

PLAN DU COURS de L1PCSM

Semestre I

- Chapitre I** Structure de l'atome
Chapitre II Stabilité des isotopes et radioactivité
Chapitre III Théorie classique de l'atome – Modèle de Bohr.
Chapitre IV Théorie quantique de l'atome – Modèle Quantique.

Semestre II

- Chapitre V** Atomes polyélectroniques
Chapitre VI Classification périodique
Chapitre VII Liaisons chimiques

L'atomistique est l'étude de la structure interne de l'atome et des échanges d'énergies en son sein, c'est l'étude descriptive de l'atome. Elle consiste en l'étude de la composition de l'atome ainsi que de leurs propriétés.

BIBLIOGRAPHIE

- *Précis de chimie (cours, exercices résolus)* J. Mesplede et J.L. Queyrel Ed. Bréal
- *Structure de la matière* J. Drillat, L. Torrès, J.Layole, M. Vallino Ed. Armand Colin
- *Cours de chimie physique*, Paul Arnaud Ed. Dunod
- *Cours et Exercices Corrigés*, Paul Arnaud Ed. Dunod
- *Chimie Générale*, R Ouahes, B. Devillez
- *Introduction à la chimie générale Tome I Atomistique Liaison Chimique* Inaki de Aguire, Marie Anne Van de Wiel
- *Chimie Tout-en-un PCSI* B. Fosset, J.-B. Baudin, F. Lahitete, V. Prevost (Dunod)
- *Chimie Physique - Cours et applications* P. Arnaud, F. Rouguérol, G. Chambaud, R. Lissillour (Dunod)
- *Structure électronique des molécules* Y. Jean, F. Volatron (Dunod)

Etc...

Cours disponible sur : www.facebook.com/groups/L1PCSM/
[www. http://maguenefst.e-monsite.com/](http://maguenefst.e-monsite.com/)

CHAPITRE I : STRUCTURE DE L'ATOME

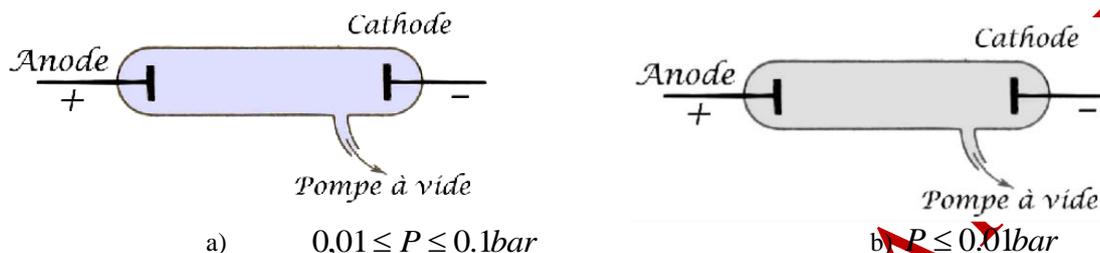
I – 1 : Introduction

La théorie atomique est une conception dont on peut retrouver l'origine en des temps très reculés. Cependant elle n'a été posée comme hypothèse scientifique sérieuse qu'au début du 19^e siècle. La constitution des atomes et leur représentation par des modèles sont des acquisitions relativement récentes de la Science et sont le résultat d'un ensemble de faits expérimentaux réalisés par les scientifiques aux siècles dernières. Ces diverses expériences historiques ont montré que les atomes ne sont pas les constituants ultimes de la matière.

I.2 : Découverte des particules fondamentales

1.2.1 : L'électron

1-2-1-1 : Expérience de Crookes



- On établit une forte d.d.p ($\approx 1000\text{V/cm}$) entre 2 électrodes métalliques placées aux extrémités d'une ampoule de verre contenant un gaz rarefié ; on observe :

-Lorsqu'on abaisse progressivement la pression du gaz dans l'ampoule (tube à décharge), un filet lumineux se forme d'abord envahit le tube (entre 0,1 et à 0.01 bar) (enseignes lumineuses, lampes « néons »)

- En dessous de 0,01 bar, la paroi interne devient fluorescente (région opposée à la cathode) et émet une faible lueur.

Des expériences ont, par la suite, montré que des particules chargées se propagent de l'électrode négative (cathode) à l'électrode positive (anode). Ces rayons émis issus de la cathode sont appelés « rayons cathodiques »

Propriétés des rayons cathodiques

a) Ils se propagent suivant des trajectoires rectilignes et sont très rapidement arrêtés par la matière.

b) Ils sont formés de particules transportant de l'énergie.

c) Ils sont constitués de particules chargées négativement et le rapport (e/m) entre la charge de ces particules et leur masse m , est le même quelque soient le gaz dans le tube à décharge et le métal utilisé comme cathode.

Ces particules sont donc un constituant universel de la matière. En 1874, le physicien Anglais Stoney proposa de les appeler « électrons ».

I-2-1-2 Détermination du rapport ($\frac{e}{m}$) (J.J. Thomson)

a) Montage expérimental

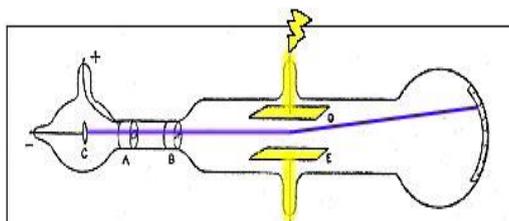


Figure 2b : Schémas du tube de décharge utilisé par J.J Thomson

C : cathode A : Anode P1/P2 : plaques condensateur (\vec{E})

S : section des pièces polaires d'un électro-aimant (\vec{B})

L : domaine d'action commun aux champs \vec{E} et \vec{B}

b) Expérience

On fait agir simultanément sur un mince faisceau cathodique une induction magnétique \vec{B} et un champ électrique \vec{E} perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à la direction incidente du faisceau.

i) En l'absence de champs électrique et magnétique, le faisceau n'est pas dévié et se retrouve à la position (1)

ii) Sous l'action du champ électrique \vec{E} seul, le faisceau est dévié vers la plaque positive (P1) position (2).

iii) Le faisceau est dévié vers le bas sous l'action unique de \vec{B} . (position 3).

iv) L'effet de la force électrique peut-être annulée par l'application d'une force magnétique de telle sorte que le faisceau n'est pas dévié (3).

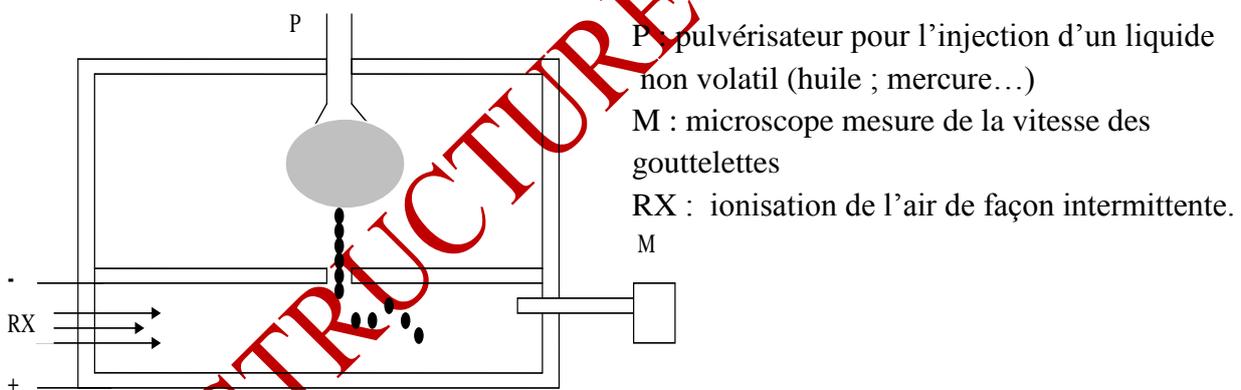
Dans ce cas la force magnétique, on a :

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B} = -\vec{F}_e = -q\vec{E} \Rightarrow qvB = qE \text{ et } v = \frac{E}{B}$$

Connaissant la vitesse des électrons et les données géométriques de l'appareil, Thomson a pu déterminer le rapport $e/m = 1,7589.10^{11}$ kg/C (Voir TD).

I-2-1-3 : Détermination de la charge élémentaire e et de la masse m_e des électrons

a) Montage expérimental (expérience de Millikan)



Calcul de la charge d'une gouttelette

Dans le condensateur, les gouttelettes atteignent rapidement leur vitesse limite : \vec{v}_0 . On étudie les mouvements (ascendants, descendants, immobile).

* En l'absence de champ électrique 3 forces agissent sur la gouttelette

i) La force de Stokes (force de viscosité) qui s'oppose toujours au mouvement :

$$\vec{R} = -6\pi\eta r \vec{v}_0 \text{ avec } \eta : \text{coefficient de viscosité (S.I : N.s.m}^{-2}) \quad \vec{v} : \text{vitesse de la goutte}$$

ii) A son poids $\vec{P} = m\vec{g} = \frac{4}{3}\pi.r^3.\rho.\vec{g}$ (ρ masse volumique de l'air)

iii) La poussée d'Archimède : qui est une force verticale, dirigée de bas en haut et d'intensité égale au poids de l'air déplacé.

$$\vec{P}_A = -m_A.\vec{g} = -\frac{4}{3}\pi.r^3.\rho_A.\vec{g} \text{ (}\rho_A \text{ masse volumique de l'air).}$$

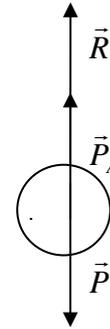
En appliquant le principe fondamental de la dynamique, on a :

$$\vec{P} + \vec{R} + \vec{P}_A = m \cdot \vec{\gamma} = m \cdot \frac{d\vec{v}}{dt}$$

En fait la résistance à l'avancement augmente très vite avec: \vec{v}_0 ;
les gouttelettes atteignent très rapidement une vitesse limite uniforme

ainsi $\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{0}$. et $\vec{P} + \vec{R} + \vec{P}_A = \vec{0}$

On en déduit le rayon des gouttelettes : $r = 3 \sqrt{\frac{\eta v_0}{2(\rho - \rho_A) \cdot g}}$



En présence de champ électrique \vec{E}

Entre les plaques du condensateur et sous l'action de la force électrique, le mouvement de chute de la gouttelette est modifié. On observe des mouvements ascendants, descendants des gouttelettes qui sont en certains moments immobiles.

Pour un mouvement descendant et par application du PFD, on a:

$$\vec{P} + \vec{R} + \vec{F}_e + \vec{P}_A = \vec{0} \text{ avec } \vec{F} = q_1 \vec{E} \text{ (force électrique)}$$

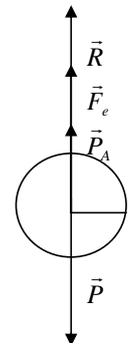
On trouve :

$$q_1 = \frac{6\pi\eta r}{E} (v_1 - v_0)$$

Les valeurs de q ainsi déterminées sont toujours des multiples entiers d'une certaine valeur e qui est la plus petite charge électrique que peut avoir une gouttelette d'huile.

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

e est identifiée à la valeur absolue de la charge de l'électron qui est négative.

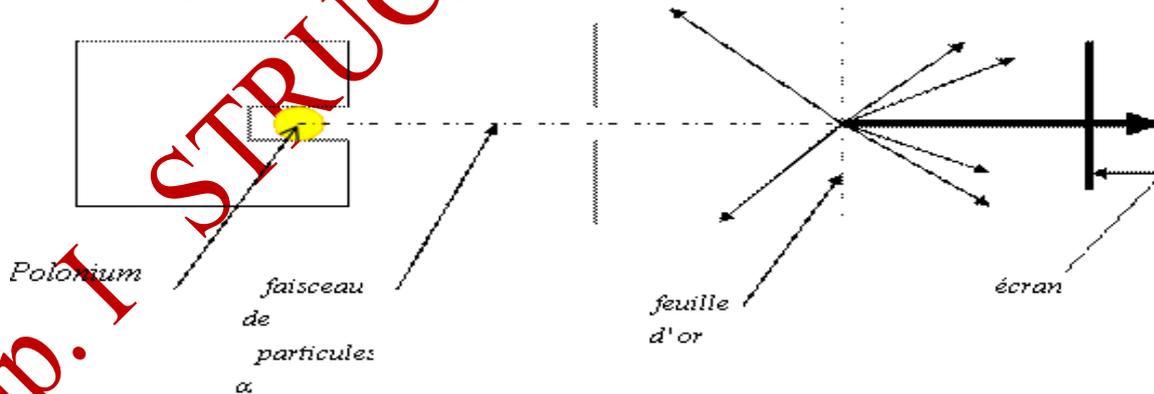


I-2-2 : Le noyau

La matière étant électriquement neutre et contient des particules chargées négativement, ceci pousse à se poser certaines questions. Comment se manifeste la partie positive.

I-2-2-1 : Mise en évidence du noyau

a) Montage expérimental (Expérience de Rutherford)



b) Expérience et interprétation

Un faisceau de particules α , émis par une source radioactive, est envoyé sur une mince feuille d'or. On observe que la plupart des particules α traverse la feuille d'or sans être déviée. Un petit nombre de particule α est soit fortement dévié et une infime partie est renvoyé en arrière.

- L'atome est surtout constitué de vide, puisque la plupart des rayons *alpha* traversent la feuille d'or, comme s'il n'y avait pas d'obstacle.

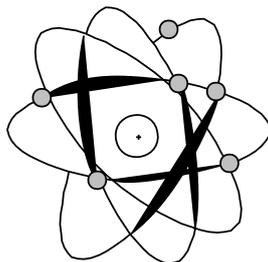
- La masse de l'atome est concentrée en un point que Rutherford appela noyau. De plus, la charge de ce noyau est positive, car les particules *alpha* sont repoussées par le noyau et puisque des charges positives se repoussent entre elles.

- Le noyau est extrêmement petit et dense puisqu'il n'y a qu'une très petite portion des particules qui sont renvoyées en arrière.

- L'atome est neutre, c'est-à-dire qu'il y a autant de charges positives que de charges négatives. On déduit de cette expérience que la matière est concentrée dans des particules très distantes les unes des autres par rapport à leurs dimensions et chargées positivement : les noyaux des atomes.

c) Modèle atomique de Rutherford

L'interprétation de l'expérience de la feuille d'or traversée par les particules α permet d'abandonner le modèle d'un atome massif. Rutherford propose alors un modèle planétaire.



- La quasi-totalité de la masse est concentrée dans une petite région, chargée positivement, le noyau central. Les électrons négatifs gravitent autour du noyau comme les planètes autour du soleil.

- Ce modèle explique bien la nature lacunaire de la matière mais est en contradiction avec la théorie électromagnétique de Maxwell. « Ce modèle n'est pas ainsi tout à fait exact ».

I-2-2-2 : Constituants du noyau

Après la mise en évidence du noyau, on s'est aperçu que celui-ci n'est pas une particule simple. Il est lui-même constitué de 2 types de particules : les protons et les neutrons

2) Le proton

En 1918 Rutherford découvre le proton en soumettant de l'azote gazeux à un flux de particules α

- Nucléon de charge $e = +1,602176565 \cdot 10^{-19}$ C et de masse

$$m_p = 1,672622 \times 10^{-27} \text{ kg soit } 1836,15267389 m_e$$

3) Le neutron (expérience de Chadwick)

Le neutron a été mis en évidence par Chadwick (1930) en bombardant du béryllium (Be) par des particules α

- Nucléon de charge nulle (d'où son nom) et de masse

$$m_n = 1,67493 \cdot 10^{-27} \text{ kg soit } 1838,6836550 m_e$$

Le noyau est ainsi composé de neutrons et de protons (appelés nucléons).

c) Les quarks

Les nucléons étaient considérés comme des particules élémentaires c'est à dire indivisibles et sans structure interne. Ce n'est que récemment que l'on a découvert que les nucléons sont composés de quarks. Les quarks se combinent entre eux pour former des [hadrons](#),

particules composites dont les protons et les neutrons en sont des exemples connus, parmi bien d'autres.

Les quarks ne peuvent être isolés ou observés directement; tout ce que l'on sait des quarks provient indirectement de l'observation des hadrons.

-Il existe 6 types de quarks les quarks up (u), down (d), étrange (s), charmé (c) beau (b) et top (t). Leurs masses ne sont pas connues avec précision mais leurs charges sont des multiples fractionnaires de la charge élémentaire.

- Quarks naturels

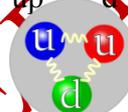
Quark	u (up)	d (down)	s (strange)
Charge	$+\frac{2}{3}e$	$-\frac{1}{3}e$	$-\frac{1}{3}e$

- Quarks artificiels

Quarks	c charmé	b beau	t top
Charges	$+\frac{2}{3}e$	$-\frac{1}{3}e$	$+\frac{2}{3}e$

- Les protons sont constitués de 2 quarks up et d'un down (u.u.d). La charge du proton est donc :

$$q_p = +\frac{2}{3}e + \frac{2}{3}e - \frac{1}{3}e = +e$$



Les neutrons sont constitués de 2 quarks down et d'1 quark up (udd). Sa charge vaut

$$q_n = +\frac{2}{3}e - \frac{1}{3}e - \frac{1}{3}e = 0$$



Le rayon des quarks est environ 1000 fois plus petit que celui du proton.

Les quarks sont liés entre eux par des interactions fortes qui compensent les forces répulsives existant entre les protons chargés positivement ce qui permet aux noyaux atomiques de rester stables.

I-2-3 : Caractéristiques de l'atome

L'atome est constitué d'électrons et du noyau dans lequel on trouve les nucléons (protons et neutrons). Le nombre de protons détermine la charge du noyau et le nombre de nucléons fixe sa masse qui est pratiquement égale à la masse de l'atome, celle des électrons étant négligeable.

L'atome est globalement neutre comme l'est la matière et est caractérisé par :

- son nombre de masse A ou nombre de nucléons
- son nombre de protons Z ou numéro atomique (ou nombre d'électrons)
- son nombre de neutrons N avec $A = Z + N$

Un élément X est représenté par : ${}^A_Z X$ ou ${}^A X$

I-2-3-1 : Elément chimiques – Nucléides – Isotopes

* Chaque valeur du numéro atomique Z définit un élément chimique. Un élément chimique est l'ensemble des atomes qui ont le même numéro atomique Z (Ex. ${}_8O$).

* Un nucléide est l'ensemble des noyaux contenant le même nombre de protons Z et le même nombre de neutrons N, il est caractérisé par le couple (A, Z).

* Isotopes : On appelle isotopes, deux nucléides ayant le même nombre de protons et des nombres de neutrons (donc des nombres de masse) différents

Exemple : ${}^{16}_8O$; ${}^{17}_8O$; ${}^{18}_8O$ - 1_1H ; 2_1H ; 3_1H .

Quelques définitions

Isobares : Deux nucléides ayant le même nombre de nucléons (A) mais des nombres de protons et de neutrons différents sont des isobares. Deux isobares correspondent toujours à 2 éléments chimiques différents : Ex : ${}^{14}_7N$ et ${}^{14}_6C$

Isotones : On appelle isotones, deux nucléides ayant le même nombre de neutrons : ${}^{35}_{15}P$; ${}^{37}_{17}Cl$

Miroirs : Des isobares tels que le nombre de protons de l'un est égal au nombre de neutrons de l'autre et inversement sont dits noyaux miroirs.

$${}^A_{Z_1} X_1 \text{ et } {}^A_{Z_2} X_2 / \begin{matrix} Z_1=A-Z_2 \\ Z_2=A-Z_1 \end{matrix} \implies X_1 \text{ et } X_2 \text{ miroirs}$$

Isomères : Deux noyaux ayant le même nombre de masse A même numéro atomique Z mais différents par leur niveau d'éléments sont dits isomères. Ils sont différenciés par la notation ${}^A_Z X^*$ et ${}^A_Z X^*$

Exemple : ${}^{226}_{88}Ra^* \rightarrow {}^{226}_{88}Ra + \gamma$

Remarques : Une vingtaine d'éléments n'ont qu'un seul isotope naturel (${}_9Be$, ${}_9F$; ${}_{11}Na$; ${}_{13}Al$, ${}_{15}P$, ${}_{79}Au$...).

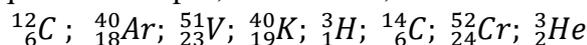
Application 1 : Pour chacun des atomes et ions suivants, donner (sous la forme d'un tableau), le nombre d'électrons, de protons et de neutrons : ${}^{238}_{92}U$; ${}^{81}_{35}Br^-$; ${}^{58}_{26}Fe^{2+}$; ${}^{87}_{37}Rb^+$.

Réponse Composition des éléments :

	Nbre d'électrons	Nbre de protons	Nbre de neutrons
${}^{238}_{92}U$	92	92	146
${}^{81}_{35}Br^-$	36	35	46
${}^{58}_{26}Fe^{2+}$	24	26	32
${}^{87}_{37}Rb^+$	36	37	50

Application 2

Parmi les noyaux suivants indiquer les isotopes, les isobares, les isotones et les nucléides miroirs s'il y a lieu :



Isotopes	${}^{12}_6C$ ${}^{14}_6C$;
Isobares	${}^{40}_{18}Ar$; ${}^{40}_{19}K$ et 3_1H ; 3_2He
Isotones	${}^{51}_{23}V$; ${}^{52}_{24}Cr$
Miroirs	3_1H ; 3_2He

I-2-3-2 : Unité de quantité de matière : la mole

Les particules atomiques ont des dimensions extrêmement petites (Ex : rayons de : H : 5.10^{-11} m ; électron 5.10^{-15} m ; proton : $1,5.10^{-15}$ m) par rapport à l'échelle humaine. Pour obtenir des quantités de matière mesurable avec les techniques modernes, une unité relative à la matière a été adoptée : la mole.

Définition : La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 g de $^{12}_6C$.

Ces entités élémentaires peuvent être des atomes, des ions, des électrons ou toute autre particule. Le nombre d'entités élémentaires contenues dans une mole est le nombre d'Avogadro.

$$N_A = 6,0221.10^{23}$$

I-2-3-2 : Unités de l'infiniment petit : u.m.a – eV

Comme dans le domaine macroscopique, des unités de mesure adaptées à l'infiniment petit ont été adoptées : l'unité de masse atomique (u.m.a ou u) et l'électron-volt (eV).

Définition : L'u.m.a équivaut au douzième de la masse d'un atome de carbone 12.

$$1 \text{ u.m.a} = \frac{1}{12} \frac{12}{N_A} = \frac{1}{N_A} (\text{g}) = \frac{10^{-3}}{N_A} (\text{kg}) = 1,6605.10^{-27} \text{ kg}$$

Application 3

Exprimer les masses de l'électron, du proton et du neutron en uma

Réponses :

$$\text{Electron: } m_e(\text{uma}) = \frac{m_e(\text{g})}{1 \text{ uma}(\text{g})} = \frac{9,10938 \cdot 10^{-28}}{1,6605387 \cdot 10^{-24}} \quad m_e(\text{uma}) = 5,485 \cdot 10^{-4} \text{ uma}$$

$$\text{Proton: } m_p(\text{uma}) = \frac{1,672622 \cdot 10^{-24}}{1,6605387 \cdot 10^{-24}} \quad m_p = 1,007277 \text{ uma}$$

$$\text{Neutron: } m_n(\text{uma}) = \frac{1,67493 \cdot 10^{-24}}{1,6605387 \cdot 10^{-24}} \rightarrow m_n = 1,008666 \text{ uma}$$

Dans cette unité, la masse du proton est de 1,0073 u.m.a, celle du neutron de 1,0086 u.m.a et celle de l'électron 0,000548 u.m.a.

Le joule n'étant pas adapté à l'échelle atomique, on utilise l'électron-volt comme unité d'énergie en physique des particules.

Définition : l'eV est l'énergie acquise par un électron soumis à un potentiel électrique de 1V

$$E_e = eU = 1,6.10^{-19} \times 1 = 1,6.10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}$$

Les multiples sont tel eV = 10^3 eV, le MeV = 10^6 eV, le GeV = 10^9 eV

Application 4 Calculer en eV, MeV et joule l'énergie acquise par l'ion Al^{3+} accéléré par une ddp de 10^3 V.

Réponse: L'énergie est acquise sous forme cinétique, c'est-à-dire : $E = qU$

$$A.N \quad E = 3 \times e \times 1000 = 3000 \text{ eV} \rightarrow E = 3 \text{ MeV}$$

$$E = 1,602 \cdot 10^{-19} \times 3000 = 4,806 \cdot 10^{-19}$$

I-2-3-3 : Masse atomique et masse molaire atomique

a) Masse atomique

i) Par rapport à ses isotopes

La masse atomique d'un élément est la masse d'un atome de cet élément à l'état naturel, en prenant en compte l'abondance relative de tous ses isotopes.

Elle se calcule en prenant la moyenne des masses atomiques des isotopes constituant l'élément pondérés par leur abondance relative c'est à dire :

$$M_{at} = \sum_i x_i M_i$$

Par définition

- x_i est la proportion en nombre d'atomes de l'isotope i dans le mélange naturel :

$$0 \leq x_i \leq 1 \rightarrow \sum_i x_i = 1$$

- x_i est le pourcentage en nombre d'atomes de l'isotope i dans le mélange naturel :

$$0 \leq x_i \leq 100\% \rightarrow \sum_i x_i = 100\%$$

Application 5 : Calculer la masse molaire moyenne de l'atome de O sachant :

$$M(^{16}\text{O}) = 15,9944 \text{ et } \% 99,762$$

$$M(^{17}\text{O}) = 16,9994 \text{ et } \% = 0,038$$

$$M(^{18}\text{O}) = 17,9994 \text{ et } \% = 0,200$$

En déduire la masse atomique moyenne

Réponse: $M = \sum_i x_i M_i$

$$M = \frac{15,9944 \times 99,762 + 16,9994 \times 0,038 + 17,9994 \times 0,200}{100}$$
$$M = 15,999 \text{ g/mol} \rightarrow m_{at} = 15,999 \text{ uma}$$

ii) Par rapport au noyau

La masse de l'atome neutre équivaut à $M_{at} = M_{noy} + Zm_e - Be(Z)$

$Be(Z) > 0$ et est l'énergie de liaison des Z électrons dans l'atome. Elle est obtenue à partir de la formule de Thomas- Fermi : $Be(Z) = 15,73 * Z^{7/3}$ (eV)

$Be(Z)$ est de l'ordre de l'eV et est négligeable devant l'équivalent énergétique des masses des nucléons et des électrons. Ce qui permet d'écrire : $m_{at} \approx m_{noy} + Z.m_e$

On sait que : $m_e \ll m_n$ ou m_p d'où $m_{at} \approx m_{noy}$.

N.B : Sauf indications contraires, on peut négliger la masse des électrons devant celle du noyau.

Application 6 Calculer la masse atomique de l'atome de $^{18}_8\text{O}$. En déduire sa masse molaire atomique

Réponse: $m_{at} = m_{noy} + Zm_e = Zm_p + (A-Z)m_n + Zm_e$

$$m_{at} = 8 \times 1,007277 + 10 \times 1,008666 + 8 \times 5,485 \cdot 10^{-4}$$

$$m_{at} = 18,1534 \text{ uma} \rightarrow M = 18,1534 \text{ g/mol}$$

b) Masse molaire atomique :

La masse molaire atomique est la masse d'une mole d'atomes c'est à dire la masse de N atomes.

N.B la masse molaire atomique (en g) et la masse atomique (en uma) s'expriment numériquement par le même nombre :

Soient M_X et m_X la masse molaire et la masse d'un atome d'un élément X quelconque. On a :

$$\text{Si } M = X \text{ g/mol alors } m = \frac{X}{N} \text{ (g) or } \frac{1}{N} = 1 \text{ uma} \Rightarrow m = X \text{ uma.}$$

I.3 Isotopies et Spectrographies de masse

a) Isotopie

Si le nombre de protons est le même pour tous les atomes d'un même élément, il n'en est pas toujours de même pour le nombre de neutrons N . On parle d'isotopes (iso = même ; topos = lieu). Les isotopes occupent la même position dans le tableau périodique. Leur mise en évidence a été faite en 1912 par J.J. Thomson en étudiant les trajectoires d'ions dans un tube à décharge.

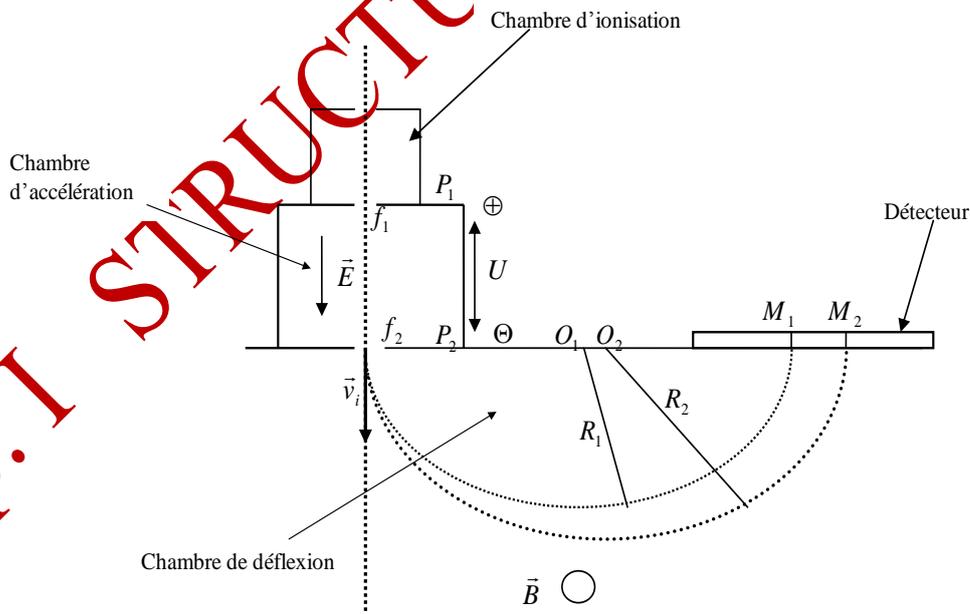
L'isotopie est la caractéristique des noyaux ayant le même numéro atomique et des nombres de neutrons différents.

b) Spectrographie de masse

Le principe de spectrographie de masse est d'amener à l'état d'ions par une décharge électrique l'élément à étudier. Les ions formés portent tous d'une même charge q , accélérés par une différence de potentiel élevée traversent un champ électrique et /ou un champ magnétique. Ils sont ensuite déviés et viennent frapper une plaque photographique sur laquelle ils laissent des taches. Le dispositif est conçu de telle sorte que les déviations ne dépendent que de l'inertie des ions c'est-à-dire de leur masse et de leur charge électrique. Il existe différents types de spectrographes de masse.

La spectrographie est donc une technique de mesure permettant de séparer les isotopes d'un élément.

Un spectrographe de masse comprend toujours 4 parties : la source d'ions, l'accélérateur, l'analyseur et le détecteur.



Dans la chambre de déflexion, les ions décrivent une trajectoire circulaire telle que

$$q_i v_i B = \frac{m_i v_i^2}{R_i} \Rightarrow R_i = \frac{m_i v_i}{q_i B} .$$