Page	Paragraphe	Titre
2	§01	L'éxistence des molécules
3	§02	L'éxistence des éléments chimiques
6	§03	La théorie atomique
7	§04	Le volume moléculaire moyen chez les gaz
8	§05	Compter les atomes dans les molécules
9	§06	Ce que nous ont appris les réactions chimiques entre gaz
10	§07	L'équation d'état des gaz parfaits
12	§08	Les inventaires de Canizzaro
13	§09	La loi de Dulong et Petit
16	§10	Éléments découverts entre l'époque de Lavoisier et celle de Mendeleiev
17	§11	L'avancement d'une réaction chimique
19	§12	La classification des éléments chimiques
21	§13	L'électricité
26	§14	Électricité, travail et chaleur
28	§15	Le libre parcours moyen d'une molécule de gaz
30	§16	La charge électrique d'un électron
32	§17	Le nombre d'Avogadro
34	§18	Atome, noyau et électrons
36	§19	Un atome est-il un multiple de l'atome d'hydrogène ?
37	§20	Les ensembles stables d'électrons
39	§21	S'informer avec la lumière
41	§22	Le corps noir
43	§23	L'atome d'hydrogène
44	§24	L'atome d'hydrogène dans un champ magnétique
45	§25	Les couches et sous-couches d'électrons
53	§26	Le tableau actuel de Mendeleiev
56	§27	Règle de Hund et schéma de lewis des atomes isolés
58	§28	Le spin
59	§29	Les liaisons chimiques par mise en commun d'électrons
61	§30	Les liaisons chimiques par dons d'électrons (datives)
62	§31	Les symétries moléculaires
63	§32	Des ondes mystérieuses
65	§33	Ondes de matière et liaisons chimiques
67	§34	Structure électroniques et magnétisme
68	§35	Photochimie

Page	Paragraphe	Sujet recherché
36	19	Spectrographe de masse
38	20	Les éléments découverts après la publication de Mendeleiev
45	§25	Tableaux de remplissage des sous couches d'électrons

§01 Existence des molécules

1. Une étrange loi de proportion se manifeste pendant toute réaction chimique : pour une réaction donnée les quantités de réactifs (exprimés en unités de masse ou de volume mesurés dans un environnement physique contrôlé) à respecter pour obtenir les espèces produites exempts de réactif obéissent toujours à la même proportion. À quelle époque ? Personne ne le sait. Une seule chose est admise par tout le monde : le plus ancien écrit retrouvé mentionant celle **loi de proportion fixe** est aussi ancien que l'invention de l'écriture.
2. Un exemple métallurgique est présenté dans ces tableaux de masses (en unité quelconque)
   (A = Minerai de fer purifié) + (B = charbon de bois) → (C = fer) + (D = gaz).
   On imagine un expérimentateur plus perspicace que ses prédécesseurs répétant la même réaction mais en changeant les quantités de réactifs (troisième tableau).
3. Il existe donc une proportion optimale : le fer obtenu est exempt de minerai et de charbon. En grec "stoechio" = "correcte" ou "optimal" et "metron" = "mesure", D'où le nom de **stoechiométrie** donné à cette loi de proportion.
4. Intuitivement, tous les expérimentateurs de toutes les époques croyaient en la conservation de la masse pendant les réactions (loi dite de **lavoisier**).
5. C'est pourquoi le décompte des masses de réactifs et de produits a induit chez les premiers chimistes l'idée que la masse manquante de produits s'est échappée à l'image de l'âme des défunts (toutes les cultures connues croyaient en l'immortalité de l'âme) d'où le nom d'**esprit** donné au gaz. Le mot "gaz" lui-même a été créé par un chimiste flamand, Jean-Baptiste Van Helmont, par rapprochement avec le **mot** « chaos » (en néerlandais « ch » et « g » se prononcent de la même façon) venant du grec χαος qui désigne la masse confuse des éléments répandus dans l'Univers à ses débuts.
6. À la même époque d'autres savants nommèrent les gaz "air" suivi d'un adjectif comme "fixe" ou "déphlogistiqué" pour éviter les confusions avec l'air ordinaire.
7. À propos du gaz D, la loi de Lavoisier permet de déduire par calcul sa masse à partir des masses mesurables de A, B et C qui sont des solides.
8. **La théorie moléculaire** fut la seule à la fois simple (selon le principe scientifique général du rasoir d'Occam) et non contredite par les faits.
9. Toute matière est composée de "petites masses", dites molécules (du latin "mola" = masse avec le suffixe diminutif "ula") assez petites pour rester invisibles quelles soient observées à l'œil nu ou à travers un microscope. On dit que leur taille est "microscopique".
10. On admit que dans une matière pure toutes les molécules sont identiques.
11. On admit que dans une réaction chimiques les molécules d'une espèce donnée soit ne cassent pas, soit cassent toutes de la même manière en donnant les mêmes morceaux, puis que les morceaux de molécule soit restent seuls soit se collent entre eux d'une autre manière pour donner les molécules des produits.
12. Un exemple de théorie moléculaire de la réaction de métallurgie du fer :
    a-b + c → a + b-c
    où *a-b* est une molécule de minerai, *c* une molécule de charbon, a une molécule de fer et b-c une molécule de gaz. Le tiret entre a et b ou entre b et c désigne un lien (de nature alors inconnue) entre les morceaux de molécule.

§02 L'existence des éléments chimiques

Masse	Volume
m	*V*
μ	1

Définition de la mssse volumique

1. Jamais personne n' était parvenu à décomposer de l'air, de l'eau ou une terre. Et personne n'avait une idée sur la nature du feu. Ces quatre substances étaient pendant des millénaires considérés comme élémentaires. On admettait que toute substance étaient une combinaison particulière de ces quatre anciens éléments.
2. Dans la synthèse des savoirs d'Aristote (actif vers 360), ont été retenus des caractéristiques physiques des éléments selon Empédocle (actif vers 470 av.J.C). Par exemple l'ordre des densités ou masses volumiques (tableau ci-contre) croissantes on a feu < air < eau < terre.
3. Black rechercha les propriétés des gaz qui se dégageaient dans les différentes réactions connues alors. C'est ainsi qu'il découvrit qu'en *calcinant* de la craie ou en l'aspergeant d'acide, il se dégageait une vapeur d'« air fixe »
   (A = craie) → (B = chaux vive) + (C = air fixe)
   Le gaz est plus dense que l'air dans lequel une flamme s'éteint, ou un animal s'asphyxie. Vers 1754, Black découvrit enfin qu'en faisant barboter ce gaz à travers une solution aqueuse de chaux il faisait précipiter de la craie. **Il a décomposé une terre**.
4. En 1774 Priestley produisit pour la première fois de l'oxygène. Cependant, en tant que partisan de la **théorie phlogistique**, il nomma ce nouveau gaz « air déphlogistiqué ». Il avait utilisé un seul réactif : un minerai de mercure : (A = minerai) → (B = mercure) + (C = air déphlogistiqué). Le gaz entretient la vie animale et les flammes. **Il a aussi décomposé une terre**.
5. L'illustre Cavendish, en 1766, présente devant la Société Royale de Londres, dont il est devenu membre, un mémoire intitulé "Sur les airs factices" (*On Factitious Airs* en anglais). Il y établit l'existence de gaz autres que l'air, et montre que l'"air inflammable"(*inflamable air*) qu'il a isolé le premier, pèse dix fois moins que l'air atmosphérique (*common air*) et est inflammable.
   Sa réaction était (A = zinc) + (B = acide en solution) → (C = sel de zinc en solution) + (D = air inflammable).
   Note : la quantité d'eau de B est égale à la quantité d'eau de C, donc n'intervient pas dans le bilan de la réaction.
   Note : en 1798 il fut l'inventeur du pendule ayant permis la mesure de la masse de la Terre et de la constante d'attraction universelle de Newton.
6. **Lavoisier a réussi la décomposition de l'air en et de l'eau**.
   L'eau est décomposée en deux gaz qu'il nomma **hydrogène** (en 1783, du grec "hydros" = eau et "gonos" = parent) et **oxygène** (en 1779, du grec "oxy" = acide et "gonos" = générateur) : (A = eau) + (B = fer) → (C = rouille) + (D = hydrogène).
   L'air est décomposée en deux gaz qu'il nomma **azote** (en 1779, du préfixe privatif "a" = sans et du grec "zoon" = vie) et oxgène. L'écriture (A = air) + (B = fer) → (C = rouille) + (D = azote) est biaisée et on devrait écrire (A = oxygène de l'air) + (B = fer) → (C = rouille), montrant ainsi que l'azote est la partie de l'air qui ne réagit pas chimiquement avec le fer.
7. A cette époque la notion d'élément a été complètement revue. Si les quatre éléments au sens d'Empédocle sont désormais décomposables, les matières oxygène, hydrogène, azote, zinc, et fer résistent à toutes les tentatives expérimentales. Ils ont été admis définitivement comme des éléments de la nouvelle chimie.
8. Aujourd'hui nous connaissons une centaine d'éléments chimiques. Suite à plusieurs conventions internationales il a été décidé d'attribuer à chaque élément un symbole composé d'une lettre majuscule suivie ou non d'une minuscule.

ÉLÉMENTS PLUS OU MOINS CONNUS DE HAUTE DATE
selon les écrits des alchimistes

9. En 770 Jabir Ibn Hayyan mentionne sept métaux :
l'**or** Au (du latin aurum),
l'**argent** Ag,
le **cuivre** Cu,
l'**étain** Sn (du latin stannum),
le **plomb** Pb, le **fer** Fe, et
le "vif argent" ou **mercure** Hg (du latin hydrargyrum).

10. Furent mentionnés plus tard par d'autres alchimistes
le **soufre** S,
le **carbone** C,
le **zinc** Zn,
l'**arsenic** As,
l'**antimoine** Sb (du latin stibium),
le **bismuth** Bi,
le **platine** Pt
… et le sel.

11. Pour mettre de l'ordre dans cette liste, on attribua un symbole à chaque élément, ce qui généra les premières classifications. Les alchimistes crurent en la **transmutation** (par exemple du plomb en or) qu'ils ne faut pas confondre avec une réaction chimique (le plomb ne disparaît pas, mais change de nature).

ENTRE LE MOYEN ÂGE ET LAVOISIER

12. Hennig Brandt découvre le **phosphore** P en 1669 ,
Georg Brandt le **cobalt** Co en 1737,
Axel Frederik Cronstedt le **nickel** Ni en 1751 ,
Carl Wilhelm Scheele le **chlore** Cl et
Johan Gottlieb Gahn le **manganèse** Mn en 1774 ,
Scheele le **molybdène** Mo en 1778 ,
Müller von Reichentsein le **tellure** Te en 1782 ,
Juan José et Fausto de Elhuyar le **tungstène** W (de l'allemant wolfram) en 1783.

13. Étienne François Jeoffroy dénombre 33 éléments en commençant par … la lumière et le calorique.

14. Dans son mémoire de 1718, *Table des différents rapports observés en Chimie entre différentes substances*, il propose une classification des substances chimiques suivant leur plus ou moins grande « disposition à s'unir » à une substance de référence.

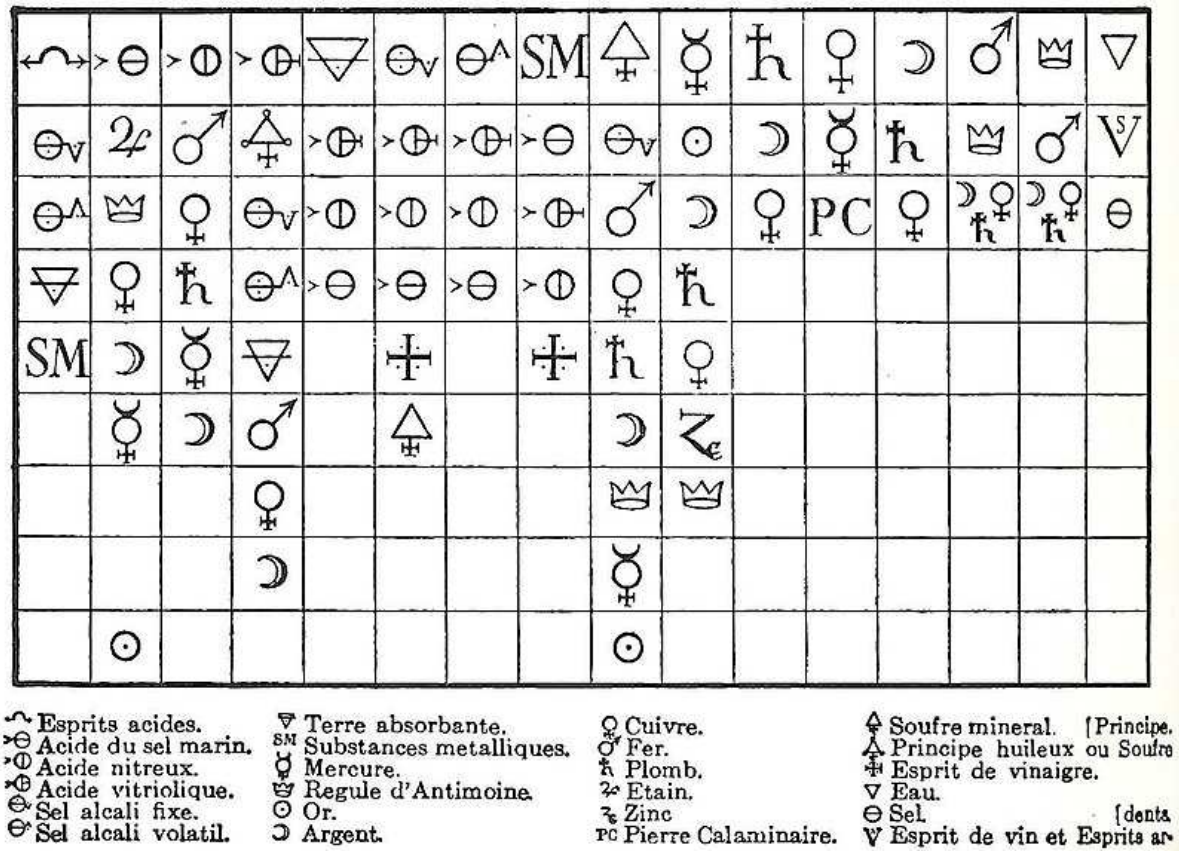


Tableau d'affinités chimiques de Jeoffroy

ÉLÉMENTS CITÉS DANS LE TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE DE LAVOISIER EN 1789

15. On y trouve
l'**hydrogène** H,
l'**oxygène** O et
l'**azote** N (de l'anglais nitrogen).
16. Sont mentionnés l'uranium, le zirconium, le strontium, le titane, et l'yttrium, non comme éléments mais comme corps composés.

§03 La théorie atomique

17. Anaxagore (vers 430 av. J.-C) postula que toute matière est indéfiniment divisible en morceaux de plus en plus petits, sans limite inférieure de taille autre que zéro, chacun d'eux conservant toutes ses propriétés, et qui dans les réactions chimiques se dissocient, faisant ainsi disparaître les réactifs, et se recombinent autrement pour donner les produits. "*Dans le petit on ne saurait trouver un dernier degré de petitesse, mais il y a toujours un plus petit*". Il admet aussi l'hypothèse que dans une réaction *tout se transforme, rien n'est créé, rien ne disparaît*. Leucippe (vers 440 av. J.-C) et Démocrite (vers 433 av. J.-C) ont postulé au contraire qu'il existe une taille limite non nulle des morceaux et qu'un élément chimique est constitué de "molécules incassables" ou atomes (du préfixe privatif "a" et du grec "tomè" = casser) tous identiques et qui, dans les réactions chimiques se séparent et se recombinent autrement.
18. Lavoisier établit que la proportion d'oxygène (89 % en masse) et d'hydrogène (11 % en masse) est toujours la même quand on décompose ou fait la synthèse de l'eau.
19. Dalton s'en est servi pour justifier sa théorie atomique en postulant la **loi des proportions multiples** : quand deux éléments donnés se combient entre eux donnant divers composés, leurs volumes mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression sont proportionnels à des nombres entiers simples.

Composé†	Azote		Oxygène	
	Masse‡	Volume*	Masse‡	Volume*
A	14	2	40	5
B	7	1	16	2
C	14	2	24	3
D	7	1	8	1
E	14	2	8	1

Note* dans les mêmes conditions de température et de pression.
†Leurs noms modernes étaient alors inconnus !
*‡ en unités arbitraires

20. **Théorie atomique de Dalton** : les molécules des matières sont des grappes d'atomes soit tous identiques chez les éléments chimiques soit divers dans toutes les autres substances.
Dans une réaction chimiques les molécules des réactifs cassent et les morceaux sont soit des atomes soit des grappes d'atomes qui se rassemblent autrement pour former les molécules des produits.
21. Cette théorie atomique n'a jamais fait l'unanimité chez les chimistes.
22. Les savants allemands en particulier ont toujours rejeté le principe d'existence de parcelles incassables de matière et restèrent sur l'idée que les échecs expérimentaux de décomposition des éléments chimiques vient de l'insuffisance de l'énergie avec laquelle les molécules sont agitées en les soumettant à environnement physique extrême (température, rayonnements).
23. Ces opposants ont été confortés par la découverte de l'électricité : que se passe-t-il quand le frottement d'un corps pur élément chimique à l'état solide comme le soufre le charge d'électricité positive ou négative ? Il a fallu bien admettre que cette électrisation consiste à arracher de la matière d'un certain signe électrique (+ ou –) pour que le corps frotté soit chargé du signe contraire.
24. Mais alors, cette électrisation ne s'est jamais accompagnée d'un gain ou d'une perte de masse mesurable. Pendant un certain temps, l'électricité était postulée être une substance subtile (de masse volumique nulle).
25. Il faudra attendre la découverte de la radioactivité par Becquerel en 1896 pour trouver le premier fait contradictoire incontestable.
26. La définition des atomes comme partie incassable de molécule doit donc être revue.

§04 Volume moléculaire moyen chez les gaz

LES FAITS

1. Le modèle moléculaire des gaz a été orienté par trois faits observés.
2. Un ballon gonflé prend une forme compacte comme si la paroi est poussée vers l'extérieur par le gaz sur toute sa surface.
3. Une seringue ou une pompe à vélo bouchée montre que les gaz sont compressibles.
4. De plus, quand on relâche le piston il revient à sa position initiale, ce qui prouve que les gaz sont élastiques.
5. Quand on mélange deux gaz qui ne réagissent pas chimiquement entre eux, le volume du mélange est égal à la somme de leurs volumes. Attention : il faut que les volumes soient mesurés sous la même pression et à la même température.
6. Quand on mélange deux gaz qui ne réagissent pas chimiquement entre eux, la pression du mélange est égal à la somme de leurs pressions. Attention : il faut que les pressions soient mesurés dans le même volume et à la même température.
7. Les liquides et les solides ne sont pas compressibles.
8. Les solides ont une forme propre, pas les liquides ni les gaz.
9. Les solides et les liquides ont un volume propre, pas les gaz.
10. Le son se propage dans toutes les matières, mais pas dans les espaces vides de matière.

INTERPRÉTATION

11. Dans un liquide ou un solide, les molécules sont collées les unes aux autres. On admet cela pour expliquer leur volume propre.
12. Les molécules des gaz sont séparées les unes des autres par de l'espace vide de matière. On admet cela pour expliquer la compressibilité des gaz.
13. Dans les solides les molécules sont immobilisées les unes par rapport aux autres. On admet cela pour expliquer leur forme propre.
14. Dans les liquides les molécules glissent les unes sur les autres comme les grains d'un sac de céréales. On admet cela pour expliquer qu'ils n'ont pas de forme propre tout en ayant un volume propre.
15. Dans les gaz les molécules circulent en mouvements rectilignes uniformes entre deux collisions soit entre elles soit sur la face interne du contenant. On admet cela pour expliquer qu'ils n'ont pas de volume propre et le retour élastique du piston des seringues ou des pompes à vélo.
16. Dans les gaz l'orientation du mouvement des molécules est totalement désordonnée. On admet cela pour expliquer le gonflement des ballons.
17. **Hypothèse de D, A et A'** (Dalton, Avogadro et Ampère) : à une température et sous une pression données le volume moléculaire (ne pas confondre avec le volume des molécules) moyen est le même pour tous les gaz lorsqu'on est assez loin des conditions de condensation.

Volume	Nombre de molécules
V	N
$\langle v \rangle$	1
Proportion	

Définition du volume moléculaire moyen $\langle v \rangle$

18. Premier argument : il a été fortement suggéré par la loi des proportions multiples de Dalton.
19. Deuxiéme argument : le calcul du volume moléculaire est défini par le tableau ci-dessus. Cette définition est la même pour les gaz purs et pour les mélanges. Il ne tient donc pas compte de la nature des molécules. On a donc $V = N \langle v \rangle$.
20. Troisième argument : quand on les mesure dans les mêmes conditions de température et de pression, les volumes s'additionnent quand on procède à un mélange de gaz sans réaction chimique. Curieusement ce ne fut q'en 1861 qu'Amagat publia officiellement cette loi pourtant bien connue depuis Van Helmont, le créateur du mot "gaz" vers 1610. On a donc simultanément addition des volume et des nombre de molécules. On déduit
$V_{\text{gaz 1}} + V_{\text{gaz 2}} = V_{\text{mélange}}$ donc $N_{\text{gaz 1}} \langle v \rangle_{\text{gaz 1}} + N_{\text{gaz 2}} \langle v \rangle_{\text{gaz 2}} = N_{\text{mélange}} \langle v \rangle_{\text{mélange}}$
= par factorisation $(N_{\text{gaz 1}} + N_{\text{gaz 2}}) \langle v \rangle_{\text{mélange}}$.
L'hypothèse la plus simple est d'admettre que $\langle v \rangle_{\text{gaz 1}} = \langle v \rangle_{\text{gaz 2}} = \langle v \rangle_{\text{mélange}}$.
21. L'expérimentation ne contredit cette hypothèse que dans des conditions physiques proches de la condensation (liquéfaction ou sublimation).

§05 Compter les atomes dans les molécules

1. Suivons les progrès théoriques des savants qui admettaient l'hypothèse de A, A' et D.
2. La première **électrolyse** par courant constant (**électrolyse** de l'eau) a été réalisée le 2 mai 1800 par deux chimistes britanniques, William Nicholson et Sir Anthony Carlisle, quelques jours après l'**invention** de la première pile électrique par Volta : (eau liquide) → (gaz hydrogène) + (gaz oxygène). Avec l'eau pure rien ne se passe parce qu'elle n'est pas conductrice de l'électricité. Il faut y dissoudre une substance qui donne un mélange – on dit une solution – conducteur. Le soluté ne disparaît pas dans le processus si celui-ci est de la soude ou de la potasse.
3. Tout de suite a été constaté que le volume de l'hydrogène est double de celui de l'oxygène. Si A, A' et D avaient raison le nombre de molécules d'hydrogène est double de celui des molécules d'oxygène.
4. Mais on ignorait le nombre de molécules d'eau détruites par l'électrolyse parce qu'elle était liquide. On proposa alors non une formule H_2O donnant la composition atomique de chaque molécule d'eau, mais une **formule statistique** H_2O qui signifie en fait $(H_2O)_n$ où n est un nombre inconnu d'exemplaires composés de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène.
5. En suivant le principe du rasoir d'Occam, Dalton proposa que dans tous les éléments chimiques les molécules sont monoatomiques. L'électrolyse est interprétée en postulant l'équation $H_2O \rightarrow 2\ H + O$. À gauche la formule H_2O est statistique alors qu'à droite H et O désignent deux molécules monoatomiques.
6. La réaction du gaz hilarant avec le gaz oxygène donne un gaz coloré (roux) avec les proportions suivantes :
   (gaz hilarant, deux volumes) + oxygène (un volume) → gaz roux (deux volumes).
   L'interprétation atomique est (gaz hilarant, deux molécules) + oxygène (une molécule) → gaz roux (deux molécules). La théorie de Dalton a été contredite car il faut admettre que chaque molécule d'oxygène est composée d'un nombre pair d'atomes. En suivant le principe du rasoir d'Occam on admit que ce nombre est deux. La formule (non statistique) postulée de l'oxygène est donc O_2.
7. L'électrolyse de l'eau est décrite alors en postulant l'équation de réaction $2\ H_2O \rightarrow 4\ H + O_2$. Répétons que à gauche la formule H_2O est statistique alors qu'à droite H et O_2 désignent respectivement une molécule monoatomique et une molécule biatomique.
8. La réaction du chlore avec l'hydrogène est expérimentalement
   (hydrogène, un volume) + (chlore, un volume) → (gaz chlorhydrique, deux volumes).
   L'interprétation atomique est
   (hydrogène, une molécule) + (chlore, une molécule) → (gaz chlorhydrique, deux molécules).
   Il faut admettre que chaque molécule d'hydrogène ou de chlore est composée de deux "parties" identiques et que chaque molécule de gaz chlorhydrique est composée d'une "partie" hydrogène et une "partie" chlore. Le principe du rasoir d'Occal induit à postuler que ces "parties" sont chacune un atome, ce qui donne l'équation
   $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ H\ Cl$.
9. L'équation postulée de l'électrolyse de l'eau est alors rectifiée : $2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2$.

§06 Ce que nous ont appris les réactions chimiques entre gaz

10. La **mole** (symbole **mol**) a été initialement définie comme le nombre (dit d'Avogadro) d'atomes qu'il y a dans un gramme de ce gaz. Mais la pesée des gaz est peu précise comparée aux solides. C'est pourquoi après avoir avancé dans la théorie atomique et moléculaire et démontré qu'un atome de carbone est 12 fois plus massif qu'un atome d'hydrogène (paragraphe XX) la nouvelle définition de la mole est le nombre d'atomes de carbone contenus dans douze gramme de cet élément.
11. L'expérience a démontré qu'un gramme d'hydrogène occupe dans les conditions normales de température et de pression (C.N.T.P : 0° Celcius et 101 325 pascals) est 11,207 litres. Deux grammes occupent donc 22,414 litres. La grande inconnue était qu'on ne savait pas encore combien d'atomes il y a dans une molécule d'hydrogène.
12. Répétons la réaction de l'al. 8 mais en mesurant méthodiquement les quantités des espèces chimiques. En bleu sont les résultats des mesures. En violet sont les déductions théoriques.

Colonne	1	2	3	4
Réaction	hydrogène	chlore	gaz chlorhydrique	Ligne
Masses avant	2 g	71 g	0 g	1
Volumes avant	22,4 dm^3	22,4 dm^3	0 dm^3	2
Masses après	0 g	0 g	73 g	3
Volumes après	0 dm^3	0 dm^3	44,8 dm^3	4
Moles de molécules avant	1 mole	1 mole	0 moles	5
Moles de molécules après	0 mole	0 mole	2 moles	6
Masse molaire moléculaire	2 g mol^{-1}	71 g mol^{-1}	36,5 g mol^{-1}	7
Masse molaire atomique	1 g mol^{-1}	35,5 g mol^{-1}	–	8
Formules chimiques	H_2	Cl_2	H Cl	9
Équation de réaction	H_2 +	Cl_2 →	2 H Cl	10

Analyse quantitative d'une réaction entre gaz

13. Ligne 1 à 5, colonne 1 : 1 mole de molécules d'hydrogène font 2 grammes (ligne 7).
Ligne 8, colonne 1 : sachant que chaque molécule contient deux atomes, 2 grammes d'hydrogène contiennent 2 moles d'atomes. On en déduit qu'**une mole d'atomes d'hydrogène fait un gramme**.
Lignes 2 et 5 : $\frac{22{,}4\ \mathbf{dm^3}}{22{,}4\ \mathbf{dm^3/mole}} = 1$ **mole**. Ligne 4 et 6 : $\frac{44{,}8\ \mathbf{dm^3}}{22{,}4\ \mathbf{dm^3/mole}} = 2$ **moles**.
14. Lignes 5 et 6 : il faut admettre que chaque mole de chlore contient un nombre de fois deux moles d'atomes. Par principe du rasoir d'Occam (paragraphe XX) on admettra que ce nombre de fois est un. La formule chimique du chlore sera donc Cl_2 (ligne 9).
15. Ligne 1 à 5, colonne 2 : 1 mole de molécules de chlore font 71 grammes (ligne 7).
Ligne 8, colonne 2 : on admet qu'**une mole d'atomes de chlore fait** $\frac{71\ \mathbf{g}}{2} = \mathbf{35{,}5\ grammes}$.
16. Lignes 9 et 10 : dans la réaction aucun atome ne se perd ni ne se crée, donc il y a autant d'atomes de chaque élément des deux côtés de la flèche, d'où le multiplicateur 2 devant H Cl ligne 10.
17. De proche en proche les réactions entre éléments à l'état gazeux donnant des produits dans cet état ont permis d'une part l'établissement des premières formules et équations de réaction chimiques et d'autre part les premières valeurs chiffrées des masses molaires moléculaires et atomiques.
18. Un autre exemple : hydrogène, azote et ammoniac

Colonne	1	2	3	4
Réaction	hydrogène	azote	ammoniac	Ligne
Masses avant	6 g	28 g	0 g	1
Volumes avant	67,2 dm^3	22,4 dm^3	0 dm^3	2
Masses après	0 g	0 g	34 g	3
Volumes après	0 dm^3	0 dm^3	44,8 dm^3	4
Moles de molécules avant	3 moles	1 mole	0 moles	5
Moles de molécules après	0 mole	0 mole	2 moles	6
Masse molaire moléculaire	2 g mol^{-1}	28 g mol^{-1}	17 g mol^{-1}	7
Masse molaire atomique	1 g mol^{-1}	14 g mol^{-1}	–	8
Formules chimiques	H_2	N_2	$N H_3$	9
Équation de réaction	3 H_2 +	N_2 →	2 $N H_3$	10

Analyse quantitative de la synthèse de l'ammoniac

§07 Équation d'état des gaz parfaits

Aire pressée	Force pressante
S	F
1	P
Proportion	

Définition de la pression

1. Mariotte en 1676 et Boyle en 1662 ont établi une loi physique entre pression P et volume V de gaz à une température θ donnée $P\ V$ = constante.
2. Charles en 1787 démontre une autre loi reliant volume et température exprimée avec une unité de l'époque (par exemple le degré centigrade) sous une pression donnée $V = V_o(1 + \alpha\ \theta)$. Ici, V_o est le volume à 0°C. Mais ce fut Gay-Lussac qui la publia en 1802.
3. Le même Gay-Lussac en 1802 a démontré une troisième loi reliant dans un volume donné pression et température $P = P_o(1 + \beta\ \theta)$. Ici, P_o est la pression à 0°C.
4. Dalton a démontré en 1801 qu'à une température donnée quand on mélange des gaz de même volume V puis réduit le volume du mélange à ce même V la pression du mélange est la somme de leurs pressions : $P_{\text{mélange}} = P_{\text{gaz 1}} + P_{\text{gaz 2}}$.
5. Amagat (année non trouvée : il avait 20 ans en 1861) a insisté sur l'utilité théorique d'un fait connu depuis très longtemps, que sous une pression et à une température données, quand on mélange des gaz le volume du mélange est la somme de leurs volumes : $V_{\text{mélange}} = V_{\text{gaz 1}} + V_{\text{gaz 2}}$.
6. Une **équation d'état des gaz parfaits** a été établie en 1834 par Émile Clapeyron par combinaison de plusieurs lois des gaz établies antérieurement. Voici la démonstration.
   Soit un état initial : les grandeurs sont P, V et θ. La loi de Gay-Lussac donne $P = P_o(1 + \beta\ \theta)$.
   Soit un état intermédiaire : les grandeurs sont P'', V et θ'.
   La loi de Gay-Lussac donne $P'' = P_o(1 + \beta\ \theta')$ donc $\frac{P}{P''} = \frac{P_o(1 + \beta\ \theta)}{P_o(1 + \beta\ \theta')} = \frac{1 + \beta\ \theta}{1 + \beta\ \theta'}$.
   Soit un état final : les grandeurs sont P', V' et θ'.
   La loi de Mariotte donne $P''\ V = P'\ V'$ donc $\frac{P\ V}{P'\ V'} = \frac{P\ V}{P''\ V} = \frac{P}{P''} = \frac{1 + \beta\ \theta}{1 + \beta\ \theta'}$.
   Si on divise les deux membres de la dernière fraction par β on trouve $\frac{P\ V}{P'\ V'} = \frac{1/\beta\ + \theta}{1/\beta\ + \theta'}$.
7. Note : On peut recommencer avec le volume dans le rôle de la pression, ce qui donnerait avec la loi de Charles $\frac{P\ V}{P'\ V'} = \frac{1 + \alpha\ \theta}{1 + \alpha\ \theta'}$ donc $\frac{1 + \beta\ \theta}{1 + \beta\ \theta'} = \frac{1 + \alpha\ \theta}{1 + \alpha\ \theta'}$. Comme cela est vrai quelle que soit la température θ', en la choisisssant égale à 0°C on trouve $1 + \beta\ \theta = 1 + \alpha\ \theta$ donc on démontre que α et β ont la même valeur.
8. En 1702, l'idée de zéro absolu a été proposée pour la première fois par Guillaume Amontons. Il établit que la pression d'une quantité donnée de gaz confinée dans un volume donné augmente d'à peu près un tiers lorsqu'il passe d'une température « froide » à celle de l'ébullition de l'eau. Il en conclut qu'une réduction suffisante de la température entraînerait une absence de pression.
9. Cette absence de pression induit l'idée qu'**au zéro absolu toutes les molécules sont immobiles** car elles ne rebondissent plus sur la face interne de la paroi du contenant du gaz (paragraphe XX).
10. Définition : $1/\beta + \theta = T$ est la **température absolue** (Thomson, 1848). La formule de l'al.6 devient $\frac{P\ V}{P'\ V'} = \frac{T}{T'}$.
    Une multiplication par $P'\ V'\ /\ T$ donne $\frac{P\ V}{T} = \frac{P'\ V'}{T'}$.
11. Les expériences ont donné la valeur β = 0,003,661 qui est l'inverse de 273,15 donc les températures centigrade et absolue sont reliées par la formule $273{,}15 + \theta = T$.

LES MATIÈRES HORS DE L'ÉTAT GAZEUX

12. Soient un échantillon d'une matière n°1 et un échantillon de matière n° 2, les deux ayant une mole de molécules. On en étudie un à l'état gazeux dans les conditions P_1 et T_1 qui sont celles du laboratoire et trouve le volume $V_{1\ \text{molaire}}$ et l'autre qui est condensé dans les conditions du laboratoire mais gazeux dans les conditions P_2 et T_2 et trouve le volume $V_{2\ \text{molaire}}$. Par calcul à partir de l'équation d'état on estime le volume du corps n°1 dans les conditions P_2 et T_2 et trouve $V'_{1\ \text{molaire}}$.

On a $\frac{P_1\ V_{1\ \text{molaire}}}{T_1} = \frac{P_2\ V'_{1\ \text{molaire}}}{T_2}$. Suivant le postulat de A, A' et D on doit avoir $V'_{1\ \text{molaire}} = V_{2\ \text{molaire}}$ donc

$\frac{P_1\ V_{1\ \text{molaire}}}{T_1} = \frac{P_2\ V_{2\ \text{molaire}}}{T_2}$. Cette quantité est donc indépendante de la nature des gaz, chacun d'eux étant étudié dans des conditions de température et de pression loin de celles de la condensation. L'expérimentation n'a pas à ce jour contredit ce résultat. Cette valeur "universelle" est par définition la constante R des gaz parfaits, établie aujourd'hui avec une précision à 14 chiffres après la virgule à 8,314 462 618 153 24 **Pa m^3 K^{-1}**.

13. **Importance pratique**. Seulement une minorité d'éléments chimiques à l'état pur peuvent être à l'état gazeux dans les conditions de température et de pression de laboratoire. Avec l'équation d'état des gaz, on peut comparer les nombres de molécules de n'importe quelle échantillon de matière tant que celle-ci est étudiée dans des conditions de température et de pression loin de celles de la condensation.

Pour n moles de molécules, $\frac{P\ V}{T} = \frac{P\ n\ V_{\text{molaire}}}{T} = n\ \frac{P\ V_{\text{molaire}}}{T} = n\ R$ donc $n = \frac{P\ V}{R\ T}$.

19. Un exemple : on a vu que l'électrolyse de l'eau ne peut donner que la formule statistique H_2O, au sens qu'on ignorait si c'était H_2O, H_4O_2, H_6O_3, bref $H_{2\,n}\ O_n$ où n est un nombre entier inconnu. La comparaison des trois valeurs $\left(\frac{P\ V}{T}\right)_{\text{hydrogène}}$, $\left(\frac{P\ V}{T}\right)_{\text{oxygène}}$ et $\left(\frac{P\ V}{T}\right)_{\text{vapeur d'eau}}$ a encore démontré ce qui suit.

Ces valeurs quelque soit celles de x démontrent

	Hydrogène	Oxygène	Eau
Avant la réaction	2 x	x	0
Après la réaction	0	0	2 x
	Valeurs de $P\ V\ /\ T$		

§08 Les inventaires de Canizzaro

1. Soit un élément chimique qu'on ne peut pas étudier à l'état gazeux dans des conditions de pression et de température techniquement hors de portée.
2. Exemple : le carbone. Pur, on ne le connaît qu'à l'état solide (graphite ou diamant). Mais on connaissait plusieurs gaz en contenant dans leurs molécules. Canizarro eut l'idée de regrouper tous les résultats expérimentaux les concernant trouvés dans la littérature chimique. Voici un échantillon (en bleu les résultats des mesures expérimentales et en violet les hypothèses).

Gaz	Masse d'un volume molaire (g par mole)	Masse de carbone dans ce volume (g par mole)	Nombre d'atomes de carbone par molécule
"Oxyde ce carbone"	28	12	1
"Gaz carbonique"	44	12	1
Méthane	16	12	1
Éthane	30	24	2
Propane	44	36	3
Butane	58	48	4
Méthanol	32	24	2
Alcool	46	24	2
Éthylène	28	24	2
Essence	114	96	8

Les masse de carbone par mole de molécules est un multiple entier de 12 grammes. Tout se passe donc comme si la masse d'une mole d'atomes de carbone est 12 grammes.

3. Autre exemple : le soufre

Gaz	Masse d'un volume molaire (g par mole)	Masse de soufre dans ce volume (g par mole)	Nombre d'atomes de carbone par molécule
Oxyde	48	32	1
Autre oxyde	64	32	1
Troisième oxyde	76	32	1
Sulfure d'hydrogène	34	32	1
Vapeur de thiométhanol	48	32	1
Vapeur de thioéthanol	62	32	1

Là c'est simple. La comparaison des $P\ V\ /\ T$ de ces matières avec le soufre à l'état vapeur n'a pas apporté de contradiction.

4. Retour aux gaz azotés de Dalton : outre les gaz étudiés par Dalton, on ajoute d'autres composés non gazeux.
5. On a certes progressé dans les masses molaires, mais une forte majorité d'éléments ne se retrouvent jamais dans un composé à l'état gazeux, et parmi eux il y a tous les métaux.

Composé†	Azote*	Oxygène*
A = pentaoxyde de diazote	2	5
B = dioxyde d'azote	1	2
B1 = tétraoxide de diazote	2	4
C = trioxyde de diazote	2	3
D = monoxyde d'azote#	1	1
E = monoxyde de diazote	2	1

Note* en nombre de volume molaire moléculaire dans les mêmes conditions de température et de pression.
†Leurs noms modernes apparaissent dans la littérature.
C'est le gaz hilarant

§ 09 La loi de Dulong et Petit (1819)
(En bleu les résultats des mesures expérimentales et en violet les hypothèses et déductions)

1. En 1819 ces deux physiciens français avaient découvert que les chaleurs spécifiques molaires des solides à température ambiante étaient quasiment toutes identiques, environ 6 cal/(mol·K)
2. Exemple : on mesure la chaleur échangée avant et après la réaction de 100 grammes de zinc avec divers éléments dont la masse molaire atomique était déjà connue.

Réaction	Calories échangées par degré	Différence entre avant et après la réaction	Masse (en g) du réactif absorbé	Moles d'atomes du réactif absorbé
–	9,1	0	0	0
Zinc + oxygène	15,1	6,0	16	1
Zinc + chlore	21,1	12,0	71	2
Zinc + soufre	15,1	6,0	32	1

* Note : il s'agit de la masse du zinc et de l'autre réactif conformément à la loi de Lavoisier

3. L'idée est la suivante : en 3e colonne la différence avec le zinc est la chaleur échangée par les seuls atomes du réactif. Tout se passe comme si une mole d'atomes d'oxygène, de chlore ou de soufre dans un solide échange la même quantité de chaleur par degré. Ici, cette quantité est environ 6 calories (le zéro après la virgule est incertain). de n'importe quel élément
4. **Hypothèse de l'équipartition** de Dulong et Petit : dans les solides la quantité de chaleur échangée par mole d'atomes (dite capacité thermique molaire) de n'importe quel élément pour un degré de variation de température est environ 6 calories.
5. Historique : Cette idée fut initialement proposée en 1843 par John James Waterston dans un document qui ne fut publié qu'en 1851 par Lord Rayleigh. La chaleur a été interprétée comme la somme des énergies cinétiques des atomes. Or celle-ci est constamment échangée entre voisins dans la matière. Quand la température est uniforme, la densité d'énergie y est partout la même. En poussant cette idée jusqu'au volume atomique moyen, on déduit que tous les atomes ont aux fluctuations au hasard près la même énergie cinétique.

Volume	Énergie
V	E
1	$\rho_{\text{én}}$
Proportion	

$$\rho_{\text{én}} = \frac{E}{V}$$

Définition de la densité d'énergie

6. **Un grand succès du théorème d'équipartition** fut la démonstration par Boltzmann de la loi expérimentale de Dulong et Petit.

LIMITES EXPÉRIMENTALES D'APPLICATION.

7. **Première réserve** : dès 1840, des mesures de chaleur spécifique de solides avaient mis en évidence des écarts significatifs avec la loi de Dulong et Petit, notamment dans le cas du diamant et du bore.
8. **Deuxième réserve** : au début des années 1870, des études en fonction de la température par James Dewar et Heinrich Friedrich Weber montrèrent que la loi de Dulong et Petit n'était en réalité valable que pour les hautes températures.
9. **Troisième réserve** : Un autre désaccord fut la chaleur spécifique des métaux : une petite correction est nécessaire pour tenir compte de l'énergie cinétique des électrons libres.
10. **Quatrième réserve** : elle est venu boulverser radicalement la situation : **l'étude du corps noir**. Ce cas est le second « nuage noir » évoqué la même année par Lord Kelvin lors de sa conférence *Nineteenth-Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light* (en 1900). Il ne sera résolu que par l'hypothèse de Planck en 1900. Mais là rendez-vous avec les futurs Syllabus sur la thermodynamique et la physique quantique.
11. Ces écarts par rapport à 6,00 **cal deg^{-1} mol^{-1}** ne sont pas tous expliqués aujourd'hui, notamment ceux du carbone à l'état diamant et du bore.
12. Malgré ces difficultés, l'usage de la loi de Dulong et Petit a apporté aux chimistes une myriade de formules de composés correctes et, pour tous les éléments chimiques inacessibles par l'étude de gaz, des valeurs de masses molaires atomiques pas trop éloignées des chiffres actuels.
13. Les corrections ont été possibles par la mise en œuvre de nouveaux procédés technologiques parmi lesquels la spectrographie de masse.
14. Page suivante figurent un écantillon de valeurs admises aujourd'hui de chaleurs spécifiques molaires atomiques c_a, molaires moléculaires c_m et atomique moyenne $\underline{c}_a$. Une moyenne $\underline{c}_a$ est définie par c_m divisée par le nombre total d'atomes de la formule statistique. Par exemple pour Al_2O_3 on a c_m = 20,02 **cal deg^{-1} mol^{-1}** et 2 + 3 = 5 atomes sont dans le formule donc $\underline{c}_a = \dfrac{20{,}02\ \textbf{cal deg}^{-1}\ \textbf{mol}^{-1}}{5} = 4{,}00\ \textbf{cal deg}^{-1}\ \textbf{mol}^{-1}$.

Masse molaire	Nombre d'atomes dans la formule
c_m	n
$\underline{c}_a$	1
Proportion	

Définition de la masse molaire atomique moyenne

15.

Élément	Température 300 K	Température 800 K	Composé	Température 300 K	Température 800 K
Carbone (diamant)	1,44		CuO	11,00 ; 5,50	12,92 ; 6,46
Bore	2,87		FeO	12,11 ; 6,06	13,01 ; 6,51
Calcium	5,91		MgO	9,02 ; 4,51	11,51 ; 5,76
Argent	6,10	6,69	ZnO	10,72 ; 5,36	12,11 ; 6,06
Aluminium	5,81	7,30	PbO	11,34 ; 5,67	
Chrome	5,81	6,91	AgCl	13,01 ; 6,51	
Cuivre	5,81	6,60	Ag_2S	18,01 ; 6,00	21,63 ; 7,21
Fer	5,91	8,90	Cu_2O	16,41 ; 5,47	
Magnésium	5,69	7,30	$CuCl_2$	18,60 ; 6,20	
Phosphore	5,69		SiO_2	13,42/ ; 4,47	17,11 ; 5,70
Plomb	6,51		$PbCl_2$	18,52 ; 6,17	
Zinc	6,00		Al_2O_3	20,02 ; 4,00	28,83 ; 5,77
Uranium	6,67		Cr_2O_3	26,44 ; 5,29	29,93 ; 5,99
Notes				Sont écrits la chaleur molaire moléculaire puis atomique moyenne	

Échantillon de chaleurs spécifiques molaires atomiques admises aujourd'hui à deux températures différentes.
Dans les cases à droite figurent la chaleur moyenne molaire puis atomique molaire.

16. Retour à l'exemple du zinc : si on applique l'hypothèse de Dulong et Petit, la proportion ci-contre démontre que les 100 g de zinc contiennent $x = \dfrac{9{,}1 \text{ cal deg}^{-1}}{6 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 1{,}52$ moles d'atomes.

cal/degré	Moles
6,0	1
9,1	x

17. La masse molaire atomique du zinc serait alors $M = \dfrac{100 \textbf{ g}}{1{,}52 \textbf{ mol}} = 65{,}8 \textbf{ g mol}^{-1}$.

Masse (g)	Moles
M	1
100	1,52

$M = 100 / 1{,}52 = 65{,}8$

18. Autre exemple : les réactions d'un excès de fer (467 **g**) avec les mêmes réactifs.

Réaction	Calories échangées par degré*	Différence avant et après la réaction	Masse (en g) du réactif absorbé	Moles d'atomes du réactif absorbé
Avant la réaction	50	0	0	0
Fer + oxygène	56,6	6,0	16	1
Fer + chlore	62,6	12,0	71	2
Fer + soufre	56,6	6,0	32	1

* Note : il s'agit de la masse du fer et de l'autre réactif conformément à la loi de Lavoisier

Ces chiffres ne sont pas en contradiction avec la loi de Dulong et petit.

19. On procède à une répétition de l'expérience avec des quantités de fer de plus en plus élevées. La quantité d'oxygène en excès commence à diminuer selon une loi affine (au sens mathématique) par rapport à la quantité de fer.
On identifie la quantité exacte de fer quand toute la mole d'atomes d'oxygène est combinée avec lui et trouve 37,3 grammes. On sait alors que la proportion de fer et d'oxygène est correcte (en grec "stoechio" = exact et "mètrè" = mesure donnent le mot stoechiométrique) pour que le produit soit exempt de tout réactif.
Puis procède à l'analyse thermique précédente sur les 37,3 grammes et trouve

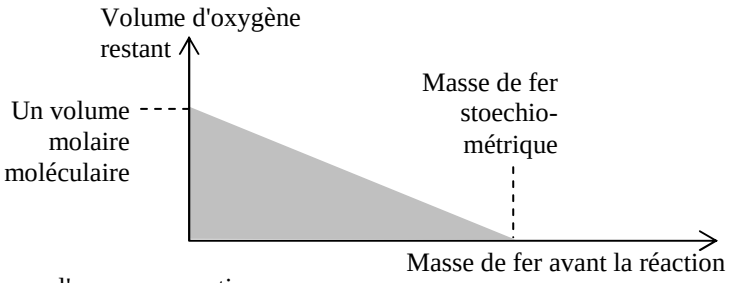
cal/degré	Grammes de fer
50	467
x	37,3
6,0	M

cal/degré	Moles
10,0	n
6,0	1

$x = \dfrac{50 \textbf{ cal/degré} \times 37{,}3 \textbf{ g}}{167 \textbf{ g}} = 4{,}0 \textbf{ cal/degré.}$

La masse d'une moles d'atomes de fer est donc $M = \dfrac{6{,}0 \textbf{ cal/degré} \times 37{,}3 \textbf{ g}}{4{,}0 \textbf{ cal/degré}} = 56{,}0 \textbf{ g}$.

20. On sait qu'il y a 1,67 – 1 = 0,67 moles d'atomes de fer. La formule statistique est donc $Fe_{0,67}\ O_1$.
Cette formule, quoique exacte est inélégante. On était habitué en chimie à des nombres entiers d'atomes dans les formules statistiques. On essaie alors des multiples entiers comme
$Fe_{0,67 \times 2}\ O_2 = Fe_{1,34}\ O_2$, puis
$Fe_{0,67 \times 3}\ O_3 = Fe_{2,01 \times 3}\ O_3 = Fe_2O_3$.



21. Un autre exemple : la réaction du calcium avec l'eau en proportions stoechiométriques.

Matières	Calcium	Eau	Chaux*	Hydrogène**
Avant la réaction	40 **g**	36 **g**	0 **g**	0 **dm^3**
Après la réaction	0 **g**	0 **g**	74 **g**	22,4 **dm^3**
cal/deg	6,0	–	30	–
Formules déjà connues	–	H_2O	–	H_2
Conclusions	1 mol d'atomes	2 moles de molécules	5 moles d'atomes	1 mole de molécules

- Une fois séchée
- ** Dans les conditions de température et de pression du laboratoire c'est un volume molaire moléculaire

Conclusions :
la masse molaire atomique du calcium est 40 **g mol^{-1}**.
La formule statistique de la chaux doit correspondre à 1 Ca plus 2 H_2O moins 1 H_2 donc on postule CaO_2H_2.

§10 Éléments découverts entre l'époque de Lavoisier et celle de Mendeleiev

Martin Heinrich Klaproth découvre l'**uranium** U et
le **zirconium** Zr en 1789,
le **strontium** Sr en 1793,
le **titane** Ti en 1797 et
le **cérium** Ce en 1803,
Johan Gadolin l'**yttrium** Y en 1794 ,
Louis-Nicolas Vauquelin le **chrome** Cr en 1797 (premier élément non mentionné par lavoisier) et
le **bérylium** Be en 1798 ,
Andrés Manuel del Río le **vanadium** V en 1801 ,
Charles Hatchett le colombium (aujourd'hui le **niobium** Nb) en 1801 ,
Anders Ekeberg le **tantale** Ta en 1802 ,
William Hyde Wollaston le **rhodium** Rh et le **palladium** Pa en 1803 ,
Smithson Tennant l'**osmium** et l'**iridium** Ir en 1803 ,
Humphry Davy le **potassium** K (du latin kallium) et
le **sodium** Na (du latin natrium) en 1807 puis
le **magnésium** Mg,
le **calcium** Ca et
le **baryum** Ba en 1808 et identifie l'aluminium cette année là ,
Louis Joseph Gay-Lussac et Louis Jacques Thénard le **bore** B en 1808 ,
Bernard Courtois l'**iode** I en 1811 ,
Johan August Arfwedson le **lithium** Li en 1817 ,
Friedrich Stromeyer et Carl Samuel Hermann le **cadmium** Cd en 1817 ,
Jöns Jacob Berzelius le **sélénium** Se en 1817 puis
le **silicium** Si en 1823 et
le **thorium** Th en 1828,
Hans Christian Ørsted l'**aluminium** Al en 1825 ,
Antoine-Jérôme Balard le **brome** Br en 1826 ,
Friedrich Wöhler et A.A.B. Bussy (indépendamment) le **béryllium** Be en 1828 ,
Carl Gustaf Mosander le **lanthane** La en 1839 et,
le **terbium** Tb et
l'**herbium** Hb en 1843 ,
Karl Klaus le **ruthénium** Ru en 1844 ,
Robert Bunsen le **césium** Cs et
le **rubidium** Rb en 1860 ,
Sir William Crookes le **thallium** Th en 1861 ,
Ferdinand Reich et Theodor Richter l'**indium** In en 1863 ,
Jules Janssen et Joseph Norman Lockyer l'**hélium** He en 1868 (premier élément découvert hors de la Terre par spectroscopie).

1869 : TABLE DES ÉLÉMENTS DE DIMITRI MENDELEÏEV

Les autres éléments connus aujourd'hui seront évoqués après des paragraphes sur l'établissement des masses molaires atomiques et la classification de Mendeleïev.

§11 Avancement d'une réaction chimique

1. Soit par exemple une réaction dont l'équation serait A + 2B ↔ 3C + D.
2. C'est un code d'écriture qu'on l'interprète ainsi :

si x moles de A disparaissent alors	2 x moles de B disparaissent alors que 3 x moles de C et x moles de D apparaissent
si 2 x moles de B disparaissent alors	x moles de A disparaissent alors que 3 x moles de C et x moles de D apparaissent
si 3 x moles de C apparaissent alors	x moles de A et 2 x moles de B disparaissent alors que x moles de D apparaissent
si x moles de D apparaissent alors	x moles de A et 2 x moles de B disparaissent alors que 3 x moles de C apparaissent

Carbone ^{12}C	
Moles d'atomes	Masse
1	12
n	12 n
Proportion	

Définition de la mole

Dans ce code, x s'appelle *avancement de la réaction*.

3. On peut écrire les mêmes conclusions en remplaçant les moles par les masses. Définissons

Espèce chimique	A	B	C	D
Masse molaire moléculaire	M_A	M_B	M_C	M_D

4. Les conclusions de l'al.02 sont ainsi traduites

si $x\ M_A$ grammes de A disparaissent alors	2 $x\ M_B$ grammes de B disparaissent alors que 3 $x\ M_C$ grammes de C et $x\ M_D$ grammes de D apparaissent
si 2 $x\ M_B$ grammes de B disparaissent alors	x grammes de A disparaissent alors que 3 $x\ M_C$ grammes de C et $x\ M_D$ grammes de D apparaissent
si 3 $x\ M_C$ grammes de C apparaissent alors	x grammes de A et 2 $x\ M_B$ grammes de B disparaissent alors que $x\ M_D$ grammes de D apparaissent
si $x\ M_D$ grammes de D apparaissent alors	x grammes de A et 2 $x\ M_B$ grammes de B disparaissent alors que 3 $x\ M_C$ grammes de C apparaissent

5. En cas de gaz parmi les espèces on peut remplacer les moles par les volumes ou les pressions partielles si ces gaz sont assimilables à des gaz parfaits si les d'erreurs calculs de calculs restent dans le cadre des incertitudes de mesure. La loi des gaz parfaits est $P\ V = n\ R\ T$ (cette formule est appelée équation d'état) où P est la pression (en pascals), V le volume (en mètre cube), T la température (en kelvins), n le nombre de moles de molécules et R la constante universelle des gaz parfaits (établie par convention internationale) 8,314 462 618 153 24 en pascal × m^3 × $kelvin^{-1}$ × $mole^{-1}$.
6. Exemple : B est un gaz assimilable comme parfait et sa quantité est exprimée en volume à 0° C (273,15 kelvins) sous pression atmosphérique locale du moment 1,07 bar (1 bar = 10^5 pascals). On se sert de la conversion entre bar et pascal et de la formule $V = \frac{n\ R\ T}{P} = \frac{R\ T}{P}\ n$ qui donne $V = n\ \frac{8{,}3145 \times 273{,}15}{1{,}07 \times 10^5} = 0{,}02122529\ n$. On en tire les conclusions

Bar	Pascal
1	10^5
1,07	$1{,}07 \times 10^5$
Proportion	

Conversion bar ↔ pascal

si $x\ M_A$ grammes de A disparaissent alors	2 $x\ RT/P$ m^3 de B disparaissent alors que 3 $x\ M_C$ grammes de C et $x\ M_D$ grammes de D apparaissent
si 2 $x\ RT/P$ m^3 grammes de B disparaissent alors	x grammes de A disparaissent alors que 3 $x\ M_C$ grammes de C et $x\ M_D$ grammes de D apparaissent
si 3 $x\ M_C$ grammes de C apparaissent alors	x grammes de A et 2 $x\ RT/P$ m^3 de B disparaissent alors que $x\ M_D$ grammes de D apparaissent
si $x\ M_D$ grammes de D apparaissent alors	x grammes de A et 2 $x\ RT/P$ m^3 de B disparaissent alors que 3 $x\ M_C$ grammes de C apparaissent

7. On peut même panacher moles, masses, volumes et pressions. Si au moins une espèce est en solution, sa concentration permet d'exprimer ses quantités en volume. On se sert de la formule $V = \frac{n}{c}$.
8. Chez les gaz parfaits pression et concentration sont liés par la formule $c = \frac{n}{V} = \frac{P}{R\ T}$ obtenue en divisant les deux membres de l'équation d'état par $V\ R\ T$.

Mole de soluté	Volume de solution
c	1
n	V
Proportion	

Définition de la concentration

Si X est l'avancement maximal, c'est-à-dire la plus grande valeur de x accessible expérimentalement, on est par définition à l'équilibre chimique.

9. On tient alors le décompte suivant des quantités des espèces chimiques (ce tableau n'est pas celui d'une proportion).

	A	2B	3C	D
Avant	a	b	c	d
Pendant	$a(t) = a - x$	$b(t) = b - 2x$	$c(t) = c + 3x$	$d(t) = d + x$
Equilibre	$a_{min} = a - X$	$b_{min} = b - 2X$	$c_{max} = c + 3X$	$d_{max} = d + X$
	À gauche		À droite	

A et B sont appelés réactifs.
C et D sont appelés produits.

10. On a toujours les inégalités $a_{min} \leqslant a(t) \leqslant a$, $b_{min} \leqslant b(t) \leqslant b$, $c_{max} \geqslant c(t) \geqslant c$ et $d_{max} \geqslant d(t) \geqslant d$.

11. Traditionnellement dans les expériences quand la réaction démarre ce qui est à droite de l'équation est absent. On a alors c et d nuls. Le tableau précédent devient le suivant.

	A	2B	3C	D
Avant	a	b	0	0
Pendant	$a(t) = a - x$	$b(t) = b - 2x$	$c(t) = 3x$	$d(t) = x$
Equilibre	$a_{min} = a - X$	$b_{min} = b - 2X$	$c_{max} = 3X$	$d_{max} = X$
	À gauche		À droite	

12.

13. Réactif limitant ou en excès : par définition il disparaît totalement. Le tableau précédent devient un des deux suivants.

	A	2B	3C	D
Avant	a	b	0	0
Pendant	$a(t) = a - x$	$b(t) = b - 2x$	$c(t) = 3x$	$d(t) = x$
Equilibre	$a_{min} = 0$	$b_{min} = b - 2X$	$c_{max} = 3X$	$d_{max} = X$
	À gauche		À droite	

A est limitant et
B est en excès.

	A	2B	3C	D
Avant	a	b	0	0
Pendant	$a(t) = a - x$	$b(t) = b - 2x$	$c(t) = 3x$	$d(t) = x$
Equilibre	$a_{min} = a - X$	$b_{min} = 0$	$c_{max} = 3X$	$d_{max} = X$
	À gauche		À droite	

A est en excès et
B est limitant.

L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

14. Parce qu'il peut les choisir, l'expérimentateur connaît a, b, c et d.

15. À l'arrêt de la réaction, on peut en mesurant la quantité d'une des quatre espèces en déduire X puis toutes les autres quantités a_{min}, b_{min}, c_{max} et d_{max}.

16. Par exemple si on peut doser expérimentalement b_{min}, on calcule $X = \frac{b_{min} - b}{2}$. Les formules du tableau permettent ensuite de calculer $X = \frac{b_{min} - b}{2}$, $a_{min} = a - \frac{b_{min} - b}{2}$, $c_{max} = c + 3\,\frac{b_{min} - b}{2}$ et $d_{max} = d + \frac{b_{min} - b}{2}$.

17. Une découverte expérimentale fut que toute répétition de l'expérience en changeant les quantités initiales a, b, c ou d le quotient $\frac{c_{max}^{\ 3}\, d_{max}}{a_{min}\, b_{min}^{\ 2}} = K_{eq\ exp}$ prend toujours la même valeur. On l'appelle constante d'équilibre. Elle est la valeur finale du quotient de réaction $q(t) = \frac{c^3(t)\, d(t)}{a(t)\, b^2(t)}$.

18. Une réaction chimique est totale si une des espèces est absente dans un des deux membres de l'équation.
Exemple : si on peut faire totalement disparaître la substance B, alors b_{min} est nul et les formules de l'al.XX deviennent $X = \frac{b}{2}$, $a_{min} = a - \frac{b}{2}$, $c_{max} = c + 3\,\frac{b}{2}$ et $d_{max} = d + \frac{b}{2}$.

19. Dosage chimique : soit un échantillon de A inconnu dans un mélange. Après s'être assuré que B est sans réaction avec les autres composants du mélange on procède à la réaction précédente. Par un moyen physique ou chimique on repère la disparition totale de B.

§12 La classification des éléments chimiques

1. L'idée de classer les substances réactives selon leurs propriétés physiques ou chimiques est aussi ancienne que la chimie elle-même.
2. Une proposition de classement naturelle est à la fois par ordre des masses molaires atomiques croissantes et par propriétés physiques et chimiques analogues.
3. Cette similitude a défini des classes l'éléments :
4. Les alcalins, Une classe de non métaux avec des propriétés communes avec le sodium.
5. Les alcalinoterreux, Une classe de non métaux avec des propriétés communes avec le calcium.
6. Une classe de non métaux avec des propriétés communes avec
7. l'aluminium.
8. Une classe de non métaux avec des propriétés communes avec le carbone.
9. Une classe de non métaux avec des propriétés communes avec l'azote.
10. Une classe de non métaux avec des propriétés communes avec l'oxygène.
11. Une classe de non métaux avec des propriétés communes avec le chlore.
12. Une classe qui était bien embarrassante car elle contient une grande quantité d'éléments aux propriétés trop diverses pour pouvoir définir de nouvelles classes autrement que par un saut d'au moins 14 unités de masse molaire atomique (par exemple du zinc à 65,4 **g/mol** à l'yttrium à 88,9 **g/mol**), et qui sont d'usage industriel courant et qu'on avait appelé "éléments de transition". On y trouve tous les éléments du paragraphe XX qui ne figurent pas dans les tableaux ci-contre. Leur liste est page suivante.
13. Et c'était tout l'année où Mendeleiev avait publié sa classification des éléments.
14. Quant à l'hydrogène (1,01 **g/mol**) et l'hélium (4,00 **g/mol**), il font chacun "bande à part".

Source :
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/91/Tableau_p%C3%A9riodique_des_%C3%A9l%C3%A9ments.svg

Éléments	Exemple de formule statistique de composé	MMA* en **g /mole**
Alcalins		
Lithium Li	Li_2O	6,94
Sodium Na	Li_2O	23,0
Potassium K	Li_2O	39,1
Rubidium Rb	Rb_2O	85,5
Césium Cs	Cs_2O	133,0
Alcalinoterreux		
Berylium Be	BeO	9,01
Magnésium Mg	MgO	24,3
Calcium Ca	CaO	40,1
Strontium Sr	SrO	87,6
Baryum Ba	BaO	137,3
Classe de l'aluminium		
Bore B	B_2O_3	10,8
Aluminium Al	Al_2O_3	27,0
Gallium Ga	Ga_2O_3	69,7
Indium In	In_2O_3	114,8
Thallium Tl	Tl_2O_3	204,4
Classe du carbone		
Carbone C	CH_4	12,0
Silicium Si	SiO_2	28,1
Étain Sn	SnO_2	118,7
Plomb Pb	PbO_2	207,2
Classe de l'azote		
Azote N	NH_3	14,0
Phosphore P	P_2O_3	31,0
Arsenic As	As_2O_3	74,9
Antimoine Sb	Sb_2O_3	121,8
Bismuth Bi		
Classe de l'oxygène		
Oxygène O	H_2O	16,0
Soufre S	H_2S	32,1
Sélénium Se	H_2Se	79,0
Tellure Te	H_2Te	127,6
Classe du chlore		
Chlore Cl	HCl	35,5
Brome Br	H_{Br}	79,9
Iode I	HI	126,9

Note* : masse molaire atomique

15. En 1869 Mendeleïev publié son tableau, ancêtre du tableau actuel et qui une référence fondamentale en chimie.
16. L'hydrogène a mérité une ligne rien que pour lui et l'hélium, découvert l'année précédente a mérité une colonne rien que pour lui.
17. L'existence des molécules comme grappes d'atomes liés les uns aux autres avait suggéré la notion de liaison chimique entre atomes.
18. L'inventaire des formules statistiques a suscité l'idée que le nombre de ces liaisons par atome suit une loi selon les classes d'éléments.
19. En postulant que l'hydrogène n'assure qu'une liaison par atome, on démontre que
    les atomes de la **classe du chlore** assurent une liaison chaque,
    les atomes de la **classe de l'oxygène** assurent deux liaisons chaque,.
    les atomes de la **classe de azote** assurent trois liaisons chaque,
    les atomes de la **classe du carbone** assurent quatre liaison chaque.
20. On a postulé que dans une formule statistique mettant en cause deux éléments, le nombre de liaisons des atomes de l'un est égal au nombre de liaisons des atomes de l'autre, si non on aurait des "liaisons pendantes", donc une réactivité chimique bien plus forte que celle constaté expérimentalement.
21. Puisque chaque atome d'oxygène assure deux liaisons, on démontre que
    les atomes de la **classe de l'aluminium** assurent trois liaisons chaque,
    les atomes **alcalino terreux** assurent deux liaison chaque,
    les atomes **alcalins** assurent une liaison chaque.
22. On a postulé une règle du nombre de liaisons par atome des lignes du tableeu par MMA croissante : 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 3 ; 2 ; 1 ; 0.
23. Avant de connaître la découverte de l'hélium Mendeleïev avait suggéré l'idée qui pourrait exister un élément chimiquement inerte, dont les atomes ne font aucune liaison chimique.
24. La première indication de l'hélium est observée le 18 août 1868, comme une raie jaune brillante à une longueur d'onde de 587,49 nm dans le spectre de la chromosphère du Soleil. Cette raie est détectée par l'astronome français Jules Janssen pendant une éclipse totale à Guntur (Inde).
25. Le 26 mars 1895, le chimiste britannique Sir William Ramsay isole l'hélium sur Terre en traitant la clévéite, une variété de pechblende (de l'allemand "pech" = "poix" et "blende" = "trompeur"). C'est un gaz chimiquement totalement inerte. L'idée de Mendeleïev était donc confortée.

Élément	MMA*
titane	47,9
vanadium	50,9
chrome	52,0
manganèse	54,9
fer	55,8
cobalt	58,9
nickel	58,7
cuivre	63,5
zinc	65,4
Saut de M.M.A	
yttrium	88,9
zirconium	91,2
niobium	92,9
molybdène	96,0
ruthénium	101,1
rhodium	102,9
palladium	106,4
argent	107,9
cadmium	112,4
Saut de M.M.A	
lanthane	138,9
cérium	140,1
Saut de m.m.a	
terbium	158,9
herbium	167,3
Saut de M.M.A	
tantale	180,9
tungstène	183,8
osmium	190,2
iridium	192,2
platine	195,1
or	197,0
mercure	200,6
Saut de M.M.A	
thorium	232,0
uranium	238,0

I	II	?	III	IV	V	VI	VII	VIII
H								He
Li	Be		B	C	N	O		
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	(1)	Ga	Sn	As	Se	Br	
Rb	Sr	(2)	In	Pb	Sb	Te	I	
Cs	Ba	(3)	Tl		Bi			
		(4)						
1	2		3	4	3	2	1	0

Note (1) : du titane au zinc.
Note (2) : de l'yttrium au cadmnium
Note (3) : du lanthane au mercure
(4) au-delà du mercure.
La première ligne est le numéro des classes d'éléments.
La dernière ligne donne le nombre de liaisons chimiques par atome.

LES ÉLÉMENTS DÉCOUVERTS APRÈS LA PUBLICATION DE MENDELEIEV

Le **scandium** Sc (latin : Scandia = Scandinavie) a été découvert par Lars Fredrik Nilson en 1879 : sa M.M.A le place entre le calcium et le titane. Il est donc dans la case (1) du tableau précédent. Cette case concerne donc 10 éléments.

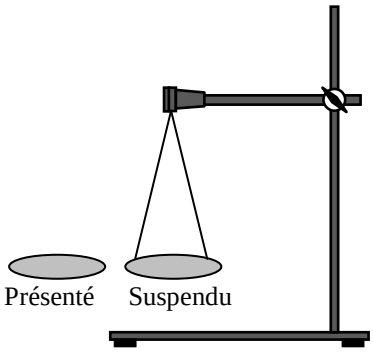
Carlo Perrier et Emilio Segrè qui isolèrent les isotopes 95 et 97 du **technetium** Tc en 1937. Sa M.M.A le situe entre le molybdène et le ruthénium donc figure dans la case (2) du tableau. Cette case concerne donc également 10 éléments.

§13 L'électricité

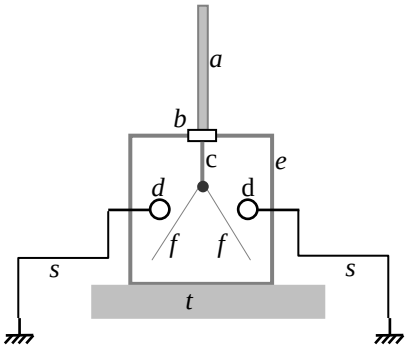
1. Ce mot vient du grec "elektron" qui désigne une matière naturelle précieuse, l'ambre jaune (en latin "succin"), un bitume jaune transparent né de la fossilisation de la résine d'arbres de la famille des pins. Son commerce était très actif en Europe, entre les gisements sur les rives de la Pologne et des pays baltes et les grandes civilisations méditerranéennes (Grèce, Égypte, Mésopotamie). Sur les "routes de l'ambre" sont nées plusieurs civilisations urbaines néolithiques et les archéologues ont découvert des traces importantes de leur commerce et de leurs rivalités (découverte de champs de bataille).
2. À cette époque déjà (bien avant l'arrivée de l'écriture en Europe) ses propriétés électriques étaient connues : par frottement avec une peau de bête ou du tussu, l'ambre devient attracteur de petits mouceaux de matières solides légères comme aujourd'hui des confettis en papier.
3. Il a fallu attendre le XVIIIe siècle pour qu'on commence à étudier le phénomène.
4. D'abord, le corps frotté et le chiffon s'attirent toujours entre eux.
5. L'ambre et le verre électrisés s'attirent.
6. Ensuite selon leur nature, deux corps solides électrisés soit s'attirent soit se repoussent. On procéda alors à un classement dichotomique de tous les solides : être "vitreux" ou attiré par l'ambre ou "résineux" l'être par du verre.

Électrisé et Suspendu	Électrisé et présenté	Résultat
Ambre	Ambre	Attraction
Ambre	Verre	Attraction
Verre	Verre	Répulsion
Verre	Ambre	Attraction

7. Dès ses premières recherches sur l'électricité en 1747, benjamin Franklin attribue le signe + pour l'électricité du verre frotté et – pour celle de l'ambre frotté. Il constata ensuite que le comportement de l'ambre et du verre suit la même règle des signes que la multiplication en algèbre si on attribue + pour la répulsion et – pour l'attraction.
8. Est alors posé le **principe de neutralité électrique** des corps non électrisés : si ils contiennent de l'électricité, les deux expèces + et – y sont présentes en quantités égales.
9. Le liège au bout d'un tube de verre électrisé par Stephen Gray attire des petits morceaux de papier. Il recommença l'expérience avec à la place du liège divers corps solides ou des fils en soie ou métalliques avec le même résultat. La conduction électrique est découverte. On lui attribue la médaille Copley en 1731 pour cette découverte.

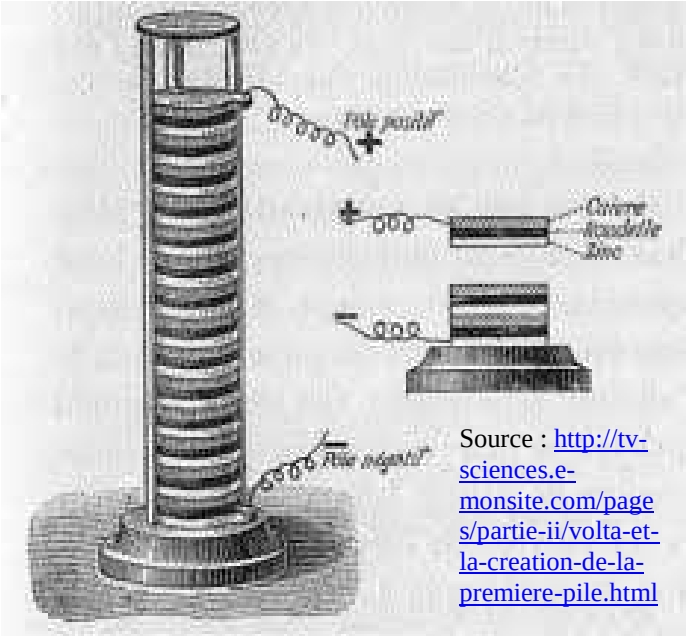


10. Si un métal frotté est tenu à main nue ou relié par un fil métallique à la terre est frotté il ne s'électrise pas.
11. Si ce même métal est tenu à main gantée, il s'électrise.
12. On a classé les matériaux solides en isolants et conducteurs en les électrisant puis en les reliant à la terre par un fil métallique.
13. On a démontré ainsi que tous les métaux, le graphite, l'eau naturelle et le corps humain sont conducteurs et que l'ambre comme le verre, le soufre ou la matière des gants sont isolants. **La terre humide est conductrice**.
14. Tout corps connecté à la terre humide se décharge sans changer l'état électrique du sol. L'explication est que le sol n'est qu'une toute petite parcelle de la Terre qui est un corps géant conducteur.
15. Le physicien français Jean-Antoine Nollet dit l'Abbé Nollet soutiendra jusqu'à sa mort que, dans les objets électriques, il y a toujours deux courants de matière qui vont dans des sens opposés, soit effluents soit affluents.
    Les corps électriques cèdent de la matière (effluente) tandis qu'ils en récupèrent d'autant (matière affluente).
16. Mais en Amérique, Benjamin Franklin propose une toute autre théorie : **il n'y aurait qu'une seule sorte d'électricité circulante**, soit en excédent dans la matière (+), soit en déficit (-).
17. L'abbé Nollet en 1747 invente l'électroscope à boules de sureau, puis 1750 le premier électroscope à feuilles d'or. L'électricité de la plaque de répand par conduction jusqu'aux feuilles qui, chargées de l'électricité de même signe, se repoussent. On peut avancer ou reculer les boules *d* dont le contact avec les feuilles les décharge.



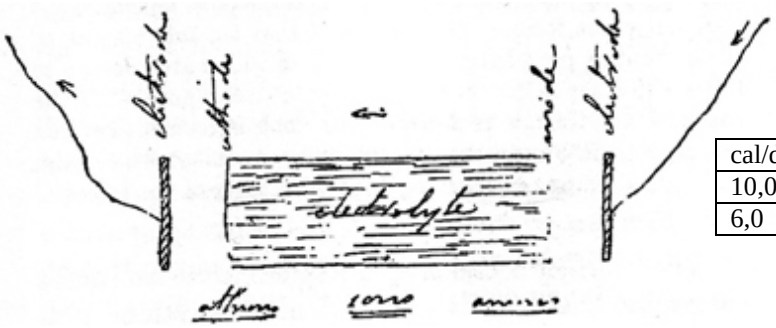
a = plaque, *b* = joint isolant, *c* = tige,
e = boîtier en verre, *f* = feuille d'or,
t = table,
s = connexion conductrice vers le sol,
b = boule conductrice de décharge
connexion avec la terre humide

18. **David Alexandro Volta invente la première pile en 1800**. La rondelle est un disque de feutrine imbibé d'une solution conductrice comme le jus de citron ou de l'eau de mer ou encore un acide. La même année eut lieu la première électrolyse (paragraphe 04).
19. Avec un électroscope il a démontré que le pôle en cuivre par rapport à la Terre est positif et le pôle en zinc est négatif.
20. **Cet objet fut le premier à pouvoir entretenir un courant électrique de longue durée**.
21. Avec un électroscope monté entre le disque supérieur en cuivre et le disque inférieur en zinc il montre l'affaiblissement du pouvoir de la pile quand elle entretient le courant.
22. Siméon-Denis Poisson en 1811 définit le pouvoir électrique (**force électromotrice** F.E.M) d'un élément cuivre+rondelle+zinc comme unité de son pouvoir électrique quand le courant est nul. Après 1827 (mort de Volta) cette unité est appelée **volt**.



Source : http://tv-sciences.e-monsite.com/pages/partie-ii/volta-et-la-creation-de-la-premiere-pile.html

23. Une pile de *N* éléments produit une F.E.M de *N* volts.
24. Si on connecte deux points d'un montage électrique quelconque A et B, la comparaison de l'effet sur un électroscope avec celui de *N* éléments de pile de Volta donne par convention la **tension électrique** U_{AB} exprimée en volts.
25. Ce choix de définition du volt vient de l'indépendance du pouvoir d'un élément de pile par rapport à la dimension des éléments ou la nature de la solution conductrice présente dans la feutrine.
26. La même année 1820, Oersted découvre l'effet magnétique des courants électriques et Ampère (lui même partisan des deux courants) propose une convention pour le sens du courant comme si ce sont des charges positives qui circulent.
27. Faraday publie ses lois quantitatives (1833-1834) et la **définition à partir du grec du vocabulaire des électrolyses** en se basant sur le sens conventionnel d'Ampère ("elektron" + "odos" = "chemin" donne **électrode**) :



Proposition du vocabulaire électrique par faraday
Source : http://www.ampere.cnrs.fr/histoire/parcours-historique/faraday-expo1900/bio-faraday

cal/degré	Moles
10,0	*n*
6,0	1

28. une charge + monte ("ana" = "monter" + "odos" = **anode**) au-dessus de l'électrode branchée sur le pôle + d'une pile, circule ("ineai" = "aller" donne le mot **ion**) puis descend ("cata" = "tomber" + "odos" donne **cathode**).
29. On charge un électroscope avec une pile. Une approche d'un corps chargé (+) contre la plaque la décharge uniquement si elle est connectée au pôle en zinc, ce qui permet de l'identifier au pôle (–). Une approche d'un corps chargé (–) contre la plaque la décharge uniquement si elle est connectée au pôle en cuivre, ce qui permet de l'identifier au pôle (+).
30. Des chimistes pensaient que les ions ne sont présents que quand on soumet la solution au pouvoir électrique d'une pile. D'autres pensent que **les ions sont présents en permanence, même hors des électrolyseurs**. La chimie de recherche qualitative des ions en solution a tranché la question.
31. Un exemple : l'électrolyse de l'acide chlorhydrique (préparé par dissolution du gaz H Cl dans l'eau) donne à l'anode du chlore et à la cathode de l'hydrogène. On postule alors que les ions hydrogène sont positifs (appelés **cations** car ils prennent le chemin de la cathode) et ceux du chlore négatifs (appelés **anions** car ils prennent le chemin de l'anode). Une solution de nitrate d'argent donne à l'anode de l'oxygène et à la cathode de l'argent : on postule que les ions argent sont positifs pour et que le nitrate (dont la quantité ne varie pas dans la solution) logiquement (principe de la neutralité électrique) est négatif. Mais en chimie sans électricité, le mélange d'acide chlorhydrique et de nitrate d'argent réagissent et donne un seul produit, le chlorure d'argent, donc on a bien attraction d'un cation argent et d'un anion chlore.

32. Les expériences d'électrolyseurs montés en série démontrent qu'**un seul et même courant électrique est responsable des formations de substances autour des électrodes**. Par exemple simultanément on peut obtenir une mole d'atomes d'hydrogène (0,5 moles de molécules), une d'atomes de chlore (0,5 moles de molécules), une d'argent, 0,5 d'oxygène, etc.
33. Après la définition en physique des unités électriques **volt**, **ampère** et **coulomb**, Faraday a démontré qu'une mole d'atomes d'hydrogène est donné par le passage de 96500 **coulombs** (on dit un **faraday**).

À PROPOS DES UNITÉS

Le **degré centigrage** (ou Celcius) a été défini avec le zéro dans l'eau environnant la glace fondante et le 100 dans la vapeur au-dessus de l'eau bouillante sous pression atmosphérique.
Le **kilogramme** est né comme la masse de 1 dm^3 d'eau dans les conditions de température et de pression rendant sa densité maximale (4 °C sous la pression atmosphérique).
Le **mètre** a été conçu comme la 1/40 000 000 du périmètre d'un cercle méridien terrestre.
Le **mètre par seconde** a été choisi comme unité standard des vitesses.
Le **mètre par seconde chaque seconde** a été choisi comme unité standard des accélérations.
Le **newton** est l'unité de force accélérant un corps d'un kilogramme d'un mètre par seconde chaque seconde.
Le **joule** a été défini comme le travail d'une force d'un newton parallèle à un déplacement d'un mètre.
Le **volt** est la force électromotrice d'un élément de pile de Volta.
Le **coulomb** est la quantité d'électricité capable par son passage de dégager un trevail d'un joule.
L'**ampère** est l'intensité d'un courant électrique débitant un coulomb en une seconde.

RETOUR À L'ÉLECTRICITÉ

34. En 1745 Ewald von Kleist et, indépendamment de lui, à **Leyde** (Pays bas) Pieter van Musschenbroek inventent accidentellement les premiers **condensateurs**. Le flacon est en verre isolant, est rempli de copeaux métalliques bien tassés dans lesquels plonge une tige connectée à une boule ou une plaque métallique (armature interne) et est enveloppé d'une feuille métallique (armature externe). Elle peut être chargée soit en connectant la feuille externe à la terre et l'armature interne à un corps électrisé par frottement, soit en connectant une armature sur chaque pôle d'une pile. Le résultat est le même : l'objet déconnecté établit un courant électrique si une chaîne de conducteurs joint les deux armatures.
35. Mais contrairement à la pile, ce courant ne dure que très peu de temps (courant de décharge).
36. Il a fallu attendre Franklin pour comprendre son fonctionnement car l'appareil même fortement chargé mais les armatures déconnectées ne fait pas réagir un électroscope. Son idée est l'accumulation des deux électricités + et – de part et d'autre du verre par attraction mutuelle tout en étant maintenues à distance par le verre isolant.

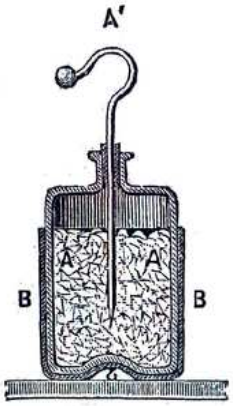


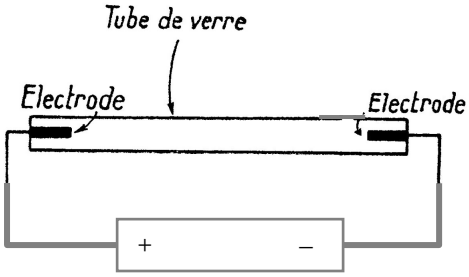
FIG. 142. — Bouteille de Leyde. — A, armature intérieure ; B, armature extérieure.

37. Tout le monde avait constaté que la force d'attraction ou de répulsion entre deux corps frottés diminue rapidement avec la distance. Coulomb postula que le modèle mathématique de cette force entre deux sphères homogènes est analogue à la force d'attraction universelle de newton, ce que ses expérience ne contredirent pas. Il postula une loi du genre $F = K \frac{q\,q'}{r^2}$.
38. Faraday inventa le concept de **champ** de force (date de publication non trouvée). Le champ électrique créé dans l'espace environnant la charge q est défini comme le multiplicateur E de q' donnant la force : $E = K \frac{q}{r^2}$. Le **flux électrique** est la multiplication du champ par l'aire de la sphère de rayon r autour de la charge q qui est $S = 4\,\pi\,r^2$. On a $E\,S = 4\,\pi\,K\,q$. Cherchant à éliminer les $4\,\pi$ de cette expression on a défini la **permittivité** du milieu comme la solution ε de l'équation $K = \frac{1}{4\,\pi\,\varepsilon}$. On retient donc les trois formules

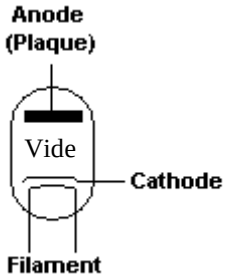
$F = \frac{1}{4\,\pi\,\varepsilon}\frac{q\,q'}{r^2}$, $E = \frac{1}{4\,\pi\,\varepsilon}\frac{q}{r^2}$ et $E\,S = q$.

Note : par analogie, le flux du champ de gravitation "newtonien" peut être défini par $\phi = G\frac{m}{r^2}$, mais n'a pas d'utilité théorique en physique.
39. Quand une sphère s'éloigne de l'autre d'une distance dr la force travaille de $F\,\mathrm{d}r = q'\,E\,\mathrm{d}r$. Mais Joule avait démontré qu'une charge q' traversant une tension électrique dU fournit un travail d$U\,q'$. Appliqué à la sphère mobile on trouve $q'\,E\,\mathrm{d}r = q'\,\mathrm{d}U$ qui se simplifie en $E = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}$. **On a trouvé le lien mathématique entre la tension et le champ électriques**.

1. Si une plaque de zinc décapée et montée sur un électroscope est électriquement chargée, puis éclairée par la lumière solaire, **la plaque ne se décharge qu'à condition que cette charge soit négative**.
2. On en déduisit que la seule électricité capable de circuler dans les conducteurs ou aller d'un corps des frottements est négative.
3. En conséquence **la définition de la cathode est revue** : dans un électrolyseur, c'est là où les ions reçoivent une charge négative pour donner la matière qui se forme autour (réduction) et l'anode le site où il perd une charge négative (oxydation).
4. Soit une pile. Elle a un pôle (+) et un pôle (–). Du (–) de l'électricité négative en sort, parcoure le circuit extérieur et rentre par le pôle (+) qui joue donc le rôle de cathode. Le pôle (–) est donc son anode.



5. Heinrich Geissler en 1857 invente le **tube cathodique**. Avec de l'air à l'intérieur sous une pression particulière, entre anode et cathode une ligne droite lumineuse bleue apparaît.
6. Sachant que la seule électricité capable de sortir de la matière est négative, il en déduit que cette ligne est due à la collition des particules chargées (–) issues de la cathode avec les molécules de l'air, collisions pendant lesquelles l'énergie des particules est prise par les molécule qui ensuite la reperdent sous forme de lumière. **Attention :** la ligne n'est pas tracée par une unique particule (–). Un jet en sort de la cathode et, selon le hasard des collisions avec les molécules de gaz, les particules (–) ont un libre parcours allant de zéro à la distance à l'anode.
7. William Crookes entre les années 1869 et 1875 invente d'autres tubes à décharge électriques expérimentaux.
8. En 1886, Heinrich **Hertz** réalise l'expérience intitulée **effet photoélectrique** : une plaque de zinc décapée, montée sur un électroscope et électriquement chargée, est éclairée par une nouvelle source de lumière, une lampe à décharge dans un gaz. Comme prévu, la plaque ne se décharge que si la charge est négative.
9. En 1902 George Stoney crée le mot-valise **électron** à partir de *electric* et *ion* pour désigner ces particules négatives.
10. Comme l'électrisation n'est jamais associée à une variation mesurable de la masse des corps chargés, on a postulé que la masse des électrons est au plus négligeable quand on l'additionne ou la soustrait de la masse de la matière.
11. En 1895, Jean Perrin (25 ans), sorti de l'École Normale Supérieure, présente une communication à l'Académie des sciences : *« On a imaginé deux hypothèses pour expliquer les propriétés des rayons cathodiques »*, dit-il. *« Les uns (…) pensent que (…) c'est une lumière, à courte longueur d'onde (…) D'autres (…) pensent que ces rayons sont formés par de la matière chargée négativement. »*

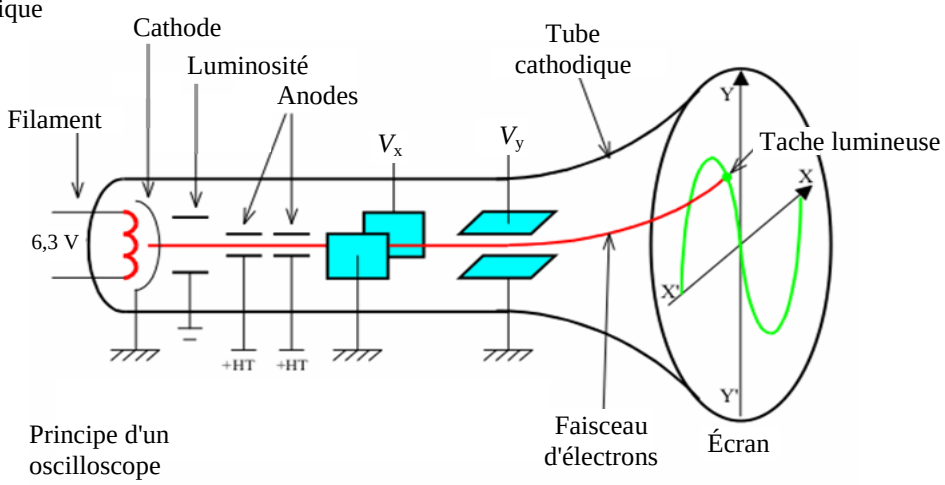


12. **John Ambrose Fleming** invente la diode en 1904, à partir des travaux de Thomas Edison et Joseph J. Thompson. Le filament sert à chauffer la cathode, ce qui rend l'appareil dissymétrique en température. En effet elle ne se laisse traverser par le courant que si la cathode est connectée au pôle (–) d'une pile. L'intérieur est un espace vide de toute matière.

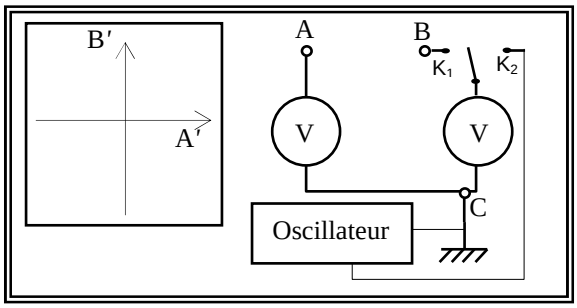
https://www.wikiwand.com/fr/Diode_%C3%A0_vide

13. Interprétation : le chauffage de la cathode en expulse des électrons dans le vide, ce qui rend celui-ci conducteur si on le connecte entre les pôles d'une pile dans le bon sens.
14. En 1897, Ferdinand Braun utilise pour la première fois un tube à rayons cathodiques pour étudier des phénomènes dynamiques, l'enregistrement de phénomènes électriques rapides. C'est l'ancêtre des oscilloscopes.

Description d'un tube cathodique

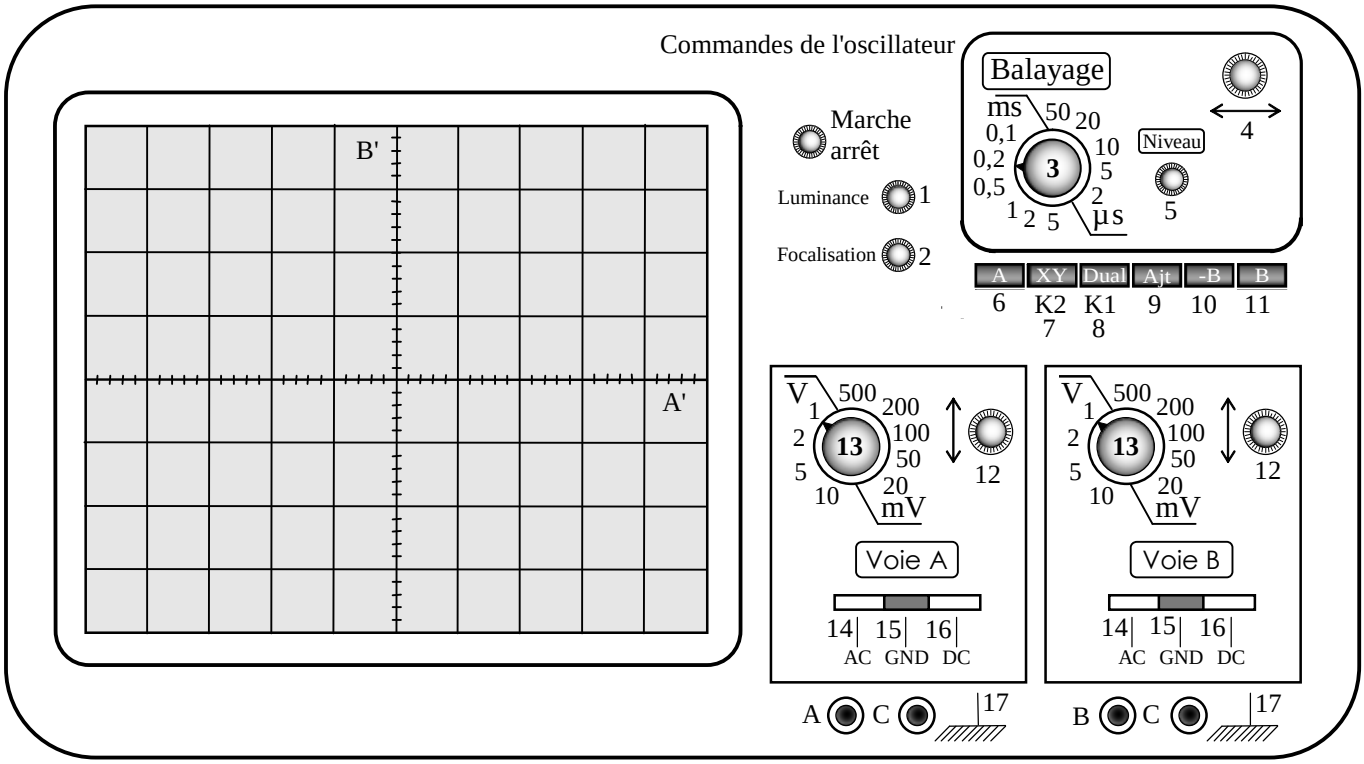


Principe d'un oscilloscope



V : voltmètres
Entre A et C : mesure de V_x (voie A)
Entre B et C : mesure de V_y (voie B, position K_1) ou de la tension à la sortie de l'oscillateur (position K_2)
En abscisse A′ est reporté V_x
En ordonnée B′ est reporté V_y

Commandes de l'oscillateur



§14 Électricité, travail et chaleur

1. James Prescott JOULE était d'abord un chimiste, particulièrement intéressé par les chaleurs dégagée par les réactions chimiques.
2. Il a étendu ses investigations à l'électricité puis à la mécanique. Voici trois de ses expériences fondamentales et les conclusions qu'il en a tirées.
3. Son idée directrice était que le travail, l'énergie cinétique, la chaleur et l'électricité sont tous des manifestations de la consommation d'une quantité de quelque chose qu'on appellera énergie.

DE L'ÉLECTRICITÉ À LA CHALEUR

4. La figure 30a montre son premier centre d'intérêt : la chaleur dégagée dans les conducteurs électriques traversés par un courant. L'intuition initiale était que
   - si on double l'intensité en conservant la tension électrique et le temps de l'expérience alors la quantité de chaleur dégagée doublera.
   - si on triple la tension électrique en conservant l'intensité et le temps de l'expérience alors la quantité de chaleur dégagée triplera.
   - si on quadruple le temps de l'expérience en conservant la tension électrique et l'intensité alors la quantité de chaleur dégagée quadruplera.
5. Ces trois réflexion suggérèrent une loi du genre "chaleur dégagée = constante x tension x intensité x temps", D'où le formule $J\,Q = U\,I\,t$ qu'il avait testée (fig. 30b).

DE L'ÉLECTRICITÉ À LA MÉCANIQUE

6. Les figures 30c et 30d montre son deuxième centre d'intérêt : le travail fourni par les moteurs électriques.
7. L'intuition initiale était
8. si on double l'intensité en conservant la tension électrique et le temps de l'expérience alors la quantité de chaleur dégagée doublera.
9. si on triple la tension électrique en conservant l'intensité et le temps de l'expérience alors la quantité de chaleur dégagée triplera.
10. si on quadruple le temps de l'expérience en conservant la tension électrique et l'intensité alors la quantité de chaleur dégagée quadruplera.
11. Ces trois réflexion suggérèrent une loi du genre "travail obtenu = constante x tension x intensité x temps", d'où le formule $W = K\,U\,I\,t$ qu'il avait testée (fig. 30d).

Nouvelles unités électriques

12. On peut alors définir une fois pour toutes l'unité de I (paragraphe 19) qui rend la constante K égale à 1, et ce sera l'**ampère** (symbole **A**). Un courant d'un ampère pendant une seconde débite une charge de 1 **coulomb** (symbole C).

DE LA MÉCANIQUE À LA CHALEUR

13. Joule a monté des expériences établissant directement une relation entre travail et chaleur, sans passer par l'électricité (figure 30e et 30f). En effet la comparaison des formules donne $m\,g\,h$ et $U\,I\,t$ égales à $J\,Q$. La constante J de l'équivalence entre chaleur et travail semblait valoir entra 4 et 5.
14. Joule passa une bonne partie de sa carrière de chercheur sur ce sujet. En effet, d'importantes difficultés techniques contrarièrent les travaux : ce sont les ***pertes d'énergie***.

DE L'ÉNERGIE SE PERD

15. Les moteurs électriques ne commencent à tourner que si $U\,I$ dépasse un seuil, donc il faut du temps pour qu'il démarre donc une perte de quantité $U\,I\,t$ qui n'est pas converti en travail. Par contre on constate que le moteur "chauffe".
16. De même l'expérience 20a montre que tout conducteur électrique dégage de la chaleur quand le courant le traverse, donc, même quand le moteur tourne une autre partie de quantité $U\,I\,t$ n'est pas converti en travail mais en ***chaleur***. Aujourd'hui, les techniciens la désigne par l'expression ***pertes Joule***.
17. Enfin, aucune paroi de calorimètre n'est parfaite : lentement, de la chaleur s'échappe et il a fallu tester les calorimètre pour chiffrer les pertes de quantité $U\,I\,t$ en ***dissipation de chaleur***.
18. Conclusion : vers 1848, la communauté scientifique admit une équivalence entre travail et chaleur, avec le système d'unité d'aujourd'hui : temps en **s**, longueurs en **m**, masses en **kg**, tension électrique en **V**, intensité électrique en **A** et travail en **J**. Le coefficient J du tableau de proportion 30a est aujourd'hui estimé à $\boxed{J = 4{,}18399538\ \mathbf{J\ cal^{-1}}}$.

UNITÉS AVANT LE JOULE

19. ***Tension***, le **volt** (en l'honneur de Volta) est le pouvoir électrique d'un élément de pile de Volta Cu / électrolyte / Zn ;
20. ***Intensité***, une des unités de ce temps était le **mg d'une matière de référence** déposée sur une cathode par seconde dans un électrolyseur de référence.
21. ***Chaleur***, une calorie est échangée par 1 g d'eau liquide quand sa température varie de 1 degré centigrade.
22. ***Travail***, un **joule** est fourni par une force de 1 **newton** tirant dans sa direction sur un mètre. Le nom "joule" ne sera adopté qu'après la mort du savant.

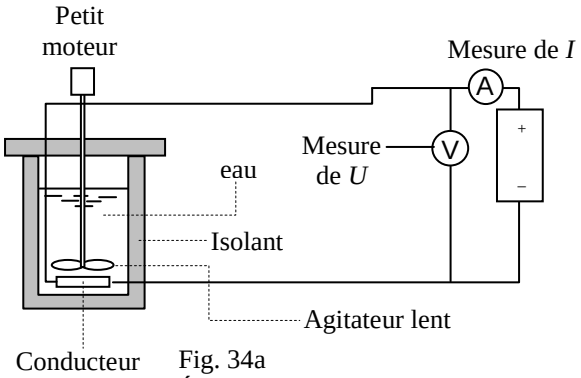


Fig. 34a
Établissement de la loi naturelle $Q = f(U,I, t)$

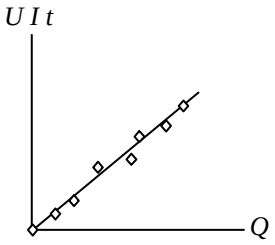


Fig. 34b
Modèle mathématique testé :
$J\,Q = U\,I\,t$
où J est une constante.

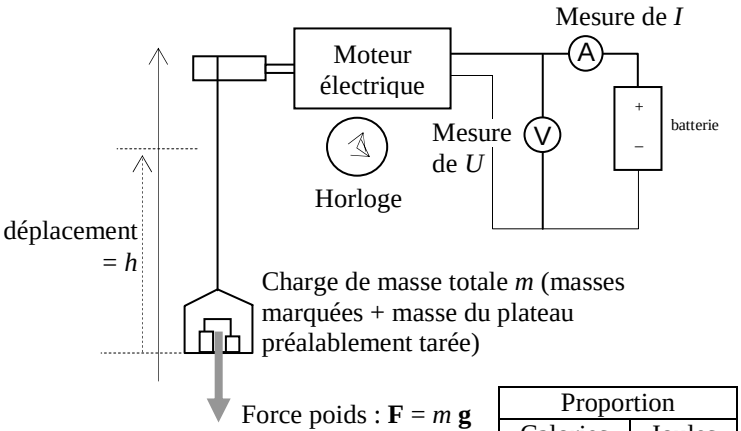


Fig. 34c
Établissement de la loi
$\sum W_{\text{non cons}} = f(U,I, t)$,
la fonction f étant à deviner.

Proportion	
Calories	Joules
1	J
Q	W

Table 34a
Conversion entre Joules et calories

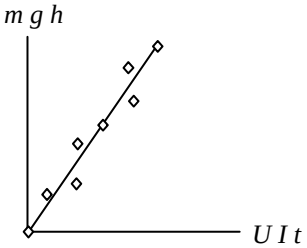


Fig. 34d
Modèle mathématique testé :
$m\,g\,h = K\,U\,I\,t$ où K est une constante.

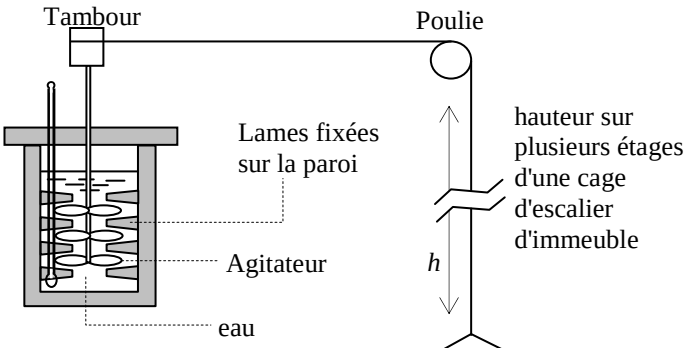


Fig. 34e
Établissement de la loi
$\sum W_{\text{non cons}} = f(U,I, t)$,
la fonction f étant à deviner.

Le travail est ici celui du poids
$W = m\,g\,h$

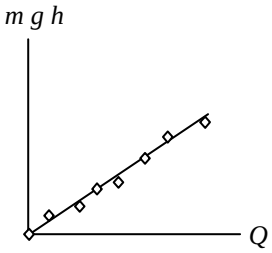


Fig. 34f
Modèle mathématique testé :
$m\,g\,h = J\,Q$ où J est la constante de Joule.

§14 Libre parcours moyen d'ue molécule de gaz

1. Le volume d'un gaz et le nombre de molécules sont proportionnels. C'est aussi vrai pour toutes les espèces mélangées que pour chaque espèce. Dans les trois dernières colonnes du tableau ci-contre on tient compte du postulat de A, A' et D : les volumes moyens moléculaires $V_{\text{moléc}}$, donc molaires V_{mole} ne dépendent pas de la nature des espèces chimiques.

Volume propre *	Volume **	Aire d'ombre propre	Aire d'ombre	Nombre de molécules	Nombre de moles de molécules
v	V	s	S	N	n
v_1	1	$s_{\text{moléc}}$	$S_{\text{moléc}}$	$c_{\text{moléc}}$	c_{mole}
$v_{\text{moléc}}$	$V_{\text{moléc}}$			1	$1/A$
v_{mole}	V_{mole}			A	1
Proportion étendue					

Volumes, moles et molécules
A est le nombre d'Avogadro.
Note* : c'est le volume occupé par les molécules et non par le vide qui les environne.
Note** : c'est le volume occupé par les molécules et par le vide qui les environne.

2. L'ensemble des molécules du gaz occupe un volume propre v.
3. v_1 est le volume propre contenu dans une unité de volume de gaz.
4. La grandeur c_{mole} est la concentration molaire du gaz et $c_{\text{moléc}}$ est sa concentration moléculaire.
5. Chaque molécule de volume propre $v_{\text{moléc}}$ est entouré d'espace vide de volume $V_{\text{moléc}} - v_{\text{moléc}}$.
6. Le volume total de vide dans un gaz est $V - v$.

v	V
q	1

V	N
1	$c_{\text{moléc}}$

v	n
$v_{\text{moléc}}$	$1/A$

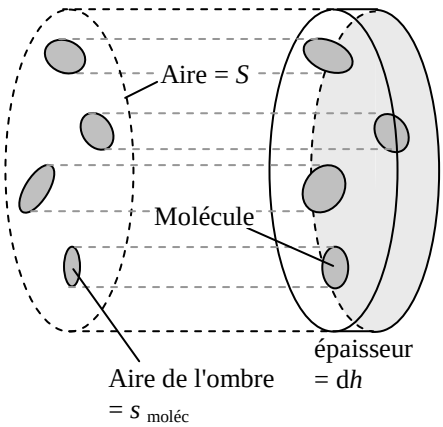
$v_{\text{moléc}}$	$V_{\text{moléc}}$
v_{mole}	V_{mole}

N	n
$c_{\text{moléc}}$	c_{mole}

Exemples de tableaux de proportion élémentaires

EXPLOITATION DU TABLEAU DE PROPORTION ÉTENDU

7. Il n'est pas besoin d'apprendre par cœur une formule. Il suffit de savoir construire le tableau avec son raisonnement et sa logique personnelles. Une permutation des lignes ou des colonnes n'est pas à craindre car elles ne modifieront aucune de ces formules.
8. Quatre cases disposées en rectangle forment un tableau de proportion élémentaire.
9. Le nombre de molécules dans un volume V donné de gaz est $N = v/v_{\text{moléc}}$. Il est aussi égal à $N = c_{\text{moléc}}\, V$ ou à $N = n\, c_{\text{moléc}}/c_{\text{mole}}$. D'autre part, $N = V/V_{\text{moléc}}$.
10. On sait que l'eau liquide fait 18 **g** par mole de molécules, donc en admettant que dans le liquide les molécules sont en contact entre voisines $V_{\text{mole liq}} = v_{\text{mole liq}} = 18$ **cm³**.
11. Changé en gaz (la vapeur d'eau) le volume propre d'une mole de molécules reste tel quel : $v_{\text{mole gaz}} = 18$ **cm³**.
12. Un calcul artificiel avec l'équation d'état des gaz parfaits (à 100 **°C** sous 10^5 **pascals**) appliqué à l'eau en vapeur comme si on était loin des conditions de liquéfaction (au-dessus de 100 **°C** sous plus de 10^5 **pascals**) donne $V_{\text{mole gaz}} = R\,T\,/\,P = 8{,}31\ \mathbf{m^3\ pa\ K^{-1}} \times 373{,}15\ \mathbf{K}\ /\ 10^5\ \mathbf{pa} \approx 31 \times 10^{-3}\ \mathbf{m^3}$. En admettant que dans le liquide les molécules sont en contact entre voisines on a $V_{\text{mole gaz}}/v_{\text{mole gaz}} \approx 3100$. En conséquence, pour les gaz on peut négliger les additions ou soustractions du volume propre au volume.
13. S'il y a n molécules dans une surface d'aire S traversée par un faisceau, chacune d'elles lui montrant au faisceau une surface d'aire $s_{\text{moléc}}$, cette probabilité qu'un point du faisceau* soit intercepté est (Ici, le volume occupé par les molécules est $\mathrm{d}V = S\,\mathrm{d}h$ et, dans le tableau de proportion étendu joue le rôle de V)
$\mathrm{dPr} = \dfrac{N\, s_{\text{moléc}}}{S} = \dfrac{c_{\text{moléc}}\, \mathrm{d}V\, s_{\text{moléc}}}{S}$, ce qui est simplement le rapport entre la surface totale occupée par des ombres d'aire s et la surface S du plan (principe de Monte-Carlo).
Note* : si c'est un faisceau de particules, on entend que le "point du faisceau" est une particule.



Aire	Probabilité
$N\, s_{\text{moléc}}$	dPr
S	1

Méthode de Montecarlo

14. Note : Le terme méthode de Monte-Carlo désigne des méthodes algorithmiques d'estimation d'une valeur numérique en utilisant des procédés aléatoires. Le nom, qui fait allusion aux jeux de hasard pratiqués au casino de Monte-Carlo, a été inventé en 1947 par Nicholas Metropolis, et publié pour la première fois en 1949.
15. Ici, le volume occupé par les molécules est $\mathrm{d}V = S\,\mathrm{d}h$ et, dans le tableau de proportion étendu joue le rôle de V donc
$\mathrm{dPr} = \dfrac{c_{\text{moléc}}\, S\, \mathrm{d}h\, s_{\text{moléc}}}{S} = c_{\text{moléc}}\, s_{\text{moléc}}\, \mathrm{d}h.$

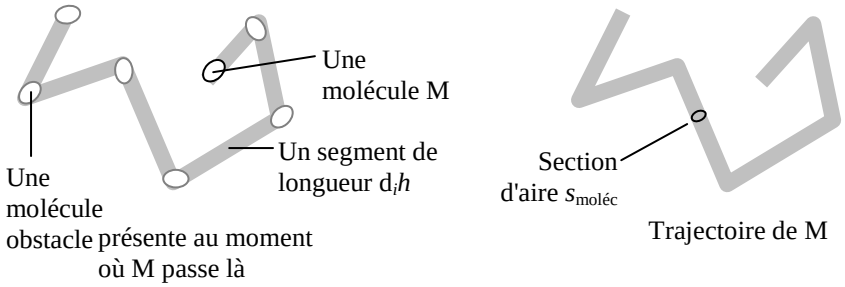
16. Pensons qu'on puisse suivre du regard une molécule particulière M dans son mouvement en zig zag au hasard des collisions avec les autres. En une unité de temps elle balaie un espace V de volume total $V = s_{\text{moléc}}\, \mathrm{d}h$ où $\mathrm{d}h$ est la longueur totale des segments rectilignes entre deux collisions de longueur $\mathrm{d}_i h$.

Longueur de la trajectoire d'une molécule	$\sum_{i \in \mathrm{I}} \mathrm{d}_i h = \mathrm{d}h$	l	C'est une proportion
Nombre d'espaces entre molécules obstacles	N	1	

17. Le **libre parcours moyen** est par définition la solution l de l'équation $\sum_{i \in \mathrm{I}} \mathrm{d}_i h = N\, l$ où N est le nombre de ces segments qui est en même temps le nombre de molécules présentes dans V. On a donc

$\mathrm{d}h = N\, l = c_{\text{moléc}}\, V\, l = c_{\text{moléc}}\, s_{\text{moléc}}\, \mathrm{d}h\, l$ donc $\boxed{c_{\text{moléc}}\, s_{\text{moléc}}\ (\text{libre parcpours moyen}) = 1}$.

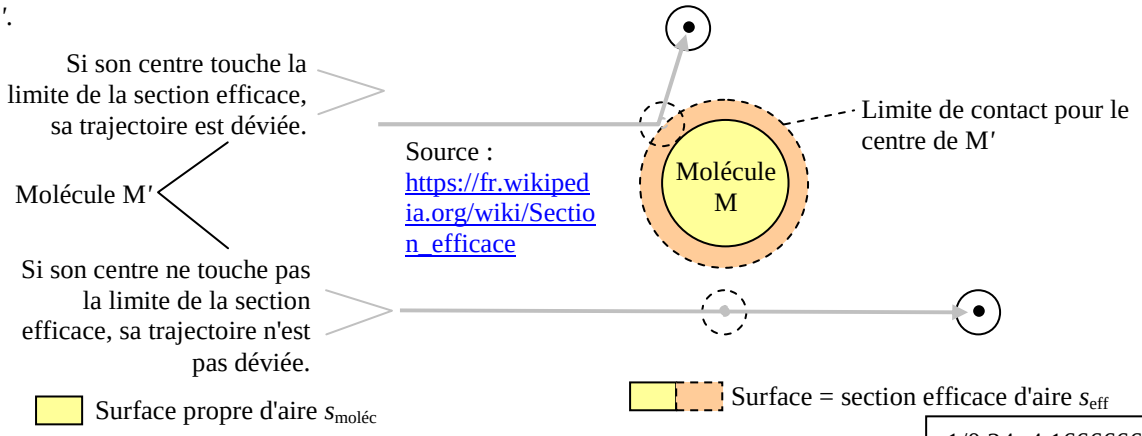
Retour à la probabilité de collision : $\mathrm{dPr} = \dfrac{\mathrm{d}h}{l}$ montre qu'elle est simplement le rapport entre la distance parcourue en une unité de temps par une molécule et le libre parcours moyen.



Source d'inspiration : https://fr.wikipedia.org/wiki/Libre_parcours_moyen

Mouvement en zig zag d'une molécule de gaz

18. Notion de section efficace : en voici l'idée sur l'exemple de molécules sphériques M et M′.



Notion de section eficace

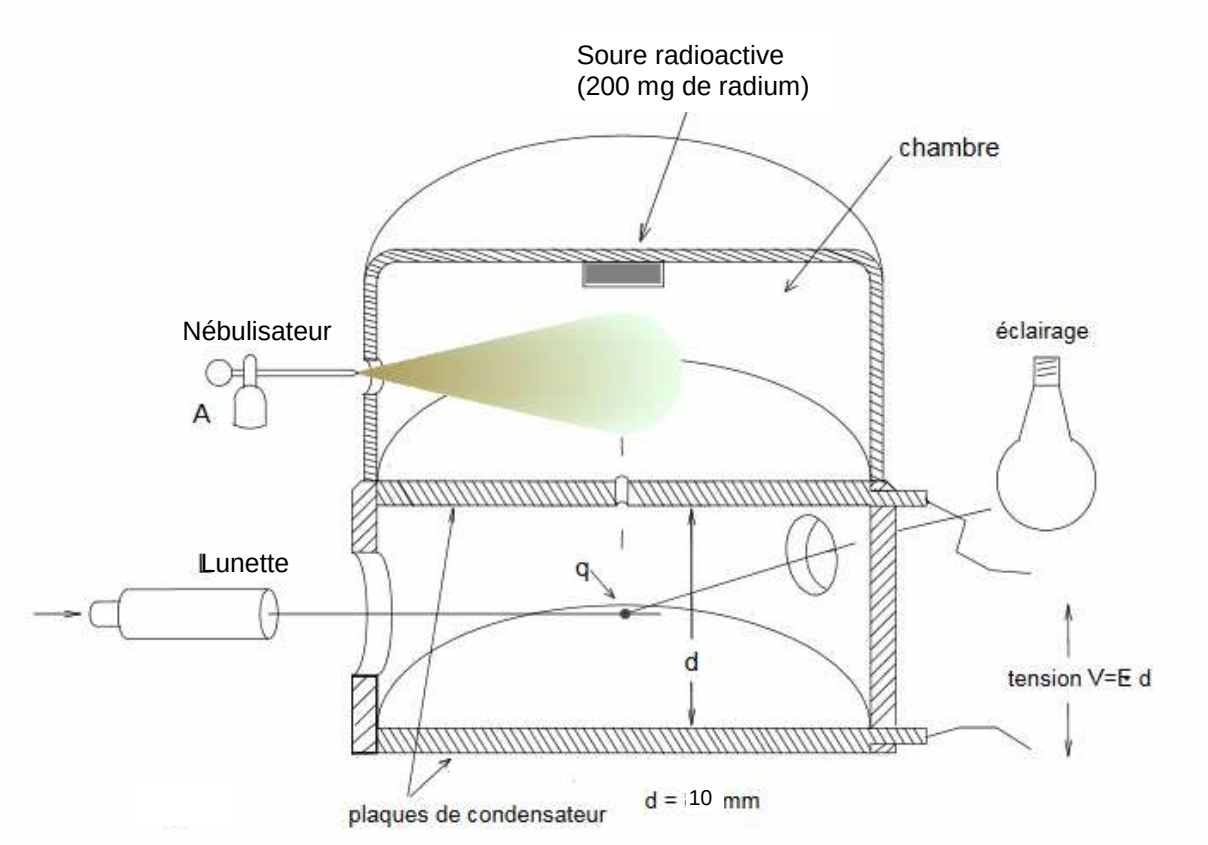
1/0,24=4,16666667
0,24*12=2,88

19. **Usage de la section efficace** : son aire s_{eff} remplace l'aire d'ombre propre $s_{\text{moléc}}$ dans toutes les formules précédentes.

Exemple numérique : l'eau dans les conditions "artificielles" de température (373,15 **K**) et de pression (10^5 **Pa**) occupe un volume molaire $V_{\text{mole}} = 31 \times 10^{-3}\ \mathbf{m}^3/\mathbf{mol}$. Le nombre d'Avogadro est $A = 6{,}02 \times 10^{-23}\ \mathbf{mol}^{-1}$.
La concentration moléculaire de l'air est estimée à
$c_{\text{moléc}} = A/V_{\text{mole}} = (6{,}02 \times 10^{23}\ \mathbf{mol}^{-1}) / (24{,}79 \times 10^{-3}\ \mathbf{m}^3\ \mathbf{mol}^{-1}) \approx 0{,}24 \times 10^{26}\ \mathbf{m}^{-3}$.
Le volume molaire propre de l'eau est estimé à $(31 \times 10^{-3}\ \mathbf{m}^3/\mathbf{mol}) / 3100 = 10^{-5}\ \mathbf{m}^3/\mathbf{mol}$.
Le volume propre d'une molécule $v_{\text{moléc}}$ est estimé à $(10^{-5}\ \mathbf{m}^3\ \mathbf{mol}^{-1}) / (0{,}24 \times 10^{26}\ \mathbf{m}^{-3}) = 4{,}17 \times 10^{-31}\ \mathbf{m}^3$.

Une longueur l sur la molécule est solution de l'équation $l^3 = v_{\text{moléc}}$ soit $l = \sqrt[3]{v_{\text{moléc}}}$. L'aire d'ombre est estimée à
$s_{\text{moléc}} = l^2 = \sqrt[3]{v_{\text{moléc}}}^{\,2} = \sqrt[3]{4{,}17 \times 10^{-31}\ \mathbf{m}^3}^{\,2} \approx 12 \times 10^{-20}\ \mathbf{m}^2$.
Le libre parcours moyen est $\dfrac{1}{c_{\text{moléc}}\, s_{\text{moléc}}} = \dfrac{1}{(0{,}24 \times 10^{26}\ \mathbf{m}^{-3})\ (12 \times 10^{-20}\ \mathbf{m}^2)} \approx 3 \times 10^{-6}\ \mathbf{m} = 3\ \boldsymbol{\mu}\mathbf{m}$.

§16 Charge électrique d'un électron



Un montage moderne de l'expérience de Millikan Source : https://www.unige.ch/sciences/physique/tp/tpi/Liens/Protocoles/Millikan_Pasco_15.pdf

1. L'expérience montre que lorsque'un corps circule dans un fluide il subit une force de résistance au mouvement croissante avec la vitesse.
2. Un développement limité permet d'anticiper l'existence de deux régimes séparés par un seuil flou. On a $F^{\text{frot}} = a + b\,v + c\,v^2 + \mathcal{O}(v)$. Ici $\mathcal{O}(v)$ est l'erreur de calcul entre l'usage du trinôme et la valeur exacte de la force.
3. Si le frottement est solide, a n'est pas nul (seuil de décollage).
4. Dans un fluide, la force est nulle au repos donc $a = 0$.
5. On factorise : $F^{\text{frot}} = (b + c\,v)\,v + \mathcal{O}(v)$. Si v est assez petit, on peut négliger $c\,v$ devant b qui est indépendant de la vitesse, et il reste $F^{\text{frot}} = b\,v + \mathcal{O}(v)$. C'est le **régime linéaire**. Si au contraire v est assez grand, c'est b qui peut être négligé devant $c\,v$ et il reste $F^{\text{frot}} = c\,v^2 + \mathcal{O}(v)$ (**régime quadratique**).
6. L'expérience n'a pas contredit cette théorie pour les fluides les plus courants comme l'eau ou l'air.

Masse	Volume
m	V
μ	1

7. Considérons une sphère en mouvement à faible vitesse : on peut démontrer la loi de Stockes $F^{\text{traînée}} = 6\,\pi\,r\,\mu\,v$. Ici, μ est la **viscosité dynamique** (en **kg s^{-1} m^{-1}**) du fluide, r le rayon de la sphère et C_x la constante de traînée.
8. Considérons le même corps à une vitesse élevée : alors la loi de Stockes change : $F^{\text{traînée}} = \frac{1}{2} C_x\,\pi\,\mu_{\text{flu}}\,r^2\,v^2$ où C_x est le **coefficient de traînée** (sans unité) et μ_{flu} la masse volumique du fluide. On a alors $c = \frac{1}{2} C_x\,\pi\,\mu_{\text{flu}}\,r^2$.
9. Entre les deux régimes $b\,v + c\,v^2$ sont du même ordre de grandeur donc $b \approx c\,v$ donc $6\,\pi\,\eta \approx \frac{1}{2} C_x\,\pi\,\mu_{\text{flu}}\,r\,v$ donc $C_x \approx \frac{12\,\mu}{\mu_{\text{flu}}\,r\,v} = \frac{12}{r\,v\,\mu_{\text{flu}}/\mu}$. Le dénominateur est le **nombre de Reynolds** (sans unité).
10. Soit un corps de densité μ_{corps} tombant à faible vitesse dans un fluide de densité μ_{flu}. L'inventaire des forces donne en coordonnée sur un axe vertical vers le haut :
    - son poids $-\,m_{\text{corps}}\,g$, avec $m_{\text{corpos}} = -\,\mu_{\text{corps}}\,V\,g$ où V est le volume du corps,
    - la poussée d'Archimède $m_{\text{flu}}\,g = \mu_{\text{flu}}\,V\,g$,

- le frottement $6\,\pi\, r\, \mu\, v$,

- et éventuellement une autre force comme par exemple électrostatique $F_{\text{élec}} = q\,E = q\,\dfrac{U}{L}$ où U est la tension électrique et L est la distance entre les armatures du condensateur encadrant le lieu occupé par la suspension.

11. Un cas particulier est une goutte d'huile sphérique de rayon r dans l'air : $V = \dfrac{4}{3}\pi\, r^3$ et $S = \pi\, r^2$. On a alors

$$m_{\text{goutte}}\, a_z = q\,\frac{U}{L} + 6\,\pi\, r\, \mu\, v + \mu_{\text{air}}\,\frac{4}{3}\pi\, r^3\, g - \mu_{\text{huile}}\,\frac{4}{3}\pi\, r^3\, g = q\,\frac{U}{L} + \left(6\,\pi\, r\, \mu\, v + [\mu_{\text{air}} - \mu_{\text{huile}}]\,\frac{4}{3}\, r^3\, g\right).$$

12. Si la vitesse de la goutte est stable, alors on a zéro à gauche et la résolution de l'équation d'inconnue q donne

13. $q = -\dfrac{L}{U}\left(6\,\pi\, r\, \mu\, v + [\mu_{\text{air}} - \mu_{\text{huile}}]\,\dfrac{4}{3}\, r^3\, g\right).$

C'est dans ces conditions que Millikan étudia les gouttes d'un brouillard sortie de la buse d'un brumisateur et ionisées par une source radioactive. Quelques gouttes sont chargées et d'autres pas. C'est pourquoi il est aisé de repérer les gouttes chargées.

Coulombs	particules*
$1,602 \times 10^{-19}$	1
96500	A

Mesure du nombre d'Avogadro

14. Les résultats sont un ensemble de multiples entiers d'une quantité indivisible $e = 1,602 \times 10^{-19}$ **coulomb**.

15. Rapporté au **faraday** (charge électrique capable de libérer une mole d'atomes d'hydrogène contenue dans 1/2 mole de molécules) 96500 **coulombs** correspondent à une **mole** d'atomes d'hydrogène donc à une mole d'électrons donc le nombre d'Avogadro est estimé à $A = \dfrac{48250\ \boldsymbol{C}}{1,602 \times 10^{-19}\ 1/\boldsymbol{C}} \approx 60200 \times 10^{19} = 6,02 \times 10^{23}$ particules par mole.

SIMULATION DE CALCULS À PARTIR DE DONNÉES EXPÉRIMENTALES VRAISEMBLABLES

16. Les données sont : $\mu_{\text{air}} = 1,204$ **kg/m³** à 20 **°C** , $\mu_{\text{huile}} = 900$ **kg/m³** , $g = 9,81$ **m/s/s** , $L = 10^{-2}$ **m** , $U = +\,6000$ **V** , $r = 10^{-6}$ **m** et $v = 2 \times 10^{-3}$ **m s⁻¹**.

17. Les calculs donnent pour la partie dynamique :
$6 \times 3,14 \times (10^{-6}\ \mathbf{m}) \times (1,57 \times 10^{-5}\ \mathbf{kg\ m^{-1}\ s^{-1}})\ (2 \times 10^{-3}\ \mathbf{m\ s^{-1}}) \approx 0,592 \times 10^{-12}\ \mathbf{kg\ m\ s^{-2}}$

18. Les calculs donnent pour la partie statique, sachant que $\mu_{\text{air}} - \mu_{\text{huile}} \approx (1,204 - 900)\ \mathbf{kg/m^3} = -\,899\ \mathbf{kg/m^3}$,
$-\,(-\,0,899 \times 10^3\ \mathbf{kg\ m^{-3}})\ \left(\dfrac{4}{3}\,3,14 \times 10^{-18}\ \mathbf{m^3}\right)(9,81\ \mathbf{m\ s^{-2}}) = +\,3,69 \times 10^{-14}\ \mathbf{kg\ m\ s^{-2}}$.

19. Les deux parties donnent $(0,592 \times 10^{-12} - 0,0369 \times 10^{-12})\ \mathbf{kg\ m\ s^{-2}} \approx 0,555 \times 10^{-12}\ \mathbf{kg\ m\ s^{-2}}$.

20. Le calcul de la charge donne q en **C** $= -\,(10^{-4}\ \mathbf{m})\ (-\,0,555 \times 10^{-12}\ \mathbf{kg\ m\ s^{-2}})\ /\ (6 \times 10^{-3}\ \mathbf{V})$
$= +\,0,924 \times 10^{-19}\ \mathbf{kg\ m^2\ s^{-2}\ V^{-1}}$.

21. Le travail de la force électrique sur une charge q en **coulombs** traversant une tension électrique U en **volts** est $W = q\,U$ donc W/U en **kg m² s⁻² / V** est q en **coulombs**.
Note : la valeur q a été par la suite démontrée trop petite par d'autres chercheurs.

22. La raison est que la loi de Stokes n'est plus correcte quand la vitesse de chute des gouttelettes est inférieure à 0.1cm/s. En effet, dans ce cas les gouttelettes ont des rayons de l'ordre du micromètre, ce qui est comparable au libre parcours moyen des molécules d'air, donc le mouvement brownien intervient et une des hypothèses de validité de la loi de Stokes n'est plus respectée.

§17 Le nombre d'Avogadro

TRAVAIL DE GONFLAGE D'UNE BULLE

20. La forme d'une goutte est expliquée par la notion de **tension superficielle**.
21. Les molécules à l'intérieur d'une goutte sont attirées par les voisines indépendamment de l'orientation dans l'espace et donc n'ont pas de raison de quitter ce milieu.
22. Les molécules en surface ne sont attirées par les voisines que vers l'intérieur. Les moléules d'air à l'extérieur n'ont pas de contact avec elles.
23. Les molécules en surface ont donc tendance à rentrer dans la goutte. En conséquence, la surface de la goutte tend à diminuer son aire le plus possible.
24. En conséquence, le nombre de molécules en surface tend toujours à diminuer, donc la goutte prend la forme ayant la plus petite aire de surface pour un volume donné.
25. Ce phénomène a une énergie proportionnelle à la variation de l'aire de la surface $W_{sup} = A_{sup}\, S$ où A_{sup} est par définition la tension superficielle. Son unité est solution de $\mathbf{kg\ m^2\ s^{-2}} = A_{sup}\ \mathbf{m^2}$ donc est le $\mathbf{kg\ s^{-2}}$.
26. Joule éveit démontre l'équivalence entre travail et chaleur $W = J\, Q$ avec W en $\mathbf{kg\ m^2\ s^{-2}}$, Q en **calories** donc J en $\mathbf{kg\ m^2\ s^{-2}\ cal^{-1}}$. Ce coefficient J vaut 4180 de cette unité.
27. La calorie est l'énergie échangée par 1 **g** d'eau liquide quand sa température (en **°C** ou en **kelvins**) change de 1 unité, donc m **grammes** pour 1 degré en échangent m et m **grammes** pour $\theta - \theta_o$ degrés en échangent $Q = m\,(\theta - \theta_o)$.

Aire	Travail
S	W_{sup}
A_{sup}	1

Définition de la tension superficielle

Chaleur en **cal**	Travail en **J**
Q	W
1	J

Principe d'équivalence entre chaleur et travail

28. Soit une bulle de rayon r. Elle est constituée d'une couche d'eau limité par deux surfaces d'aires S_{int} et S_{ext}.
29. Si on la gonfle, vu que le volume d'eau V ne varie pas, l'épaisseur $r_{ext} - r_{int}$ est la solution de $V = (S_{int} + S_{ext})\,(r_{ext} - r_{int})$, soit $r_{ext} - r_{int} = \dfrac{V}{S_{int} + S_{ext}}$. Cette épaisseur tend vers zéro quand les aires tendent vers l'infini, donc les aires tendent à se confondre en une valeur unique S_{max} et on retient $r_{ext} - r_{int} \approx \dfrac{V}{2\,S}$.
30. L'idée est la suivante : il doit exister une valeur maximale de r telle que l'épaisseur de la bulle est monomoléculaire : $(r_{ext} - r_{int})_{moléc} \approx \dfrac{V}{2\,S_{max}}$ donc $(r_{ext} - r_{int})_{moléc}\ 2\,S_{max} \approx V$.
31. Cette situation correspond à un travail $W_{max} = A_{sup}\ 2\,S_{max} - A_{sup}\,(S_{ext} + S_{int}^2)$. Si r_{ext} est assez petit, donc r_{int} encore plus petit, on peut négliger le deuxième terme et retenir $W_{max} \approx A_{sup}\ 2\,S_{max}$. Ce travail équivaut à une chaleur Q_{max}. Dépasser cette chaleur revient à séparer les molécules d'eau, donc de faire passer l'eau de l'état liquide à l'état gazeux.
32. Pour l'eau de la bulle cela fait $Q_{max} = L_{vap}\, m = L_{vap}\, \mu_{eau}\, V$.
33. On peut alors calculer l'épaisseur limite à partir de $W_{max} = Q_{max}$: $A_{sup}\ 2\,S_{max} \approx L_{vap}\, \mu_{eau}\, V = L_{vap}\, \mu_{eau}\, (r_{ext} - r_{int})_{moléc}\ 2\,S_{max}$ donne $A_{sup} \approx L_{vap}\, \mu_{eau}\, (r_{ext} - r_{int})_{moléc}$ qui redonne $\dfrac{A_{sup}}{L_{vap}\, \mu_{eau}} \approx (r_{ext} - r_{int})_{moléc}$.

Masse	Volume
m	V
μ_{eau}	1

Masse volumique de l'eau

$\mu_{eau} = m\,/\,V$ sensée être égale à 1000 $\mathbf{kg\ m^{-3}}$

34. C'est la **chaleur latente de vaporisation** de l'eau, établie à $L_{vap} = 257 \times 10^3\ \mathbf{m^2\ s^{-2}}$.
Source : https://energieplus-lesite.be/theories/enveloppe9/echanges-chaleur-parois/chaleur-sensible-et-chaleur-latente/
35. D'autre part, $A_{sup} = 72{,}8 \times 10^{-3}\,(\mathbf{N\ m^{-1}} = \mathbf{kg\ m\ s^{-2}\ m^{-1}} = \mathbf{kg\ s^{-2}})$.
Source : https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=tension+superficielle+de+l%27eau
36. Résultat : $(r_{ext} - r_{int})_{moléc} = \dfrac{7{,}28 \times 10^{-2}\ \mathbf{kg\ s^{-2}}}{2{,}57 \times 10^5\ \mathbf{m^2\ s^{-2}} \times 1000\ \mathbf{kg\ m^{-3}}} \approx 2{,}83 \times 10^{-10}\ \mathbf{m} = 0{,}283 \times 10^{-9}\ \mathbf{m}$ qui est un peu plus petit que la valeur actuelle (0,343 **nm**).
Le volume moléculaire est $(2{,}83 \times 10^{-10}\ \mathbf{m})^3 = 22{,}67 \times 10^{-30}\ \mathbf{m^3}$.
Une mole de molécules font 18 $\mathbf{g\ mol^{-1}}$ soit 18 $\mathbf{ml\ mol^{-1}} = 18 \times 10^{-3}\ \mathbf{dm^3\ mol^{-1}} = 18 \times 10^{-6}\ \mathbf{m^3\ mol^{-1}}$.
Dans cette mole il y a $\dfrac{18 \times 10^{-6}\ \mathbf{m^3\ mol^{-1}}}{22{,}67 \times 10^{-30}\ \mathbf{m^3}} = 0{,}794 \times 10^{24}\ \mathbf{mol^{-1}} = 7{,}94 \times 10^{23}\ \mathbf{mol^{-1}}$. Ce n'est pas la valeur exacte connue aujourd'hui, mais elle a donné l'ordre de grandeur correct.

ESTIMATION À PARTIR DU RÉSULTAT DE MILLIKAN

37. Le **faraday** est la quantité d'électricité capable de livrer autour d'une électrode d'électrolyseur une demi-mole de molécules d'hydrogèe, ce qui dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) 22,4/2 **litres par mole** et dans les conditions standard de température et de pression (SNTP) 24,79/2 **litres par mole**. Le nombre d'Avogadro A est la solution de l'équation $1,602 \times 10^{-19}\, A = 96500$ donc

$$A = \frac{96500\ \boldsymbol{C}\ \mathbf{mol}^{-1}}{1{,}602 \times 10^{-19}\ \boldsymbol{C}} = 6{,}023 \times 10^{23}\ \mathbf{mol}^{-1}.$$

Coulombs	particules*
$1,602 \times 10^{-19}$	1
96500	A
Proportion	

Mesure du nombre d'Avogadro
Note* : par "particule" on entend n'importe quel objet de taille invisible au microscope optique

GOUTTE D'HUILE SUR L'EAU.

38. On dilue M_h **grammes** d'huile dans V_{eth} **ml** d'éther éthylique puis dépose V_{gtte} **ml** du mélange sur de l'eau. L'éther s'évapore, laissant une nappe flottante d'huile tellement fine qu'il faut auparavant la colorer fortement pour la voir.

Huile	Ether	Note
M_h	V_{eth}	Préparation du mélange
m_{gtte}	V_{gtte}	Goutte
Proportion		

Masse d'huile de la goutte

39. La nappe a une surface propre d'aire S_{nappe} et d'épaisseur $L_{moléc}$, donc de volume $V_{nappe} = S_{nappe}\, L_{moléc}$. Le but de l'expérience est de connaître e.

40. On peut mesurer S_{nappe} par exemple avec la méthode de Monte Carlo sur une photographie de la nappe.

41. On a $V_{nappe} = \dfrac{m_{nappe}}{\mu_h}$ donc $S_{nappe}\, L_{moléc} = \dfrac{m_{nappe}}{\mu_h}$ avec $m_{nappe} = \dfrac{M_h\, V_{gtte}}{V_{eth}}$

donc $S_{nappe}\, L_{moléc} = \dfrac{M_h\, V_{gtte}}{V_{eth}\, \mu_h}$.

Solution	Huile	Note
$M_{eth} + M_h \approx M_{eth}$	M_h	La solution
$m_{eth} + m_h \approx m_{eth}$	m_{nappe}	La goutte
1	c_h	Concentration d'huile
Proportion		

Concentration massique de l'huile dans l'éther

42. Pour mesurer V_{gtte} on fait tomber 100 gouttes dans un flacon jaugé.

43. Conclusion : $L_{moléc} = \dfrac{M_h\, V_{gtte}}{V_{eth}\, \mu_h\, S_{nappe}}$. Contrôle dimensionnel :

$$\mathbf{m} = \frac{\mathbf{kg\ m}^3}{\mathbf{m}^3\ (\mathbf{kg\ m}^{-3})\ \mathbf{m}^2} = \mathbf{m}^{3-2} = \mathbf{m}.$$

44. Résultats : ils sont proches du **nanomètre**, soit de 10^{-9} **mètres**. Le volume propre moléculaire est donc de l'ordre du cube de cette valeur, soit du 10^{-27} **mètres cube**.

45. Les chimistes ayant déterminé la masse molaire des huiles, par exemple l'huile d'arachide $M_{mole} = 282$ **g mol**$^{-1}$, de masse volumique 0,898 **g cm**^{3} a un volume molaire d'environ 282 **g mol**$^{-1}$ / 0,898 **g cm**^{3} = 314 **cm**^{3} **mol**$^{-1}$ sensé occuper A fois 10^{-27} **mètres cube** = 10^{-24} **cm**^{3}, donc A est de l'ordre de 314 **cm**^{3} **mol**$^{-1}$ / 10^{-24} **cm**^{3} = $3{,}14 \times 10^{-22}$ **mol**$^{-1}$. Ce n'est pas la valeur exacte, mais au moins les chercheurs savent quelle échelle on a à faire. On sait aujourd'hui que les molécules d'huile sont bien plus longues que larges.

Masse	Volume
m_{nappe}	V_{nappe}
μ_h	1
Proportion	

Masse volumique de l'huile

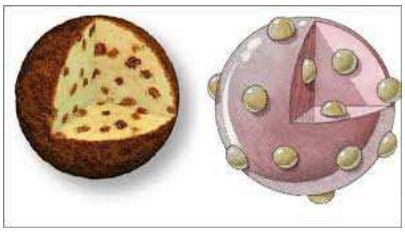
46. Un exemple chiffré : $\mu_h = 0{,}9 \times 1000$ **kg m**$^{-3}$, $M_h = 2{,}82$ **g** $= 2{,}82 \times 10^{-3}$ **kg** , (soit une concentration de 2,82/156,5 = 0,0180 **g/l**) , $V_{gtte} = 0{,}05$ **ml** $= 5 \times 10^{-8}$ **m**^{3} , $S_{nappe} = 10$ **cm**^{2} $= 10^{-3}$ **m**^{2} et $V_{eth} = 1{,}565 \times 10^{-1}$ **m**^{3} soit 156,5 **l** .

47. Note : Pour éviter un si gros volume d'éther, on procède à des dilutions successives : d'abord 2,82 **g** d'huile dans 15,65 **ml** d'éther, ce qui donne une concentration de 2,82 **g** / ($15{,}65 \times 10^{-3}$ **l**) = 180 **g/l**, puis puis 1 **ml** dans la q.s.p d'éther pour 10 **ml** ce qui donne une concentration de 18 **g/l**, puis 1 **ml** de cette deuxième solution dans la q.s.p d'éther pour 10 **ml** ce qui donne une concentration de 1,8 **g/l**, et ainsi deux fois de suite, ce qui donne 0,18 **g/l** puis 0,018 **g/l**, la concentration désirée.

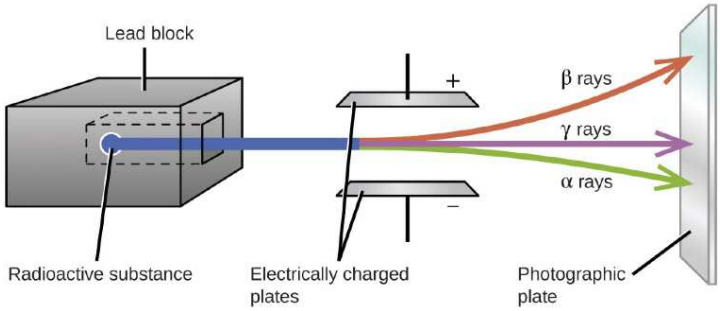
48. Calcul : $L_{moléc} = \dfrac{M_h\, V_{gtte}}{V_{eth}\, \mu_h\, S_{nappe}} = \dfrac{(2{,}82 \times 10^{-3}\,\mathbf{kg})\ (5 \times 10^{-8}\,\mathbf{m}^3)}{(15{,}65 \times 10^{-2}\,\mathbf{m}^3)\ (0{,}9 \times 1000\ \mathbf{kg\ m}^{-3})\ (10^{-3}\,\mathbf{m}^2)} \approx 10^{-9}\,\mathbf{m}.$

§18 Atome, noyau et électrons

15. Au vu des découvertes en électricité, en particulier le postulat que la seule électricité capable de circuler est néagtive, Joseph John Thomson, en 1904 postula comme modèle de l'atome une boule de matière chargée (+) contenant des pépites de matière chargée (–) analogue à un cookie aux pépites de chocolat, certaines d'entre elles, celles pouvant circuler, étant en surface.

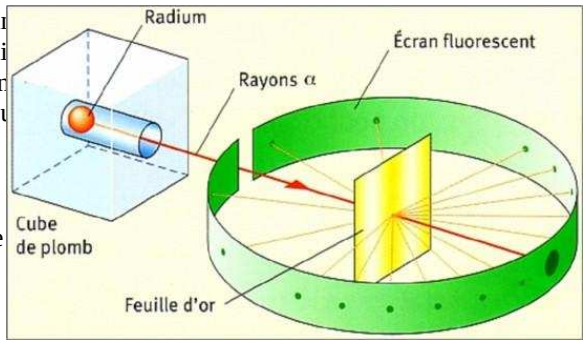


16. Mais la radioactivité en apporta la contradiction expérimentale :
Un élément chimique (ici du radium) émet un rayonnement capable de traverser une cloison de meuble en bois (Henri Becquerel, 1896).
Conséquence : si ce rayonnement est un flux de particules il faut admettre que le modèle de l'atome est contredit.
Ernst Rutherford propose comme modèle de l'atome un petit noyau électriquement positif entouré d'une nuée d'électrons.
La neutralité est expliquée en postulant que la charge du noyau est exactement opposée à la somme des charges des électrons. Un cation a un déficit d'électrons, un anion un excès.



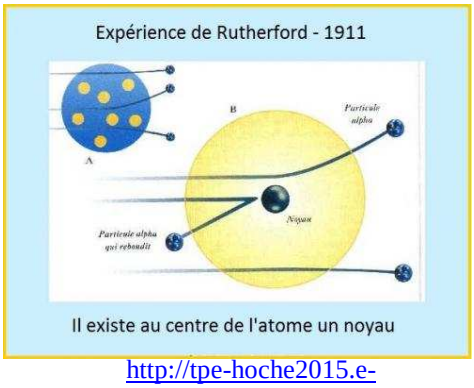
Expérience de Rutherford https://kasuku.ch/wp-content/uploads/2018/07/33Presque_tout_radioactivite.pdf

17. En 1904 il a démontré que le rayonnement de Becquerel est triple : un rayon α est un flux de particules électriquement positives, un autre β est un flux de particules négatives et le troisième γ est neutre.
18. En 1909 il fit traverser une boîte contenant une cible métallique par le rayon α. Après un certain temps, il en analysa le contenu et constata qu'elle contient une quantité croissante d'hélium. Il interprète ce fait en postulant que le rayon α est un jet de noyaux d'atomes de cet élément.
19. En interposant des cibles diverses sur le trajet des rayons il montre que le papier absorbe α, qu'il faut du métal pour absorber β et une forte épaisseur de plomb pour absorber γ. Dans les trois cas, l'efficacité de l'absorption augmente avec l'épaissseur de la cible sans jamais devenir nulle. C'est pourquoi il a fallu définir des seuils d'épaisseur pour protéger les personnes contre les radiations.
En 1911 Rutherford constate qu'une petite partie du rayonn avoir traversé une feuille d'or se disperse dans toutes les di de comparer leur nombre avec le nombre de particules non déduisit, en supposant que le noyau est une sphère dure, qu nucléaire est 10^5 fois plus petit que le diamètre atomique.



https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/chimie-quantique-modelisation/l-experience-de-rutherford

20. À sa grande surprise, en 1909, Ernst Rutherford constata que lorsqu'une feuille d'or coupe un faisceau de radioacttivité α une petite quantité de particules sortent de l'or dans n'importe quelle direction de l'espace au hasard. Il imagina alors un procédé d'estimation du diamètre du noyau des atomes.
21. Le principe est d'admettre qu'une particule α qui passe tout droit entre les noyaux n'est pas déviée et reste dans le faisceau tandis que si elle rencontre un noyau elle rebondit et sort du faisceau. La comparaison des quantités dans les deux cas est possible en estimant l'aire de la section droite du faisceau (pour les non déviés) et le cumul des aires des ombres des noyaux.
Aire de la section droite du faisceau = S.
22. Aire de l'ombre d'un noyau = πr^2.
23. Aire totale des ombres des noyaux = $N \pi r^2$.
24. Nombre de noyaux $N = n A$. Ici, A est le nombre d'Avogadro supposé connu.
25. Masse des noyaux $M = n M_{ma}$. Ici, M_{ma} est la masse molaire atomique de l'or supposée connue.



http://tpe-hoche2015.e-monsite.com/pages/page-1.html

26. h = épaisseur de la feuille, R = rayon de l'intersection du faisceau et de la feuille, volume $V = \pi R^2 h$.

1. On postule que le nombre d'ombres nucléaires est égal au nombre de noyaux donc au nombre d'atomes.

2. Masse de l'or traversé par le faisceau $M = \mu V = \mu \pi R^2 h$, où μ est la masse volumique.

3. Nombre de moles de noyaux d'atomes d'or = n.

4. Nombre de moles d'atomes d'or $n = \dfrac{M}{M_{ma}} = \dfrac{1}{M_{ma}} \mu \pi R^2 h$, où M_{ma} est la masse molaire atomique de l'or.

5. Nombre de noyaux d'atomes $N = \dfrac{1}{M_{ma}} \mu \pi R^2 h A$.

6. Aire totale des ombres des noyaux $= \dfrac{1}{M_{ma}} \mu \pi R^2 h A \pi r^2$.

7. En supposant que le noyau est une sphère dure, on a proportion entre l'aire de la section du faisceau, l'aire des ombres nucléaires, le nombre de particules alpha du faisceau non déviés et le nombre d'alpha déviés.

8. On a l'équation $\dfrac{1}{M_{ma}} \mu \pi R^2 h A \pi r^2 \rho = \pi R^2 \rho_{dév}$ d'inconnue r dont la solution est $r = \sqrt{\dfrac{\rho_{dév} M_{ma}}{\mu h A \pi \rho}} = \sqrt{\dfrac{\rho_{dév}}{\rho} \dfrac{M_{ma}}{\mu h A \pi}}$.

Masse	Volume
M	V
μ	1

Définition de la masse volumique

Masse	Moles
M	n
M_{ma}	1

Définition de la masse molaire

Temps	Impacts
t	n
1	ρ

Définition du débit en impacts

Atomes	Moles
N	n
A	1

Définition du nombre d'Avogadro

PROPORTIONS

Aires	Nombre de α	Note
du faisceau πR^2	ρ	alpha non déviés
des ombres $\dfrac{1}{M_{ma}} \mu \pi R^2 h A \pi r^2$	$\rho_{dév}$	alpha déviés

Ordres de grandeurs

9. On connaît la radioactivité de la source b en becquerels.

10. On compte les impacts ρ_{dev} obtenus pendant le temps t_{dev}. On en déduit une "radioactivité déviée" $b_{dev} = \dfrac{\rho_{dev}}{t_{dev}}$.

Temps	Nombre de α
t	ρ
1	b

Temps	Nombre de α
t_{dev}	ρ_{dev}
1	b_{dev}

Définition d'une radioactivité b en becquerels

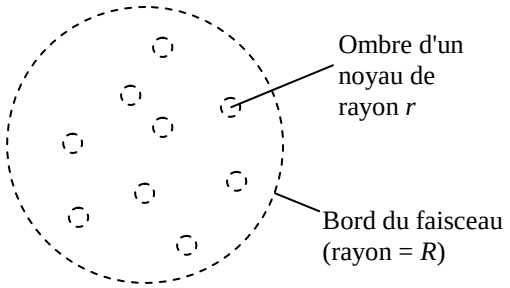
11. M_{ma}(or) = 197 **g/mol**
μ (or) = 19,30 **g/cm³**
h = 0,1 **µ** = 10^{-6} **m** = 10^{-4} **cm**
$A = 6{,}02 \times 10^{23}$ 1/**mole**
$\pi = 3{,}14$

Source = ^{235}U à 8×10^4 **Bq** (1 **Bq** = 1 α/**s**)

12. Enfin, $\dfrac{\rho_{dév}}{\rho} = \dfrac{t_{dev}}{b}$. Alors $r^2 = \dfrac{t_{dev}}{b} \dfrac{M_{ma}}{\mu h A \pi}$ = qui numériquement donne

13. $r^2 = \dfrac{19\ \mathbf{h}\ 3600\ \mathbf{s/h}\ 197\ \mathbf{g/mol}}{8 \times 10^4\ \boldsymbol{\alpha}\mathbf{/s} \times 19{,}30\ \mathbf{g/cm^3} \times 10^{-4}\ \mathbf{cm} \times 6{,}02 \times 10^{23}\ 1\mathbf{/mole} \times 3{,}14}$

$\approx 4{,}6 \times 10^{-26}\ \mathbf{cm}^2$ donc $r \approx \sqrt{4{,}6 \times 10^{26}\ \mathbf{cm}^2} = 2{,}14 \times 10^{-13}\ \mathbf{cm} = 2{,}14 \times 10^{-15}\ \mathbf{m}$.



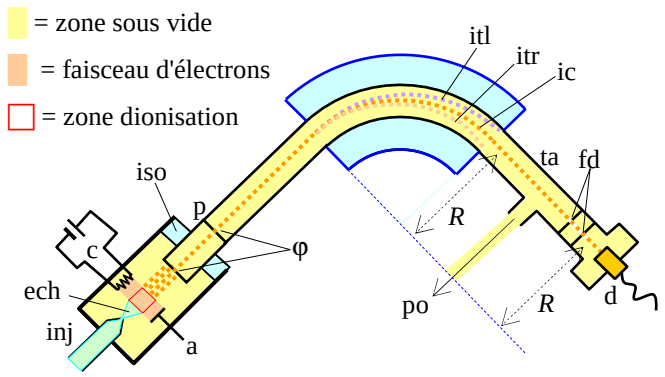
Coupe du faisceau α dans l'or

§19 Un atome est-il un multiple de l'atome d'hydrogène ?

1. La classisification par masse molaire atomique croissante a mis en évidence une majorité de vaieurs proches d'un multiples de la mase molaire de l'hydrogène (par exemple l'hydrogène 1,01 **g**/**mol** et le titane 47,9 **g**/**mol**) – disons-les quasi-entières – comme si cette valeur était un indivisible. Par contre, d'autres masses molaires ont des valeurs éloignées d'un tel multiple comme le chlore (35,5 **g**/**mol**).
2. L'attitude théorique pour expliquer ce fait fut dans un premier temps ne pas tenir compte des cas comme le chlore, postuler une théorie puis l'adapter à ces cas non quasi-entiers.
3. Comme l'hydrogène a la plus petite masse molaire atomique, on admet que sa composition interne est la plus simple : un noyau et dans son voisinage un seul électron. Pour assurer la neutralité électrique de cette matière, on postule que les charges du noyau et de l'électrons sont algébriquement opposées : + e pour le premier et – e pour le deuxième, avec $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ **coulomb**.
4. Le noyau d'hydrogène est appelé **proton**.
5. Le rang d'un élément dans la classification correspond au nombre de protons dans le noyau de ses atomes. On le note Z et on l'appelle *numéro atomique*.
6. En conséquence, on a été contraint de postuler que dans les noyaux existent d'autres particules que les protons, et que ces particules ne portent pas de charge électrique. On les appelle **neutrons**. On imagina en conséquence que ces neutrons attirent les protons avec une force suffisante pour maintenir dans une sphère de quelques femtomètres de rayon les protons malgré la très grande force de répulsion électrique à cette si petite distance.
7. Par souci d'élégance théorique, on a postulé qu'un neutron serait quelque chose comme une fusion entre un proton et un électron.
8. Par exemple, l'hélium est le suivant de l'hydrogène, mais fait quatre fois sa masse molaire atomique, donc on postula que le noyau d'hélium contient deux protons et deux neutrons avec près d'eux deux électrons.
9. Retour sur les "non quasi-entiers" : Le spectromètre de masse (inventé par Joseph John Thomson en 1897, ce qui lui permit d'identifier le rayon cathodique à un jet d"électrons) a permis de savpoir que tous les éléments sont en fait des mélanges d'atomes ayant tous de même nombre Z de protons (dite **isotopes**, du grec "iso" = semblable et "topos" = forme) mais avec un nombre variable de neutrons $A - Z$. À ce jour aucune règle numérique permettant de prédire $A - Z$ à partir de Z n'a été trouvée.
10. Un exemple : le chlore de masse molaire atomique 35,5 **g**/**mol**. La spectrographie montre qu'il y a deux expèces de chlore (35 et 37 **g**/**mol**), ce qui permet de calculer leur proportion : dans 1 **mol** d'atomes de chlore, si x est la quantité de chlore 35 et $1 - x$ de chlore 37, alors on résout $35\,x + 37\,(1 - x) = 35{,}5$ soit $-2\,x = -1{,}5$ donc $x = 0{,}75$ donc on a 75 % (en **mol**) d'isotope 35 et 25 % d'isotope 37.

PRINCIPE DU SPECTROGRAPHE DE MASSE

Dans l'entrefer de l'aimant règne un champ magnétique B, q est la charge électrique et v la vitesse de la particule, un ion, un noyau atomique, un électron ou un positon en général. La charge subit une force perpendiculaire à la trajectoire (ici un arc de cercle) et centripète. L'impact des charges sur le détecteur (qui ne réagit que sur les charges d'un rapport m/q donné) crée une tension électrique qui est mesurée et exprimée graphiquement en fonction du courant créateur du champ sur l'enregistreur.



Composition d'un spectromètre de masse

source https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_masse

inj = injecteur
ech = échantillon
c = cathode et son chauffage
a = anode
p = plaques accélératrices
φ = fentes dans ces plaques
iso = joint isolant
f = faisceau d'ions
aim = électro aimants
d = détecteur d'ions
ic = ions atteignant le détecteur
itl = ions trop lents
itr = ions trop rapides
R = rayon de courbure de la trajectoire des ions atteignant le détecteur
ta = tube d'analyse
fd = fentes collimatrices
po = pompe créant et maintenant le vide

La force centripère du mouvement circulaire uniforme est $F = m\,R\,\omega^2$, la force de Lorenz est $F = q\,B\,v$, la vitesse est $v = R\,\omega$. à l'équilibre entre les forces $q\,B\,v\,R = m\,R^2\,\omega^2$. On en déduit la masse $\dfrac{q\,B\,v}{R\,\omega^2} = m$.

§20 Les ensembles stables d'électrons

1. L'**atome** est donc un petit **noyau** composé de **protons** et de **neutrons** entouré d'une nuée d'**électrons**. Il a autant d'électrons que de protons (il est **électriquement neutre**).
2. Dans un élément donné, tous les atomes ont le même nombre Z de protons (donc d'électrons) mais un nombre de neutrons $A - Z$ variable.
3. Le couple de nombres $\begin{pmatrix} A \\ Z \end{pmatrix}$ défini un **isotope**. Pour désigner un isotope, on a convenu d'orner le symbole chimique X de l'élément à gauche d'un Z en bas et d'un A en haut, ce qui donne ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$.
4. Un **cation** est un atome (ou une molécule) ayant perdu au moins un électron : atome → cation + électron(s)
5. Un **anion** est un atome (ou une molécule) ayant acquis au moins un électron : atome + électron(s) → anion
6. L'hypothèse la plus simple pour expliquer la classification des éléments dans l'ordre des masses molaires atomiques croissantes est que d'un élément au suivant on ait un proton, un électron et un ou plusieurs neutrons de plus. On a donc toujours $Z_{\text{élément}} = Z_{\text{élément précédent}} + 1$, et $A_{\text{élément}} > A_{\text{élément précédent}} + 1$.
7. Le plus léger des éléments est l'hydrogène. Il a un proton et zéro neutron. Mais la spectrographie de masse a permis de savoir que l'hydrogène naturel est un mélange de trois isotopes ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$, ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$ (deutérium) et ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ (tritium) avec une très forte domination du ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$.
8. Le suivant est l'hélium dont la masse molaire atomique voisine les 4 **g/mol**, ce qui suggère deux protons, deux neutrons et deux électrons donc le symbole ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$.
9. Un examen de la classification a suggéré l'existance d'un élément au-dessus du chlore Cl qui devrait avoir les propriétés des éléments alors connus de cette colonne. Ce sera le fluor F, découvert en 1886.
10. De même l'hélium serait-il le seul élément "chimiquement inerte" de la nature ? En 1894 on isole l'argon Ar. En 1898 on en a découvert trois : le néon Ne, le krypton Kr, et le xénon Xe. Leur masse molaire atomique les place dans le tableau sous l'hélium.

I	II	?	III	IV	V	VI	VII	VIII	Notes
H								He	Ligne 1
Li	Be		B	C	N	O	**F**	**Ne**	Ligne 2
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	**Ar**	Ligne 3
K	Ca	(1)	Ga	Sn	As	Se	Br	**Kr**	Ligne 4
Rb	Sr	(2)	In	Pb	Sb	Te	I	**Xe**	Ligne 5
Cs	Ba	(3)	Tl	?	Bi	?	?	**Rn**	Ligne 6
									Ligne 7 ?
1	2	(4)	3	4	3	2	1	0	Liaisons chimiques par atome

Note (1) : du titane au zinc, 10 éléments.
Note (2) : de l'yttrium au cadmnium, 10 éléments
Note (3) : du lanthane au mercure, 24 éléments
Note (4) : nombre de liaisons chimiques par atome = 2 ou une autre valeur

11. En 1910 le radon Rn est trouvé dans les grottes et caves des régions géologiques granitiques. Il est radioactif.
12. On a anticipé l'existence de 24 autres éléments entre le baryum et le radon (exclus). La masse molaire atomique de Ba et Rn n'apporte pas de contradiction.
13. Les gaz inertes montrent que les ensembles de 2, 10, 18, 36, 54 et 76 électrons sont stables, au sens qu'il faut des conditions physiques et chimiques sévères pour les dissocier.
14. Alors un jeu de devinettes arithmétiques s'est avéré necessaire pour expliquer ces chiffres. Suivant le principe du rasoir d'Occam, il faut que ces calculs mettent en œuvre le plus petit nombre de valeurs postulées possible (en rouge).
15. Ce sera les nombres 2, 6, 10 et 14. Une règle simple suffit à les trouver : $u_k = 2\,k + 2$ avec k appartenant à l'intervalle $[0\,,\,3] \cap \mathbb{N}$.

I	II	?	III	IV	V	VI	VII	VIII	Notes
${}_{1}$H								${}_{2}$He	Ligne 1
${}_{3}$Li	${}_{4}$Be		${}_{5}$B	${}_{6}$C	${}_{7}$N	${}_{8}$O	9	${}_{10}$Ne	Ligne 2
${}_{11}$Na	${}_{12}$Mg		${}_{13}$Al	${}_{14}$Si	${}_{15}$P	${}_{16}$S	${}_{17}$Cl	${}_{18}$Ar	Ligne 3
${}_{19}$K	${}_{20}$Ca	(1)	${}_{31}$Ga	${}_{32}$Sn	${}_{33}$As	${}_{34}$Se	${}_{35}$Br	${}_{36}$Kr	Ligne 4
${}_{37}$Rb	${}_{38}$Sr	(2)	${}_{49}$In	${}_{50}$Pb	${}_{51}$Sb	${}_{52}$Te	${}_{53}$I	${}_{54}$Xe	Ligne 5
${}_{55}$Cs	${}_{56}$Ba	(3)	${}_{81}$Tl	?	${}_{83}$Bi	?	?	${}_{86}$Rn	Ligne 6
${}_{87}$?	${}_{88}$?	(5)	${}_{113}$?	${}_{114}$?	${}_{115}$?	${}_{116}$?	${}_{117}$?	${}_{118}$?	Ligne 7 ?
1	2	(4)	3	4	3	2	1	0	Liaisons chimiques par atome

Note (1) : du titane au zinc, 10 éléments.
Note (2) : de l'yttrium au cadmnium, 10 éléments
Note (3) : du lanthane au mercure, 24 éléments
Note (4) : nombre de liaisons chimiques par atome = 2 ou autre
Note (5) : 24 éléments ?

Élément chimiquement inerte	Z	= Z antérieur +
He	2	–
Ne	10	2 + 6
Ar	18	2 + 6
Kr	36	2 + 6 + 10
Xe	54	2 + 6 + 10
Rn	86	2 + 6 + 10 + 14
?	118 ?	2 + 6 + 10 + 14 ?

16. On constate que ces valeurs postulées sont membres d'une suite $u_n = 2 + 4\,n$ où n est un entier allant de zéro à 3.
17. On postule alors que seules ces valeurs sont les effectifs d'ensembles stables d'électrons dans un atome (**nombres de stabilité**).
18. On constate aussi que n ne change de valeur qu'une ligne du tableau sur deux. Ce saut d'une ligne sur deux intriguait les chercheurs. L'explication viendra des recherches en spectroscopie.
19. On anticipe alors que la ligne 7 hypothétique obéit à la suite u_3 comme la ligne précédente.

LES ÉLÉMENTS DÉCOUVERTS APRÈS LA PUBLICATION DE MENDELEIEV

1875 - **Gallium** découvert par Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran
1878 - **Ytterbium** découvert par Jean Charles Galissard de Marignac. D'après Ytterby (une ville de Suède).
1879
Thulium découvert par Per Theodor Cleve
Le **scandium** Sc (latin : Scandia = Scandinavie) a été découvert par Lars Fredrik Nilson en 1879 : sa M.M.A le place entre le calcium et le titane. Il est donc dans la case (1) du tableau précédent. Cette case concerne donc 10 éléments.Holmium découvert par Marc Delafontaine et Jacques Louis Soret
Samarium découvert par Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran
1880 - **Gadolinium** découvert par Jean Charles Galissard de Marignac
1885 - **Praséodyme** découvert par Carl Auer von Welsbach.
Néodyme découvert par Carl Auer von Welsbach.
1886 - **Germanium** découvert par Clemens Winkler.
Fluor isolé par Henri Moissan. Du latin fluo. (Le fluor est connu depuis longtemps par ses composés les fluorures, et leur grande analogie avec les chlorures. Les résultats de l'analyse spectrale avaient permis de le confirmer en tant qu'élément chimique depuis longtemps. Cependant, sa grande réactivité empêchait de l'isoler, et il fallut l'art consommé de Moissan pour y parvenir.)
Dysprosium découvert par Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran. Du grec δυσπρόσιτος dysprositos.
1894 - **Argon** découvert par William Ramsay. Du grec ἀργός argon (inactif).
1898 - **Néon** découvert par William Ramsay. Du grec νέος neos (nouveau).
Krypton découvert par William Ramsay. Du grec κρυπτός kryptos (caché).
Xénon découvert par William Ramsay. Du grec ξένος xenos (étranger).
Radium découvert par Pierre et Marie Curie. Du latin radius (rayon)
Polonium découvert par Pierre et Marie Curie. De la Pologne.
1899 - **Actinium** découvert par André-Louis Debierne.
1901 - **Europium** découvert par Eugène Anatole Demarçay.
1907 - **Lutécium** découvert par Georges Urbain. De Lutèce (ancien nom de Paris).
1910 - **Radon** isolé par William Ramsay et Robert Whytlaw-Gray.
En 1899, Rutherford note qu'un gaz radioactif s'échappe du **thorium** et propose de l'appeler émanation du thorium.
En 1900, Friedrich Ernst Dorn identifie un gaz émis par le radium, et le baptise « émanation du radium ».
En 1903, Debierne observe l'émanation d'actinium.
En 1910, Ramsay et son collègue Whytlaw-Gray parviennent à isoler l'émanation du radium. Ils montrent qu'il s'agit d'un gaz rare et le baptisent niton. Par la suite, en 1923, les dénominations radon thoron et actinon furent utilisées, concurremment au terme émanation. Enfin, ces trois isotopes reçurent naturellement le nom du plus stable d'entre eux, comme il est pratiqué sur les autres éléments chimiques. Les dénominations thoron et actinon furent donc abandonnées.
Carlo Perrier et Emilio Segrè qui isolèrent les isotopes 95 et 97 du **technetium** Tc en 1937. Sa M.M.A le situe entre le molybdène et le ruthénium donc figure dans la case (2) du tableau. Cette case concerne donc également 10 éléments.

§21 S'informer avec la lumière

1. La **spectroscopie** consiste à séparer les composantes de la lumière pour les analyser.

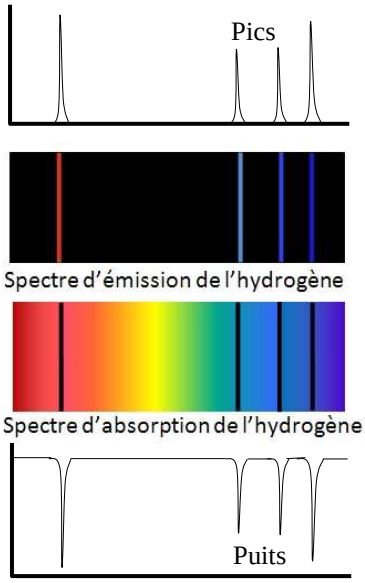


Fig. 2 Principe d'un spectre d'émission et d'absorbtion

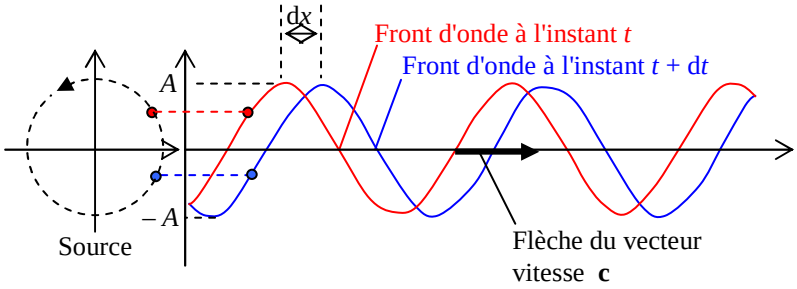


Fig. 1 Une onde lumineuse

Temps	Distance	Oscillations	Angle	Note
1	c	ν	ω	(1)
	1		k	(2)
T	λ	1	2π	(3)
			1	(4)
Proportion				

Tab. 1 Grandeurs ondulatoires

(1) c est la vitesse de propagation, ν la fréquence et ω la pulsation.
(2) k est le nombre d'onde.
(3) T est la période et λ la longueur d'onde.
(4) L'unité des angles est le radian.

A = porte échantillon ; B = collimateur optique ;
C = téléscope ;
D = alimentation de la flamme en gaz ;
E = support de A ;
F = prisme optique ;
G = miroir ;
H = manette pour orienter le prisme ;
K = flamme ;
I = fente étroite verticale

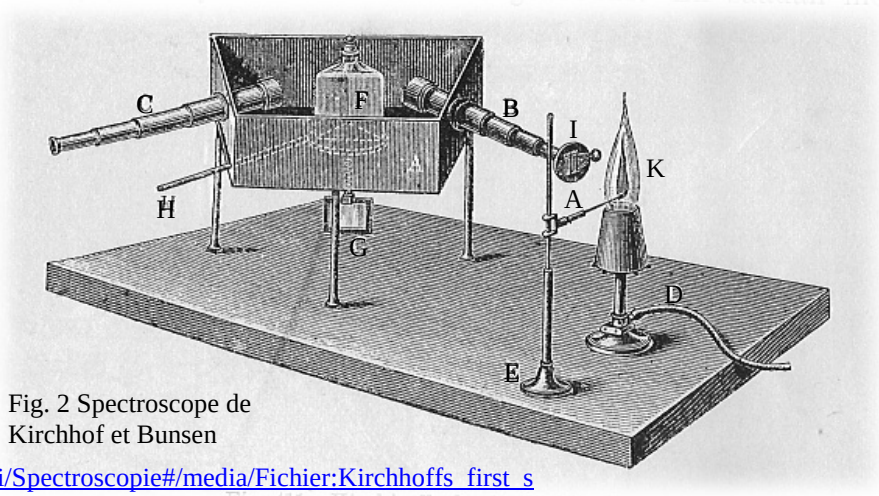


Fig. 2 Spectroscope de Kirchhof et Bunsen

2. Source :
3. https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie#/media/Fichier:Kirchhoffs_first_s

O = œil de l'expérimentateur
L = faisceau lumineux fin issu de la fente I
L′ = faisceaux issus de la décomposition de L par le prisme
L″ = chemin optique virtuel
K′ = image virtuelle de la flamme si I est supprimée
I′ = image virtuelle de la fente
F′ = réseau

Note : le prisme F peut être remplacé par une diapositive F′ montrant des lignes parallèles opaques équisistantes d'une longueur ε.

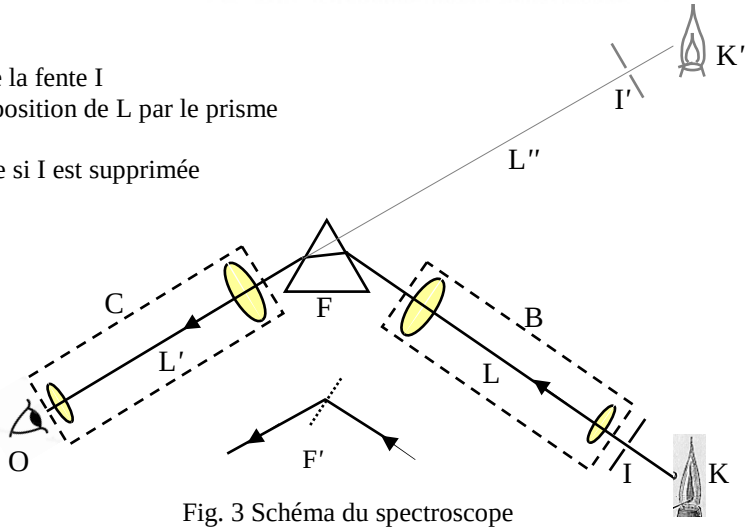


Fig. 3 Schéma du spectroscope

Le dispositif avec le réseau a l'avantage de permettre en même temps la mesure de la longueur d'onde. Parce que le front d'onde est toujours perpendiculaire à la direction de propagation, il faut que l'excès de chemin optique entre deux interlignes soit un multiple entier de longueur d'onde (démonstration ci-dessous).

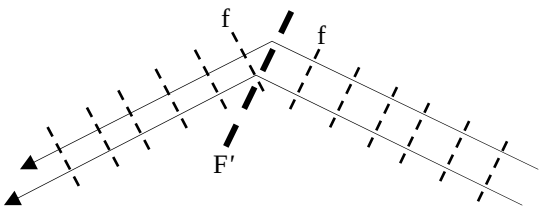


Fig.5 Fronts d'onde (toujours perpendiculaires à l'axe du faisceau)

♦ $MN = \varepsilon =$ interligne, connu par fabrication.
♦ PN doit être égal à la longueur d'onde λ.
♦ En trigonométrie $\sin \alpha = PN / MN$ successives.

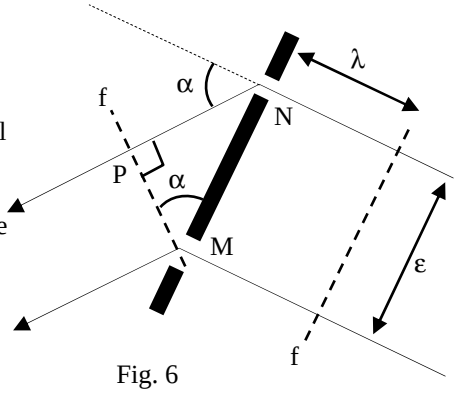


Fig. 6

On a donc $\lambda = PN = \varepsilon \sin \alpha$. La fréquence est $\nu = c / \lambda = \dfrac{c}{\varepsilon \sin \alpha}$.

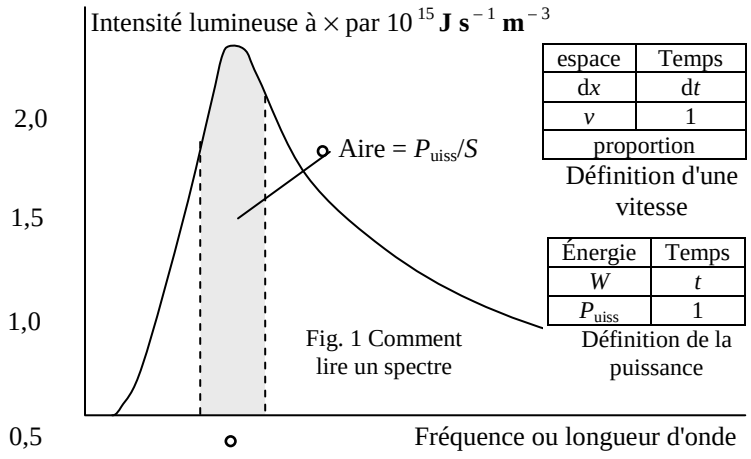
4. En tournant le prisme ou le réseau avec la manette H, on fait varier l'angle α, donc on observe une par une les bandes lumineuses sur fond noir ou noires sur fond lumineux.

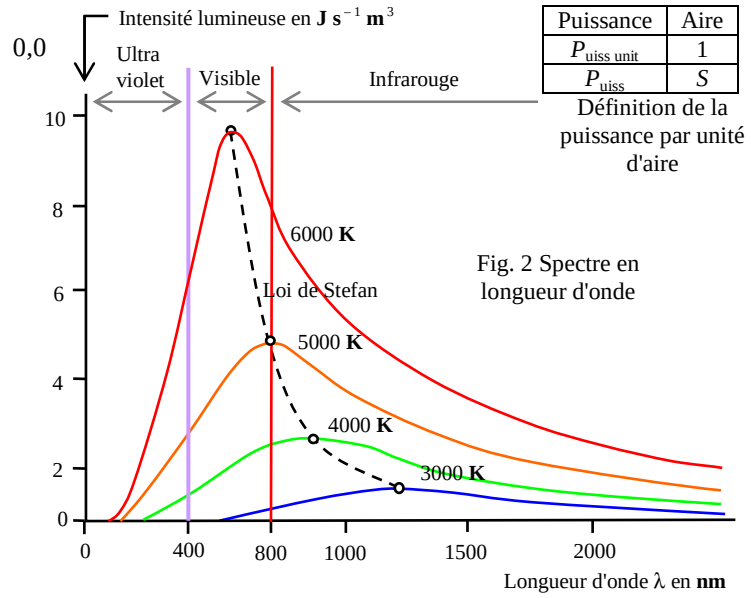
LA SOURCE

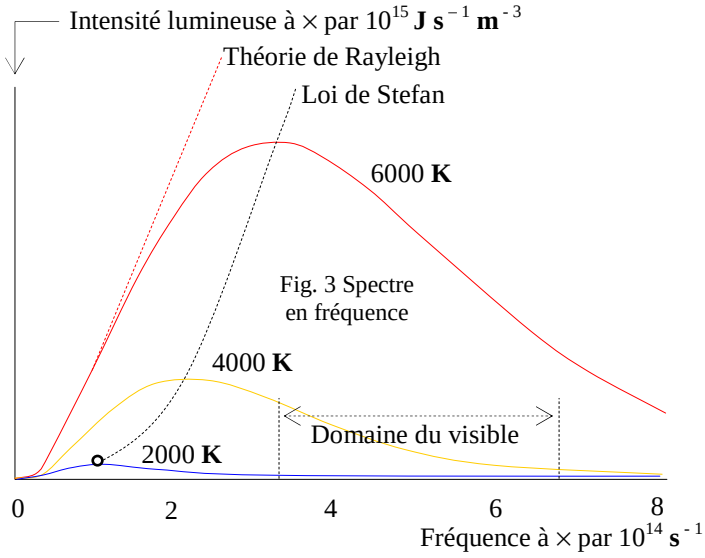
5. Un gaz dans une ampoule de verre munie d'une anode et d'une cathode et soumis à une tension électrique suffisante émet une lumière au spectre très particulier.
6. On voit en effet une suite de bandes lumineuses sir le spectre d'émission ou sombres sur le spectre d'absorbtion.
7. Ces bandes sont autant d'images virtuelles de la fente I.
8. pics ou de puits très étroits qui paraissent comme des segments de droite dressés sur l'axe des abscisses.
9. Si on remplace l'œil par un photomètre on voit une suite de pics en émission ou de puits en absorbtion.
10. À chaque bande correspond un bond de l'intensité lumineuse, donc un pic sur un spectre d'émission, on une chute d'intensité donc un puits sur un spectre d'absorbtion.
11. Une bande, donc un pic ou un puits correspond à une plage de valeurs de λ ou de ν à une incertitude numérique près, la largeur du pic ou du puits.
12. La plus grande précision est obtenue en cherchant l'abscisse du sommet du pic ou du fond du puits.
13. L'aire du pic ou du puits est proportionnelle à la puissance lumineuse reçue en spectre émission ou absorbée en spectre d'absorbtion.
14. Chacun de ces pics ou puits correspond à une fréquence ν avec une épaisseur $\delta\nu$ très petite telle que son aire est pratiquement égale à sa hauteur ou profondeur h multipliée par $\delta\nu$, laquelle aire représente à un multiplicateur d'échelle près la puissance de la lumière émise dans l'intervalle de fréquence $[\nu - \delta\nu/2 , \nu + \delta\nu/2]$.
15. Interprétation de Planck : l'énergie $h\,\nu$ est celle d'un paquet indivisible émis ou absorbé quand un électron d'une partie des atomes du gaz passe d'un mouvement d'énergie constante E_{avant} à un autre d'énergie $E_{\text{après}}$: $\pm\, h\,\nu = E_{\text{après}} - E_{\text{avant}}$.
16. On a le signe + en absorbtion et – en émission.
17. Les spectroscopistes ont pu classer les niveaux d'énergie atomiques par valeur croissante.
18. Ces valeurs $E_{\text{après}}$ et E_{avant} sont négatives par convention, le zéro correspondant à une partie des électrons très loin du noyau, à l'infini, mais d'énergie cinétique nulle.
19. Au-delà du zéro, donc pour les niveaux d'énergie strictement positifs il faut imaginer une partie des électrons très loin du noyau, à l'infini et dotés d'une vitesse non nulle.

§22 Le corps noir

1. À la fin du XIXe siècle, les savants butaient sur deux phénomènes en physique incompris (dits **nuages noirs**).
2. La lumière se propage toujours à la même vitesse quelque soit le référentiel par rapport auquel on la mesure. Einstein en 1905 en publiera une explication. Sa théorie s'appelle la **relativité restreinte**.
3. Le spectre émis par un corps noir est inexplicable. Les résultats expérimentaux sont nombreux mais la tentative théorique de Rayleigh échoua. En 1900, Planck proposa un nouveau postulat, sans en donner une interprétation physique : c'est ce qu'on appelle une **hypothèse *ad hoc***.
4. Le problème du corps noir est exposé figure 1.
5. Les couleurs de l'arc en ciel délimitent la partie visible de la lumière.
6. Les sommets des courbes définissent une ligne en tirets représentant la loi de Stefan : $P_{uiss} / S = \sigma T^4$ où T est la température absolue en **kelvins** et σ une constante.
7. Ce n'est pas l'ordonnée qui représente une puissance par unité de surface du corps, mais l'aire de la surface grise.
8. Hypothèse de Planck : une onde lumineuse n'échange son énergie que par un nombre entier de $h\,\nu$ où ν est la fréquence et h une constante, la **constante de Planck**. Elle a été mesurée à $6{,}62607004 \times 10^{-34}$ **m**^{2} **kg** / **s**.
9. Les valeurs des échanges d'énergie ne sont connues qu'àvec une précision limitée à un $h\,\nu$ près : $\delta E \approx h\,\nu = h\dfrac{1}{T}$ où T est une période qu'on va réécrire δt donc $\delta E\ \delta t \approx h$. Cette formule est connue comme **relation d'Heisenberg entre temps et énergie**.
10. La quantité $m\,v$ est connue en mécanique sous le nom d'**impulsion**. Une **énergie cinétique** $E = m\,v^2 / 2$ varie de $\mathrm{d}E = m\,v\,\mathrm{d}v$.
11. Mais $m\,\mathrm{d}v$ est la variation $m\,(v_{après} - v)$ soit $m\,v_{après} - m\,v = p_{après} - p = \mathrm{d}p$. On a donc $\mathrm{d}E = v\,\mathrm{d}p$. Multiplié par le temps $\mathrm{d}t$ cela donne $\mathrm{d}E\,\mathrm{d}t = v\,\mathrm{d}t\,\mathrm{d}p = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}p$.
12. La relation d'Heisenberg donne alors $\delta E\ \delta t = \delta x\ \delta p$. On conclut la **relation d'heisenberg entre position et impulsion** $\delta x\ \delta p \approx h$. On l'a établie pour une coordonnée, mais on peut le faire pour les deux autres : $\delta x\ \delta p_x \approx h$, $\delta y\ \delta p_y \approx h$ et $\delta x\ \delta p_z \approx h$.
13. Une conséquence fondamentale est qu'on a là une explication du fait que les électrons des atomes ne tombent jamais sur le noyau pour y rester. En effet, si c'est le cas, vu la taille extraordinairement petite des noyaux, δx est lui aussi très petit donc δp_x est très grand donc les électrons sortiraient du noyau (contradiction).







14. Note : la loi de Stefan permet de mesurer la température d'un corps **à distance**, par exemple de la lave en fusion ou la surface d'un corps céleste.

§23 L'atome d'hydrogène

1. Lyman à démontré ainsi qu'une partie A_1 des pics émis par des atomes d'hydrogène sont bien modélisés par la formule $1/\lambda = R_H \left(1 - 1/n^2\right)$ où n est un nombre entier strictement plus grand que 1 et R_H une constante.
2. Sachant que $\nu = c/\lambda$ où c est la vitesse de la lumière dans le vide, on en déduit $\nu = c\, R_H \left(1 - 1/n^2\right)$où les valeurs de n sont dans l'ensemble de nombres entiers naturels {2 , 3 , 4 , 5 , …}.
3. Balmer a proposé de remplacer le 1 par $1/2^2$ pour un ensemble A_2 de pics, Pashen par $1/3^2$ pour un ensemble A_3, Bracket par $1/4^2$ pour un lot A_4 et Pfund par $1/5^2$ pour un lot A_5.
4. Rydberg à résumé ces formules en $\nu_{in} = c\, R_H \left(1/i^2 - 1/n^2\right)$ où les valeurs de i sont dans l'ensemble de nombres entiers naturels {2 , 3 , 4 , 5 , …}.
5. Les niveaux d'énergie sont reliés aux fréquences centrales des pics des spectres par la loi
6. $E_i - E_n = h\,\nu_{in} = h\,c\,R_H \left(1/i^2 - 1/n^2\right)$.

   D'où le postulat $E_n = h\,c\,R_H \dfrac{1}{n^2}$.
7. Dans cette formule, n est appelé **nombre quantique principal**.

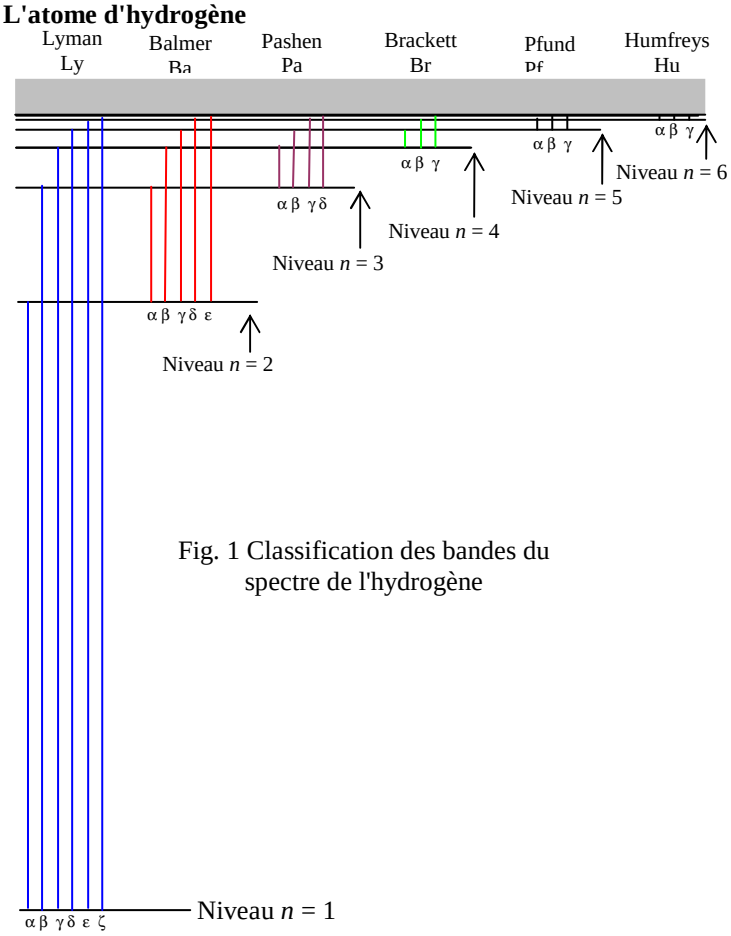


Fig. 1 Classification des bandes du spectre de l'hydrogène

§24 L'atome d'hydrogène dans un champ magnétique

1. En 1896, Zeeman découvrit que chaque pic ou puits du spectre d'une source de lumière soumise à un champ magnétique possèdent plusieurs composantes. Ce dédoublement est assez compliqué.
2. Ce champ B (qui est la longueur d'une flèche appartenant à un vecteur **B**) est lui-même défini par la force qu'il exerce sur un conducteur parcouru par un courant électrique d'intensité I sur une longueur L (qui est celle d'une flèche appartenant à un vecteur **L**) $\mathbf{F} = I \cdot \mathbf{B} \wedge \mathbf{L}$ et qu'on appelle la **force de Laplace**.
3. Stefan Procopiu en 1911 a démontré que la formule des niveaux d'énergie de l'hydrogène E_n doit être complétée en additionnant un terme $\mu_B\, m\, B$ où m est un nombre entier relatif et μ une nouvelle constante. La constante μ_B sera appelée plus tard le **magnéton de Bohr**, m est appelé **nombre quantique magnétique** et B désigne la longueur des flèches du vecteur représentant le **champ magnétique**.
4. Un pic ou puits A_n se sépare en $n - 1$ lots de pics ou puits numérotés A_{nl} où l est un nombre entier naturel de l'intervalle $[0\ ,\ n - 1]$. Le nombre l est appelé **nombre quantique secondaire**.
5. Un lot A_{nl} contient à son tour $2\,l + 1$ pics ou puits numérotés $A_{nl\,,\,m}$ où m est le nombre quantique magnétique qui appartient toujours à l'intervalle $[-\,l\ ,\ +\,l]$.
6. Le niveau d'énergie est décrit par l'expression $E_{nlm} = h\,c\,R_H \dfrac{1}{n^2} + m\,\mu_B\,B$.

Niveau d'énergie Cn	Sous niveaux C_{nl}				
	$+\,0\,\mu_B\,B$	$+\,1\,\mu_B\,B$ $+\,0\,\mu_B\,B$ $-\,1\,\mu_B\,B$	De $+\,2\,\mu_B\,B$ à $-\,2\,\mu_B\,B$	De $+\,3\,\mu_B\,B$ à $-\,3\,\mu_B\,B$	De $+\,4\,\mu_B\,B$ à $-\,4\,\mu_B\,B$
$h\,c\,R_H$	C_{10}				
$h\,c\,R_H / 4$	C_{20}	C_{11}			
$h\,c\,R_H / 9$	C_{30}	C_{31}	C_{32}		
$h\,c\,R_H / 16$	C_{40}	C_{41}	C_{42}	C_{43}	
$h\,c\,R_H / 25$	C_{50}	C_{51}	C_{52}	C_{53}	C_{54}

Tab. 1 Classement des niveaux et sous niveaux d'énergie dans un atome d'hydrogène dans un champ magnétique.
Les cases en gris sont vides car les sous niveaux d'énergie correspondants n'existent pas.

7. Note : en l'absence du champ magnétique, on a admis qu'il faut raisonner comme si il est présent, mais nul, donc les sous niveaux existent encore, mais pour une valeur de n donnée ils sont tous égaux. Ce cas particulier s'appelle **dégénérescence**.

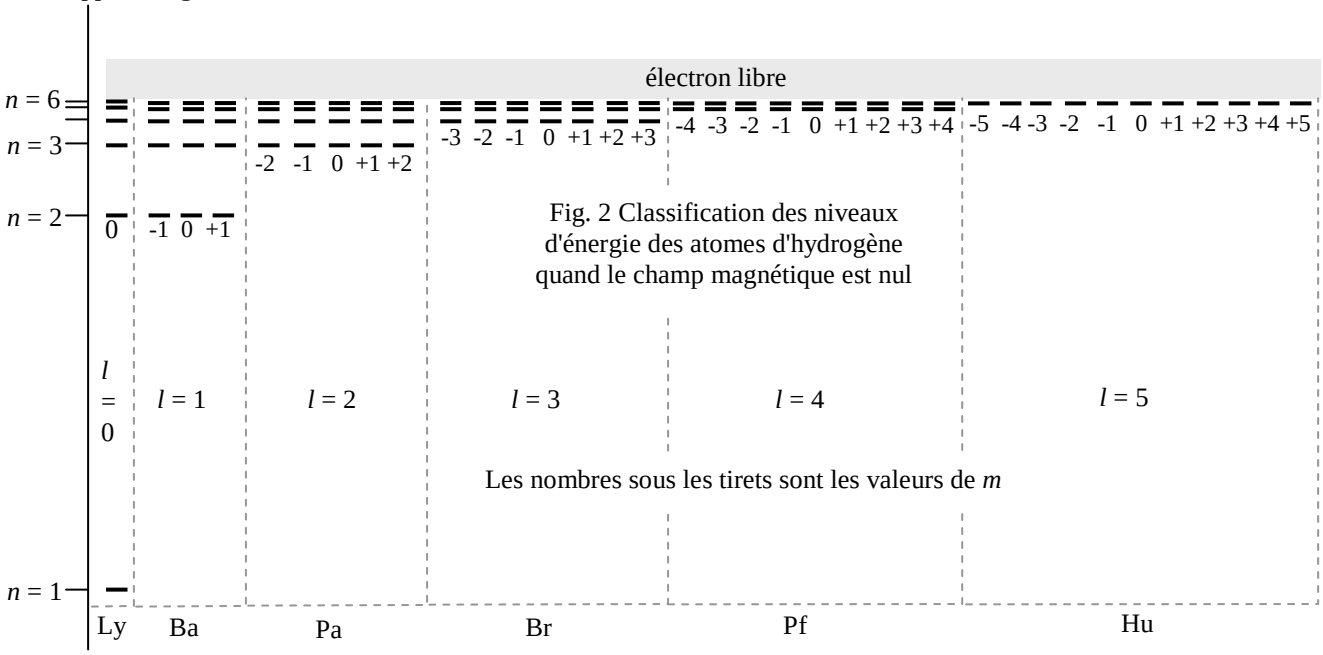


Fig. 2 Classification des niveaux d'énergie des atomes d'hydrogène quand le champ magnétique est nul

Ly = Lyman , Ba = Balmer , Pa = Pashen , Br = Brackett , Pf = Pfund , Hu = Humfrey

En présence d'un champ magnétique B non nul il faut imaginer ce schéma avec les tirets légèrement montés ou descendus selon les valeurs de m (Sommerfield, 1919).

§ 25 Les couches et sous-couches d'électrons

LES ORBITALES

1. On a postulé que chaque niveau d'énergie des atomes d'hydrogène E_{nlm} a son analogue chez les atomes des autres éléments.
2. Mais dans ce cas, à cause de la répulsion électrostatique entre les électrons qui sont tous de même charge électrique, la dégénérescence n'existe plus (on dit qu'elle est levée).
3. Dans ces atomes, quand ils sont au repos (c'est-à-dire que leur énergie totale est stable sur sa plus petite valeur possible), tout se passe comme si les électrons étaient répartis en couches en respectant certaines règles arithmétiques. On en a proposé de façon empirique (on essaie un truc puis vérifie son efficacité).
4. Le **nombre quantique principal** n définit une **couche** C_n.
5. Le **nombre quantique secondaire** l définit une **sous couche** C_{nl}.
6. Le **nombre quantique magnétique** définit une **orbitale** $C_{nl,\,m}$. Chaque tiret de la représentation graphique des nivraux d'énergie des atomes d'hydrogène (§23, fig.2) représente donc une orbitale.

DÉNOMBREMENTS DES COUCHES, SOUS COUCHES ET ORBITALES

7. Vu que l appartient à l'ensemble des nombres entiers naturels $[1\ ,\ n] \cap \mathbb{N}$, dans chaque couche C_n il y a $l + 1$ sous couches C_{nl}.
8. Vu que m appartient à l'ensemble des nombres entiers naturels
9. $[-\,l\ ,\ +\,l] \cap \mathbb{Z}$, dans chaque sous couche C_{nl} il y a $2\,l + 1$ orbitales C_{nlm}.
10. Pour une raison de commodité graphique, on ne représenta plus des tirets mais des cases d'un tableau.

l	0 ou s	1 ou p			2 ou d					3 ou f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5									x							
4																
3																
2																
1																

Tab. 1 Une case par orbitale $C_{nl,m}$

Colonne de gauche figurent les valeurs de n. En haut figurent les valeurs de l et En-dessous figurent celles de m. Chaque case représente donc une orbitale C_{nlm}. Les cases grises représentent des orbitales qui n'existent pas. La case marquée d'une croix est l'orbitale $C_{52,+2}$.

11. Pour mieux s'y retrouver, Klechkovski a renommé les sous-couches par une lettre.

l	1	2	3	4
Lettre	s	p	d	f

Tab. 1

s = "sharp" p = "principle"
d = "diffuse" f = "fundamental"

Ces termes décrivent l'aspect des raies des spectres correspondant à des transitions partant ou arrivant sur une sous-couche s, p, d ou f.

12. Puis on fait un tableau avec ces lettres en horizontal et n verticalement.

PEUPLEMENT ÉLECTRONIQUE DES ORBITALES

13. L'examen de la classification des éléments a suggéré la définition des **nombres de stabilité** (§18).
14. Tout se passe comme si les ensembles de 2, 6, 10 ou 14 électrons étaient plus difficiles à séparer que les autres ensembles. Ce sont les **nombres de stabilité d'électrons**.
15. Ce sont tous des valeurs paires, comme si les électrons avaient tendance à se mettre par paires. Les **nombres de stabilité de paires d'électrons** sont donc 1, 3, 5 et 7.
16. Cela coïncide avec le classement des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène : les tirets §23et les cases de la tab. 1 sont en effet horizontalement groupés par 1, 3, 5 ou 7.
17. On a donc postulé qu'une orbitale peut être occupée par zéro, un ou deux électrons mais pas plus.
18. Pour situer un élément dans le tableau de classification ou devrait pouvoir le faire en remplissant progressivement d'électrons des orbitales par niveau croissant d'énergie.
19. On admet très naturellement que plus le niveau est bas, plus les électrons sont proches du noyau.
20. Le niveau le plus haut est le plus éloigné du noyau.
21. Les électrons de ce plus haut niveau sont dits "externes". Ils sont en contact avec l'environnement de l'atome. C'est pourquoi ce sont ces électrons là et eux seuls qui décide des propriétés chimique de l'élément. Ce sont les électrons "acteurs".
22. Les autres électrons, dits "internes" sont "spectateurs".
23. En en mettant deux au maximum par case on obtient la **structure électronique** de l'atome. Les niveaux sont remplis par énergie croissante en commençant par le bas.

24. Le processus est simple pour les trois premières lignes de la classification, de l'hydrogène H , $Z = 1$ au néon Ne, $Z = 10$.

25. À droite des tableaux, sont écrites les structures électroniques.
Leur code est (n° de couche) (lettre de sous couche) $^{\text{nombre d'électrons}}$.

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3																
2																
1	I															

Tab. 2 Hydrogène H , $Z = 1$

$1s^1$

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3																
2																
1	II															

Tab. 3 Hélium He , $Z = 2$ (inerte)

$1s^2$

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3																
2	I															
1	II															

Tab. 4 Lithium Li , $Z = 3$ (alcalin)

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

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3																
2	II															
1	II															

Tab. 5 Bérylium Be , $Z = 4$

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

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3																
2	II	I														
1	II															

Tab. 6 Bore B , $Z = 5$

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

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3																
2	II	II														
1	II															

Tab. 7 Carbone C , $Z = 6$

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

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3																
2	II	II	I													
1	II															

Tab. 8 Azote N , $Z = 7$

$1s^2$
$2s^2\ 2p^3$

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3																
2	II	II	II													
1	II															

Tab. 9 Oxygène O , $Z = 8$

$1s^2$
$2s^2\ 2p^4$

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3																
2	II	II	II	I												
1	II															

Tab. 10 Fluor F , $Z = 9$

$1s^2$
$2s^2\ 2p^5$

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3																
2	II	II	II	II												
1	II															

Tab. 11 Néon Ne , $Z = 10$ (inerte)

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3	I															
2	II	II	II	II												
1	II															

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

Tab. 12 Sodium Na , *Z* = 11 (alcalin)

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3	II															
2	II	II	II	II												
1	II															

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

Tab. 13 Magnésium Mg , *Z* = 12 (alcalino terreux)

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3	II	I														
2	II	II	II	II												
1	II															

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

Tab. 14 Aluminium Al , *Z* = 13

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3	II	II														
2	II	II	II	II												
1	II															

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

Tab. 15 Silicium Si , *Z* = 14

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3	II	II	I													
2	II	II	II	II												
1	II															

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

Tab. 16 Phosphore P , *Z* = 15

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3	II	II	II													
2	II	II	II	II												
1	II															

Tab. 17 Soufre S , *Z* = 16

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^2\ 3p^4$

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3	II	II	II	I												
2	II	II	II	II												
1	II															

Tab. 18 Chlore Cl , *Z* = 17 (halogène)

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^1\ 3p^5$

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4																
3	II	II	II	II												
2	II	II	II	II												
1	II															

Tab. 19 Argon Ar , *Z* = 18 (inerte)

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

26. À partir de l'argon une difficulté apparaît : l'élément suivant est le potassium, un alcalin. L'électron supplémentaire doit donc se trouver en $C_{40\,,\,0}$ à gauche dans une case jaune alors que sur la ligne 3 il y a encore des orbitales vides, les $C_{32\,,\,-2}$ à $C_{32\,,\,+2}$ (cases orange).
27. Alors on a convenu de rehausser les cases orange et pervenche d'une ligne (nouvelles cases grises foncé).

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4	I															
3	II	II	II	II												
2	II	II	II	II												
1	II															

Tab. 20 Potassium K , *Z* = 19 (alcalin)

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^1\ 3p^6$
$4s^1$

l	s	p			d					f						
m	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4	II															
3	II	II	II	II												
2	II	II	II	II												
1	II															

Tab. 21 Calcium Ca , *Z* = 20 (alcalino terreux)

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^2\ 3p^6$
$4s^2$

28. Mais le calcium est suivi des 10 éléments du scandium , $Z = 21$ au zinc , $Z = 30$ d'où l'intérêt de prermuter les colonnes de cases vertes et orange.

l	s	d					p			f						
m	0	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4	II	I														
3	II						II	II	II							
2	II						II	II	II							
1	II															

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^2\ 3p^6$
$4s^2\ 3d^1$

Tab. 22 Scandium Sc , $Z = 21$

l	s	d					p			f						
m	0	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4	II	II	II	II												
3	II						II	II	II							
2	II						II	II	II							
1	II															

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^2\ 3p^6$
$4s^2\ 3d^6$

Tab. 23 Fer Sc , $Z = 26$

l	0	2					1			3						
m	0	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4	II	II	II	II	II	II	I									
3	II						II	II	II							
2	II						II	II	II							
1	II															

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

Tab. 24 Gallium Ga , $Z = 31$

l	0	2					1			3						
m	0	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5																
4	II	II	II	II	II	II	II	II	II							
3	II						II	II	II							
2	II						II	II	II							
1	II															

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

Tab. 25 Krypton Kr , $Z = 36$ (inerte)

29. Très naturellement on passe à la ligne 5 pour l'élément suivant, le rubidium qui est un alcalin.
On reste ensuite sur cette ligne jusqu'au xénon , $Z = 54$.

l	s	d					p			f						
m	0	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5	I															
4	II	II	II	II	II	II	II	II	II							
3	II						II	II	II							
2	II						II	II	II							
1	II															

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

Tab. 26 Rubidium Rb , $Z = 37$ (alcalin)

l	s	d					p			f						
m	0	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5	II	II	II	II	II	I										
4	II	II	II	II	II	II	II	II	II							
3	II						II	II	II							
2	II						II	II	II							
1	II															

Tab. 27 Argent Ag , *Z* = 47

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^2\ 3p^6$
$4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$
$5s^2\ 4d^9$

l	s	d					p			f						
m	0	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6																
5	II	II	II	II	II	II	II	II	II							
4	II	II	II	II	II	II	II	II	II							
3	II						II	II	II							
2	II						II	II	II							
1	II															

Tab. 28 Xénon Xe , *Z* = 54 (inerte)

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

30. Mais le suivant du xénon est encore un alcalin, le césium Cs , *Z* = 55 donc l'électron supplémantaire doit être en case $C_{60,0}$ jaune à gauche alors qu'il reste les orbitales vides $C_{5,3}$ (cases pervenche). On a convenu de réhausser ces cases d'une ligne (nouvelles cases gris foncé à droite).

l	s	d					p			f						
m	0	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6	I															
5	II	II	II	II	II	II	II	II	II							
4	II	II	II	II	II	II	II	II	II							
3	II						II	II	II							
2	II						II	II	II							
1	II															

Tab. 29 Césium Cs , *Z* = 55 (alcalin)

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

31. Le baryun, un alcalino terreux, suit.

l	s	d					p			f						
m	0	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
7																
6	II															
5	II	II	II	II	II	II	II	II	II							
4	II	II	II	II	II	II	II	II	II							
3	II						II	II	II							
2	II						II	II	II							
1	II															

Tab. 30 Baryum Ba , *Z* = 56 (alcalino terreux)

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

32. Et là, nouvelle difficulté : le baryum est suivi de 24 éléments, soit 14 plus 10 dans cet ordre de masse molaires atomiques croissantes. Une nouvelle permutation de colonnes est nécessaire.

l	s	f							d					p		
m	0	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1
7																
6	II	I														
5	II								II	II	II	II	II	II	II	II
4	II								II	II	II	II	II	II	II	II
3	II													II	II	II
2	II													II	II	II
1	II															

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

Tab. 31 Lanthane La , *Z* = 57 (premier des lanthanides)

l	s	f							d					p		
m	0	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1
7																
6	II	II	II	II	II	II	II	II	I							
5	II								II	II	II	II	II	II	II	II
4	II								II	II	II	II	II	II	II	II
3	II													II	II	II
2	II													II	II	II
1	II															

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^2\ 3p^6$
$4s^2\ 3d^{10}$
$5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$
$6s^2\ 4f^{14}\ 5d^1$

Tab. 32 Lutécium Lu , *Z* = 71 (dernier des lanthanides)

l	s	f							d					p		
m	0	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1
7																
6	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	I			
5	II								II	II	II	II	II	II	II	II
4	II								II	II	II	II	II	II	II	II
3	II													II	II	II
2	II													II	II	II
1	II															

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^2\ 3p^6$
$4s^2\ 3d^{10}$
$5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$
$6s^2\ 4f^{14}\ 5d^9$

Tab. 33 Or Au , *Z* = 79 (métal noble)

l	s	f							d					p		
m	0	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1
7																
6	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	I	
5	II								II	II	II	II	II	II	II	II
4	II								II	II	II	II	II	II	II	II
3	II													II	II	II
2	II													II	II	II
1	II															

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^2\ 3p^6$
$4s^2\ 3d^{10}$
$5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$
$6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^3$

Tab. 34 Bismuth Bi , *Z* = 83

l	s	f							d					p		
m	0	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1
7																
6	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
5	II								II	II	II	II	II	II	II	II
4	II								II	II	II	II	II	II	II	II
3	II													II	II	II
2	II													II	II	II
1	II															

$1s^2$
$2s^2\ 2p^6$
$3s^2\ 3p^6$
$4s^2\ 3d^{10}$
$5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$
$6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^6$

Tab. 35 Radon Rn , *Z* = 86 (inerte et radioactif)

33. Au-delà du radon, il n'y a plus de difficulté. Finissons par l'uranium U , $Z = 92$, l'élément stable le plus lourd connu.

l	s	f							d					p			
m	0	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	-2	-1	0	+1	+2	-1	0	+1	$1s^2$
7	II	II	II														$2s^2\ 2p^6$
6	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II	$3s^2\ 3p^6$
5	II								II	II	II	II	II	II	II	II	$4s^2\ 3d^{10}$
4	II								II	II	II	II	II	II	II	II	$5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$
3	II													II	II	II	$6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^6$
2	II													II	II	II	$7s^2\ 5f^4$
1	II																

Tab. 36 Uranium U , $Z = 92$

§26 Le tableau actuel de Mendeleiev

1. Tout ceci paraît bien compliqué. Pourquoi ? Parce que la répulsion entre électrons à cause de leur charge électrique négative fait monter ou descendre les niveaux des couches et des sous couches, ce qui perturbe l'ordre des remplissages.
2. Pour s'y retrouver, Klechkovski a imaginé un processus empirique. D'abord, il renomme les sous-couches par une lettre.

l	1	2	3	4
Lettre	s	p	d	f

Tab. 1

s = "sharp" p = "principle"
d = "diffuse" f = "fundamental"

Ces termes décrivent l'aspect des raies des spectres correspondant à des transitions partant ou arrivant sur une sous-couche s, p, d ou f.
3. Puis on fait un tableau avec ces lettres en horizontal et *n* verticalement. D'autre part on a intérêt à rappeler les décrochages des sous-couches d et f en rappelant le nombre quantique principal et secondaire.
4. Enfin, pour se rapprocher du tableau de Mendéléiev, on inverse l'ordre des lignes. Voici l'exemple de l'uranium et du fer.

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

Tab. 2 Uranium U , *Z* = 92

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

Tab. 3 Fer Fe , *Z* = 26

5. Ces tableaux sont encombrants sur le papier, c'est pourquoi on pratique la **formule électronique**. Dans les exemples précédents on écrira (les points indiquent un changement de ligne) en lisant de haut en bas
Fe = $1s^2 \cdot 2s^2\ 2p^6 \cdot 3s^2\ 3p^6 \cdot 4s^2\ 3d^6$
U = $1s^2 \cdot 2s^2\ 2p^6 \cdot 3s^2\ 3p^6 \cdot 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^2 \cdot 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6 \cdot 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^6 \cdot 7s^2\ 5f^4$.
Mais les chimistes ne s'intéressent qu'aux électrons actifs, c'est-à-dire les externes et écrivent U = $7s^2\ 5f^4$ et Fe = $4s^2\ 3d^6$.
6. Un dernier problème : comment se souvenir des décrochages de sous couches et des permutations de colonnes si on souhaite écrire directemet la formule électronique sans être obligé de dresser un tableau ? Klechkovski a proposé un processus empirique (on essaie un truc puis vérifie son efficacité).

	s	p	d	f
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
	2	6	10	14

Tab. 4 Règle de Klechkovski :
En bas on lit les nombres maximaux d'électrons par sous couche.

7. Voici la localisation du symbole du fer

1s	I	I																		
2s	I	I												2p	I	I	I	I	I	I
3s	I	I												3p	I	I	I	I	I	I
4s	I	I	3d	I	I	I	I	I	Fe					4p						
5s			4d											5p						
6s			5d											6p						
7s			6d																	

4f	
5f	

	N'existent pas
	s
	f
	d
	p

Code de couleurs

Tab. 7 Tableau de Mendeleiev actuel

Puis celui de l'uranium.

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

4f	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
5f	I	I	I	U											

Tab. 8 Tableau de Mendeleiev actuel

8. Voici le tableau de tous les éléments connus qui soient assez stables pour pouvoir étudier quelques unes de leurs propriétés chimiques.

1s	H	He																		
2s	Li	Be												2p	B	C	N	O	F	Ne
3s	Na	Mg												3p	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4s	K	Ca	3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	4p	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5s	Rb	Sr	4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	5p	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6s	Cs	Ba	5d	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	6p	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7s	Fr	Ra	6d	Ac																

4f	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
5f	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Lo	Lr

Tab. 9 Tableau de Mendeleiev actuel

9. Avec les accélérateurs de particules on sait produire des éléments plus lourds que le lawrencium Lr , Z = 103.
10. Le procédé est simple en principe : projeter sur une cible un faisceau de particules. Des noyaux en absorbent, se transforment en augmentant le nombre A de ses nucléons, sortent de l'accélérateur pour entrer dans un spectroscope de masse, survivent quelques fractions de seconde, puis éclatent. Les morceaux sont ensuite détectés et ce sont leurs traces qui sont analysées.

Leur identification a donc lieu pendant cette fraction de seconde.

§ 27 Règle de Hund et schéma de lewis des atomes isolés

1. Hund, en 1925 a proposé l'idée que la répulsion entre électrons disperse ceux-ci à l'intérieur d'une sous-couche incomplète. On y met d'abord un électron par case, puis un deuxième électron si nécessaire. Voici l'exemple du fer.

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

Tab. 5 fer Fe , $Z = 26$

2. Note importante : **ces structures électroniques sont celles des gaz monoatomiques**, analysés selon leur spectre. La température est souvent très élevée, supérieures à celle de la vaporisation, et la pression souvent très basse. Ces conditions sont indispensables pour obtenir les pics très étoits des spectres de raies.
3. Gilbert Lewis, en 1904 postula le **règle de l'octet** disant que 8 est un nombre de stabilité d'électrons dans les molécules.
4. Or 8 c'est 2 + 6 donc cette règle chez les atomes isolés correspond à combiner d'une certaine manière les sous couches d'une même couche.
5. Pour s'y retrouver, on commence dans les formules de structure électronique à ne pas écrire les termes des couches internes. La raison est que les contacts entre atomes susceptibles de former des assemblages comme une molécule ou un ion ne peut se faire que par la couche externe.
6. Si on reprend les exemples précédents cela donne le tableau ci-contre. Pour alléger les écritures, on convient de ne pas mentionner les sous couches d et f quand elles sont pleines. Par exemple pour le gellium Ga = $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$ on ne mentionne que $4s^2$ et $4p^1$.
7. C'est aussi justifié parce que les sous couches pleines contiennent un nombre de stabilité d'électrons et donc n'interviennent jamais dans les relations de l'atome avec son voisinage.
8. Quand les atomes des éléments sont dans leur environnement habituel, dans une molécule ou un ion, eux-mêmes dans leur environnement, ces structures changent presque toujours.
9. La raison est dans les effets énergétiques des liaisons chimiques.
10. Une liaison correspond à une orbitale d'un type nouveau, les **orbitales moléculaires**. Les électrons ou les paires d'électrons qui s'y trouvent restent la pluspart du temps entre les deux noyaux atomiques liés.
11. Pour les deux atomes le bilan énergétique de la réorganisation des sous couches qui absorbent de l'énergie et la liaison qui en dégage est toujours négatif. Pour l'environnement ce bilan est toujours positif.
12. De plus, si on connaît la loi de Lavoisier "rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme" applicable aux masses des réactifs chimiques, on connaît aussi une loi analogue pour les orbitales. Quand une liaison chimique se forme à partir de deux orbitales atomiques, ce sont deux orbitales moléculaires qui les remplace : une dite liante et une autre dite anti liante. Cette idée est venue de la modélisation mathématique du comportement des électrons et de sa cohérence avec l'intuition.
13. Si un ou deux électrons sont dans la liante, les atomes sont liés, mais si un électron est dans la liante et un autre dans l'antiliante, les atomes s'aloignent, et si les deux électrons sont dans l'anti liante, les atomes se séparent.

Z	Symbole	Formule
1	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
3	Li	$2s^1$
4	Be	$2s^2$
5	B	$2s^2\ 2p^1$
6	C	$2s^2\ 2p^2$
7	N	$2s^2\ 2p^3$
8	O	$2s^2\ 2p^4$
9	F	$2s^2\ 2p^5$
10	Ne	$2s^2\ 2p^6$
11	Na	$3s^1$
12	Mg	$3s^2$
13	Al	$3s^2\ 3p^1$
14	Si	$3s^2\ 3p^2$
15	P	$3s^2\ 3p^3$
16	S	$3s^2\ 3p^4$
17	Cl	$3s^2\ 3p^5$
18	Ar	$3s^2\ 3p^6$
19	K	$4s^1$
20	Ca	$4s^2$
21	Sc	$4s^2\ 3d^1$
26	Fe	$4s^2\ 3d^6$
31	Ga	$4s^2\ 4p^1$
32	Ge	$4s^2\ 4p^2$
34	Se	$4s^2\ 4p^4$
35	Br	$4s^2\ 4p^5$
36	Kr	$4s^2\ 4p^6$
37	Rb	$5s^1$
38	Sr	$5s^2$
47	Ag	$5s^2\ 4d^9$
54	Xe	$5s^2\ 5p^6$
55	Cs	$6s^1$
56	Ba	$6s^2$
57	La	$6s^2\ 4f^1$
71	Lu	$6s^2\ 5d^1$
79	Au	$6s^2\ 5d^9$
83	Bi	$6s^2\ 6p^3$
86	Rn	$6s^2\ 6p^6$

Schémas de Lewis

14. Lewis a proposé un code électronique : un tiret pour une paire d'électrons dans une orbitale et un point pour un seul électron.
15. Voici quelques exemples.

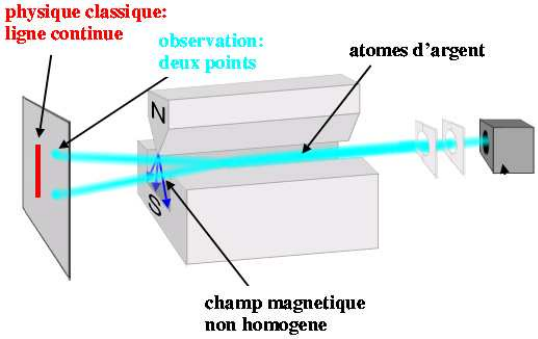
16. Le fer Fe a 6 électrons dans une sous couche à 5 orbitales, la 3d. La loi de Hund les répartit en en commençant à en mettre un par orbitale puis le sixième électron

dans une orbitale déjà occupée. On a donc une orbitale à deux électrons et quatre orbitales garnies d'un seul électron.

34. Pour l'or Au, 9 électrons en 5d donne 4 orbitales pleines et une à un électron. En tenant compte de la 6s cela donne un schéma de lewis à 5 tirets et un point.

§28 Le spin

1. Stern et Gerlach en 1922 ont construit un spectrographe de masse (§19) dont l'électro aimant crée un champ magnétique non uniforme en vertical et uniforme en horizontal. Le faisceau d'atomes est donc rectiligne entre la source et le détecteur.



Source : https://fr.wikipedia.org/wiki/Exp%C3%A9rience_de_Stern_et_Gerlach#/media/Fichier:Experience_de_Stern_et_Gerlach.png

2. Des atomes d'argent neutres sont toujours déviés par ce champ en deux faisceaux. Pendant leur trajet, les atomes sont accélérés sans la direction du champ et dans le sens de sa valeur B (§19) croissante ou décroissante.
3. La structure électronique de l'argent est $5s^2\ 4d^9$ pour les chimistes (§25).
4. La règle de Hund (§27) donne la répartition suivante : un seul électron n'est pas dans une paire. Il est dans la sous couche 4d.
5. Tous les autres atomes ayant un ou plusieurs électrons seuls dans une orbitale ont un comportement analogue, mais il peut y avoir plus de deux faisceaux.
6. Les atomes où tous les électrons sont pas appariés donnent un seul faisceau.
7. On a postulé alors que dans les atomes les places des électrons sont intriquées deux à deux, comme si la formule donnant les niveaux d'énergie E_{nlm} devait être corrigée d'un troisième terme $E_{nlms} = c\ R_H / n^2 + m\ \mu_B\ B + s\ g\ \mu_B\ B$ où g est une troisième constante nommée **facteur de Landé** qui vaut environ 2 et s un des nombres ± 1/2 qu'on appelle **nombre quantique de spin**.
8. Ça se passe comme si chaque électron est un aimant ponctuel à deux pôles, un nord et un sud, qui ne peut stabiliser son orientation que parallèlement au champ magnétique ou anti parallèlement, ce qui est difficile à admettre. Ces électrons là imposent le comportement magnétique de l'atome.
9. Une autre théorie postule qu'un électron est une nano sphère portant sa charge en surface et tournant sur elle-même comme une toupie, d'où le nom de **spin** (de l'anglais *to spin = tourner*). Cette rotation tantôt dans un sens tantôt dans l'autre, entrainant la charge électrique présente en surface créerait un courant électrique fermé créateur d'un champ magnétique propre, donc faisant de la particule un électro aimant.
10. L'expérimentation a contredit ces deux théories sans pouvoir en suggérer une troisième vraiment convaincante. On retiendra seulement qu'un électron se comporte comme un point matériel aimanté en permanence doté d'un pôle nord et d'un pôle sud.
11. On imagine alors que dans une orbitale donnée C_{nlm} les deux électrons constituant une paire ont leurs pôles magnétiques orientés tête-bêche, ce qui explique la stabilité remarquable des paires d'électrons (§20). Dans ce cas de figure, les deux spins sont opposés. Un est dit "vers le haut" et on le représente par une fléchette ↑ et l'autre est dit "vers le bas" et représenté par ↓.
12. Voici par exemple les spins de la dernière couche d'électrons des atomes de fer. Rappelons que deux cases font une orbitale. En 4s l'orbitale est garnie de deux fléchettes tête bêche. En 3d la règle de Hund impose un électron par orbitale.

4s	↑	↓	3d	↑		↑		↑		↑				4p					

Pour plus de clarté, on fusionne les deux cases de chaque orbitale.

4s	↑ ↓	3d	↑	↑	↑	↑		4p			

On anticipe alors que dans une expérience de Stern et Gerlach on ait plus de deux faisceaux, et on peut même les compter : comme chaque électron a deux positions de spin possibles, on en a $2^4 = 16$. Mais ces états de spin se regroupent selon seuklement le nombre de spins en haut et le nombre en bas 4 ↑ ou 3 ↑ et 1 ↓ ou 2 ↑ et 2 ↓ ou 1 ↑ et 3 ↓ ou 4 ↓. Soit un total de cinq faisceaux.
13. On imagine alors que l'inversion du spin d'un électron met face à face deux pôles nord et deus pôles sud et mécaniquement les deux particules se repoussent. C'est peut-être cette idée qui amena Pauli à postuler la **règle d'exclusion** postulée en 1925 : dans un atome la nature interdit que deux électrons aient les mêmes quatre nombres quantiques n, l, m et s.
14. Cela explique aussi le comportement des atomes où tous les électrons sont appariés : ce ne sont pas des petits aimants permanents (**paramagnétisme**).

§29 Les liaisons chimiques

PAR MISE EN COMMUN D'ÉLECTRONS

1. Lewis, en 1916, identifia la liaison covalente comme un partage d'électrons entre deux atomes, idée développée aussi par le physico-chimiste américain Irving Langmuir.
2. Chaque atome de la molécule d'hydrogène H_2 apporte un électron et les deux électrons (en bleu) restent statistiquement entre les noyaux (en rouge, fig. 1) :
   On a postulé que les deux électrons sont ensemble dans une même **orbitale moléculaire** nommée σ issue de la combinaison des deux **orbitales atomiques** 1s (Gilbert Lewis, 1916). Le tiret dans la formule H – H représente donc les deux électrons dans cette orbitale.

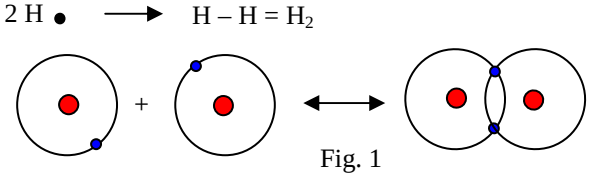


Fig. 1

3. Or on sait que deux est le plus fort nombre de stabilité d'électrons comme le montre l'inertie de l'hélium (§20). C'est la **règle du duet**. Elle explique la solidité de la liaison qui ne peut être rompue que sous de sévères conditions de température et de pression (fig. 2).

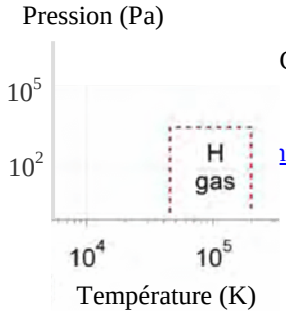
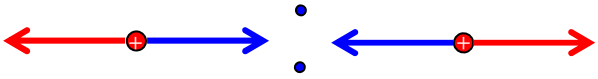


Fig. 2
Conditions d'existence du gaz hydrogène monoatomique
Source :
https://www.researchgate.net/figure/Diagramme-de-phase-de-lhydrogene-30-Les-procedes-les-plus-simples-de-liquefaction_fig3_316267327

4. Note : la fig. 1 n'est qu'un schéma très loin de la nature physique exacte de la molécule d'hydrogène, exactement comme l'est la formule H – H. Les deux représentations nous disent seulement que la liaison chimique est une mise en commun de deux électrons entre deux atomes.
   Notre intuition (fig. 3) nous dit que les deux noyaux chargés positivement sont attirés par la paire d'électrons chargés négativement parce qu'ils restent le plus souvent entre les noyaux, alors que ces noyaux se repoussent mutuellement parce que leur charge est positive, et qu'il finit par s'établir quand la molécule est au repos un équilibre de forces entre cette attraction (flèches bleues) et cette répulsion (flèches rouges). En cas d'éloignement ou de rapprochement cet équilibre est rompu au profit de l'attraction (éloignement) ou de la répulsion (rapprochement).

Fig. 3



5. De très nombreuses formules chimiques de corps contenant de l'hydrogène ont été établies par de nombreux chimistes. Cela a permis de postuler le nombre de liaisons chimiques par atome de nombreux éléments (§12). En voici un échantillon.
   ♦ une liaison :H – At ,H – Br , H – Cl , H – F , H – I ;
   ♦ deux liaisons : H_2O, H_2S , H_2Se, H_2Te, H_2Po ou encore H_2Ac ;
   ♦ trois liaisons : NH_3, BH_3, PH_3, AsH_3 ,SbH_3, Bi H_3 ,
   ♦ quatre liaisons : CH_4, SiH_4, GeH_4.
6. La représentation schématique des molécules est simple : un tiret par liaison chimique (fig. 4).

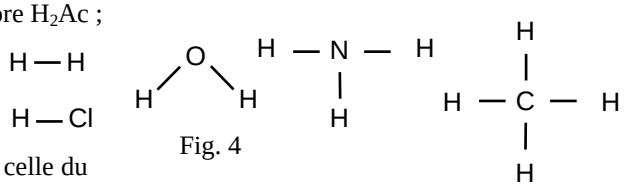


Fig. 4

7. La structure électronique (§5) de l'hydrogène est $1s^1$ et celle du chlore est $2s^2\ 2p^5$.
8. Les gaz inertes encadrant le chlore sont le néon $2s^2\ 2p^6$ et l'argon $3s^2\ 3p^6$.
9. Lewis propose de représenter schématiquement un atome avec un tiret par orbitale occupée par une paire d'électrons et un point pour une orbitale occupée par un seul électron (§27 et fig. 5 et 6).

Fig. 5 •H •Cl|

Fig. 6 |Ne| |Ar|

10. On schématise la formation de la molécule de gaz chlorhydrique ainsi (fig. 7).

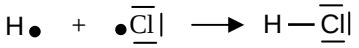


Fig. 7

11. La structure électronique (§4) de l'oxygène est $2s^2\ 2p^4$ et sur la fig. 8 on tient compte de la règle de Hund.

Fig. 8

12. On schématise la formation de la molécule d'eau ainsi (fig. 9).

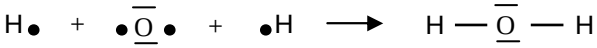


Fig. 9

La structure électronique (§4) du carbone est $2s^2\ 2p^2$ et sur la fig. 7 on tient compte de la règle de Hund (fig.10).

Fig. 10

13. On imagine la formation du méthane (fig. 11)

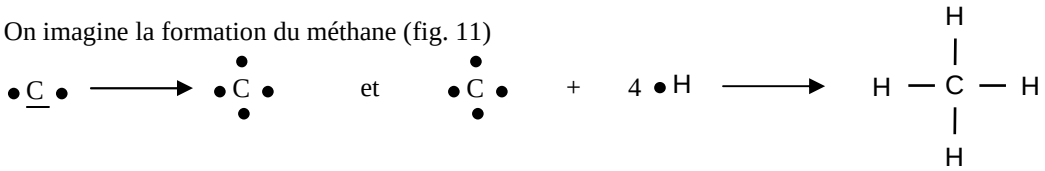


Fig. 11

14. Le décompte des électrons externes des atomes dans ces molécules induisirent le postulat de lewis de la **règle de l'octet** : sauf pour l'hydrogène et l'hélium, chaque atome s'entoure d'un nombre de stabilité de huit électrons.
15. Exemple : l'atome O de la molécule d'eau fig. 9 est entouré de 2 paires non liantes d'électrons plus deux paires liantes.
16. Exemple : l'atome C de la molécule de méthane fig. 11 est entouré de 4 paires liantes d'électrons.
17. Exemple : l'atome Cl de la molécule de gaz chlorhydrique fig. 7 est entouré de 3 paires non liantes d'électrons et d'une paire liante.
18. Mais mis en solution dans l'eauce gaz devient un acide, l'acide chlorhydrique, puis soumis à l'électrolyse, donne autour de la cathode de l'hydrogène et sur l'anode du gaz chlore. On admet donc qu'en solution les molécules sont dissociées : H Cl → ion H + ion Cl.
19. La cathode est le lieu connecté sur la borne – de la pile, donc l'ion H est un cation (§13) porteur d'une charge électrique + et qu'on écrit H^+_{aqueux} , d'où le postulat que H^+_{aqueux} est un atome privé de son électron, donc un proton dans un environnement de molécules d'eau.
20. L'anode est le lieu connecté sur la borne + de la pile, donc l'ion Cl est un anion (§13) porteur d'une charge électrique – et qu'on écrit Cl^-_{aqueux} , donc on a postulé que l'ion Cl^- est un atome ayant acquis un électron.
Formellement on écrit $H^+ + e^- \longrightarrow H\bullet$ et $|\overline{Cl}|^- \longrightarrow \bullet\overline{Cl}| + e^-$ Fig. 12

puis $2\ H\bullet \longrightarrow H-H$ et $2\ \bullet\overline{Cl}| \longrightarrow |\overline{Cl}-\overline{Cl}|$ Fig. 13

21. En conclusion, on applique les mêmes règles de Lewis pour les ions et les molécules.
22. En conséquence, la formule O_2 suscite l'idée d'une double liaison

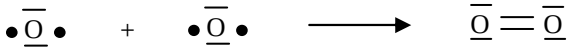


Fig. 14

et N_2 celle d'une triple liaison

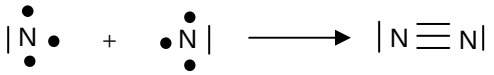


Fig. 15

23. Ces idées s'étendent à des molécules carbonées. L'éthylène C_2H_4 a une double liaison

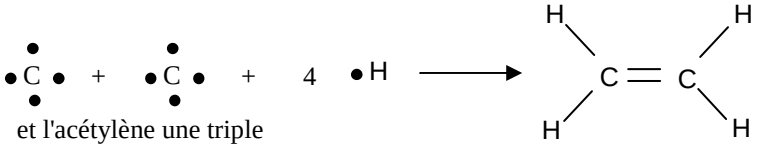


Fig. 16

et l'acétylène une triple

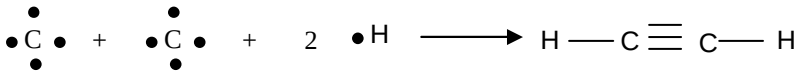


Fig. 17

24. Un cas célèbre de doubles liaisons est le benzène C_6H_6, découvert en 1825 par Michael Faraday qui l'isola de distillats de houille et le baptisa bicarburet of hydrogen. En 1833, le chimiste allemand Eilhard Mitscherlich le produisit par distillation en présence de chaux de l'acide benzoïque, lui-même extrait du benjoin, d'où son nom. Kékulé proposa une boucle de six atomes de carbone alternant entre eux simple et double liaisons (fig. 18).

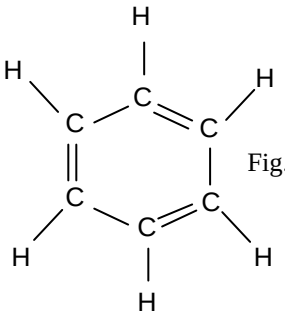


Fig. 18

§30 Les liaisons chimiques

PAR DONS D'ÉLECTRONS (DATIVES)

a. On connaît les oxydes de soufre SO, SO_2 et SO_3.

b. Le premier s'explique immédiatement à partir des structures des atomes isolés

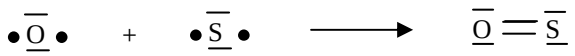


Fig. 1

c. Les deux autres ne s'expliquent que par le don des deux électrons d'une des liaisons par le même atome. En effet, SO_2 s'obtient par réaction de SO avec l'oxygène $2\ SO + O_2 \rightarrow SO_2$ comme si deux électrons de SO "basculent" et se mettent entre S et le deuxième atome d'oxygène :

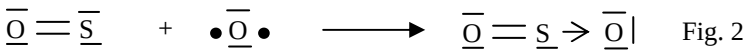


Fig. 2

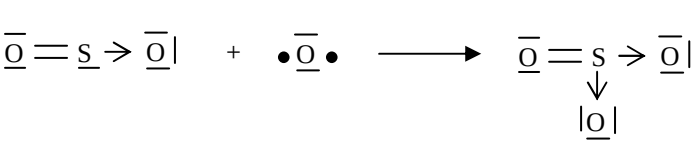


Fig. 3

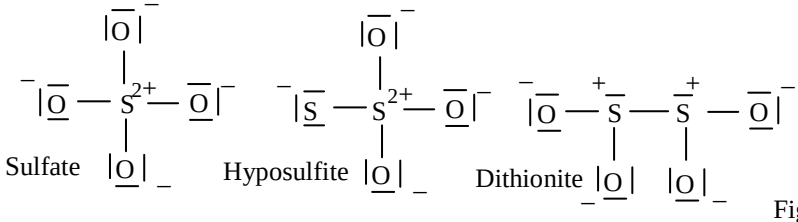
d. Les fléchettes dans les formules rappellent que la paire d'électrons vient du même atome. Cela laisse supposer que les charges électriques se séparent dans le processus. Des expériences d'électricité statique sur ces corps montrent que c'est bien le cas. C'est pourquoi quelques fois au lieu de mettre une fléchette on laisse un tiret tout en ajoutant les signes électriques + sur l'atome donneur et – sur l'atome récepteur d'électrons (fig. 4).

Fig. 4

e. On connaît les ions sulfate SO_4^{2-}, hyposulfite (ou thiosulfate) $S_2O_3^{2-}$, dithionite $S_2O_4^{2-}$, tétrathionate $S_4O_6^{2-}$ et sulfite SO_3^{2-}.

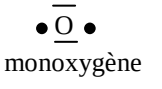
Note sur les signes + et – : on raisonnne en partant de la formule de Lewis des atomes isolés (6 électrons externes chacun) puis dans les ions compte 1 électron par liaison et deux électrons par tiret non liant, puis fait le bilan des charges acquises ou perdues.

Pour le sulfate par exemple le S central à 4 électrons liants à lui donc a "perdu" deux électrons d'où une charge électrique locale 2 +.

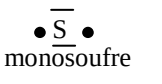


Sulfate Hyposulfite Dithionite

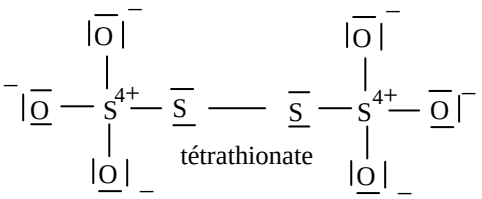
Fig. 5



monoxygène



monosoufre



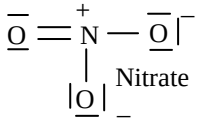
tétrathionate

Pour le dithionite le décompte donne 2 électrons non liant plus trois électrons liants donc 5 électrons, donc il en a perdu un d'où la charge locale +.

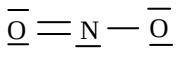
f. On connaît les nitrate NO_3^- et nitrite NO_2^- .

g. Les gaz oxydes d'azote NO et NO_2 posent un problème de nombre de stabilité. Les formules proposées sont des hypothèses incertaines. Toutes exigent une orbitale occupée par un seul électron. Le décompte par atome d'azote donne 6 pour le dioxyde et 5 pour le monoxyde.

h. Le carbone donne un dioxyde CO_2 et un monoxyde CO. La formule du monoxyde est une hypothèse incertaine.

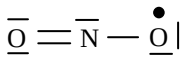


Nitrate

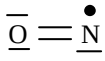


Nitrite

monoazote

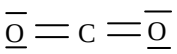


Dioxyde d'azote

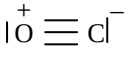


Monoxyde d'azote

monocarbone



Dioxyde de carbone



Monoxyde de carbone

§31 Les symétries moléculaires

1. Le méthane CH_4 (fig. 1) a donné de nombreux produits de substitution des atomes d'hydrogène par les halogènes F, Cl, Br ou I qui ont des structures électroniques analogues ($ns^2\ np^5$ avec n = 1, 2, 3 et 4). cela nous donne des informations sur la géométrie de cette molécule.

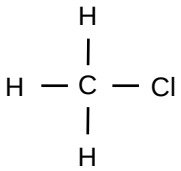


Fig. 1

25. On connaît un seul monochlorométhane (fig. 2) alors que les formules développées planes leissent entendre qu'il y en a deux (fig. 13).

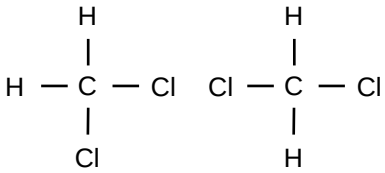


Fig. 2

26. L'explication proposée est la **géométrie tétraèdrique** du carbone (fig. 3) : les quatre atomes d'hydrogène de la molécule de méthane occupent les sommets d'un tétraèdre régulier.
27. Tout se passe comme si dans une molécule ou un ion donné au repos (son niveau d'énergie est le plus petit possible) les électrons et les noyaux se disposent en donnant la symétrie la plus forte possible. Ici, c'est le tétraèdre régulier.

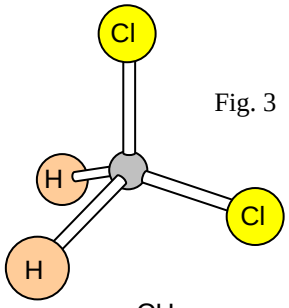
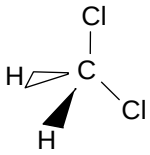


Fig. 3



28. Du lait a été extrait puis analysé un **acide lactique**. Il a été neutralisé avec une solution de soude, ce qui donne du lactate de sodium qui par évaporation est cristallisable. Or les cristaux sont de deux espèces qui diffèrent par une symétrie plane.
29. L'explication tient dans la formule développée (fig. 4) qui montre que la molécule n'a pas de plan de symétrie.
30. Or des molécules ayant un plan de symétrie donnent par empilement régulier des cristaux ayant aussi ce type de plan (§XX).
31. Les molécules ont-elle une géométrie avec des règles logiques ? Depuis la découverte des acides tartriques par Pasteur en 1848 et sa conséquence, la notion de **stéréoisomérie**, la réponse est oui.

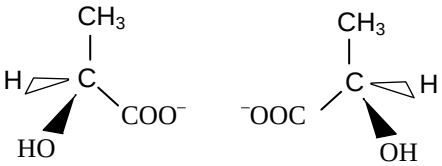
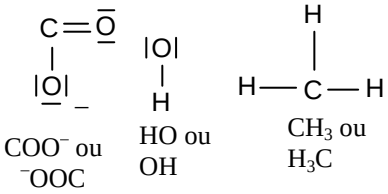


Fig. 4

32. Cet illustre savant avait réussi à séparer les cristaux d'acide tartrique en deux catégories (fig. 5). Le seul acide tartrique que l'on connaissait à l'époque était un sous-produit de la vinification, utilisé en teinturerie. Parfois, au lieu de l'acide tartrique attendu, on obtenait un autre acide, qu'on appela *acide racémique* (de *racemus* = raisin) puis *acide paratartrique* qui encrassait les tonneaux et les cuves.



33. Pasteur les a découvert en les cristallisant : sous binoculaire, il les a triés avec une paire de pinces brucelle de précision (fig. 5).
34. Interprétation : dans un cristal les molécules sont empilées en réseau périodique en trois dimensions : elles sont toutes identiques, ont toutes la même forme et les mêmes dimensions et sont les unes par rapport aux autres dans le même position.
35. En conséquence, qui dit deux espèces de cristaux dit deux types de molécules.
36. La comparaison des cristaux deux à deux montre que ceux d'acide racémique et ceux d'acide paratartrique sont symétriques par rapport à un plan, d'où le nom d'*isomères* (du grec "iso" = égal et "mero" = partie) *chiraux* (pluriel de *chiral*, du grec "chiros" = main). Exactement comme les deux mains d'une personne.

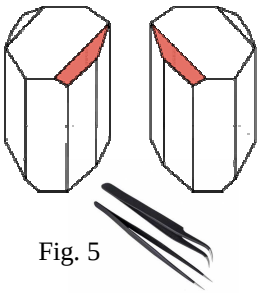


Fig. 5

37. Pasteur a postulé que la symétrie est la même pour les cristaux et les molécules dont ils sont faits (fig. 6).

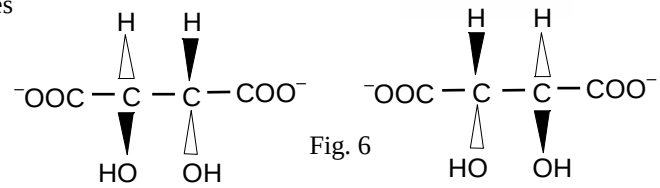


Fig. 6

§32 Des ondes mystérieuses

1. On a vu (§22) que l'énergie d'une onde lumineuuse monochromatique n'échange son énergie que par paquets indivisibles de valeur proportionnelle à la fréquence, le coefficient de proportionnalité s'appellant la constante de Planck $\Delta E = E_{après} - E = h\,\nu$.
2. Pour des objets ponctuels comme des électrons, des noyaux atomiques il en résulte (§22) que les variations d'énergie et leur durée sont liées par une relation d'incertitude d'Heisenberg dite "temps – énergie" $\Delta E\ \Delta t \geqslant h$, d'où sont déductibles les relations position – impulsion comme en abscisse $\Delta(m\ v_x)\ \Delta x \geqslant h$, ce qui explique pourquoi dans un atome les électrons ne vont jamais tous se regrouper dans le noyau (§22).
3. Mileva Maric et Albert Einstein ont postulé en 1905 que le paquet indivisible d'énergie lumineuse est une particule sans masse mais dotée d'une énergie et d'une impulsion, c'est-à-dire capable de bousculer une particule lors de collisions (théorie de Compton, 1923).
4. Louis Du Broglie en 1924 postula que cette dualité entre une onde et une particule est un fait universel : pas de particule sans onde, pas d'onde sans particule. Un électron donc doit être associé à une onde dite **onde de matière**.
5. Mais cette onde n'est pas électromagnétique. En effet, un atome d'hydrogène au repos ne rayonne rien alors que l'onde associée à l'électron ou au proton se propage en permanence.
6. Dans un espace clos par une paroi, une onde, parce qu'elle est réfléchie par la paroi, se met à vibrer sans propagation apparente, c'est ce qu'on appelle **onde stationnaire**.
7. Le son est une onde (la pression de l'air vibre) et quand elle est stationnaire sur un fil tendu dans un instrument à corde (fig. 1) ou dans un tube d'instrument à vent ou encore dans l'espace enfermé dans un tambour ou une timbale d'une percussion, elle permet de faire de la musique.
8. Les bandes vertes sur les faces du parallélépipède sont des "ventres" (vibration d'amplitude maximale). Un "nœud" est une zone où l'amplitude de la vibration est nulle.
9. Le son d'un instrument a une fréquence stabilisée tant qu'on ne change pas ses réglages et **quantifié** : la fréquence ne peut se stabiliser que sur un échelon d'une échelle discrète. Cette idée est venu de très loin dans le temps, puisqu'elle a été décrite par Pythagore avec son monocorde (Fig.1).
10. Pour Du broglie, un atome est comme l'espace clos d'un instrument de musique.

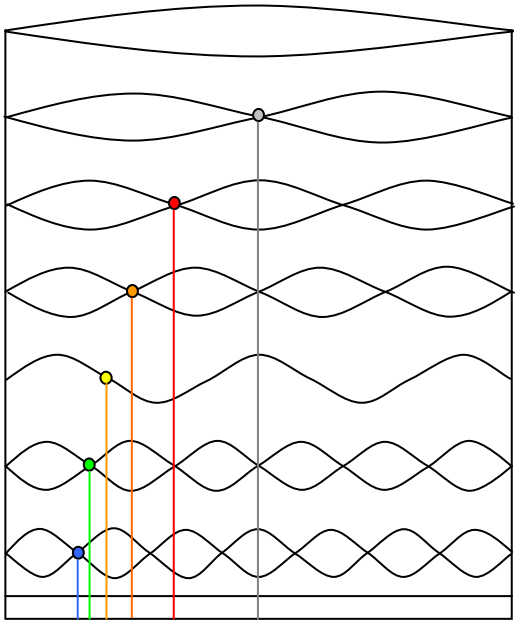


Fig.1

11. Erwin Schrödinger, en 1925 avait mis en équation la propagation de ces ondes, puis en avait déduit des modèles mathématiques pour les ventres et les noeuds.
12. Les solutions de cette équation sont des fonctions dont les antécédents sont des couples (lieu de l'estace , instant) et dont les images sont des nombres réels. Le lieu et l'instant sont exprimés à l'aide d'un repère de l'espace et d'une horloge. On les écrit $\psi(x\ ,\ y\ ,\ z\ ,\ t)$, la lettre Ψ se lisant "psi" comme dans "pseudo" pour rappeler que sa nature physique reste encore aujourd'hui mystérieuse.
13. Les physiciens de l'école de Copenhague, un courant de pensée né dans l'université de cette ville et regroupant Niels Bohr, Werner Heisenberg, Pascual Jordan et Max Born, postulèrent que la carré de ψ est la densité de propabilité de passage de l'électron.
14. Il faut imaginer pouvoir faire surveiller un solide (au sens mathématique c'est une portion de l'espace d'un seul tenant) de volume V par un appareil qui envoie un signal à chaque passage de la particule. La fréquence (au sens de la statistique) I des passages est proportionnelle au volume, le coefficient étant le carré de Ψ.
15. On a donc (tableaux 1 et 2) $n = f\ \cdot t$, $f = \Psi^2 \cdot V$ donc $n = \Psi^2 \cdot V\ \cdot t$.
16. Note : ces formules ne sont applicables que pour de très petits solides dont les dimensions sont très inférieures à celles de l'atome. D'ailleurs on a coutume dans ce cas de précéder de la lettre d chaque grandeur nombre et fréquence de passages, volume et temps et d'écrire
$dn = df\ \cdot dt$, $df = \Psi^2 \cdot dV$ donc $dn = \Psi^2 \cdot dV\ \cdot dt$.

Volume	Fréquence de passages
V	f
1	Ψ^2
Proportion	

Tableau 1

Temps	Nombre de passages
t	n
1	f
Proportion	

Tableau 2

17. Note : un carré comme Ψ^2 est toujours algébriquement positif alors que Ψ lui-même peut être positif comme négatif.
18. Les images de la fig. 4 ont comme code graphique Ψ positif en orange et Ψ négatif en bleu, les zones colorées étant celle où la fréquence $df = \Psi^2 \cdot dV$ de passage de l'électron est élevée.

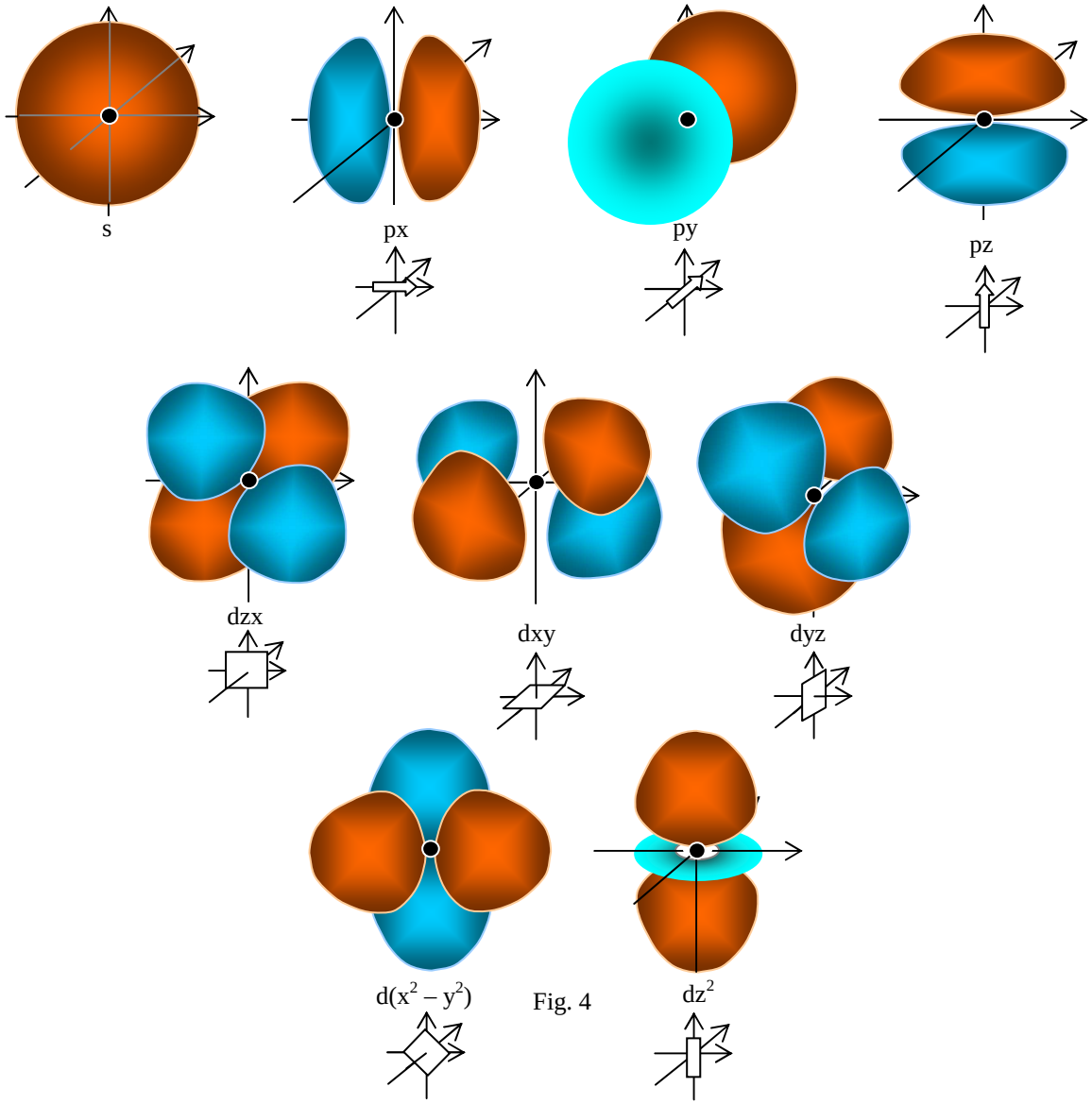


Fig. 4

19. Les orbitales s ont une symétrie sphérique.
Les orbitales p ont une symétrie cylindrique, l'axe étant le long d'un des trois axes d'un repère orthonormé, d'où leur nom px, py et pz.
Quatre orbitales d sur cinq ont chacune trois symétries planes (les plans de symétrie étant xy, yz et zx, la cinquième ayant une symétrie cylindrique, d'où leur nom dxy, dyz, dzx, $d(x^2 - y^2)$ et dz^2.
Ces figures illustrent en fait les solutions de l'équation de Schrödinger a donné.
20. Cette résolution a retrouvé les formules du §23 et du §24 des niveaux d'énergie avec en plus d'autres formules exprimant les constantes de Rydberg R_H et le magnéton de Bohr μ_B à partir de la charge électrique de l'électron, de la vitesse de la lumière c et de la constante de Planck h, formules permettant de retrouver les résultats chiffrés expérimentaux avec une bonne précision.
21. Ces détails ont fourni beaucoup d'explications sur le comportement physique et chimique des molécules et des ions.

§33 Ondes de matière et liaisons chimiques

1. Faisons un retour sur la liaison chimique (§+1) et cette mise en commun des deux électrons des atomes d'hydrogène.
2. Nommons A et B ces atomes, Ψ_A et Ψ_B les ondes associées à leurs électrons.
3. Les électrons sont le plus fréquemment dans l'intersection entre les sphères. C'est comme ça qu'est expliqu' l'attraction entre les atomes en équilibre avec la répulsion des noyaux.
4. Mathématiquement, on additionne algébriquement Ψ_A et Ψ_B. Comme ces deux valeurs sont positives, à l'intersection est nettement plus grand que Ψ_A et Ψ_B, ce qui donne un modèle mathématique cohérent.
5. Une idée vint de la loi de Lavoisier "Rien ne se crée, rien ne se perd, tout se transforme". Il s'agissait de la conservation de la masse d'un mélange où se font des réactions chimiques.
6. Cette idée a été postulée pour les orbitales : quand deux atomes se rapprochant, de manière continue les orbitales atomiques se transforment en autant d'orbitales moléculaires (fig. 2).
7. Alors, pouquoi pas soustraire Ψ_B de Ψ_A au lieu de l'additionner ? La soustraction donne la fig. 2. À l'intersection on a $\Psi_A - \Psi_B$ très proche de zéro, done le carré $(\Psi_A - \Psi_B)^2$ est proche de zéro, ce qui veut dire que les électrons sont le plus fréquemment hors de l'intersection, équitablement à gauche de l'atome de gauche et à droite de l'atome de droite, ce qui laisse en présence directe les noyaux qui donc mécaniquement se repoussent. On appelle cette situation une **antiliaison**.
   L'orbitale antiliante est représentée fig. 3. On voit deux lobes dont le maximum de la probabilité de passage de l'électron est à gauche tt à droite des atomes.
8. Résumons : $\Psi_A + \Psi_B$ dévrit une orbitale moléculaire de liaison et $\Psi_A - \Psi_B$ une orbitale moléculaire d'antiliaison. On représente la théorie fig. 4.
9. À gauche et à droite sont représentés les structures électronique des deux atomes non liés. On voit sur chacun le niveau d'énergie de l'orbitale occupée par l'électron représenté par une fléchette verticale.
10. Cet électron est sur un niveau d'énergie, le plus bas. D'après le §27 ce niveau est donné par $E_{nlms} = c\, R_H / n^2 + m\, \mu_B\, B + s\, g\, \mu_B\, B$ où R_H est une constante établie expérimentalement par Rydberg, μ_B une autre constante établie par Bohr (le magnéton), g une troisième constante établie par Landé et B le champ magnétique dans lequel est l'atome. On a ici $n = 1$, $l = 0$, d'où le nom 1s donné à l'orbitale, et $m = 0$.
11. Le nombre s est ± 1/2, le signe est + si la fléchette est vers le haut et – si elle est vers le bas. Le sens du spin, donc de la fléchette peut varier au cours du temps.
12. Au centre de la figure sont représentés le niveau d'énergie de l'orbitale liante (σ en bas) et de l'antiliante (σ* en haut) de la molécule H_2. Ces orbitales sont issues de la déformation des deux orbitales 1s des atomes pendant la réaction de formation de la molécule H + H → H_2, une déformation continue.
13. Sur la fig. 5 est représentée la structure de H_2 quand un photon a été absorbé : un des électrons de l'orbitale σ est "monté" sur σ*. La molécule est fragilisée car les deux atomes se repoussent plus qu'ils ne s'attirent.

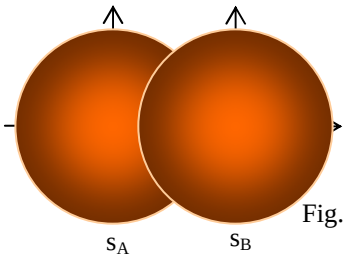


Fig. 1

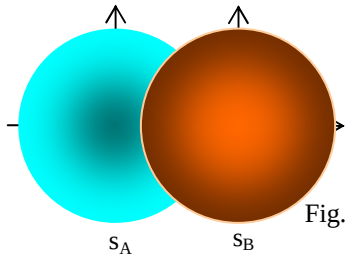


Fig. 1

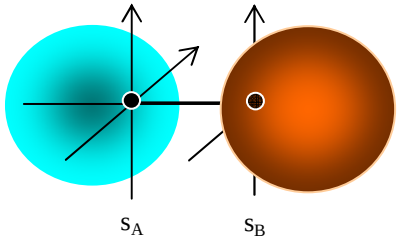


Fig. 3

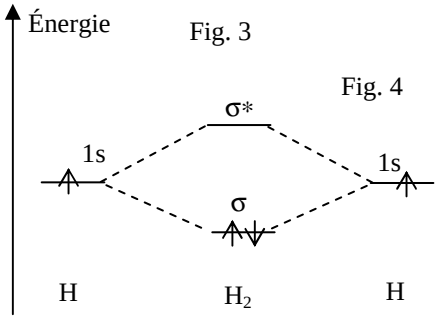


Fig. 4

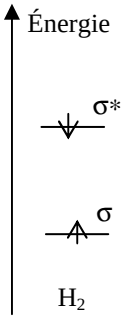
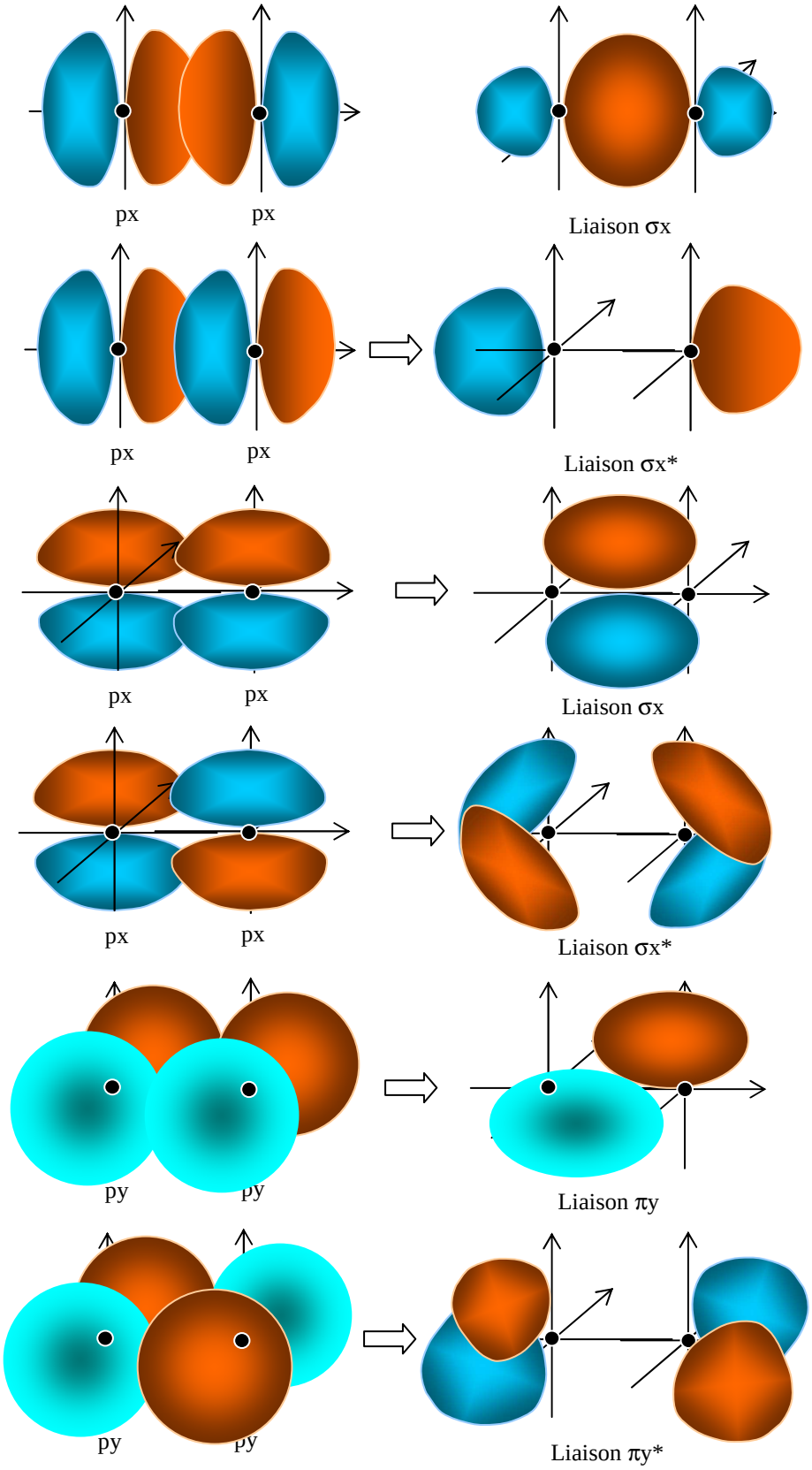


Fig. 5

14. Un fait intéressant a lieu quand deux orbitales atomiques p se superposent pour donner une liaison et une antiliaison. Voici l'exemple de l'oxygène O_2.



§34 Structure électroniques et magnétisme

1. Un **gradient de champ magnétique** (fig. 1) est une partie de l'espace où est un champ magnétique d'orientation uniforme et de valeur *B* croissante dans cette orientation (flèches grises).
2. Un aimant droit à deux pôles, un nord et un sud, a ces pôles accélérés dans une orientation opposée (flèches rouge et bleue). Mais comme le champ est croissant, un des pôles est plus accéléré que l'autre, donc une des deux accélération domine et impose à l'aimant une accélération résultante (flèche violette).

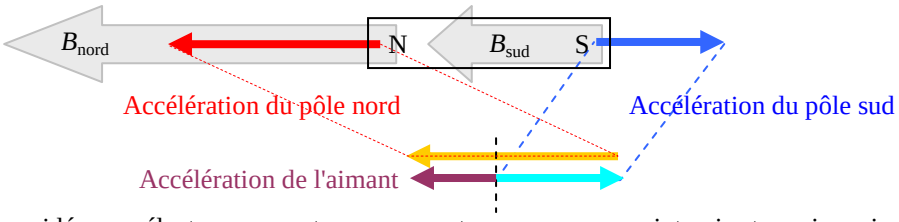


Fig. 1

3. Il faut considérer un électron, un proton ou un neutron comme un point qui est aussi un aimant droit ayant un pôle nord et un pôle sud distincts, donc pouvant être accéléré dans un gradient de champ magnétique.
4. L'expérience de Stern et Gerlach (§27) montre qu'un seul électron d'un atome d'argent sur les 47 qu'il a accélère et entraîne l'atome dans cette accélération.
5. Il est vrai que les 46 autres électrons sont groupés par paires dans leurs orbitales.
6. On a donc postulé que l'accélération résultante des deux électrons d'une même orbitale est nulle.
7. Des atomes, molécules ou ions où une orbitale n'est occupée que par un électron sont donc accélérés par un gradient de champ magnétique (paramagnétisme). Dans les autres cas, il n'y a pas d'accélération (diamagnétisme).
8. Le décompte des électrons dans la molécule d'oxygène est instructif. D'abord on a bien 6 électrons propres par atome et 6 + 6 → 12 pour l'ensemble des électrons externes.
9. L'expérience montre que le gaz oxygène est paramagnétique : ses molécules sont accélérées par un gradient de χηαμπ μαγν⌈τιθυε.
10. Tout d'abord, on distille de l'air liquide, pour obtenir de l'oxygène liquide pur.
11. On récupère l'oxygène liquide dans un verre de montre.
12. On approche, par dessus, un aimant en néodyme (beaucoup plus puissant que les aimants en fer ou en acier).
13. On observe que les gouttes de dioxygène liquide sont attirées par l'aimant. On peut même les déplacer en déplaçant l'aimant.
14.
15. À gauche et à droite sont la structure de l'atome d'oxygène isolé de formule complète (§25) $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$.
16. Au milieu est la structure électronique de la molécule O_2.
17. Chaque paire d'orbitales 2s ou 2p des atomes deviennent une paire liante et antiliante σ_1 et σ_2 pour les 2s et trois paires pour les 2p.
18. Mais là, il faut admettre que deux orbitales 2p, nommées $2p_x$ donnent une σ_3 liante et une σ_4 antiliante alors que les deux autres 2p donnent deux paires π liante et π* antiliante. En outre, il faut admettre que les niveaux d'énergie des $\sigma_{3\ et\ 4}$ enveloppent ceux des π_x et π_y. Enfin, la règle de Hund (§25) sépare les deux électrons de ces orbitales π (flèches rouges).

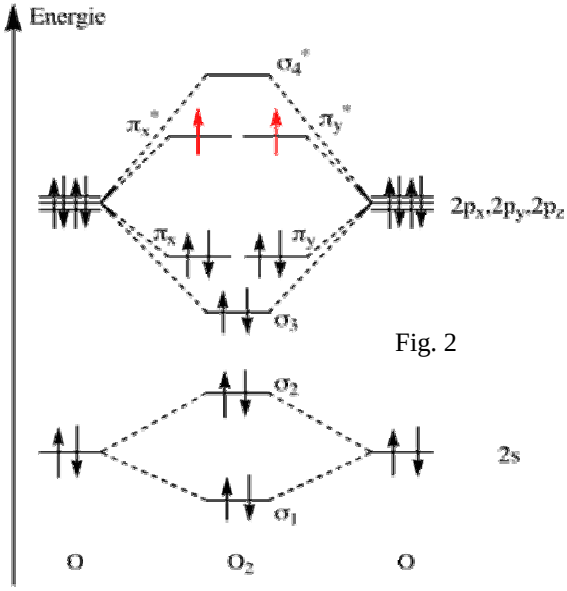


Fig. 2

Source : http://wiki.scienceamusante.net/index.php/Paramagn%C3%A9tisme_du_dioxyg%C3

19. Pour l'azote $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$, on enlève un électron par atome, donc les deux fléchettes rouges disparaissent : on a trois les trois orbitales de liaisons σ_3, π_x et π_y occupées par deux électrons, ce qui explique l'inertie chimique du gaz azote N_2.
20. Pour le chlore $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ on ajoure un électron par atome, donc deux fléchettes supplémentaires en rouge apparaissent sur les orbitales antiliantes π^*_x et π^*_y donc on a deux orbitales antiliantes contre trois liantes, ce qui explique l'inertie chimique du gaz chlore Cl_2.

§35 Photochimie

1. Note importante : **les structures électroniques lisibles sur le tableau de classification des éléments sont celles des gaz monoatomiques**, analysés selon leur spectre (§25). La température est souvent très élevée, supérieures à celle de la vaporisation, et la pression souvent très basse. Ces conditions sont indispensables pour obtenir des pics très étoits des spectres de raies.
2. Quand les atomes des éléments sont dans leur environnement habituel, dans une molécule ou un ion, eux-mêmes dans leur environnement, ces structures changent presque toujours.
3. La raison est dans les liaisons chimiques.
4. Une liaison correspond à une orbitale d'un type nouveau, les **orbitales moléculaires**. Les électrons ou les paires d'électrons qui s'y trouvent restent la pluspart du temps entre les deux noyaux atomiques liés.
5. De plus, on connaît une analogue de la loi de Lavoisier "*rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme*" applicable aux orbitales elles-même. Quand une liaison chimique se forme à partir de deux orbitales atomiques, ce sont deux orbitales moléculaires qui les remplace : une dite liante et une autre dite anti liante.
6. Si un ou deux électrons sont dans la liante, les atomes sont liés, mais si un électron est dans la liante et un autre dans l'antiliante, les atomes se séparent, et si les deux électrons sont dans l'anti liante, la force de séparation est plus intense.
7. La **photochimie** p^rocède selon toujours le même scénario.
8. En **photolyse**, un photon d'énergie $h\nu$ (§39) est absorbé, un des deux électrons de l'une orbitale liante d'une liaison chimique "monte" sur l'orbitale antiliante associée et les atomes se séparent entraînant avec eux deux morceaux de la molécule ou de l'ion.
9. En **photo émission**, une réaction chimique dite "obscure" (sans intervention de la lumière) donne des molécules ou des ions ayant une des liaisons chimiques en état d'antiliaison avec un électron dans une orbitale liante et un autre dans l'orbitale anti liante associée, puis cet autre électron "tombe" dans l'orbitale liante en émettant un photon (chimio luminescence).