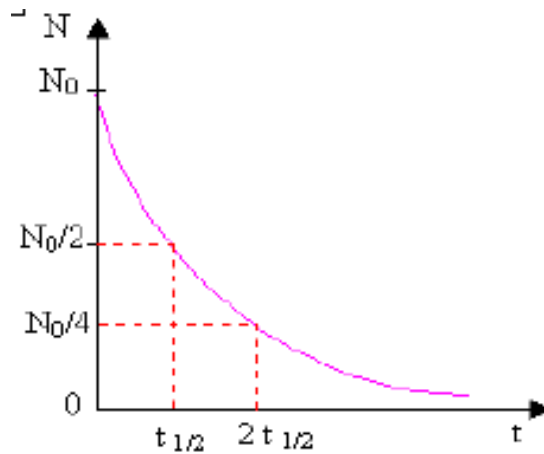


Figure 6. Courbe de désintégration radioactive

$$T = t_{1/2}, \quad Nt = \frac{N_0}{2} ; \quad T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

La période ou le temps de demi-vie (T) ne dépend pas du nombre initial de noyaux, de la température ou de la pression. Elle caractérise un radioélément.

10. Domaines d'application

- Domaine de l'armement : missiles nucléaires, bombe atomique, etc...
- Source d'énergie (production de l'électricité)
- Médecine (l'iode radioactif est utilisé dans l'examen scintigraphique de la thyroïde, irradiations de tumeurs, etc...)
- Traceurs radioactifs pour le contrôle de nombreux procédés de fabrication industriels.
- Carbone 14 pour la datation d'objets anciens (jusqu'à environ 40 000 ans).

- Datation en archéologie : L'isotope carbone 14 (C-14) est radioactif (β^-) avec une demi-vie de 5730 années. Le carbone 14 ($^{14}_6\text{C}$) est créé dans l'atmosphère par bombardement par rayons cosmiques. Il est ensuite absorbé par les plantes sous forme de dioxyde de carbone. A la mort des plantes, l'absorption cesse et le carbone C-14 se désintègre au cours du temps.
- L'activité radioactive est utilisée dans le domaine juridique pour déterminer la date de décès des victimes.

Exemple :

Dans un échantillon de carbone prélevé sur une momie, l'activité du C-14 a diminuée à la valeur 60 % de la valeur initiale. Calculer la date de la mort de la personne.

$$\text{On a : } A = 0.6 \cdot A_0 = A_0 e^{\frac{-\ln 2 t}{T}} \text{ et } t = -T \cdot \frac{\ln 0.60}{\ln 2} = 4222 \text{ ans}$$

Chapitre IV : Quantification de l'énergie

Le modèle actuel de l'atome est un modèle nucléaire comme celui de Rutherford : la masse se concentre dans un petit noyau central. Le noyau atomique a un diamètre 10^4 fois plus petit que celui de l'atome.

Par contre, on ne parle plus de trajectoire électronique au sens de la mécanique classique mais d'un « nuage électronique ». Cependant, il est intéressant de voir comment le modèle atomique a évolué au cours du temps en fonction de l'avancement des recherches. Il est d'ailleurs possible qu'un modèle quelque peu différent naisse dans quelques temps.

1. Théorie ondulatoire de la lumière

1.1. Ondes lumineuses

Il est admis que la lumière est une association de champs électrique et magnétique qui se propageant dans l'espace avec un mouvement ondulatoire (Figure 7). Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante C (célérité de la lumière) égale à 3.10^8 m.s^{-1} . Chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur d'onde $\lambda = C.T$ ou son nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$.

La période T est le temps au bout duquel le vecteur vibrant (\vec{E} et \vec{B}) retrouve le même module et dans la même direction.

Le nombre de longueur d'onde parcourue par seconde est la fréquence ν de la lumière est donné par :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{T}$$

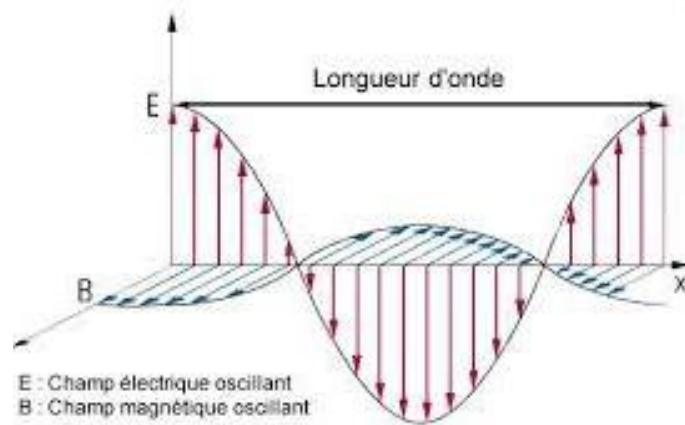


Figure 7. Schéma d'une onde électromagnétique ou lumineuse

Le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence ν peut prendre toutes les valeurs de façon continue. Le spectre visible, n'est qu'une petite partie du spectre complet des radiations électromagnétiques (Figure 8). Il représente la partie du spectre complet à laquelle l'œil humain est sensible. Il s'étend du violet au rouge.

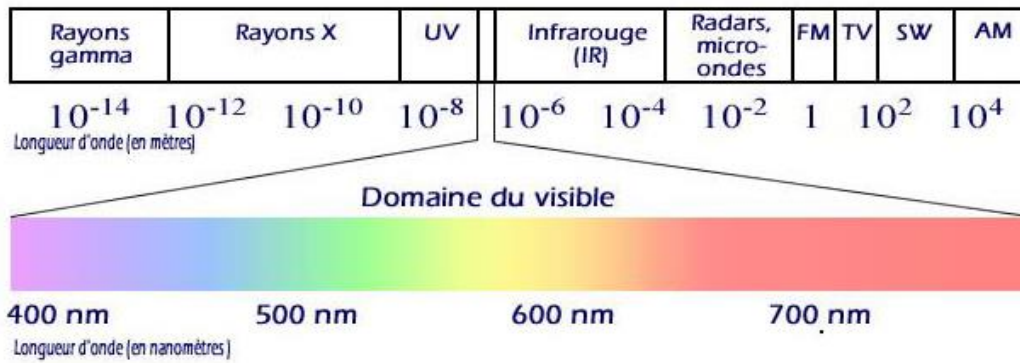


Figure 8. Spectre électromagnétique.

1.2. Théorie quantique (Nature corpusculaire de la lumière)

Chaque composante de la lumière blanche est une radiation lumineuse caractérisée par une couleur bien précise (constituée d'une infinité de couleurs ; rouge, bleu, violette, ...) et à chaque couleur correspond une énergie, une fréquence et une longueur d'onde.

Les études de Planck ont permis de déduire que le rayon lumineux est constitué de paquet d'énergie infiniment petit appelé photon, chaque photon transporte une énergie ΔE :

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Avec h constante de Planck: $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$,

E : énergie lumineuse transportée par la radiation en Joule

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

1.3. Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique a été découvert par Hertz vers 1885. On irradie par une lumière monochromatique, de fréquence ν croissante, une plaque métallique reliée à un électromètre à cadran déchargé à l'instant initial. L'électromètre commence à se charger au-delà d'une fréquence. Les deux branches de l'électromètre s'écartent, signe de la présence d'électricité.

Lorsqu'on éclaire une plaque métallique et qu'on procède à un balayage en fréquence pour la lumière on obtient une émission d'électrons à partir d'une fréquence seuil ν_0 qui est caractéristique du métal utilisé. D'après Einstein, la lumière est porteuse de grains de matière, les « quanta », appelés aussi les « photons », porteurs chacun d'une énergie $\Delta E = h \cdot \nu$. Ces grains d'énergie viennent frapper les atomes métalliques de la plaque, et s'ils ont suffisamment d'énergie, ils arrachent des électrons de la plaque, d'où la production de l'électricité. C'est ce qui constitue l'effet « photoélectrique ».

On irradie alors la surface d'un métal par une lumière de fréquence donnée, alors des électrons sont émis (arrachés).

- L'émission d'un électron ne se fait seulement si la fréquence de la lumière incidente est supérieure à une valeur ν_0 spécifique à chaque métal.
- L'énergie cinétique ($mv^2/2$) de l'électron arraché augmente quand la fréquence ν de la lumière augmente.

Expérience :

Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière monochromatique de fréquence ν supérieure à la fréquence du seuil ν_0 , l'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h\nu_0$ est dissipée sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons (Figure 9).

$$\Delta E_{ph} = \Delta E_0 + \Delta E_C$$

Si : $\Delta E_{ph} \geq \Delta E_0$ il y a effet.

Si : $\Delta E_{ph} < \Delta E_0$ il n'y a pas d'effet.

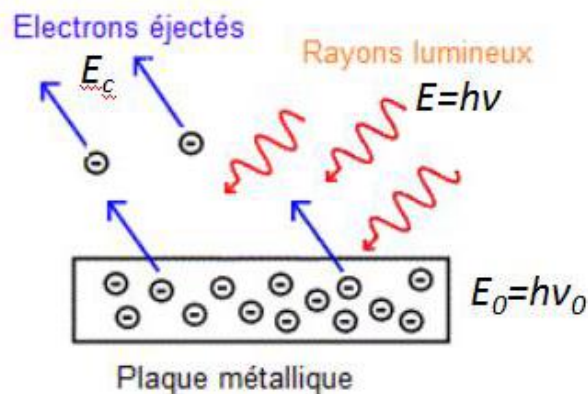


Figure 9. Schématisation de l'effet photoélectrique

2. Spectre optique d'émission de l'hydrogène

2.1. Résultats expérimentaux

Lorsqu'on soumet du dihydrogène H₂ sous très faible pression (10⁻³bar) à une décharge électrique créée par un générateur à haute tension, on observe une émission lumineuse qui constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

Le spectre de l'atome d'hydrogène est constitué de radiations monochromatiques de longueurs d'onde λ bien définies (Figure 10). L'expérience a montré que le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène présente un grand nombre de raies dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Les premières raies étudiées se situent dans le domaine du visible. Elles appartiennent à la "série de Balmer".

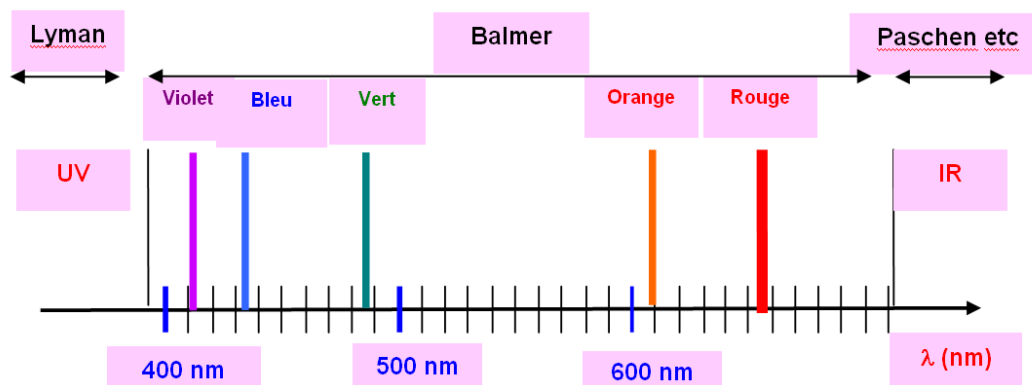


Figure 10. Allure du spectre de l'atome d'hydrogène.

2.2. Interprétation du spectre optique

Les atomes ou les molécules peuvent échanger de l'énergie avec l'extérieur pour atteindre différents niveaux d'énergie (Figure 11). L'émission d'un rayonnement lumineux correspond à un échange d'énergie : un photon est émis lorsqu'un électron de l'atome, préalablement excité par le potentiel électrique, revient à un niveau d'énergie plus bas en rendant son énergie.

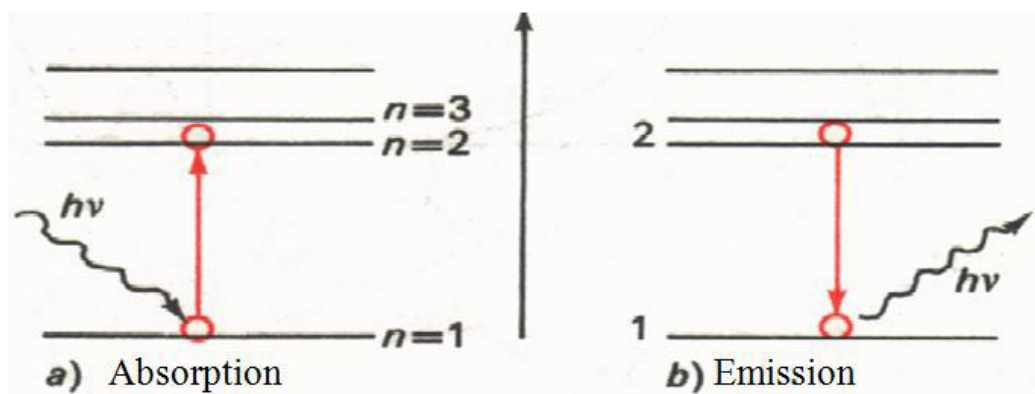


Figure 11. Schéma d'une transition électronique.

3. Modèles classiques de l'atome

3.1. Modèle de Rutherford

Les lois de l'électromagnétisme imposent que l'électron en mouvement doit perdre de l'énergie sous forme de rayonnement par conséquent il finira par s'écraser sur le noyau d'une part. D'autre part, la diminution continue de la distance « électron-noyau » implique la variation continue de la fréquence de rayonnement et un spectre d'émission de l'atome continu. Ceci est contradictoire avec les résultats expérimentaux (spectre discontinu).

Dès 1865, Balmer a remarqué que l'écartement entre les raies diminue régulièrement avec la longueur d'onde et qu'il existait une relation linéaire entre les nombres d'onde et $\frac{1}{n^2}$.

Rydberg a proposé alors une équation empirique qui permet de relier la longueur d'onde λ aux niveaux d'énergie n par la relation :

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

$$n_1 = 2$$

n_2 : numéro de la raie qui prend les valeurs successives 3, 4, 5, 6, ...;

λ : longueur d'onde correspondante

R_H : constante de Rydberg pour l'hydrogène, trouvée expérimentalement :

$$R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}.$$

Les sept raies visibles observées constituent le visible de la lumière blanche et forment la série de Balmer pour laquelle $n_1 = 2$ et $n_2 \geq 3$.

Ritz a généralisé cette relation empirique pour trouver les longueurs d'onde de toutes les raies des différentes séries observées selon la relation :

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

Avec : n_1 et n_2 des nombres entiers positifs ($n_1 > 0$ et $n_2 > n_1$)

L'exploration de tout le spectre montre l'existence d'autres séries de raies de part et d'autre du domaine visible (Tableau 2) :

Tableau 2: Séries du spectre de l'atome d'hydrogène, transitions et domaine spectral correspondant.

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

3.2. Modèle de Bohr

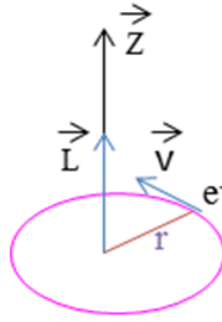
3.2.1. Postulats de Bohr

En s'inspirant du modèle de Rutherford, Niels Bohr a proposé en 1913 une théorie permettant de remédier aux défauts du modèle de Rutherford. Elle est fondée sur les postulats suivants:

1. L'atome ne peut pas subir de variation énergétique continue; il ne peut exister que dans une suite d'états stationnaires correspondant à des niveaux d'énergie $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ sur lesquels l'électron ne rayonne pas.
2. Il y'a quantification du moment cinétique orbital L de l'électron par rapport au centre de l'orbite. Ce moment est défini par le produit vectoriel du vecteur position r et du vecteur impulsion p relatif à l'électron suivant la relation :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}; \vec{L} = m(\vec{v} \wedge \vec{r}) = mvr. \sin(\vec{v}, \vec{r}) = mvr \sin(90^\circ) = mvr$$

Le vecteur \vec{L} est perpendiculaire au plan de l'orbite.



Ce moment ne peut donc prendre que des valeurs entières de $\frac{h}{2\pi}$

Par conséquent le moment cinétique est quantifié : $mvr = \frac{h}{2\pi} \cdot n$

Avec h : constante de Planck ; m : masse de l'électron et n : nombre quantique

3. Au cours d'une transition entre deux états stationnaires d'énergies respectives E_{n_2} et E_{n_1} , il y a émission ou absorption d'une quantité d'énergie égale à :

$$|E_{n_2} - E_{n_1}| = h \cdot \nu = \Delta E$$

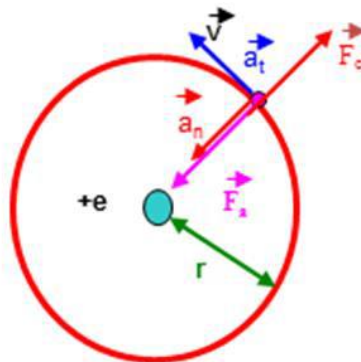
h : $6,623 \cdot 10^{-34}$ J.s (constante de Planck) et ν : fréquence de rayonnement mis en jeu.

Remarques:

- Une absorption d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau n_1 au niveau n_2 avec $n_1 < n_2$ et $\Delta E = + h \cdot \nu = E_{n_2} - E_{n_1} > 0$
- Une émission d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau n_2 au niveau n_1 avec $n_1 < n_2$ et $\Delta E = - h \cdot \nu = E_{n_1} - E_{n_2} < 0$

3.2.2. Rayon de l'atome d'hydrogène

L'hydrogène ${}^1_1\text{H}$ est constitué d'un noyau de charge $(+e)$ et d'un électron de charge $(-e)$ séparés par une distance r (schéma ci-après). L'électron décrit une trajectoire circulaire avec une vitesse v , tandis que le noyau, relativement lourd reste pratiquement fixe.



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

$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = \vec{0} \Rightarrow \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\|$$

$$\text{Avec : } \|\vec{F}_c\| = \frac{mv^2}{r} \text{ et } \|\vec{F}_a\| = k \times \frac{|q||q'|}{r^2} = \frac{ke^2}{r^2} \text{ d'où } \left(k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)$$

$$\text{Or } \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \Rightarrow \frac{mv^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2} \dots\dots(1)$$

- D'après le deuxième postulat de Bohr décrivant la quantification du moment

cinétique orbital, on a :
$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

Soit :
$$m^2 v^2 r^2 = \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m} \dots\dots\dots(2)$$

Comme h , k , m , π et e sont constantes alors r ne dépend que de la valeur du nombre positif (n) appelé nombre quantique principal

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

Pour $n = 1$, $r_n = r_1 = 0,5290 \text{ \AA}$: premier rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène qu'on note a_0 .

Avec : $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \left(\frac{Nm^2}{C^2}\right)$; $m = 9,110 \cdot 10^{-31} kg$ et $e = 1,602 \cdot 10^{-19} C$

- Pour $n = 2$, 2ème orbite de Bohr $r_2 = 4 \times a_0$;
- Pour $n = 3$, 3ème orbite de Bohr $r_3 = 9 \times a_0$;
- Pour $n = 4$, 4ème orbite de Bohr $r_4 = 16 \times a_0$.. etc...

On constate que l'électron ne peut se trouver que sur une suite discontinue caractérisée par le nombre quantique n dont le rayon r est : $a_0, 4 a_0, 9 a_0, 16 a_0, \dots, n^2 a_0$.

3.2.3. Energie de l'atome d'hydrogène

L'énergie totale E_t du système considéré est la somme de l'énergie potentielle E_p et de l'énergie cinétique E_c :

$$E_t = E_c + E_p \dots\dots\dots(4)$$

Avec : $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ et $E_p = E_{\text{électrostatique}} = \int_{\infty}^r |\vec{F}_a| \cdot d\vec{r} = \frac{-ke^2}{r}$

Avec : $\|\vec{F}_a\| = k \times \frac{|q||q'|}{r^2} = \frac{ke^2}{r^2}$

D'où $E_p = \frac{-ke^2}{r} \dots\dots\dots(5)$

D'après l'équation (1) on a $\frac{mv^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2}$

Soit: $mv^2 = \frac{ke^2}{r}$, l'énergie cinétique est alors:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{ke^2}{2r} \dots\dots\dots(6)$$

En remplaçant les équations 5 et 6 dans 4 on obtient l'expression de l'énergie totale de l'électron sur une orbite stationnaire:

$$E_t = E_c + E_p = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{r} - \frac{ke^2}{r} \Rightarrow E_t = \frac{-ke^2}{2r} \dots\dots\dots(7)$$

Le remplacement de l'équation (3) dans l'équation (7) donne :

$$E_t = \frac{-ke^2}{2r} = \frac{-ke^2 4\pi^2 k m e^4}{2h^2} \times \frac{1}{n^2}$$

L'énergie totale du système en fonction de n sera donc :

$$E_t = \frac{-2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2} \dots\dots(8)$$

L'énergie E_t de l'électron sur l'orbite dépend uniquement de n . Elle est donc quantifiée et ne peut prendre que quelques valeurs particulières en accord avec l'expression:

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k e^2 m e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2}$$

Pour $n=1$, $E_n = E_1 = \frac{-2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2} = -21,76.10^{-19} J = -13,6 eV$.

Cette valeur représente l'énergie d'un électron à l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

Donc : $E_n = E_1 \times \frac{1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2} (eV)$ avec $E_1 = -13,6 eV$

Définitions :

- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n_1 à une orbite n_2 ($n_1 < n_2$)
- L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron du niveau n à un niveau n qui tend vers ∞ . Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome : $H_g \rightarrow H_g^+ + e^-$

Exemple :

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène de l'état fondamentale est E_i

$$E_i = E_\infty - E_1 = +13,6 eV$$

3.2.4. Transition entre niveaux électroniques

D'après le 3^{ème} postulat de Bohr, quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{n_i} à un niveau d'énergie E_{n_f} , l'énergie mise en jeu a pour expression :

$$|\Delta E| = |E_{n_f} - E_{n_i}| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \left| \frac{-2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \times \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \right|$$

La fréquence et le nombre d'onde correspondant à cette radiation sont donnés par :

$$\nu = \frac{|E_{n_f} - E_{n_i}|}{h}$$

$$\text{et } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{|E_{n_f} - E_{n_i}|}{hc} = \frac{1}{hc} \times \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \times \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} \times \left| \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \right| = R_H \times \left| \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \right|$$

On déduit la constante R_H :

$$R_H = \frac{2\pi^2 k^2 m e^4}{h^2} = 10973740 m^{-1}$$

Ainsi, on retrouve la formule empirique de Ritz et les différentes séries de raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. Les transitions spectrales entre les différents niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène sont représentées dans le diagramme énergétique suivant (Figure 12).

La valeur calculée de la constante de Rydberg est proche de la valeur expérimentale donnée empiriquement par Balmer R_H ($R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$).

$$\text{et : } R_H = 10973731,57 \text{ m}^{-1} = 13,6056 \text{ eV.}$$

Cependant, l'étude du mouvement autour du centre de gravité du système (électron-noyau) où la masse de l'électron m est remplacée par une masse réduite du système définie par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{\text{noyau}}} + \frac{1}{m_{\text{électron}}}$$

Une valeur de $R_H = 109677,70 \text{ cm}^{-1}$, très proche de la valeur expérimentale.

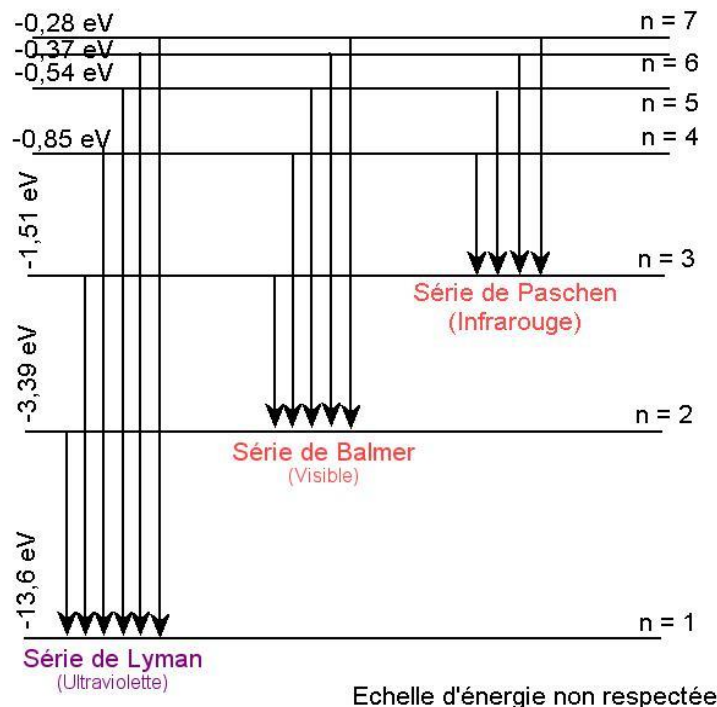


Figure 12. Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.

3.3. Spectre des ions hydrogénoïdes

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

Exemple : He^+ ; Li^{++} ; Be^{+++} ...

Le calcul du rayon, de l'énergie et de la vitesse de l'électron d'un ion hydrogénoïde sur une orbite n aboutit aux expressions suivantes:

$$r_n = \frac{h^2}{4k\pi^2 mze^2} \times n^2 = a_0 \frac{n^2}{z} = 0,529 \times \frac{n^2}{z} (\text{Å}^0)$$

$$v_n = \frac{2\pi kze^2}{h} \times \frac{1}{n} = v_0 \frac{z}{n} = 2,19 \cdot 10^6 \times \frac{z}{n} (\text{m/s})$$

$$E_n = \frac{-2\pi^2 k^2 z^2 m e^4}{h^2} \times \frac{1}{n^2} = E_1 \times \frac{z^2}{n^2} = -13,6 \times \frac{z^2}{n^2}$$

Ces expressions peuvent être retrouvées en remplaçant, dans celles de l'atome d'hydrogène, la charge du noyau (+e) par (+Ze). Les nombres d'ondes des séries observées dans le spectre des ions hydrogénoïdes sont données par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \text{ et } n_f > n_i.$$

3.4. Les nombre quantiques

Donc on a introduit un nombre quantique **n** qui définit le niveau d'énergie de l'électron, n est appelé le nombre quantique principal.

On introduit un deuxième nombre quantique **L** appelé nombre quantique secondaire ou nombre quantique azimutal, il définit la forme de l'espace où se trouve l'électron.

Le nombre quantique **l** est ($l > 0$) et qui prend n valeurs : 0, 1, 2, 3, ... (n-1). Les différentes valeurs de **l** définissent la forme de l'orbitale.

On introduit un troisième nombre quantique **m** appelé nombre quantique magnétique **m** prend (2L+1) valeurs : - l, - l+1, - l+2, ... -1, 0, +1, +2, ... l-2, l-1, l. Le nombre m donne le sens de l'orbitale qui contient l'électron.

L'utilisation des 3 nombres quantiques n, **l** et **m** on trouve n^2 combinaisons possibles pour chaque couche.

L'électron peut tourner sur lui-même, il y a deux possibilités on introduit un quatrième nombre quantique **s** appelé nombre de spin.

s prend deux valeurs $s = +1/2$ et $s = -1/2$. Donc le nombre de combinaisons précédent sera $2n^2$.

K	n=1	l=0	(s)	m = 0	1 combinaison.
L	n=2	l=0		m = 0	4 combinaisons.
		l=1	(p)	m = -1	
				m = 0	
				m = 1	
M	n=2	l=0		m = 0	9 combinaisons.
		l=1	(p)	m = -1	
				m = 0	
				m = 1	
	n=3	l=2	(d)	m = -2	9 combinaisons.
				m = -1	
				m = 0	
				m = 1	

$$m = 2$$

Quand n prend la valeur de 4 ($n=4$), le nombre quantique L peut avoir la valeur de 3 ($l=3$) et on obtiens la sous couche f .

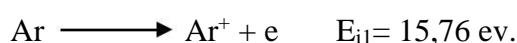
3.5. Énergie d'ionisation

L'énergie d'ionisation d'un atome est l'énergie qu'il faut fournir à un atome neutre pour arracher un électron (le moins lié) à l'état gazeux et former un ion positif. On la note E_i .

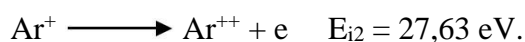
Tout atome est caractérisé par plusieurs énergies d'ionisation.

Exemple :

L'atome d'Argon ($Z = 18$), la première énergie d'ionisation de l'atome d'Argon (^{18}Ar) est l'énergie nécessaire pour arracher le premier électron le moins lié.



La deuxième énergie d'ionisation nous permet d'arracher un deuxième électron



$E_{i2} > E_{i1}$ car l'électron enlevé dans le deuxième cas est arraché à partir d'un ion positif.

Les valeurs de quelques énergies d'ionisation de l'atome d'Argon sont données dans le Tableau (3) comme exemple:

Tableau 3 : Energies d'ionisation de l'atome d'Argon.

L'électron	L'énergie	L'électron	L'énergie
1 ^{er}	15,759610 eV	4 ^{ème}	27,62966 eV
3 ^{ème}	40,74 eV	6 ^{ème}	59,81 eV
5 ^{ème}	75,02 eV	8 ^{ème}	91,009 eV
7 ^{ème}	124,33 eV	10 ^{ème}	143,460 eV

3.6. Structure électronique des atomes poly-électroniques

Les configurations électronique d'un atome poly-électronique est la façon dont ses Z électrons sont distribués entre les couches et les sous-couches.

3.6.1. Règle de Klechkowsky :

A l'état fondamental, les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas d'où une énergie minimale est donc une stabilité maximale. L'énergie des orbitales dépend de n et L c'est-à-dire le niveau d'énergie se subdivise en sous niveaux énergétiques

L'ordre de remplissage des sous-couches est donné par la règle de Klechkowsky cet ordre est le suivant :

n, l	0	1	2	3
7	7s	7p		
6	6s	6p	6d	
5	5s	5p	5d	5f
4	4s	4p	4d	4f
3	3s	3p	3d	
2	2s	2p		
1	1s			

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

3.7. Règles de remplissage des orbitales atomique

3.7.1. Principe de stabilité

Le remplissage doit se faire selon l'ordre croissant de l'énergie des orbitales atomiques. Ainsi, on aboutit à l'état fondamental (le plus stable).

Le niveau d'énergie des orbitales augmente avec $(n + l)$. Si deux niveaux ont la même valeur de $(n + l)$ le niveau le plus stable est celui qui possède n le plus petit.

Exemple :

L'énergie du niveau 4s ($n = 4, l = 0, n + l = 4$), l'énergie du niveau 3d ($n = 3, l = 2, n + l = 5$) et l'énergie du niveau 3p ($n = 3, l = 1, n + l = 4$)

Donc on remplit 4s avant 3d, et on remplit 3p avant 4s.

3.7.2. Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Par exemple si $(n, l$ et $m)$ sont les mêmes, on a $s = +1/2$ pour l'un et $s = -1/2$ pour l'autre.

Exemple :

$1s^2$ on a deux électrons dans la couche ($n = 1$). La sous couche est s donc ($l = 0$) et ($m = 0$) pour chaque électron donc le nombre de spin ces deux électrons ont de nombres de spin différents.

1^{er} électron : $n = 1, l = 0, m = 0, s = +1/2$

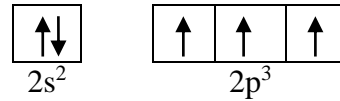
2^{ème} électron : $n = 1, l = 0, m = 0, s = -1/2$

3.8. Règle de Hund

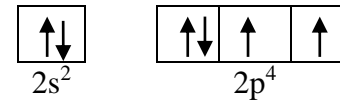
Dans la même sous-couche, les électrons occupent le maximum d'orbitales (cases quantiques) avec des spins de même sens.

Exemple :

${}^7\text{N}$: $1s^2, 2s^2 2p^3$: les cases quantiques ;



${}^8\text{O}$: $1s^2, 2s^2 2p^4$: les cases quantiques ;



Remarque :

Le nombre maximal d'électrons dans une couche (n) est $(2n^2)$.

3.8.1. Couche de valence

Les électrons de la couche dont le nombre (n) est le plus grand jouent le rôle principal dans les réactions chimiques et en particulier à la formation des liaisons chimiques entre les atomes. On appelle cette couche : couche externe périphérique où encore **couche de valence**.

Exemple :

${}^3\text{Li}$: $1s^2 2s^1$ couche de valence est (n = 2), nombre d'électrons de valence est (1)

${}^6\text{C}$: $1s^2 2s^2 2p^2$. La couche de valence est (n = 2), le nombre d'électrons de valence est (4).

Chapitre V : Classification périodique des éléments

L'étude de la structure électronique des atomes permet de comprendre de manière plus approfondie la classification périodique des éléments appelée encore classification périodique de Mendeleïev, établie en 1869.

Le tableau périodique, reste le moyen le plus important de comparaison entre les divers éléments chimiques. Il facilite la compréhension des groupes d'éléments, leurs propriétés chimiques associées, et leurs structures. De plus, cette classification permet de déterminer les formules des composés et les types de liaison unissant les atomes dans les molécules.

1. Principe de la classification périodique

On classe les éléments par numéro atomique Z croissant, chaque ligne commençant par le remplissage de la même couche (sous-couche ns). Les éléments se trouvent alors classés dans un tableau où l'on place dans chaque colonne les éléments ayant même structure externe. La configuration électronique des atomes dans l'état fondamental permet de reconstruire la table de classification périodique, c'est à dire la répartition des lignes (ou périodes) et colonnes (ou groupes) des éléments.

2. Lignes ou périodes

La ligne ou période correspond à une couche électronique identifiée par son nombre quantique principal noté n . Il y'a 7 couches électroniques connues à l'état fondamental, donc 7 périodes dans le tableau périodique standard numérotées de 1 à 7.

3. Colonnes ou groupes

Il y'a 18 groupes ou colonnes dont : 8 en bloc A et 10 en bloc B.

3.1. Sous-groupe A

Les 8 familles sont dites principales numérotées de (IA) jusqu'à (VIIIA) et représentées par deux blocs : bloc S et bloc P.

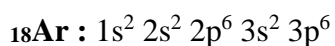
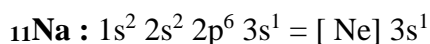
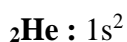
3.2. Sous-groupe B

Familles situées entre (IIA) et (IIIA). Représentées par le bloc **d** (éléments de transition). Les éléments de la même famille ont le même nombre d'électrons de valence. Le numéro de la famille, correspond au nombre d'électrons de valence. Un élément appartient à la famille **A** si ses électrons de valence sont repartis dans la sous couche (nS) et (nS, nP).

Un élément appartient à la famille **B** si ses électrons de valence sont repartis dans la couche $nS-(n-1)d$

Exemple :

Groupe A : les électrons de valence sont des électrons S ou P



4. Les différents Blocs du tableau périodique

La classification périodique des éléments comporte plusieurs ensembles ou blocs d'éléments :

- **Bloc s** : Il correspond aux éléments de la colonne 1 (ns^1 , Groupe (IA)) appelés alcalins qui sont monovalents, et de la colonne 2 (ns^2 , Groupe (IIA)) appelés alcalino-terreux qui sont divalents.
- **Bloc p** : Il correspond aux éléments de configuration : $ns^2 np^1$, $ns^2 np^2$, $ns^2 np^3$, $ns^2 np^4$, $ns^2 np^5$, $ns^2 np^6$, appartenant aux groupes des métaux trivalents (IIIA), des métalloïdes (IVA, VA, VIA), des halogènes (VIIA) et des gaz rares (VIIIA).

Structure ($nS nP$)

Groupe ou famille	I_A	II_A	III_A	IV_A	V_A	VI_A	VII_A	$VIII_A$
Configuration électronique de la couche de valence	ns^1	ns^2	$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$	$ns^2 np^6$
Nombre d'électron de valence	1	2	3	4	5	6	7	8
Élément	${}_3\text{Li}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$

- **Bloc d** : La première série des éléments possédant des orbitales d ($3d^i$) dite 1^{ère} série des éléments de transition correspond à la période de ($n = 4$). Elle correspond aux éléments allant de (${}_{21}\text{Sc}$) au (${}_{30}\text{Zn}$). Le remplissage de la sous couche ($3d$) commence lorsque la sous couche ($4s$) est saturée à ($4s^2$).

Il existe trois séries d'éléments de transition $3d^i$, $4d^i$, $5d^i$ avec i variant de 1 à 10. On appelle ces nouvelles colonnes groupes : IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, IIB.

Exemple :

Na : $[\text{Ne}]3s^1$ (IA) ; Cu $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ (IB)

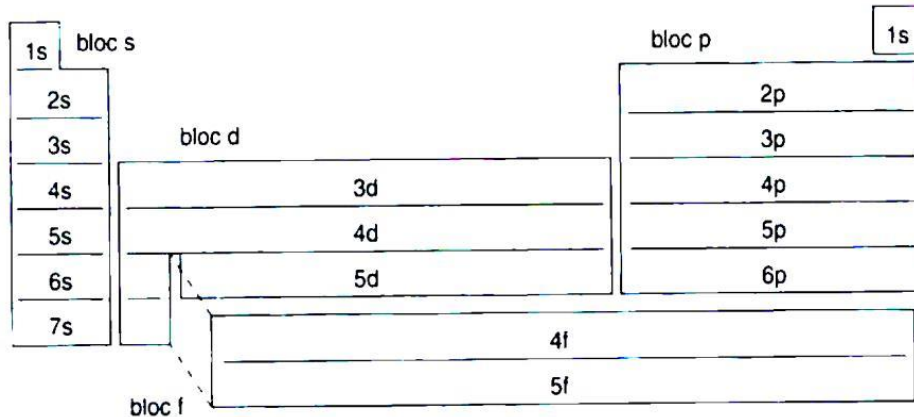
- **Bloc f** : il correspond aux Lanthanides et aux Actinides, appelées terres rares. Lorsque l'orbitale $6s$ est saturée à $6s^2$, apparaissent les orbitales $4f$ qui se remplissent avant $5d$ (selon la règle de Klechkowski).

Exemple :

Le lanthane ($Z = 57$) est de configuration $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ au lieu de $[\text{Xe}] 5f^1 6s^2$. Les éléments qui le suivent (du $_{58}\text{Ce}$ au $_{71}\text{Lu}$) correspondent au remplissage des orbitales $4f$: $4f^1 5d^1 6s^2$.

Remarques :

- H est placé au-dessus des alcalins (ns^1) soit juste avant He.
- He à sa couche externe saturée ($1s^2$) et se situe en tête de la colonne des gaz rares.



• Les éléments du Bloc d ayant la sous couche d non saturée sont appelés les métaux de transition.

• Le Chrome ($_{24}\text{Cr}$) selon KLECKOWSKY $_{24}\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$

Pour avoir une meilleure stabilité, un électron de la sous couche $4s$ passe à la sous couche $3d$ pour qu'elle soit à moitié remplie par des électrons parallèles qui lui confient une stabilité, et la structure sera : $_{24}\text{Cr} : 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 4s^1 3d^5$

• La 6^{ème} période comporte 32 éléments dont les lanthanides correspondant au remplissage de la sous-couche $4f$ et Z est ($58 \leq Z \leq 71$) ;

$X : 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 4s^2-3d^4 4p^6, 5s^2-4d^{10} 5p^6, 6s^2 4f^{2-14} 5d^0$;

Exemple :

La structure électronique du lanthane ($_{57}\text{La}$), $\text{La} : [\text{Xe}] 6s^2 5d^1$.

Les sous-couches ont toutes, ici, des énergies très voisines et la règle de Klechkowski devient peu fiable.

• La 7^{ème} période est incomplète. Elle débute par le remplissage de la sous-couche ($7s$) (Fr, Ra). Suit la série des actinides ($Z \geq 90$), correspondant au remplissage de la sous-couche $5f$. La plupart de ces éléments sont radioactifs. L'uranium ($Z = 92$) est l'élément naturel le plus lourd. On a pu obtenir artificiellement des éléments plus lourds, jusqu'à $Z = 114$.

Exemple 1 :

Trouver le numéro atomique d'un élément X appartenant au groupe (IIA) et à la période ($n=5$).

Exemple 2 :

Le numéro atomique d'un élément X est ($Z = 35$). Trouver le groupe et la période de l'élément (X).

Exemple 3 :

4 éléments du tableau périodique A ; B ; C et D.

- Les deux éléments A et B appartiennent au groupe de Potassium ($_{19}\text{K}$).
- Les deux éléments C et D appartiennent au groupe de Brome ($_{9}\text{F}$).
- Les deux éléments A et C appartiennent à la période Du Phosphore ($_{15}\text{P}$).
- Les deux éléments B et D appartiennent à la période du Zirconium ($_{40}\text{Zr}$). Trouver le numéro atomique Z de chaque élément.

5. Les familles chimiques

Les familles d'élément considérées, par leur usage ou leur abondance, comme les plus importantes sont :

5.1. Les alcalins :

Situés à l'extrême gauche du tableau périodique, les alcalins n'ont qu'un électron sur leur dernier niveau d'énergie. Ils auront tendance à céder facilement cet électron pour saturer le niveau d'énergie précédent et devenir stable comme un gaz rare. Lors d'une réaction chimique, ils sont prêts à donner cet électron de valence aux non-métaux; ils forment donc des liens ioniques. Les éléments du groupe (IA) ont une structure cristalline cubique centrée. Ce sont des métaux légers, de couleur blanc argenté, qui s'oxydent facilement et fondent à des températures peu élevées.

5.2. Les alcalino-terreux :

Le groupe (IIA), celui des métaux alcalino-terreux, contient 6 éléments: (*Be, Mg, Ca, Sr, Ba* et *Ra*) qui est radioactif. Ces éléments sont très électropositifs, ce sont des métaux légers, mous et très réactifs. Dans l'eau, les éléments du groupe (IIA) donnent des bases solubles de formule X(OH)_2 , ils ne se trouvent jamais sous forme métallique libre dans la nature, car, comme les alcalins, ce sont des réducteurs très réactifs et ils réagissent aisément avec de nombreux non-métaux.

5.3. Les halogènes :

Ce sont des non-métaux qui ont en commun certaines caractéristiques : ils ne conduisent pas le courant électrique, ils ont un aspect terne, ils ne sont pas malléables et ils ne peuvent pas être laminés. C'est la seule famille du tableau périodique où l'on retrouve des éléments à l'état liquide, gazeux et solide.

Ces éléments possèdent sept électrons de valence, et ils auront de fortes tendances à réagir avec d'autres éléments, soit par un lien ionique, soit par un lien covalent, afin d'acquérir la structure électronique des gaz rares.

5.4. Les métaux de transition :

Ce sont les éléments dont la dernière couche s est saturée à deux électrons alors que la sous-couche (d) est incomplètement remplie. Cette famille est en fait regroupée sur une même période et comporte les éléments de numéro atomique compris entre 21 et 30 (du Scandium au Zinc). Elle possède les caractéristiques des métaux mais son comportement chimique est assez particulier.

5.5. Les gaz rares :

Les éléments de ces familles se distinguent par l'absence presque totale de leur activité chimique, d'où leur grande stabilité. L'hélium est un gaz monoatomique. Les forces d'attraction entre les atomes de ce gaz sont très faibles. C'est la seule substance connue qui ne peut être solidifiée à une certaine température sans que l'on augmente la pression. Les autres gaz rares ont de très grandes ressemblances avec l'hélium. À part le radon, qui est un produit de la désintégration de l'uranium ou du radium, les autres se trouvent en quantité faible dans l'air. L'hélium est le deuxième élément en abondance dans l'univers.

5.6. La règle de l'octet :

Les gaz rares présentent une grande inertie chimique, ils ne donnent pratiquement aucune réaction. On les appelle parfois gaz nobles car ils refusent de se mêler aux autres éléments dans des composés chimiques. Il s'agit de gaz mono atomiques. Cette grande stabilité est due à leur configuration électronique qui fait apparaître une couche de valence saturée à 8 électrons.

Un atome ou un ion qui présente une structure électronique similaire à celle des gaz rares présentera une stabilité particulièrement importante. Les atomes ordinaires vont donc chercher à acquérir cette structure en ($s^2 p^6$) afin de devenir plus stable et acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche de lui dans le tableau périodique.

Cette règle permet de prévoir facilement l'ion le plus stable des éléments des blocs s et p . Pour les éléments trop éloignés de la structure des gaz rares (blocs d et f) cette règle ne s'applique pas aussi simplement.

Exemples :

- Le magnésium (Mg) peut acquérir la structure du néon en perdant $2e^-$. L'ion le plus stable du magnésium sera donc (Mg^{2+}).
- Le brome (Br) peut acquérir la structure du krypton en gagnant $1e^-$. L'ion le plus stable du brome sera donc (Br^-).

- C peut aussi bien acquérir la structure du néon en gagnant $4e^-$ (C^{4-}) que celle de l'hélium en perdant $4e^-$ (C^{4+}). En réalité, les éléments de la colonne 14 donneront difficilement des ions.

Remarque:

- Les métaux donnent des cations et pas des anions. Les semi-métaux peuvent donner des anions et des cations (*Sb* par exemple).
- L'hydrogène se trouve au-dessus de la famille des alcalins. En réalité, il n'appartient à aucune famille chimique. Il est un élément unique en son genre pouvant se comporter comme un alcalin et parfois comme un halogène.

Chapitre VI : Thermodynamique chimique

1. Introduction

La thermodynamique est une science qui étudie l'échange de chaleur entre le système étudié et le milieu extérieur, cette science est appliquée dans tous les domaines de la vie courante.

La thermodynamique étudie les transformations de l'énergie, en particulier la transformation de la chaleur en travail et vice versa. Elle traite du bilan énergétique des réactions chimiques, de l'équilibre des réactions à un niveau macroscopique

1.1. Système

Il est défini comme une partie de matière délimitée par rapport au milieu extérieur par une frontière imaginaire ou réelle. Le milieu extérieur est le reste de l'espace entourant le système.

Exemple:

Cylindre qui contient un gaz, l'amphi, On a plusieurs types de systèmes :

- ✓ Système ouvert : échange de matière et de l'énergie avec le milieu extérieur. Exemple : Une cellule vivante est un système ouvert (échanges de nutriments et de déchets).
- ✓ Système fermé : pas d'échange de matière, mais échange d'énergie possible. On peut citer comme exemple une bouteille pleine d'eau fermée dans un frigo ou dans un Bain Marie.
- ✓ Système isolé : aucun échange de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur (Thermos).

1.2. Gaz parfait

C'est un gaz où la distance entre ses molécules ou ses atomes est supérieure aux dimensions de ces derniers, d'où les molécules sont sans interaction entre elles. La loi des gaz parfaits dépend des variables d'état P, V, T.

$$PV = n RT$$

P : pression du gaz

V : volume du gaz

n : nombre de moles du gaz

T : Température en Kelvin (K). $T(K) = T(^{\circ}C) + 273$

R : constante des gaz parfaits.

L'unité de la constante des gaz parfaits (R) est ($R = 0.082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

- Si le volume (V) d'une mole d'un gaz parfait dans les conditions normales (P = 1 atm, T = 0 °C) est de (V= 22,4 L) ; donc la valeur de la constante des gaz parfait devient : $R = PV/ nT = 1. 22,4/1.273$

$$R = 0,082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- Si on utilise le volume en (m³) et la pression en (Joule/M³) :

$$1\text{Pa} = 1 \text{ N/m}^2;$$

$$1 \text{ atm} = 101305 \text{ Pa}$$

$$1\text{atm} = 101305 \text{ N/m}^2 = 101305 \text{ Nm/m}^3$$

$$\mathbf{1\text{atm} = 101305 \text{ J/m}^3}$$

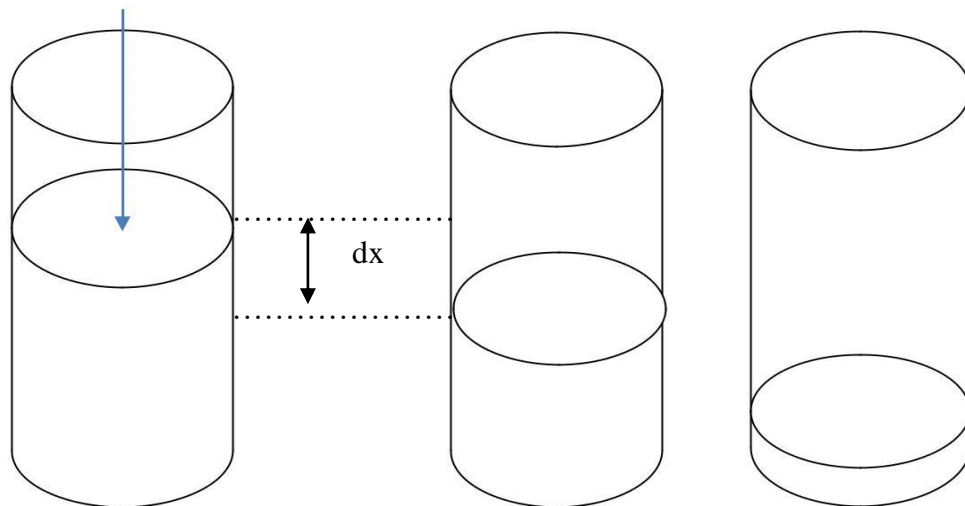
On prend le volume (V) en (m³), la constante des gaz parfaits sera donc :

$$R = PV/nT = 101305 \times 22,4 \times 10^{-3} / 1.273 \text{ J.m}^3/\text{m}^3.\text{mol.K}$$

$$R = 8,31\text{J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

$$\text{et } R = 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$$

2. Le travail des forces de pression (W)



On suppose un gaz dans un cylindre à piston mobile, à l'équilibre les forces extérieures qui agissent sur le piston (exemple : des masses sur le piston) et la pression atmosphérique s'équilibrent avec la force de pression du gaz sur la face intérieure du piston.

On suppose que le système lui arrive une très petite évolution telle que la transformation de son volume avec une quantité infinitésimale dV. On suppose que la température est constante (T = Cst), le travail fourni ou acquis par le système est toujours sous forme

$$dw = -P.dV$$

dw est le travail élémentaire échangé entre le système et le milieu extérieur lors de cette transformation élémentaire.

On suppose que cette transformation est très lente, alors la pression du gaz est égale à la pression extérieure cette transformation est appelée : **transformation réversible**.

Lorsque le piston passe du haut vers le bas, le volume du gaz diminue donc on a une compression, si le piston passe du bas vers le haut le volume du gaz augmente donc on a une détente.

Calcul du travail échangé lors d'une transformation réversible :

$$P = \frac{F}{S} \text{ et } F = P.S$$

Le travail élémentaire dw reçu par le gaz est en valeur absolue

On a $dw = F.dx = P.S.dx$; $S.dx = dv$ et $dw = P.dv$ donc :

$$dw = -P.dv$$

- Si le volume est constant (Transformation isobare), $W = - \int P.dV = 0$.
- Si la pression est constante (Transformation isobare), $W = -P.\Delta V$
- Si la température est constante (Transformation isotherme),

$$W = - \int P.dV = - \int nRT \frac{dV}{V}$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- Si 'il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur (transformation adiabatique), $W = \Delta U$, $Q = 0$ et $P.V^\gamma = Cte$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \Rightarrow P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\text{Donc : } \Delta U = W \int_{T_1}^{T_2} n c_v dt$$

Exemple I :

Dans un système, on comprime l'oxygène qui occupe un volume ($V_1 = 8L$) à une température ($T = 27^0 C$) et une pression ($P = 1 \text{ atm}$) à un volume ($V_2 = 5L$) avec deux méthodes, l'une est réversible à température constante et l'autre est sans aucun transfert thermique entre le système étudié et le milieu extérieur (adiabatique).

Trouver pour chaque cas :

- 1) La relation entre P et V
- 2) P et V finaux.
- 3) La quantité de chaleur Q échangée avec le milieu extérieur.
- 4) Le travail fourni.
- 5) La variation de l'énergie interne ΔU .

$$C_p = 7 \text{ cal.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Solution I:

- ✓ Transformation réversible à $T = \text{constante}$.

$$PV = nRT ; T = 300^\circ\text{K}$$

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\Delta U = W \text{ et } Q = -W ; Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = P_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -3,76 \text{ atm.L}$$

$$W = +3,76 \text{ atm.L}$$

$$\Delta U = 0$$

✓ D'après la loi de Laplace, une transformation adiabatique où le paramètre γ

(ou indice adiabatique) vaut : $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ et $c_p - c_v = R = 2$

$$P.V^\gamma = Cte$$

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma \Rightarrow P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

$$\gamma = \frac{7}{5} \quad P_2 = 1,93 \text{ atm}$$

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} \text{ et } T_2 = 362 \text{ K}$$

$$Q = 0$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2V_2 - P_1V_1) = 4,125 \text{ atm.L}$$

$$\Delta U = W \int n c_v dt \text{ de } T_1 \text{ à } T_2 = 4,125 \text{ atm.L}$$

$$1 \text{ atm.L} = 101,3 \cdot 10^3 \cdot P_a 10^{-3} m^3 = 101,3 \left(\frac{N}{m^2} \right) \cdot m^3 = 101,3 \text{ N.M} = 101,3 \text{ Joules}$$

Exemple II :

On considère l'hydrogène comme gaz parfait à l'état (1) : $P_1=1 \text{ atm}$; $T_1 = 25^\circ\text{C}$; $V_1=50 \text{ L}$.

Partant de cet état, on effectue une succession de transformations réversibles :

- Transformation adiabatique jusqu'à $T_2 = 125^\circ\text{C}$
- Transformation isobare jusqu'à $T_3 = 75^\circ\text{C}$
- Transformation isochore jusqu'à $T_4 = T_1$
- Transformation isotherme jusqu'à l'état (1).

1) Calculer le nombre de moles du gaz.

2) Représenter les quatre transformations $P = f(v)$. On donne $\gamma = 1,4$

3) Calculer pour chaque transformation W , Q et ΔU .

Solution II:

$(P_1=1 \text{ atm} ; T_1=298 \text{ K} ; V_1=50 \text{ L}) \rightarrow (P_2=2,69 \text{ atm} ; T_2=398 \text{ K} ; V_2=24,25 \text{ L}) \rightarrow (P_3=2,69 \text{ atm} ;$

$T_3 = 348 \text{ K} ; V_3=21,21 \text{ L}) \rightarrow (P_4=2,3 \text{ atm} ; T_4 = 298 \text{ K} ; V_4=21,21 \text{ L})$

$$n = \frac{P_1V_1}{RT_1} = 2 \text{ moles}$$

La transformation de l'état 1 à l'état 2 est adiabatique :

$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$ On trouve $V_2 = 24,25 \text{ L}$ puis on applique $PV = nRT$ pour chaque état.

$$\text{Etat 1} \rightarrow \text{état 2: } Q = 0 \text{ et } \Delta U = w = n c_V \Delta T = \left(\frac{nR}{\gamma-1} \right) \cdot \Delta T = -1000 \text{ cal} = -41 \text{ atm.L}$$

$$\text{Etat 2} \rightarrow \text{état 3: } \Delta U = n c_V \Delta T = \left(\frac{nR}{\gamma-1} \right) \cdot \Delta T = -500 \text{ cal} = -20,5 \text{ atm.L}$$

$$W = -P(V_3 - V_2) = 8,17 \text{ atm.L et } \Delta U - W = -28,67 \text{ atm.L}$$

$$\text{Etat 3} \rightarrow \text{état 4: } W = 0 \text{ et } \Delta U = n c_V \Delta T = -500 \text{ cal} = -20,5 \text{ atm.L}$$

$$\text{Etat 4} \rightarrow \text{état 1: } \Delta U = 0 \text{ et } w = -Q = -nRT \ln \frac{V_1}{V_4} = -1022,2 \text{ cal.}$$

3. Premier principe de la thermodynamique

Selon le premier principe de la thermodynamique, lors de toute transformation, il y a conservation de l'énergie. Dans le cas des systèmes thermodynamiques fermés, il s'énonce de la manière suivante :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (chaleur) et transfert mécanique (travail). »

La variation de l'énergie d'un système qui subit une transformation peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$$

ΔE : est la somme des différentes variations d'énergie du système.

ΔU : est la variation de l'énergie interne du système ; c'est-à-dire son énergie propre correspondant aux énergies cinétiques et potentielles microscopiques des particules qui le constituent.

ΔE_c : est la variation de l'énergie cinétique macroscopique du système (mouvement d'ensemble du système).

ΔE_p : est la variation de l'énergie potentielle du système due aux interactions conservatives avec l'extérieur.

W : est le travail appliqué au système. Le travail est un mode de transfert d'énergie entre le milieu extérieur et le système. Notons que W est compté de manière algébrique : si c'est le système qui exerce une force sur l'extérieur (autrement dit : s'il donne de l'énergie à l'extérieur), alors est compté négativement.

Q : est le transfert thermique reçu (souvent appelé chaleur), c'est-à-dire la quantité d'énergie que le milieu extérieur cède au système par trois processus d'échange thermique. L'échange de chaleur est un mode de transfert d'énergie microscopique désordonnée. Cette grandeur est aussi comptée de manière algébrique : si le système cède de la chaleur à l'extérieur, est compté négativement.

ΔU est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Cette propriété est connue sous le nom de "principe de l'état initial et de l'état final".

ΔU ne dépend que des états initial et final et dU est une différentielle exacte, qu'on peut évaluer en connaissant seulement les limites d'intégration.

$$\Delta U = \int dU = U_f - U_i$$

Par contre, (δW) et (δQ) sont des différentielles inexactes.

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV \quad W = - \int_i^f P \cdot dV$$

Cette valeur ne peut être calculée en connaissant seulement les limites d'intégration, car l'intégrale dépend de la loi de variation de la pression P avec le volume V

- Système fermé

A tout système est associée une fonction d'état U appelée énergie interne. Au cours d'une transformation d'un état initiale à un état finale, la variation d'énergie interne est:

$$\Delta U = W + Q$$

avec la convention W, travail mécanique et Q, quantité de chaleur reçus par le système comptés supérieur à zéro 0.

Pour une transformation élémentaire (dans laquelle les états i et f très proches):

$$dU = \delta W + \delta Q$$

C'est le principe de conservation de l'énergie. Si le contenu d'énergie ΔU , d'un système augmente, il faut que cette énergie soit puisée dans le milieu extérieur.

- Système isolé

Il n'y a pas d'échange d'énergie (ni le travail W, ni la chaleur Q) avec le milieu extérieur:

$dU = 0$. L'énergie interne d'un système isolé se conserve: $U_{\text{UNIVERS}} = \text{Constante}$.

- Système ouvert

Il apparaît une contribution liée au flux de matière. $dU = \delta W + \delta Q + dU_{\text{matière}}$

4. Application du premier principe au système chimique

La réaction chimique est un système qui évolue d'un état initial à un état final avec absorption ou émission de la chaleur (les réactions qui n'échangent pas de chaleur sont athermiques).

L'évolution se poursuit soit à volume constant soit à pression constante. Le plus souvent on considère les transformations chimiques comme des systèmes thermodynamiques qui évoluent à pression constante. L'expression analytique du 1^{er} principe est la suivante :

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = Q - P(V_2 - V_1) ; U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

En rassemblant les termes qui correspondent à l'état initial et à l'état final on obtient :

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p$$

Où le terme $(U + PV)$ indique à l'état du système qu'on représente par H, la fonction enthalpie, fonction d'état étant donné qu'elle est fonction de ΔU , P et V relatifs à l'état du système.

$$\Delta H = Q_p, \text{ la variation de l'enthalpie. } H_2 - H_1 = Q_p$$

Cette fonction sert à décrire les effets thermiques qui apparaissent dans les réactions chimiques qui se déroulent à pression constante. L'unité de l'enthalpie est celle de l'unité d'énergie symbolisée par unité énergétique « ue », (1 ue = 1cal).

D'autres unités telles que le joule et les multiples sont utilisés de temps à autre ($1\text{J} = 10^{-3}\text{KJ}$, $1\text{cal} = 4,18\text{J}$).

Dans les cas de la consommation ou de la production des gaz, la transformation est suivie d'une variation importante de volume. En phase liquide ou solide et contrairement à la phase gaz, la variation du volume est négligeable.

- Réaction en phase liquide ou solide, $dV \approx 0$

$$dH = dU + PdV \Rightarrow dH = dU$$

- Réaction en phase gaz, $dV < 0$

$$dH = dU + dn(RT), \text{ les gaz pris comme parfaits.}$$

Quand $\Delta H < 0$, la réaction absorbe de la chaleur, dans ce cas elle est exothermique.

Quand, $\Delta H > 0$, la réaction dégage cependant de la chaleur et donc elle est endothermique.

Exemple 1 :

Le passage d'une mole de glace à l'état liquide à ($T=0^\circ\text{C}$) et à ($P=1\text{ atm}$) s'effectue avec une absorption de chaleur égale à 1440 cal. Les volumes molaires de la glace et de l'eau liquide sont respectivement 0,0196 et 0,0180 litre.

Solution 1:

La pression est constante et égale à 1 atm. La chaleur qui accompagne le passage d'une mole d'eau à l'état de vapeur, $Q_p = \Delta H_{\text{vap}}$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

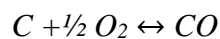
Le travail enregistré dans ce cas,

$$P\Delta V = P(V_2 - V_1) = 1.(0,0180 - 0,0196) = - 1,6.10^{-3}\text{ l.atm} = - 0,039\text{ cal}$$

Cette variation est négligeable et donc $\Delta H \approx \Delta U$

Exemple 2 :

La chaleur de l'oxydation du carbone en monoxyde de carbone à la température T ($T=298\text{ K}$) et la pression P ($P=1\text{atm}$), est de $Q=26,416\text{ cal}$.



Discuter les valeurs de l'enthalpie ΔH et de l'énergie intérieure ΔU

Solution 2 :

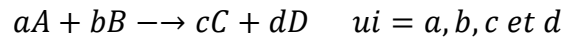
$$Q_p = \Delta H = - 26,416\text{ cal}$$

$$P\Delta V = \Delta nRT = \frac{1}{2} .1, 987.298 = 296,063\text{ cal}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -26,416 - 296,063 = -322,479\text{ cal.}$$

$$\Delta H_r = - \sum u_i \cdot \Delta H_i (\text{produits}) + \sum u_i \cdot \Delta H_i (\text{réactifs})$$

Pour une réaction de type



L'état standard (T = 298 °K)

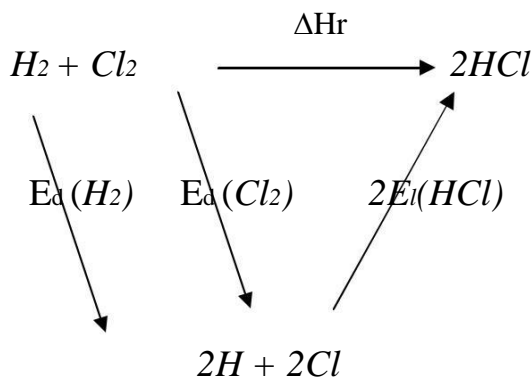
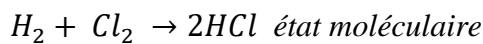
La variation de l'enthalpie des réactions à l'état standard prend en considération uniquement les enthalpies de formation des différents constituants à T = 298K.

4.2. 1. Cycle de Hess

Le cycle de Hess se base sur la loi de Hess $\Delta H = \sum u_i \cdot \Delta H_i$

Etant donné que l'enthalpie est une fonction d'état et qu'elle ne dépend pas du chemin suivi mais uniquement de l'état final et initial de la réaction, le cycle propose un chemin différent qui aboutit au même état final à partir du même état initial.

Exemple :



L'énergie de dissociation E_d est l'inverse de l'énergie de liaison E_l

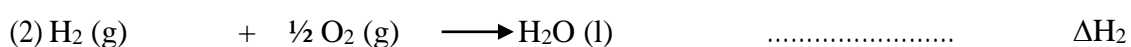
$$E_d(H_2) = -E_l(H_2)$$

$$\Delta H = E_d(H_2) + E_d(Cl_2) + 2E_l(HCl)$$

$$\Delta H = -E_l(H_2) - E_l(Cl_2) + 2E_l(HCl)$$

4.2.2. Loi de combinaison fixe de Hess

A partir de plusieurs réactions d'enthalpie connues on arrive à retrouver une équation dont l'enthalpie est recherchée.



La réaction recherchée est celle de la formation du méthanol à partir de CO et H₂ c'est à dire la réaction de Fisher Tropsch.

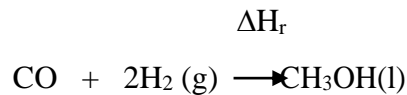
Exemple :

Trouvons l'enthalpie de formation de la réaction de Fisher Tropsch en partant des réactions ci dessus sachant que les enthalpies de leurs réactions sont :

$$\Delta H_1 = -638 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_2 = -285,8 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_3 = -283 \text{ KJ/mol}$$

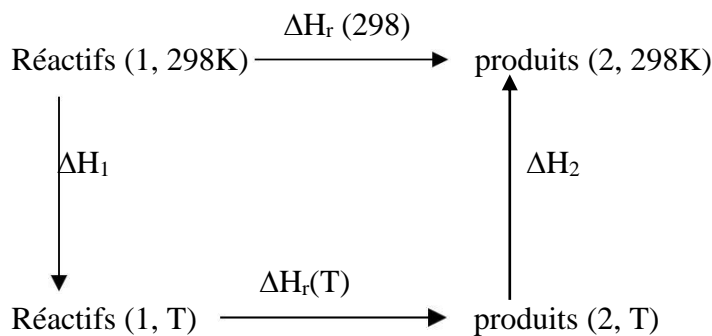
Solution :

$$2(\Delta H_2) + (\Delta H_1) + (\Delta H_3) = \Delta H_r$$

$$\Delta H_r = -216,6 \text{ K}$$

4.3. Effets de la température sur la chaleur de la réaction, loi de Kirchhoff

La loi de Kirchhoff consiste à déterminer l'enthalpie de réaction à une température T différente de celle de l'état standard. Autrement dit, sachant les enthalpies des différents constituants à l'état standard (T=298K) on arrive à retrouver la variation de l'enthalpie de la réaction à une température différente à la température de l'état standard.



$$\Delta H_r(298) = \Delta H_1 + \Delta H_r(T) + \Delta H_2$$

$$\Delta H_r(298) = \Delta H_r(T) + \int_{298}^T nC_p(\text{Réactifs}) dT + \int_T^{298} nC_p(\text{Produits}) dT$$

$$\Delta H_r(298) = \Delta H_r(T) + \int_{298}^T (\sum nC_p(\text{Réactifs}) - \sum nC_p(\text{Produits})) dT$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) + \int_{298}^T (\sum nC_p(\text{Produits}) - \sum nC_p(\text{Réactifs})) dT$$

$$\Delta H_r(298) = \Delta H_r(T) + \int_{298}^T \Delta(nC_p) dT$$

c_p est indépendante de la température

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) + \Delta(nC_p) \int_{298}^T dT$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) + \Delta(nC_p)(T - 298)$$

Donc l'enthalpie de la réaction à une température T est :

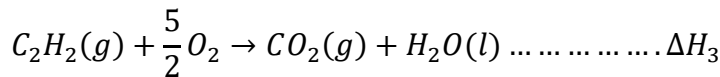
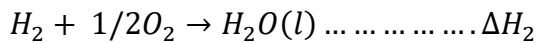
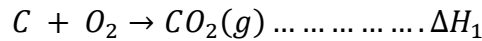
$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298) + \Delta(nc_p)(T - 298)$$

et $\Delta(nc_p) = \sum nc_p(\text{Produits}) - \sum nc_p(\text{Réactifs})$

Exemple :

Formation de C₂H₂

La chaleur de formation de C₂H₂ peut être déterminée à partir des réactions suivantes :

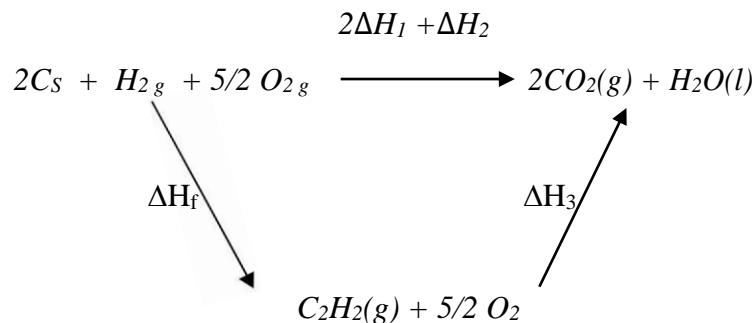


$\Delta H_1 = -312,5 \text{ KJ/mole}$,

$\Delta H_2 = -295,8 \text{ KJ/mole}$

$\Delta H_3 = -1300 \text{ KJ/mole}$

Envisageons le cycle de Hess



$$2\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_f + \Delta H_3$$

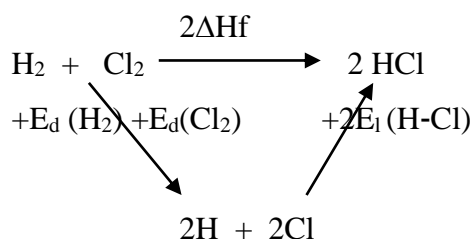
$$\Delta H_f = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = 2(-312,5) + (-295,8) + 1300$$

$\Delta H_f = + 379,2 \text{ KJ}$

4.4. Energie de liaison

Soit la molécule de l'acide chloridrique (HCl) dont la formation est basée sur la liaison H-Cl ayant comme valeur énergétique E_l. En effet, on a deux étapes de la formation de l'acide chloridrique:

- 1^{er} étapes : à partir des produits purs
- 2^{eme} étapes : à partir des produits atomiques



Sachant que : +E_d (H₂) = - E_l(H₂) et E_d(Cl₂) = - E_l(Cl₂)

$\Delta H_f(\text{HCl}) = - 92,3 \text{ KJ/mol}$ $E_l(\text{H}_2) = - 436 \text{ KJ/mol}$

$$E_1(\text{Cl}_2) = -242 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{HCl}) = E_d(\text{H}_2) + E_d(\text{Cl}_2) + 2E_1(\text{H-Cl})$$

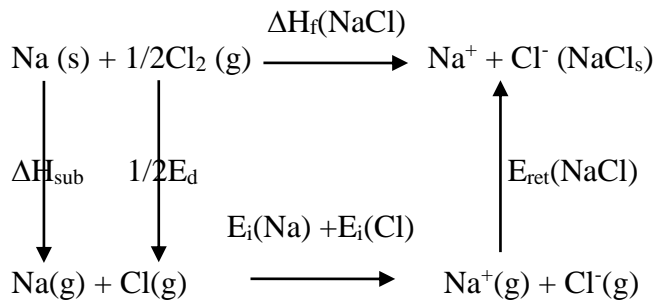
$$\Delta H_f(\text{HCl}) = -E_1(\text{H}_2) - E_1(\text{Cl}_2) + 2E_1(\text{H-Cl})$$

$$E_1(\text{H-Cl}) = \frac{1}{2}[\Delta H_f(\text{HCl}) + E_1(\text{H}_2) + E_1(\text{Cl}_2)]$$

$$E_1(\text{H-Cl}) = \frac{1}{2}[(-92,3) \cdot 2 - 436 - 242]$$

$$E_1(\text{H-Cl}) = -431,4 \text{ KJ/mol}$$

4.5. Energie réticulaire



$$E_d = +243 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = -411 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{sub}} = +108 \text{ KJ/mol}$$

$$E_i(\text{Na}) = +496 \text{ KJ/mol}$$

$$E_i(\text{Cl}) = -350 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f(\text{NaCl}) = \Delta H_{\text{sub}} + \frac{1}{2} E_d(\text{Cl}_2) + E_i(\text{Na}) + E_i(\text{Cl}) + E_{\text{ret}}(\text{NaCl})$$

$$E_{\text{ret}}(\text{NaCl}) = -787 \text{ KJ/mol.}$$

VII. Liaisons chimiques.

Dans l'univers tous les corps tendent à acquérir un état de stabilité maximale. Les atomes n'en font pas exception : ils acquièrent cette stabilité par formation de liaisons chimiques avec d'autres atomes en donnant des édifices appelés molécules plus stables. L'énergie d'une molécule est inférieure à la somme des énergies de ces atomes isolés. Les liens qui unissent les atomes portent le nom de liaisons chimiques.

Ces liaisons se forment par l'intermédiaire des électrons de valence. Leur nature dépend essentiellement de l'électronégativité des atomes qui est définie comme la tendance de l'atome à attirer les électrons de la liaison.

On distinguera ainsi :

- La liaison covalente : liaison entre atomes d'électronégativités voisines. Elle relie les atomes de non-métaux.
- La liaison ionique : liaison entre atomes d'électronégativités très différentes. Elle associe les métaux aux non-métaux.

Par l'intermédiaire des liaisons, les atomes ont généralement tendance à prendre la configuration électronique externe d'un gaz rare (2 ou 8 électrons de valence). Dans la molécule, les liaisons s'établissent de façon à ce que la symétrie de la molécule soit maximale et son énergie minimale.

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

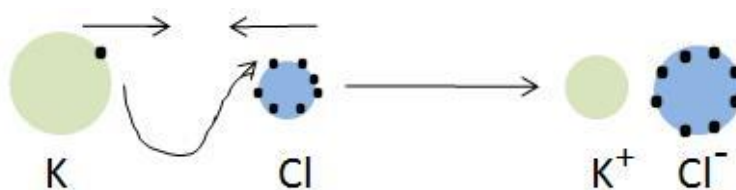
1. La liaison ionique

1.1. Formation d'une liaison ionique

On appelle composé ionique des combinaisons électriquement neutre d'anion et de cation. La liaison ionique résulte de l'attraction mutuelle des charges des anions et des cations.

1.1.1. Formation d'une paire d'ions (état gazeux)

Le potassium (K) par exemple appartient au premier groupe donc il a un électron de valence, le chlore (Cl) appartient au 7^{ème} groupe il a donc 7 électrons de valence. A une certaine distance, il y a transfert de l'électron du potassium vers le chlore pour donner deux espèces chargées.



1.1.2. Facteurs favorisant la liaison ionique

Un composé ionique possède nécessairement un atome fortement électropositif et un atome fortement électronégatif. La liaison est d'autant plus forte que l'enthalpie réticulaire est élevée, donc que les espèces sont plus petites et chargées.

Exemple :

On peut prédire la formule la plus probable du strontium (Sr) et du soufre (S), le composé sera ionique (SrS). Sr est du bloc s, (groupe IIA) (Sr^{2+}) et S est du bloc p, groupe (groupe VIA) (S^{2-}) (Tableau 4).

Tableau 4: Exemples d'ions les plus stables des éléments du bloc s et du bloc p.

	Groupe	Charge	Ion
Bloc s	IA	+1	Na^+
	IIA	+2	Ca^{2+}
Bloc p	IIIA	+3	Al^{3+}
	IVA	+4	Sn^{4+}
		+2	Sn^{2+}
	VIA	-2	O^{2-}
VIIA	-1	Cl^-	

1.1.3. Représentation de Lewis

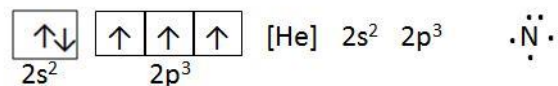
La représentation de Lewis permet de schématiser le comportement des électrons de valence. Elle comprend le symbole de l'élément et des points qui représente les électrons de valence.



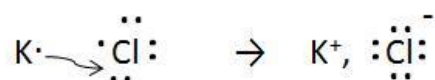
Dans cette représentation, un point représente un électron seul et les doublets représentent deux électrons appariés, dans une orbitale.

Exemple :

L'azote N



Formule de Lewis de KCl



Les deux atomes tendent à avoir la configuration $s^2 p^6$ et tentent à réaliser leur octet soit par perte soit par gain d'un électron.

2. La liaison covalente

2.1. Liaison par appariement électronique

Cette liaison correspond au partage d'une paire d'électrons par deux atomes. Elle correspond à des électrons et donc de **la matière**. La liaison covalente simple est définie comme étant une liaison entre deux atomes par mise en commun de deux électrons. Chaque atome participant à la liaison apporte un électron célibataire. C'est une liaison forte et dirigée.

Remarque :

La différence d'électronégativités entre les atomes de la liaison détermine sa nature :

- Liaison covalente : $\Delta\chi \leq 1$, dans ce cas, les deux éléments appartiennent au bloc *p*.
- Liaison ionique : $\Delta\chi > 2$, dans ce cas, un des éléments appartient au bloc *s*.

Exemple :

Dans le cas de la molécule de CCl_4 , $\chi_C = 2,5$; $\chi_{Cl} = 3$; $\Delta\chi = 0,5$, la liaison est covalente.

2.1.1. Valence d'un atome

Dans le tableau 5, sont représentées les valences de quelques atomes et leurs structures de Lewis correspondantes.

Tableau 5: Valences de quelques atomes et structures de Lewis correspondantes.

Atome	Nombre d'é célibataires	Valence	Structure de Lewis
H	1	Monovalent	H·
O	2	Divalent	· $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}$ ·
N	3	Trivalent	· $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}$ ·
C	4	Tétravalent	· $\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}$ ·

2.1.2. Règles de l'octet

Un atome cherche toujours à acquérir la configuration électronique la plus stable qui est celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

Pour acquérir une structure électronique en octet, les atomes peuvent soit :

- Gagner ou perdre des électrons pour former des ions.
- Former des liaisons covalentes par la mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons.

Remarque : les paires d'électrons sont appelées doublets de liaisons, on les représente par un tiret entre les deux atomes.

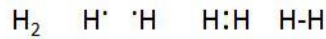
2.1.3. Structure de Lewis des molécules diatomiques

Cas général

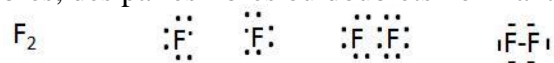
- Chercher le nombre d'électron de valence de chacun des atomes
- Placer les électrons de manière à assurer son octet à chacun des atomes sauf pour l'atome d'hydrogène (H) qui sera entouré d'un doublet.

Exemples :

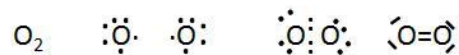
- Dans la molécule de dihydrogène, il y a une liaison covalente entre les deux atomes H qui résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons.



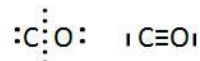
- La molécule de fluor possède des doublets d'électrons qui ne sont pas engagés dans la liaison, ce sont des doublets libres, des paires libres ou doublets non liants.



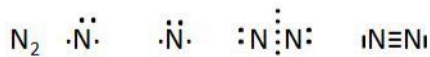
- Ils se forment des doubles liaisons entre les atomes d'oxygène :



- Formation d'une triple liaison entre le carbone et l'oxygène :



- Formation d'une triple liaison entre des atomes d'azote :

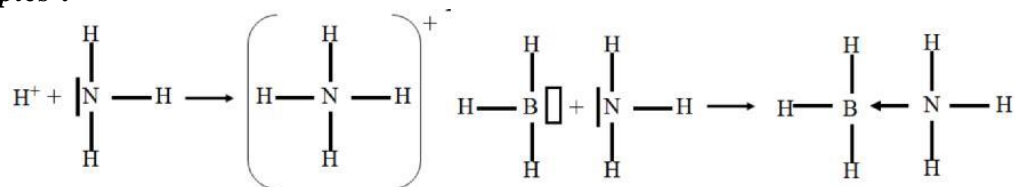


Une triple liaison est forte cela entraîne une faible réactivité du diazote.

2.2. Les liaisons datives

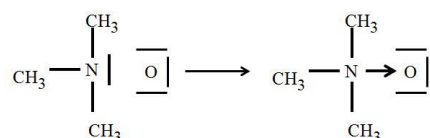
Lorsqu'un atome d'une molécule ne satisfait pas à l'octet, il peut se lier à une autre molécule et former une nouvelle liaison qui l'amènera à respecter cette règle de l'octet. Dans ce cas, on peut former une liaison dative à condition que l'un des atomes joue le rôle de donneur et l'autre atome le rôle d'accepteur de doublet de la liaison.

Exemples :



Dans ces deux exemples, une molécule « donne » une paire électronique. C'est une liaison dative.

On peut aussi avoir des composés qui présentent une liaison dative impliquant un oxygène, en passant par la formation d'un état de valence comme illustré dans l'exemple ci-dessous :

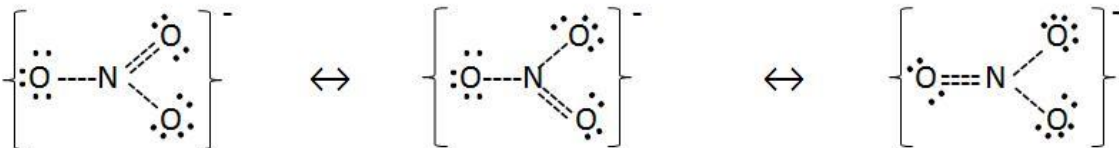


l'énergie de la molécule. La formule de résonance prépondérante est celle qui est la plus stable.

- **La mésomérie** : désigne une délocalisation d'électrons dans les molécules conjuguées, que l'on représente par une combinaison virtuelle de structures aux électrons localisés appelées mésomères où forme de résonance.

Exemple :

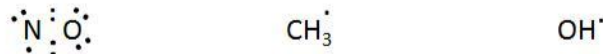
On représente l'ion (NO_3^-) sous la forme d'un mélange de trois structures appelées **formules limites**. La structure qui résulte de ce mélange est un hybride de résonance. Les trois liaisons ont strictement la même longueur. Quand on écrit une forme de résonance, l'arrangement des noyaux doit être le même, la différence résulte de l'arrangement des électrons.



2.3.3. Espèces à nombre impair d'électrons

La règle de l'octet ne peut être satisfaite, il y a un électron célibataire. Ces espèces, notamment les radicaux libres ont une courte durée de vie car ils sont très réactifs.

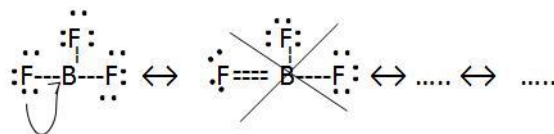
Exemples :



2.3.4. L'octet incomplet

Il existe des composés dans lesquels certains atomes, surtout les éléments à gauche du bloc p possède un octet incomplet.

Exemple :



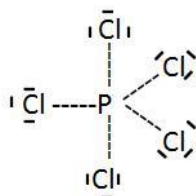
On remarque que c'est la première structure, où le bore a un octet incomplet, qui est la plus stable.

2.3.5. Les octets étendus

Les éléments les plus courants du tableau périodique ne possèdent que des orbitales $2s$ et $2p$ pour former des liaisons. Leurs couches de valence peuvent contenir 8 électrons.

Les éléments de la troisième période possèdent des orbitales $3d$ inoccupées, ces orbitales peuvent accueillir des électrons supplémentaires.

Exemple :



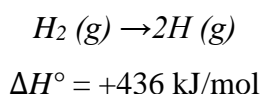
L'atome de phosphore (P) est entouré de dix (10) électrons. La molécule de (PCl₅) présente un octet étendu. La taille de l'atome central joue un rôle important, il faut que l'atome central soit assez volumineux pour s'entourer de cinq atomes de chlore (existence des orbitales 3*d* très proches énergétiquement des orbitales 3*s*). C'est ce qui explique l'existence et la stabilité de (PCl₅) contrairement à (NCl₅) qui n'existe pas du fait que sur la deuxième couche d'azote, il n'y a pas d'orbitales *d*.

2.4. Paramètres de la liaison covalente

2.4.1. Force de la liaison

La stabilité d'une molécule peut être reliée aux forces des liaisons covalentes qu'elle contient. On mesure la force de liaison avec son enthalpie qui est la variation d'enthalpie provoquée par la rupture de cette liaison.

Exemple :



L'enthalpie de liaison (H-H) est la quantité de chaleur à pression constante qu'il faut fournir pour la dissociation de la liaison de la molécule.

Une enthalpie de liaison dépend de son environnement. L'enthalpie de la liaison (O-H) dans le méthanol est différente de celle de la liaison (O-H) dans l'eau, elle tient donc compte de l'environnement. Cette différence reste, cependant, faible car les paires liantes sont situées entre les atomes.

On définit pour les liaisons une enthalpie moyenne de liaison. Si elle est positive, il faut fournir de l'énergie pour casser cette liaison. Par contre quand il se forme une liaison, de l'énergie est libérée. Une liaison est d'autant plus forte que son énergie est élevée.

Une liaison carbone-carbone simple possède une énergie inférieure à une liaison carbone-carbone double ou triple. Une molécule qui a des liaisons fortes est plus stable qu'une molécule qui a des liaisons faibles :

- Liaisons faibles : $\Delta H^\circ < 200 \text{ kJ/mol}$
- Liaisons moyennes : $\Delta H^\circ \sim 500 \text{ kJ/mol}$
- Liaisons fortes : $\Delta H^\circ > 800 \text{ kJ/mol}$.

Exemples :

$$\Delta H_f(\text{HO-H}) = 492 \text{ kJ/mol} ; \Delta H_f(\text{CH}_3\text{O-H}) = 435 \text{ kJ/mol}$$

2.4.2. Longueur de liaison :

C'est la distance entre deux atomes liés. La taille des atomes et la force de liaison influence sa longueur. Plus la liaison est forte plus la longueur de liaison est petite (Tableau 6).

Tableau 6 : Exemples de liaisons et de leurs longueurs.

Liaison	Longueur (10^{-12} m)
<i>C-H</i>	109
<i>C-C</i>	154
<i>C=C</i>	134
<i>C-C</i> (benzène)	139
<i>C=C</i> (benzène)	
<i>C≡C</i>	120
<i>C-O</i>	143
<i>C=O</i>	122
<i>O-H</i>	96
<i>N-H</i>	101

D'une molécule à une autre, la longueur d'une liaison varie très peu. Par exemple, une liaison *C-H* sera souvent de la même longueur suivant les différentes molécules.

Chapitre VIII : Cinétique chimique

1. Définition

Elle s'intéresse à l'évolution dans le temps des systèmes réactionnels, elle a pour but:

- la détermination et l'étude de la vitesse des réactions et des lois qui régissent les réactions.
- la détermination du mécanisme réactionnel.

La cinétique formelle est la mise en forme des résultats expérimentaux obtenus dans des conditions rigoureusement contrôlées. Elle conduit à l'établissement des lois de vitesse.

2. Vitesse de réaction

La vitesse de la réaction dans un intervalle de temps donné à une température déterminée, est égale à la variation de la concentration par rapport au temps.

Elle peut être exprimée en fonction de la concentration des réactifs ou de la concentration des produits.

Exemple : Soit la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$

La vitesse de la réaction, à tout instant est :

$$\text{La vitesse de disparition } V = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} ;$$

$$\text{La vitesse d'apparition } V = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Les vitesses de disparition et d'apparition sont égales on valeurs absolues au temps t.

3. Ordre de la réaction

En général, la vitesse de la réaction est proportionnelle aux concentrations des espèces régissantes $V = K[A]^\alpha[B]^\beta$

où : k est la constante cinétique spécifique d'un système en évolution, à une certaine température.

α est l'ordre partiel par rapport à l'espèce A.

β est l'ordre partiel par rapport à l'espèce B.

$\alpha + \beta$: ordre global de la réaction.

4. Molécularité

Elle correspond à un nombre de particules qui participent effectivement à la réaction chimique. Elle est indiquée par l'équation stœchiométrique.

Remarque:

Il ne faut pas confondre la molécularité avec l'ordre de la réaction. Ils ne sont égaux que si les réactions sont élémentaire (simples).

Exemple :

$C_4H_8 \rightarrow 2C_2H_4$: molécularité = 1 (mono-moléculaire)

5. Réactions d'ordre simple

5.1. Réaction d'ordre zéro(0)

Dans une réaction de type : A (*réactifs*) \rightarrow B (*Produits*),

La vitesse est exprimée par : $V = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = K[A]^0 = K$

Donc : $[A] = -Kt + \text{constante}$.

A $t = 0$: $[A] = [A_0] = \text{constante}$.

La loi de la variation de la concentration est donc, en fonction du temps :

$$[A] - [A_0] = -K.t$$

$$[A_0] - [A] = K.t.$$

$$k = ([A_0] - [A]) / t$$

La constante K s'exprime en mole.L⁻¹.tps⁻¹.

En théorie, le réactif n'est consommé totalement qu'au bout d'un temps infini. C'est pourquoi, on définit habituellement le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) d'un réactif par le temps nécessaire pour consommer la moitié de la concentration utilisable de ce réactif.

La concentration est alors:

$$[A] = [A_0]/2.$$

Il résulte que: $t_{1/2} = [A_0]/2K$.

Remarque:

La représentation graphique de la concentration en fonction du temps est une droite dont la pente est égale à -k.

5.2. Réaction d'ordre un (1)

Dans une réaction de type: $A \rightarrow$ **Produits**,

La vitesse est exprimée par : $V = -d[A]/dt = k[A]$

Donc : $\ln[A] = -Kt + \text{constante}$.

à $t = 0$; $[A] = [A_0] \rightarrow \ln[A] = -Kt + \ln [A_0]$. La loi de la variation de la concentration est donc, en fonction du temps:

$$\ln ([A]/[A_0]) = -Kt$$

$$[A] = [A_0]e^{-Kt}.$$

La constante de la vitesse $k = (1/t) \ln ([A]/[A_0])$ s'exprime en tps⁻¹.

Le temps de demi réaction, pour lequel $[A] = [A_0] / 2$, est alors égal à :

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/k.$$

Remarque: La représentation graphique du logarithme de la concentration en fonction du temps est une droite de pente négative (- k) et d'ordonnée à l'origine $1/[A_0]$.

6. Détermination de l'ordre d'une réaction

Pour établir l'ordre d'une réaction, on dispose deux moyens.

1- Calcul de la constante de vitesse (k) pour vérifier l'équation correspondante

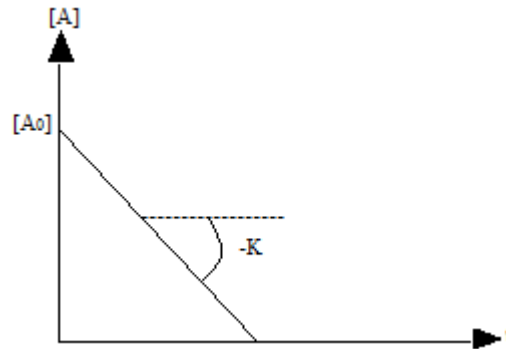
Si k est exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{tps}^{-1}$, la réaction est d'ordre zéro.

Si k est exprimée en tps^{-1} , la réaction est d'ordre 1.

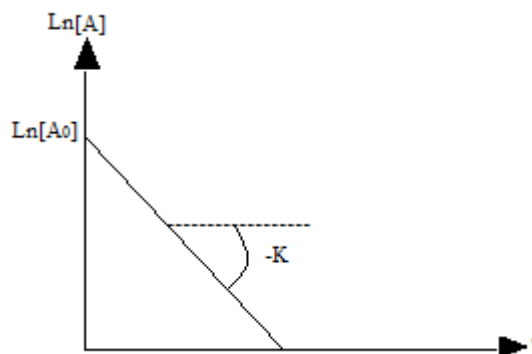
Si k est exprimée en $\text{mol}^{-1}\text{Ltps}^{-1}$, la réaction est d'ordre 2.

2- Représentation graphique:

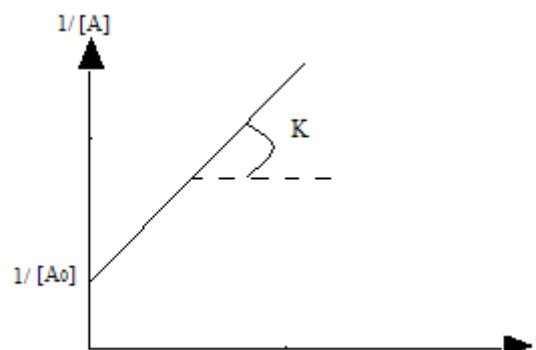
- Pour une réaction d'ordre zéro, le tracer de la concentration en fonction du temps donne une droite de pente négative ($-k$) et d'ordonnée à l'origine $[A_0]$



- Pour une réaction d'ordre 1, le tracer de $\text{Ln}[A]$ en fonction du temps est une droite de pente négative ($-k$) et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}[A_0]$.



- Pour une réaction d'ordre 2, le tracer de $1/[A]$ en fonction du temps est une droite de pente positive ($+k$) et d'ordonnée à l'origine $1/[A_0]$.



Références bibliographiques :

- <https://fr.wikipedia.org/wiki/Atome>
- <https://fr.wikipedia.org/wiki/Radioactivit%C3%A9>
- https://fr.wikiversity.org/wiki/Constitution_de_la_mati%C3%A8re/Structure_de_l'atome
- Chimie Générale ; MD 1105 ; D. Peeters, E. Sonveaux, Faculté de médecine, Université catholique de Louvain.
- Cours de chimie 1 ; A. Benmachiche ; Faculté de médecine ; Université des frères Mentouri Constantine 1 ; 2015-2016.
- Cours de chimie 1^{er} année médecine, Pr. B. Legseir; Faculté de médecine; Université Badji Mokhtar, Annaba ; 2015-2016.
- Cours de Théorie cinétique et Thermodynamique ; Pr. A. M. Cazabat ; Licence de Physique, Université ; 2000/2001.
- <http://aizide.lgl.lu/lgl.lu/pdf/chimie/3/chap2.pdf>
- <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/liaison/liaison.pdf>
- <http://lachimie.net/fiches/lachimie.net.liaisonschimiques.pdf>
- <http://www.lachimie.net/index.php?page=30#.WFA8q8n05uM>
- <http://www.lachimie.net/index.php?page=55#.WE6iWMn05uM>.
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Exp%C3%A9rience_de_Rutherford
- https://fr.wikipedia.org/wiki/Joseph_John_Thomson
- https://storage.neros.fr/Cours/Physique/S2/Chimie/Cours/liaisonchimique11_compressed.pdf
- La chimie. net - Liaisons chimiques
- Liaison chimique — Wikipédia
- Polycoché de cours ; Structure de la matière ; F. Barka-Bouaifel ; Faculté des sciences exactes; Université Abderrahmane Mira Bédjaia; 2014-2015.
- Support de cours Chimie 2 (Cours de thermodynamique); Chapitre IV-thermochimie ; Dr. R. Benazouz ; Faculté des sciences ; Université M'hamed Bougara- Bumerdes ; 2009.
- Support de cours de Chimie Générale ; Liaison chimique ; Pr. A. Gedeon et Pr. A. Kozak ; Faculté de médecine ; Université Pierre et Marie Curie, 2007.