

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Technologie



Structure de la Matière

Cours et exercices corrigés – LMD - Ingénieur



Niveau : 1^{ère} Année ST- LMD et Ingénieur

Présenté par : **IKKOUR Kahina – BOURAS**

2024/2025

SOMMAIRE

Avant-propos

Chapitre I — Rappel des Notions Fondamentales	1
I.1. États et caractéristiques macroscopiques de la matière	1
I.2. Changements d'états de la matière	2
I.3. Notions d'atome, molécule, mole et nombre d'Avogadro	2
I.4. Unité de masse atomique, masse molaire, volume molaire	3
I.4.4. Loi pondérale – Conservation de la masse (Lavoisier)	4
I.4.6. Aspect qualitatif de la matière (corps purs, mélanges)	4
I.4.7. Méthodes de séparation des mélanges	5
I.5. Les solutions : soluté, solvant, dilution, saturation	6
I.5.2. Aspect quantitatif de la matière	7
I.5.3. Les fractions	18
I.5.4. Densité	8
I.5.5. Dilution d'une solution aqueuse	9
Exercices d'application (Exercices 1 à 6 corrigés)	10–14
Chapitre II — Constituants de la Matière et Radioactivité	15
II.1. Mise en évidence des constituants de la matière	15
II.1.1. Électrons	15
II.1.2. Le noyau : protons et neutrons	18
II.1.2.1. Le neutron – Expérience de Chadwick	20
II.2. Modèle de l'atome	21
II.4. Les isotopes	22
II.4.2. Masse moyenne des isotopes	22
II.4.3. Séparation des isotopes – Spectrométrie de masse	23
II.4.3.2. Spectromètre de masse de Bainbridge	24
II.5. Défaut de masse et énergie de liaison	25
II.5.2. Énergie de liaison et énergie de cohésion	26
II.5.3. Énergie de liaison par nucléon – Courbe d'Aston	26
Exercices d'application (Exercices 1 à 8 corrigés)	27–39
Chapitre III — Radioactivité et Réaction Nucléaire	40
III.1. Radioactivité naturelle	40
III.1.1. Types de radioactivité	41
III.1.1.1. Désintégration alpha (α)	41
III.1.1.2. Désintégration bêta moins (β^-)	42
III.1.1.3. Désintégration bêta plus (β^+)	42
III.1.1.4. Désintégration gamma (γ)	43
III.2. Radioactivité artificielle	44
III.2.3. Fusion nucléaire	45
III.3. Aspects quantitatifs des désintégrations radioactives	46
III.3.2. Demi-vie T d'un radioélément	47

Exercices d'application (Exercices 1 à 6 corrigés)	48–55
--	-------

Chapitre IV — Structure Électronique de l'Atome **56**

IV.1. Dualité onde-corpuscule de la lumière.....	56
IV.2. Effet photoélectrique – Spectre d'émission de l'hydrogène	57
IV.3. Modèle de Bohr (atome d'hydrogène).....	60
IV.3.2. Calcul du rayon de l'atome d'hydrogène	61
IV.3.3. Énergie totale et rayon de l'orbite	62
IV.3.4. Transitions entre niveaux électroniques	63
IV.3.5. Spectre des ions hydrogénoïdes	64
IV.4. Modèle quantique de l'atome – Orbitales atomiques.....	65
IV.4.1. Dualité onde-corpuscule – Onde de De Broglie	65
IV.4.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg	65
IV.4.3. Mouvement ondulatoire de l'électron.....	66
IV.4.4. Modèle de Schrödinger et probabilité de présence.....	66
IV.5. Nombres quantiques	68
IV.6. Représentation spatiale des orbitales atomiques	71
IV.7. Énergie électronique des atomes – Cas général.....	72
IV.7.2. Diagramme énergétique d'un atome poly-électronique.....	73
IV.8. Configurations électroniques.....	74
IV.8.1. Principe de stabilité	74
IV.8.2. Règle de Klechkowski	74
IV.8.3. Principe d'exclusion de Pauli.....	74
IV.8.4. Règle de Hund.....	75
IV.8.5. Exceptions à la règle de Klechkowski	75
Exercices d'application (Exercices 1 à 9 corrigés)	76–88

Chapitre V — Classification Périodique des Éléments Chimiques **89**

V.1. Principe de construction du tableau périodique	89
V.1.1. Groupes et périodes	90
V.2. Description générale du tableau périodique	91
V.2.2. Familles des groupes	92
V.3. Les blocs s, p, d, f	93
V.4. Évolution des propriétés périodiques	94
V.4.1. Rayon atomique	94
V.4.2. Énergie d'ionisation	95
V.4.3. Affinité électronique	96
Exercices d'application (Exercices 1 à 5 corrigés)	97–102

Chapitre VI — Les Liaisons Chimiques **103**

VI.1. Introduction.....	103
VI.2. Notion de valence	104
VI.3. Les différents types de liaisons.....	105
VI.3.1. La liaison covalente	106
VI.3.1.1. Structures de Lewis	106
VI.3.1.2. Techniques de construction des diagrammes de Lewis.....	107

VI.3.2. La liaison polaire – Moment dipolaire	111
VI.3.3. Liaison ionique.....	112
VI.3.4. Liaison métallique.....	114
VI.4. Géométrie des molécules – Méthode VSEPR	114
VI.4.1. Hypothèse de Gillespie.....	114
VI.4.2. Méthode VSEPR	114
VI.4.3. Modifications des angles valentiels	117
VI.5. La liaison chimique dans le modèle quantique	118
VI.5.1. Limites du modèle de Lewis	118
VI.5.2. Théorie des Orbitales Moléculaires (OM).....	118
VI.5.3. Orbitales s et s* (molécules diatomiques)	119
VI.5.5. Caractéristiques de la liaison.....	120
VI.5.5.1. Construction d'un diagramme énergétique d'OM	120
VI.5.5.2. Molécules diatomiques homonucléaires (type A ₂)	123
VI.5.5.3. Molécules hétéronucléaires (type AB).....	126
VI.6. Hybridation des orbitales atomiques	128
Exercices d'application (Exercices 1 à 4 corrigés)	134–140

Bibliographie

AVANT-PROPOS

Ce polycopié de cours et exercices, conforme au programme enseigné, s'adresse aux étudiants de 1^{ère} année Sciences Techniques (ST) LMD et ingénieur, Maths Techniques Ingénieur (TM), Sciences de la matière (SM). Il s'agit d'un travail personnel issu de mon expérience pédagogique dans le module de structure de la matière.

Pour que les étudiants comprennent et suivent le programme du premier cycle universitaire, souvent nouveau pour eux, il est indispensable de rappeler les notions fondamentales de structure de la matière (états de la matière, notion d'atomes et molécules, solutions, etc.).

Ce polycopié s'articule autour de six chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la définition des différentes particules fondamentales qui constituent la matière, à savoir le proton, le neutron et l'électron. Nous verrons comment ces particules s'agencent pour former les atomes des divers éléments. La représentation symbolique du noyau d'un atome sera détaillée dans le chapitre deux. Le troisième chapitre traite de la radioactivité (naturelle et artificielle) et de la stabilité des noyaux d'éléments. Nous verrons en détail les différents types de radioactivités (α , β et γ), illustrés par des exemples.

Le quatrième chapitre aborde les deux modèles de l'atome : modèles classiques et modèles quantiques ou ondulatoires. Dans les premiers, nous étudierons l'aspect de la lumière (continu et discontinu), l'effet photoélectrique, le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, le modèle de Rutherford et le modèle de Bohr. Dans le second, nous aborderons la dualité onde-corpuscule et l'hypothèse de De Broglie, le principe d'incertitude d'Heisenberg, le modèle de Schrödinger, les nombres quantiques ainsi que la règle de Klechkowski.

Le cinquième chapitre est dédié aux principes de la classification périodique des éléments chimiques. Plusieurs points seront traités : les familles d'éléments, les blocs, les propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, etc.

Le sixième chapitre est réservé aux liaisons chimiques : liaison covalente et modèle de Lewis, liaison covalente dative ou de coordination, liaison ionique, liaison covalente polarisée et moment dipolaire, la géométrie, et les liaisons dans le modèle quantique.

Introduction :

La chimie est une science qui a pour objet l'étude de la matière et ses transformations. La matière est tout ce qui compose un corps ou un objet ayant une réalité physique. Elle est composée d'entités microscopiques appelées *atomes* et *molécules*. C'est l'assemblage des atomes et des molécules qui définissent la nature d'un échantillon de matière. Exemples : L'air, l'eau, le sable, le bois et les organismes vivants.

I.1. États et caractéristiques macroscopiques des états de la matière :

En fonction des conditions extérieures (température et pression), une même substance peut se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse.

- **L'état solide :** possède un volume et une forme bien définis (état ordonné, rigide et microscopique).
- **L'état liquide :** possède un volume mais aucune forme précise, il prend la forme de son contenant (état désordonné et incompressible).
- **L'état gazeux :** ne possède ni volume ni forme, il prend la forme et le volume de son contenant (état désordonné et compressible).

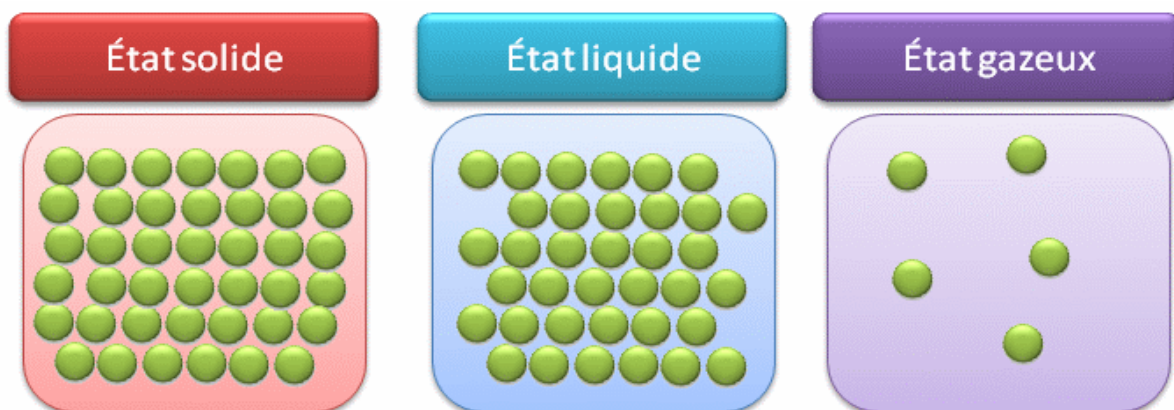


Figure I.1 : Disposition des particules dans les solides, les liquides et les gaz

I. 2. Changements d'états de la matière

a- Changements d'états physiques :

Le changement d'état physique est une transformation qui ne change pas la nature de la substance, il implique simplement un changement dans son état physique.

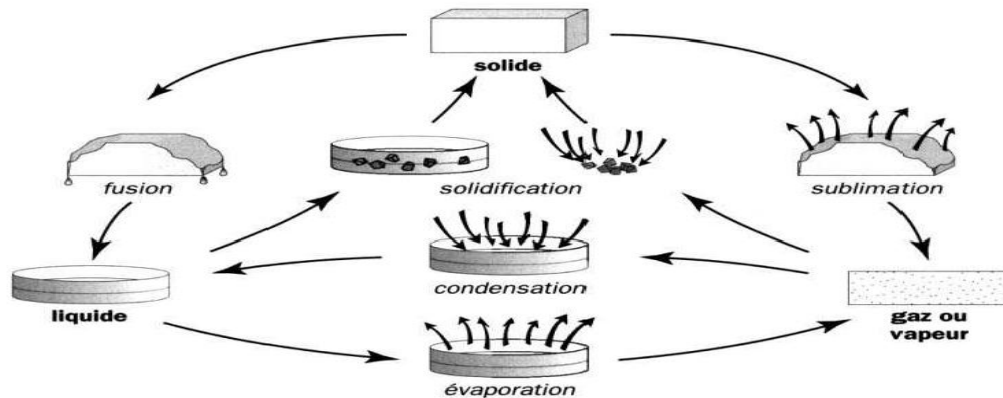
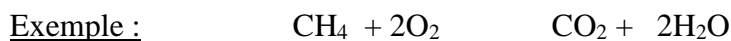
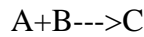


Figure I.2 - Changements d'état physique

b- Changements d'états chimiques :

C'est une transformation qui change la nature d'une substance au moyen d'une réaction chimique.

**I. 3. Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro :**

I.3.1. L'atome : C'est la plus petite particule de la matière (H, O..). Les atomes s'associent pour former une molécule.

I.3.2. Molécule : C'est une union de deux atomes ou plus tel que : CO₂, NaCl, O₂.

I.3.3. La mole : Une mole est définie comme étant la quantité de matière contenue dans 12 grammes de carbone ¹²C, elle correspond à un ensemble de Na entités chimiques identiques (atomes, ions, molécules.....). « 1 mole = 6.023.10²³ ».

I.3.4. Le nombre d'Avogadro Na : Na est une constante appelée nombre d'Avogadro qui correspond au nombre d'atomes contenus dans 12 grammes du carbone ¹²C (Na=6.023.10²³).

I.4. Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire :**I.4.1. Nombre de mole et d'atome ou molécule :**

Le nombre de mole est le rapport entre la masse du composé et sa masse molaire :

$$n = \frac{m}{M}$$

Le nombre d'atome ou de molécule est donné par la relation : $N = n \cdot Na$

n : nombre de mole ; m : masse du composé en gramme ; M : masse molaire du composé en gramme/mol ; N : nombre d'atome et N_A : nombre d'Avogadro.

I.4.2. Unité de masse atomique « uma » :

L'unité de masse atomique **u.m.a** est définie comme étant la masse de 1/12 de l'atome de carbone 12.

$$\text{Ou bien : } \mathbf{1uma} = \frac{1}{12} \times \frac{m_{12C}}{N_A} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = \frac{1}{N_A} = \frac{1}{6.023 \cdot 10^{23}} = \mathbf{1.66 \cdot 10^{-24} g} = \mathbf{1.66 \cdot 10^{-27} Kg}$$

I.4.3. Masse atomique ou moléculaire et masse molaire d'un élément :

On appelle masse atomique ou moléculaire la masse d'un atome ou d'une molécule exprimées en unité de masse atomique (**u.m.a**). La masse molaire atomique d'un élément chimique, est la masse d'une mole d'atomes ou de molécules exprimée en grammes/mole.

Exemple : la masse d'un atome de carbone est 12 fois la masse de l'unité de masse atomique,
 $\mathbf{m_C = 12,011 uma = 12,011 \cdot 1/N_A = 12,011 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 19,93 \cdot 10^{-24} g.}$

Les deux masse (atomique et molaire) sont telle que les deux valeurs d'un atome ou d'une mole exprimée chacune avec sa propre unité sont *numériquement égales*.

Exemple :

a- 1 atome de carbone a une masse de 12,01115uma et 1mole de carbone a une masse de :

$$\mathbf{M = m(uma) \cdot 1/N_A \cdot N_A}$$

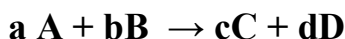
$$M = 12,011 \cdot 1/N_A \cdot N_A = 12,011g$$

b- 1 molécule de CO₂ a une masse de 44,009 uma et 1mole de carbone a une masse de :

$$M = 44,009 \cdot 1/N_A \cdot N_A = 44,009g$$

I.4.4. Loi pondérale : Conservation de la masse (Lavoisier), réaction chimique

Soit la réaction chimique suivante :



Tel que A et B sont les réactifs, C et D sont les produits et a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques. Une réaction chimique doit obéir à la loi de (Lavoisier) de

conservation : de masse (la masse des produits doit être égale à la masse des réactifs) (les atomes de départ se conservent après réaction), de charge et matière.

I.4.6. Aspect qualitatif de la matière (Corps purs, mélange homogène et hétérogène)

La matière se trouve sous forme de *corps purs* (simples ou composés) et de *mélanges* (homogènes ou hétérogènes). Les corps purs sont caractérisés par leurs propriétés physiques (température de fusion, température d'ébullition, masse volumique, indice de réfraction, etc...) ou chimiques. Ils se subdivisent en deux espèces :

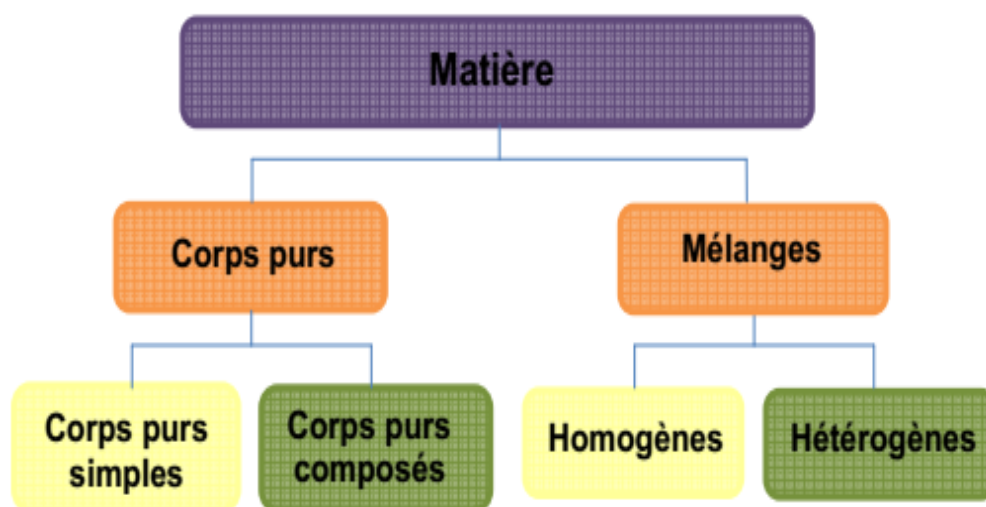


Figure I-4 : Classification de la matière

- Un corps pur est un corps constitué d'une seule sorte d'entité chimique (atome, ion ou molécule). Exemple : H_2O , CO_2 .
- Un corps pur simple est un corps pur constitué d'un seul élément chimique. Exemple : le dioxygène O_2 .
- Un corps pur composé est un corps pur constitué de plusieurs éléments chimiques. Exemple : CH_4
- Un mélange est formé d'un corps pur auquel est associé un ou plusieurs corps de nature différente. On distingue deux types de mélanges :
 - a. **Mélanges hétérogènes :** au sein desquels, on peut distinguer, à l'œil ou à l'aide d'un microscope, des parties ayant des aspects différents (deux ou plusieurs phases). Exemple : mélange eau-huile, sable, eau naturelle non filtrée, etc...

- b. Mélanges homogènes :** qui ont le même aspect (mêmes propriétés) en tous leurs points et au sein desquels, il est impossible de discerner plusieurs constituants. Ils forment une seule phase. Exemples : eau salée ou sucrée (solutions), air, acier (alliages), etc...

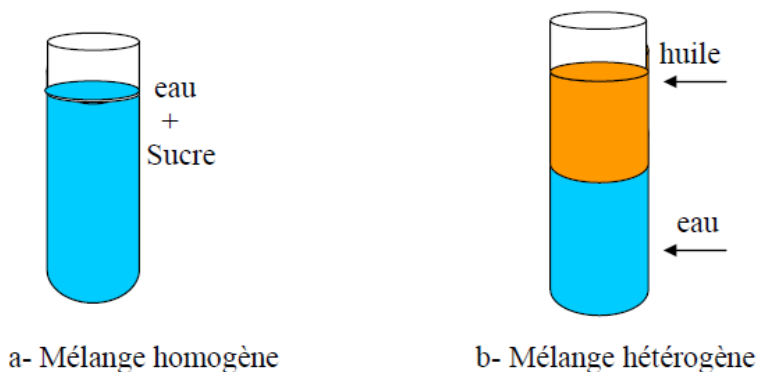


Figure I-3 : Présentation des mélanges

I.4.7. Méthodes de séparation des constituants d'un mélange et des corps purs composés

La séparation des substances dépend de leur nature (corps pur composé ou mélange) et des propriétés physiques ou chimiques mises en jeu.

1- Corps purs composés

Ils ne se séparent que par des transformations chimiques :

- Thermolyse/pyrolyse : décomposition par la chaleur.
- Radiolyse : décomposition par rayonnement.
- Électrolyse : décomposition par courant électrique (ex. eau en H_2 et O_2).

Mélanges hétérogènes : les procédés utilisés varient suivant les cas :

- Solide + solide : on utilise principalement : le tamisage (taille), lévigation (densité) la dissolution sélective (solubilité) et le triage magnétique (solidé magnétique).
- Solide + liquide : on utilise principalement : la filtration et la centrifugation.
- Liquide + liquide non miscibles : on utilise principalement la décantation (différence de densité).

Mélanges homogènes : les procédés utilisés varient suivant les cas :

- Liquide + liquide : distillation (températures d'ébullition).
- Solide + liquide : cristallisation (dissolution puis évaporation).
- Gaz : liquéfaction puis distillation, ou adsorption.

I.5. Les solutions soluté, solvant, solution aqueuse, dilution et saturation :

I.5. 1. Les solutions en chimie :

Une solution est obtenue par dissolution d'une espèce chimique dans un solvant. L'espèce chimique dissoute s'appelle le soluté, tandis que l'espèce qui fait dissoudre s'appelle solvant. Une solution est dite aqueuse si le solvant est l'eau.

Exemple :

Dans une solution d'eau salée, le sel constitue le soluté, tandis que l'eau joue le rôle de solvant. Une solution est dite saturée quand le solvant ne peut plus dissoudre le soluté.

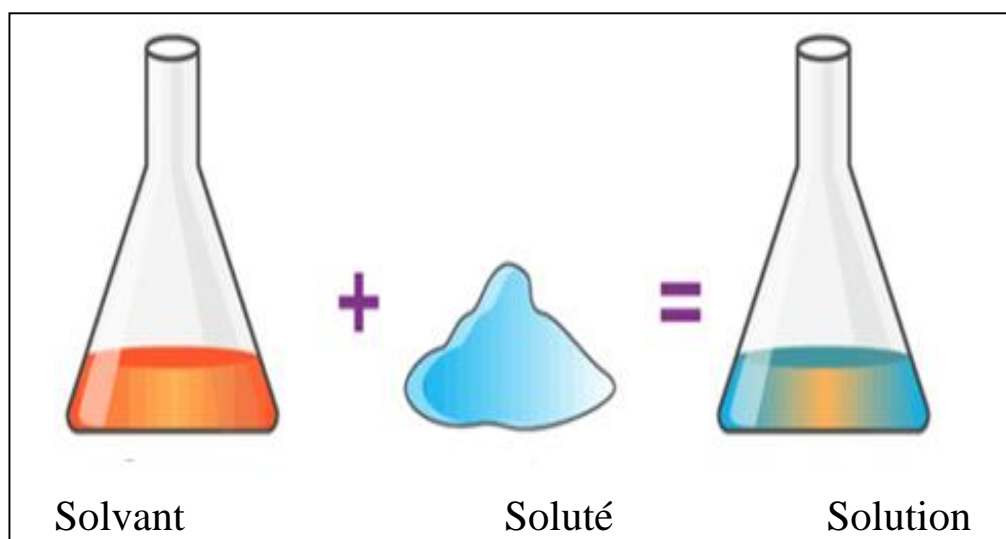


Figure I- 5 : Solution chimique

I.5.2. Aspect quantitatif de la matière :

Concentration molaire ou molarité : La concentration molaire C d'une espèce chimique en solution correspond au nombre de moles de cette espèce contenues dans un litre de solution.

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{M.V}$$

Avec : n_i nombre de mole (mol), V : volume en litres (L), C_i ou concentration en mole par litre (mol.L^{-1}).

Concentration massique : La concentration massique (C_m) correspond à la masse de soluté dissous dans un litre de solution.

$$C_m = \frac{m_i}{V}$$

Avec : m_i masse du soluté i (g), V : volume en litres (L), C_m concentration massique.

Cependant, ces deux expressions de la concentration sont liées entre elles : connaissant l'une, il est possible d'en déduire l'autre.

$$\text{En effet, } m_i = M_i \times n_i \Leftrightarrow C_m = \frac{M_i \times n_i}{V} = C \times M_i.$$

Molalité : La molalité d'un constituant i est définie comme la quantité de matière de i rapportée à la masse de solvant. Son unité est la mole par kilogramme (mol.Kg^{-1}) et elle se note normalement b_i .

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

Avec n_i : quantité de matière et m_{solvant} : la masse du solvant (Kg).

Concentration normale ou normalité : La normalité N exprime le nombre d'équivalents-grammes de soluté par litre de solution. L'équivalent-gramme est la quantité de substance comprenant une mole des particules considérées (H^+ , OH^- , e^- , etc...). L'unité de la normalité est eq/L ou eq/mL.

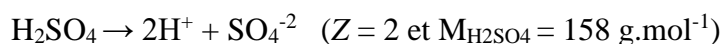
$$N = \frac{n_{\text{eq-gramme de soluté}}}{V_{\text{solvant}}} \quad \text{avec :} \quad n_{\text{eq-gramme de soluté}} = \frac{m}{M_{\text{eq-gramme}}}$$

Et : $M_{\text{eq-gramme}} = \frac{M}{Z}$; $M_{\text{eq-gramme}}$: masse équivalente et M est la masse moléculaire du soluté.

$$N = C \cdot Z$$

Z : nombre d'espèce actives (H^+ dans le cas d'un acide et OH^- dans le cas d'une base, le nombre de charge pour les sels (exemple, pour NaCl, $Z = 1$))

Exemple : Calcul de la normalité d'une solution H_2SO_4 1M.



I.5.3. Les fractions :

a- La fraction molaire : si on considère n_1 moles de solvant et n_2 moles de soluté, les fractions molaires du solvant et du soluté sont respectivement :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad ; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

En généralisant pour un mélange contenant « i » composés : On notera que pour des mélanges gazeux, la fraction molaire se note y .

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

c- La fraction massique : c'est le pourcentage massique

$$\%massique = \frac{masse_{soluté}}{masse_{solution}} \cdot 100$$

Note : lorsqu'on dispose du volume de la solution, on peut le transformer en masse à l'aide de la densité de la solution.

I.5.4. Densité :

d- Solide-Liquide: la densité d'un corps solide ou liquide par rapport à l'eau est le rapport de la masse d'un certain volume de ce corps à la masse du même volume d'eau.

$$d = \frac{\rho_{\text{corps(s ou l)}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m/V}{m'/V} = \frac{m}{m'} = \frac{\text{masse d'un certain volume de corps}}{\text{masse du meme volume d'eau}}$$

e- Gaz : la densité d'un gaz par rapport à l'air est le rapport de la masse d'un certain volume de ce gaz à la masse du même volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression.

Dans les conditions normales, la masse volumique de l'air est de 1,293 g/l. Autrement dit :

$$1 \text{ litre d'air} \rightarrow 1,293\text{g}$$

$$22,4 \text{ l} \quad \rightarrow \quad M_{air}$$

$$M_{air} = \frac{1,293 \cdot 22,4}{1} \approx 29 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

M_{air} est la masse molaire du gaz.

$$d_{gaz} = \frac{\text{masse d'un volume } V \text{ du gaz}}{\text{masse du volume } V \text{ d'air}} = \frac{M_{gaz}}{M_{air}} =$$

$$\Rightarrow d_{gaz} = \frac{M_{gaz}}{29} \cdot$$

I.5.5. Dilution d'une solution aqueuse :

La dilution d'une solution aqueuse consiste à en diminuer la concentration par ajout de solvant (eau). La solution initiale de concentration supérieure est appelée **solution-mère**. La solution finale de concentration inférieure est appelée **solution-fille (solution diluée)**.

Lors d'une dilution, il y a conservation de la quantité de matière de telle sorte que l'on peut écrire :

$$\mathbf{n_i = n_f \Rightarrow C_i V_i = C_f V_f}$$

Avec n : quantité de matière ; V : volume et C : concentration

i : initial c'est-à-dire relatif à la solution-mère.

f : final c'est-à-dire relatif à la solution diluée.

V_i : volume de solution-mère à prélever

V_f : volume de solution diluée correspondant à celui de la fiole jaugée.

Exercices d'application**Exercice 1 :**

Le sucre de table (saccharose ou disaccharides) de formule chimique $C_{12}H_{22}O_{11}$ fait partie des glucides. On considère l'oxydation de 2g de sucre au niveau des cellules en produisant de l'énergie et du gaz carbonique (CO_2).

- 1) Écrire la réaction d'oxydation de la molécule du sucre.
- 2) Dédire les masses du CO_2 et H_2O qui résultent de l'oxydation complète du sucre.
- 3) Évaluer la masse de sucre en nombre de moles et en nombre de molécules.
- 4) Donner les masses des éléments qui constituent une molécule de sucre.
- 5) Donner le nombre d'atome de C, O et H présent dans 2g de sucre.

Correction de l'exercice 1 :

1. Réaction d'oxydation du saccharose : $C_{12}H_{22}O_{11} + 12 O_2 \rightarrow 12 CO_2 + 11 H_2O$
2. Calcul des masses de CO_2 et H_2O produits :
 - Masse molaire du saccharose : $M = 12 \times 12 + 22 \times 1 + 11 \times 16 = 342 \text{ g/mol}$
 - Nombre de moles dans 2 g de saccharose : $n = \frac{2}{342} \approx 0,00585 \text{ mol}$
 - Masse de CO_2 produite : $m_{CO_2} = 0,00585 \times 12 \times 44 = 3,09 \text{ g}$
 - Masse de H_2O produite : $m_{H_2O} = 0,00585 \times 11 \times 18 = 1,16 \text{ g}$
3. Nombre de moles et nombre de molécules de sucre : $n = 0,00585 \text{ mol}$

$$N = n \times N_A = 0,00585 \times 6,022 \times 10^{23} = 3,52 \times 10^{21} \text{ molécules}$$
4. Masse des éléments dans une molécule de sucre :

$$m_C = 12 \times 12 = 144 \text{ g}, m_H = 22 \times 1 = 22 \text{ g}, m_O = 11 \times 16 = 176 \text{ g}$$

5. Nombre d'atomes dans 2 g de sucre :

$$N_C = 12 \times 3,52 \times 10^{21} = 4,22 \times 10^{22} \text{ atomes}$$

$$N_H = 22 \times 3,52 \times 10^{21} = 7,74 \times 10^{22} \text{ atomes}$$

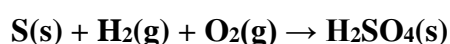
$$N_O = 11 \times 3,52 \times 10^{21} = 3,87 \times 10^{22} \text{ atomes}$$

Exercice 2 :

Un mélange est constitué d'oxygène, d'hydrogène et de soufre dont la composition est de 64 g d'oxygène, $3,6138 \cdot 10^{24}$ atomes d'hydrogène et une mole de soufre.

1- Quel est le nombre de moles d'atomes d'hydrogène et d'oxygène

2- On fait réagir ces trois éléments et on obtient H_2SO_4 selon la réaction :



- a- Le mélange réactionnel constituent-ils un mélange homogène ? justifier votre réponse en précisant le nombre de phases.
- b- Donner les corps qui sont simples et ceux qui sont composés dans le mélange réactionnel.
- c- Y-a-t-il un élément en excès ? quelle est sa masse ?

Correction de l'exercice 2 :

1. Calcul du nombre de moles :

- Oxygène : $n_O = \frac{64}{16} = 4 \text{ mol}$
- Hydrogène : $n_H = \frac{3,6138 \times 10^{24}}{6,022 \times 10^{23}} = 6 \text{ mol}$
- Soufre : $n_S = 1 \text{ mol}$

2. Réaction chimique : $S(s) + H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2SO_4(s)$

- a) Le mélange n'est pas homogène car plusieurs phases sont présentes (solide et gaz).
- b) Corps simples : S, H_2, O_2 , Corps composés : H_2SO_4
- c) Éléments en excès : L'oxygène est en excès car 4 moles sont présentes alors que la réaction nécessite 2 moles.

Masse de l'oxygène en excès : $m_{\text{excès } O_2} = (4 - 2) \times 32 = 64 \text{ g}$

Exercice 3

On dispose d'une solution aqueuse (S1) d'acide acétique (CH_3COOH) à 856 g d'acide par litre de solution.

- 1) Quels volumes de la solution S1 et d'eau faut-il mélanger pour préparer un litre.
- 3) d'une solution S2 de molarité 2,14 mol/L.
- 2) Quel est le pourcentage d'acide dans la solution S2, sachant que sa densité est de 1,016.

Correction de l'exercice 3 :

Donnée : Solution S1 d'acide acétique à 856 g/L.

On veut préparer 1 L de solution S2 de molarité 2,14 mol/L.

1. Calcul du volume de S1 et d'eau pour préparer S2 :

Masse molaire de l'acide acétique CH_3COOH : $M = 12 + 3 \times 1 + 16 + 1 = 60 \text{ g/mol}$

Calcul de la molarité de S1 : Molarité S1 = $\frac{856}{60} = 14,27 \text{ mol/L}$

On veut dilution avec $C_1 V_1 = C_2 V_2$, donc : $V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} = \frac{2,14 \times 1}{14,27} = 0,15 \text{ L} = 150 \text{ mL}$

Volume d'eau à ajouter : $V_{\text{eau}} = 1 \text{ L} - 0,15 \text{ L} = 0,85 \text{ L} = 850 \text{ mL}$

2. Pourcentage massique de l'acide dans S2 sachant que la densité est 1,016 :

$$\text{Masse totale de la solution S2 : } m_{\text{solution}} = 1 \text{ L} \times 1.016 \text{ g/mL} = 1016 \text{ g}$$

$$\text{Masse d'acide dans S2 : } m_{\text{acide}} = C_2 \times V_2 \times M = 2.14 \times 1 \times 60 = 128.4 \text{ g}$$

$$\text{Pourcentage massique : } \% = \frac{128.4}{1016} \times 100 = 12.64\%$$

Exercice 4

I- Calculer la normalité d'une solution de H₂SO₄ à 60,65 % en poids dont la masse volumique vaut 1,51 g/ml. Combien d'équivalents-grammes de H₂SO₄ sont-ils présents dans 160 ml de cette solution ?

II- On veut préparer 100ml d'une solution de KOH de concentration 0,1M (solution fille) à partir de la solution mère à 12% en poids et $\rho = 1,1 \text{ g/ml}$.

- 1- Calculer le volume de la solution mère à prélever pour réaliser cette préparation.
- 2- Déterminer la masse de KOH contenu dans cette solution.
- 3- Calculer les fractions molaires de KOH et d'eau dans cette solution.

Données : M H₂SO₄=98,076 g/mol ; MKOH = 56,109 g/mol.

Correction de l'exercice 4 :

I) Calcul de la normalité d'une solution de H₂SO₄ à 60,65% en poids avec densité $\rho = 1,51 \text{ g/mL}$.

$$\text{Masse volumique de la solution : } \rho = 1,51 \text{ g/mL} \Rightarrow 1 \text{ L} = 1510 \text{ g}$$

$$\text{Masse de H}_2\text{SO}_4 \text{ dans 1 L : } m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 60,65\% \times 1510 = 916,1 \text{ g}$$

$$\text{Nombre de moles de H}_2\text{SO}_4 \text{ dans 1 L : } n = \frac{916,1}{98,076} = 9,34 \text{ mol}$$

Comme H₂SO₄ a 2 équivalents par mole, la normalité est : $N = 9,34 \times 2 = 18,68 \text{ N}$

Masse volumique équivalente (160 mL) :

$$m_{eq} = N \times V = 18,68 \times 0,160 = 2,99 \text{ equiv-grammes}$$

II) Préparation de 100 mL de solution de KOH 0,1 M à partir d'une solution mère à 12% en poids :

1. Concentration molaire de la solution mère :

$$\text{Masse molaire KOH} = 56.109, \text{ g/mol}$$

Masse volumique solution mère estimée à 12% (typique) approximée ici comme $\rho = 1.1 \text{ g/ml}$

$$\text{Masse de KOH dans 1 L solution mère : } m = 12\% \times 1100 = 132 \text{ g}$$

$$\text{Moles de KOH dans 1 L : } n = \frac{132}{56,109} = 2.35 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow C_m = 2,35 \text{ M}$$

Volume à prélever V_1 pour avoir 100 mL de 0.1 M :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{0,1 \times 0,1}{2,35} = 0,00425 \text{ L} = 4,25 \text{ mL}$$

2. Masse de KOH dans la solution fille : $m = n \times M = 0,1 \times 0,1 \times 56,109 = 0,561 \text{ g}$

3. Fractions molaires dans la solution fille :

- Moles KOH : $n_1 = 0,01 \text{ mol}$
- Masse d'eau (solution fille = 100 mL ; masse eau = masse solution - masse KOH) :

Masse solution fille = 100 mL \times 1,0 g/mL = 100 g (approximée)

Masse eau = 100 – 0,561 = 99,439 g

Nombre de moles eau : $n_2 = \frac{99,439}{18} = 5,52 \text{ mol}$

Fraction molaire KOH : $X_{KOH} = \frac{0,01}{0,01+5,52} = 0,0018$

Fraction molaire eau : $X_{eau} = 1 - X_{KOH} = 0,9982$

Exercice 5

On dissout complètement 1g de NaCl dans 90 ml d'eau dont la masse volumique est de 0,998 g/ml .On obtient une solution aqueuse de Chlorure de Sodium de 90ml.

- 1- Quel est le pourcentage massique en NaCl de cette solution.
- 2- Quelle est la fraction molaire de NaCl de cette solution.
- 3-Quelle est la molalité de NaCl.
- 4-Quelle est la concentration molaire de NaCl.
- 5-Quelle est la concentration massique de cette solution.

Données : $M_{Na} : 23 \text{ g/mole}$; $M_{Cl} : 35,5 \text{ g/mole}$

Correction de l'exercice 5 :

On dissout 1 g de NaCl dans 90 mL d'eau de masse volumique 0,998 g/mL.

1. Pourcentage massique de NaCl :

Masse d'eau : $m_{eau} = 90 \times 0,998 = 89,82 \text{ g}$

Masse totale solution : $m_{sol} = 1 + 89,82 = 90,82 \text{ g}$

Pourcentage massique : $\% = \frac{1}{90,82} \times 100 = 1,10\%$

2. Fraction molaire de NaCl :

Masse molaire NaCl : $M_{NaCl} = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$

Nombre de moles NaCl : $n_{NaCl} = \frac{1}{58,5} = 0,0171 \text{ mol}$

$$\text{Nombre de moles eau : } n_{eau} = \frac{89,82}{18} = 4,99 \text{ mol}$$

$$\text{Fraction molaire NaCl : } X_{NaCl} = \frac{0,0171}{0,0171+4,99} = 0,0034$$

$$3. \text{ Molalité de NaCl : } m = \frac{n_{NaCl}}{m_{eau} (kg)} = \frac{0,0171}{0,08982} = 0,190 \text{ mol/kg}$$

$$4. \text{ Concentration molaire : } C = \frac{0,0171}{0,090} = 0,190 \text{ M}$$

$$5. \text{ Concentration massique : } C_m = \frac{1 \text{ g}}{0,090 \text{ L}} = 11,11 \text{ g/L}$$

Exercice 6

Lequel des échantillons suivants contiennent le plus de fer ?

-0,2 moles de $Fe_2(SO_4)_3$

-20g de fer

-0,3 atome- gramme de fer

- $2,5 \times 10^{23}$ atomes de fer

Données : $M_{Fe} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M_S = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Nombre d'Avogadro $N = 6,023 \cdot 10^{23}$

Correction de l'exercice 6 :

Comparaison de la quantité de fer dans différents échantillons :

- 0,2 moles de $Fe_2(SO_4)_3$:

Masse molaire $Fe_2(SO_4)_3$:

$$M = 2 \times 56 + 3 \times (32 + 4 \times 16) = 2 \times 56 + 3 \times 96 = 112 + 288 = 400 \text{ g/mol}$$

Nombre de moles Fe dans 0.2 moles $Fe_2(SO_4)_3$: $n_{Fe} = 0,2 \times 2 = 0,4 \text{ mol}$

Masse de Fe : $m_{Fe} = 0,4 \times 56 = 22,4 \text{ g}$

- 20 g de fer (donné directement)
- 0,3 atom-gramme de fer :

Par définition, 1 atom-gramme = 1 mole d'atomes, donc $n = 0,3 \text{ mol}$

Masse de Fe : $m = 0,3 \times 56 = 16,8 \text{ g}$

- $2,5 \times 10^{23}$ atomes de fer :

Nombre de moles : $n = \frac{2,5 \times 10^{23}}{6,022 \times 10^{23}} = 0,415 \text{ mol}$

Masse : $m = 0,415 \times 56 = 23,24 \text{ g}$

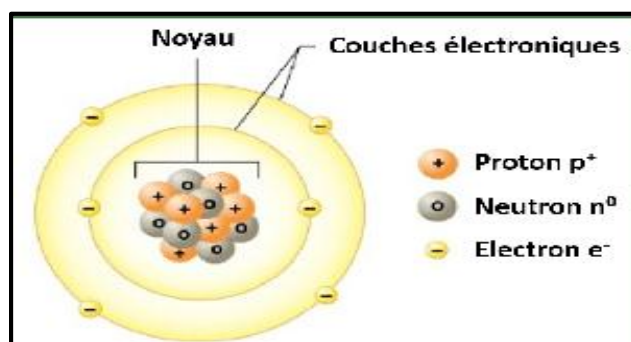
Le plus grand contenu en fer est l'échantillon avec $2,5 \times 10^{23}$ atomes de fer (23,24 g), suivi de 20 g, puis 0,2 moles de $Fe_2(SO_4)_3$ (22,4 g), puis 0,3 atom-gramme (16,8 g).

Introduction

Dès l'Antiquité, Démocrite émet l'idée que la matière est composée de particules indivisibles appelées atomes, qu'il imagine éternels et immuables. Cette vision est contestée par Aristote, qui privilégie la théorie des quatre éléments. Au XIX^e siècle, John Dalton reprend et formalise la théorie atomique en introduisant l'idée d'atomes sphériques indivisibles, base des réactions chimiques. La découverte de l'électron par J.J. Thomson en 1897 révèle que l'atome est divisible, menant à son modèle où des électrons négatifs se dispersent dans une sphère positive. En 1911, Rutherford révolutionne cette conception avec son modèle à noyau dense et positif, autour duquel gravitent les électrons, posant les fondations de la physique atomique moderne.

II.1 Mise en évidence des constituants de la matière :

L'atome est la plus petite unité constitutive de la matière, souvent définie comme une particule indivisible. Son nom, d'origine grecque signifiant « insécable », renvoie à cette idée initiale d'un élément fondamental et indestructible. Un atome est organisé autour d'un noyau central de charge positive, composé de protons et de neutrons, autour duquel des électrons chargés négativement gravitent (Rutherford).



II.1.1. Électrons:

La découverte des propriétés électriques de la matière et, en particulier, la mise en évidence de l'électron, sont les premiers jalons de la conception moderne de la structure de la matière.

A- Expérience de Faraday :

L'expérience de Faraday sur l'électrolyse de l'eau illustre comment un courant électrique peut provoquer la décomposition chimique de l'eau en hydrogène et oxygène. Faraday observa que des bulles de gaz se forment aux électrodes : de l'oxygène à l'anode (électrode positive) et de l'hydrogène à la cathode (électrode négative). Cette observation expérimentale a permis d'établir les lois quantitatives de l'électrolyse, il exprima ses découvertes dans deux lois fondamentales : la quantité de substance produite ou consommée à une électrode est

proportionnelle à la quantité d'électricité passée dans le circuit, et les quantités des substances produites respectent des proportions simples liées aux charges électriques des ions.

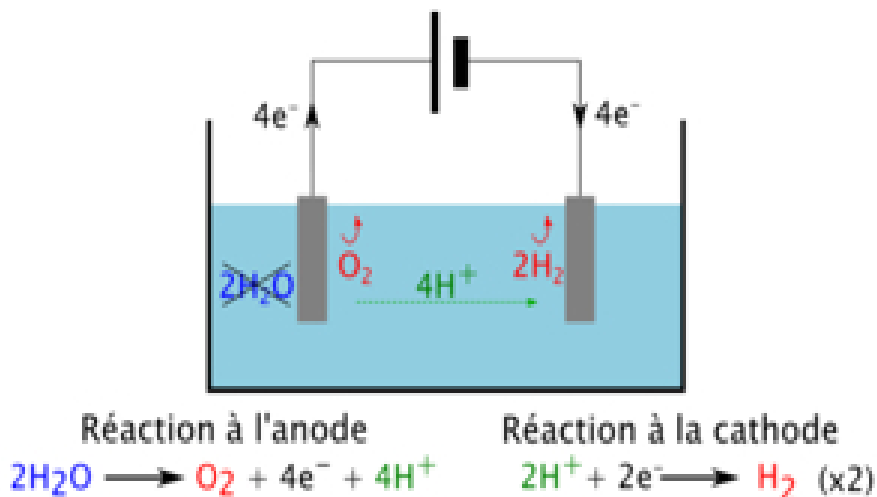


Figure II. 1. La décomposition de l'eau par le courant, (expérience de faraday)

B- Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques (1879) :

Les expériences de Crooks en 1895 ont mis en évidence l'existence de la charge de l'électron par la déviation des rayons cathodiques par un champ électrique vers le pôle positif, ce qui indique que les particules constituant ces rayons sont chargées négativement.

En 1891, Stoney a donné le nom de l'électron aux particules constituant les rayons cathodiques.

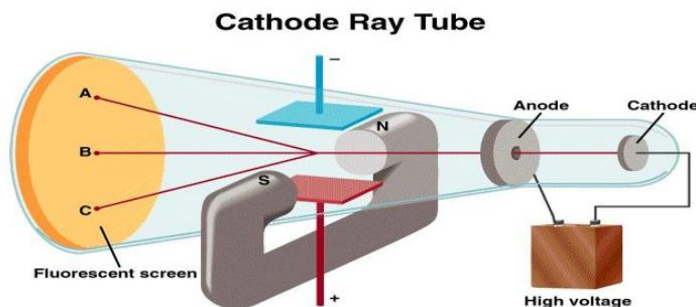


Figure II.2. Tube cathodique

C- Expérience de J.J.Thomson (1895) : Détermination du rapport $|e|/m$.

L'expérience de J.J. Thomson, menée en 1897 avec un tube cathodique, a permis la découverte de l'électron, la première particule subatomique identifiée. En envoyant des rayons cathodiques (faisceaux de particules émises par une cathode chauffée) à travers un tube sous vide, Thomson observa que ces rayons étaient déviés par des champs électriques et magnétiques, ce qui indiquait qu'ils étaient chargés négativement. J.J. Thomson a pu déterminer la valeur du rapport charge/masse des particules issues de la cathode par la mesure de la déviation du faisceau d'électrons. Thomson savait que l'atome est neutre et que les électrons portent une charge négative. Il en a conclu qu'une charge positive devait exister à l'intérieur de l'atome pour compenser ces charges négatives. Il a alors proposé le modèle du « pudding aux raisins », où les électrons négatifs sont dispersés dans une masse diffuse de charge positive.

$$\frac{e}{m_e} = 1,76 \cdot 10^{11} \text{ C} \cdot \text{Kg}^{-1}$$

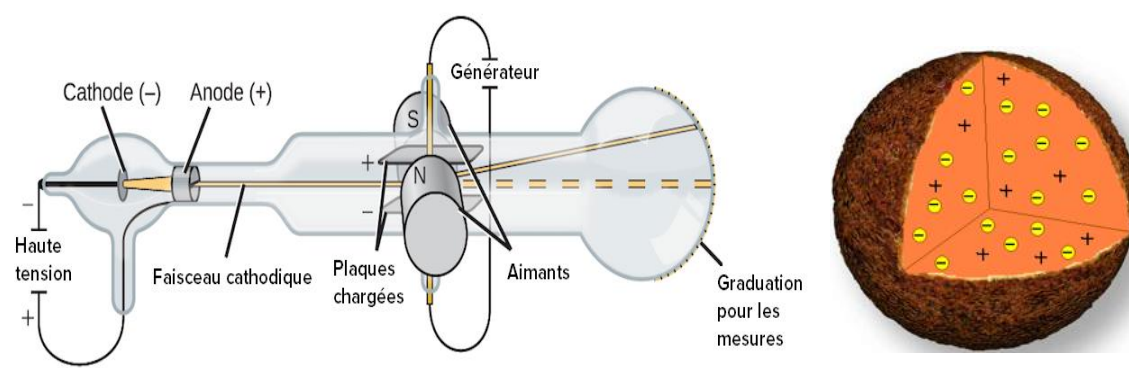


Figure II.3. Expérience de J. J. THOMSON et Modèle atomique de J.J. Thomson

D- Expérience de Millikan (1908) : Détermination de la charge $|e|$ la masse de l'électron.

Quelques années plus tard, Robert Millikan a pu déterminer la charge de l'électron en observant le mouvement de gouttelettes d'huile chargées entre deux plaques d'un condensateur soumis à un champ électrique. En ajustant ce champ, il immobilisait les gouttes et calculait leur charge. Il a ainsi prouvé que toute charge électrique est un multiple entier de cette charge fondamentale, prouvant la quantification de la charge électrique.

$$|e| = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C (coulombs)}$$

$$m_e = 9,109\ 3897 \cdot 10^{-31} \text{ Kg soit } 0,00055 \text{ uma}$$

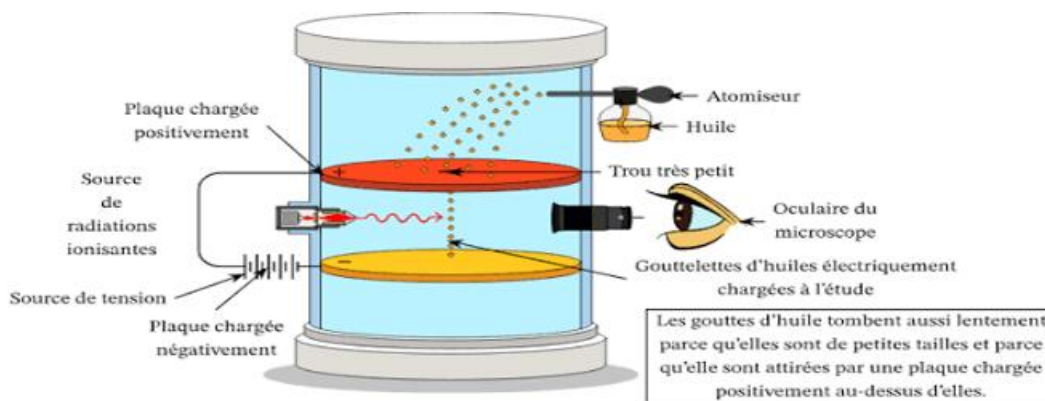


Figure II.4 . Expérience de la goutte d'huile de Millikan

II.1.2. Le noyau (protons et neutrons):

II.1.2 .1. Proton :

A- **Expérience de Goldstein :** mise en évidence de la charge positive du noyau. L'expérience de Goldstein a démontré que l'atome contient une charge positive, en observant des rayons appelés « rayons canal » qui se déplaçaient dans un tube à décharge à travers une cathode percée. Cette découverte a mis en évidence l'existence d'une partie chargée positivement dans l'atome, contribuant à la compréhension du noyau atomique. Ainsi, elle a confirmé que l'atome est composé d'électrons négatifs et d'une structure centrale chargée positivement, le noyau.

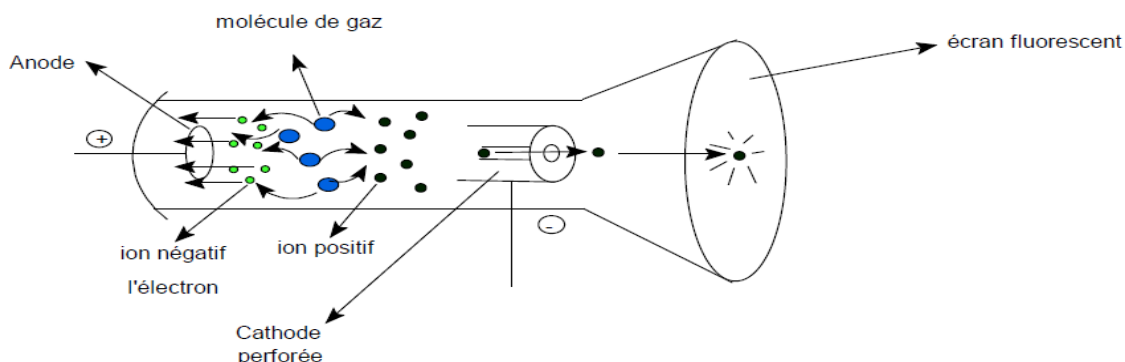


Figure. II. 5. Expérience de Goldstein.

B- **Expérience de Rutherford (1911) :** mise en évidence la nature lacunaire de la matière.

L'expérience consiste à bombarder une très mince feuille d'or (ayant $4 \cdot 10^{-7} \text{m}$ d'épaisseur) par un faisceau de particules positives He^{+2} (α) provenant de désintégration d'un élément radioactif tel que le polonium. Suite à son expérience sur la feuille d'or Rutherford pense au modèle planétaire pour décrire un atome. Il propose donc comme modèle un tout petit noyau chargé

positivement et comportant l'essentiel de la masse de l'atome, autour duquel les électrons décrivent des orbites.

L'atome est le constituant fondamental de la matière. Il est constitué de différentes particules élémentaires, dont les trois principales : l'électron, le proton et le neutron. Ces deux derniers forment le noyau.

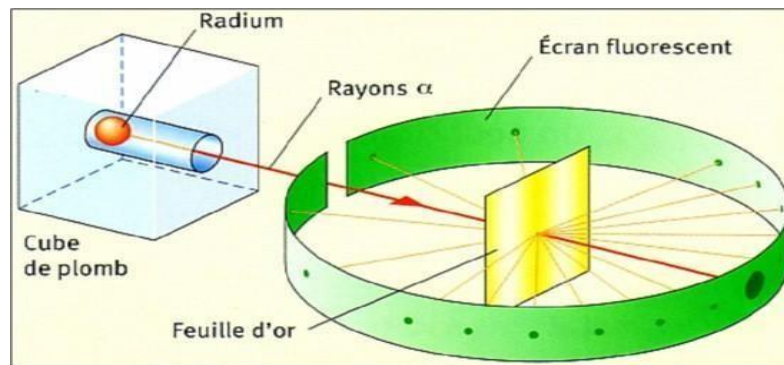


Figure II. 6 : Expérience de la feuille d'Or

Interprétation des résultats de l'expérience :

99% des particules traversent la feuille d'or donc il existe un vide, mais d'autres subissent une déviation donc il existe une charge positive qui repousse les particules α et une très petite proportion des particules (α) revient en arrière.

: « la matière est concentrée dans des noyaux laissant entre eux beaucoup d'espace »

Pour expliquer les résultats observés, Rutherford évolue le rayon du noyau (r_n) assimilé à une sphère rigide et le rayon de l'atome (r_a) : il trouve que :

$$r_n = 10^{-14} \text{ m et } r_a = 10^{-10} \text{ m } \Rightarrow r_n / r_a = 10^{-4}$$

=> Mise en évidence de la charge positive du noyau par Rutherford

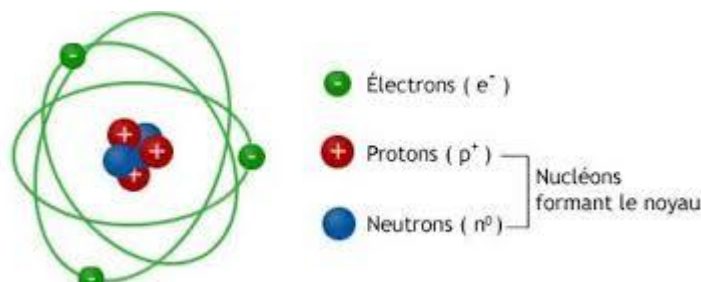


Figure II.7. Modèle planétaire de Rutherford

II.1.2 .1. Le neutron : Experience de Chadwick :

L'expérience de Chadwick en 1932 a permis la découverte du neutron. En bombardant du béryllium avec des particules alpha, Chadwick observa un rayonnement inconnu qui n'était ni des rayons gamma ni des particules chargées. Il démontra que ce rayonnement était constitué de particules électriquement neutres ($q_n = 0$), ayant une masse proche de celle des protons, qu'il nomma neutrons ($m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ Kg). Cette découverte a confirmé que le noyau atomique est composé de protons chargés positivement et de neutrons neutres, changeant ainsi la compréhension de la structure atomique.

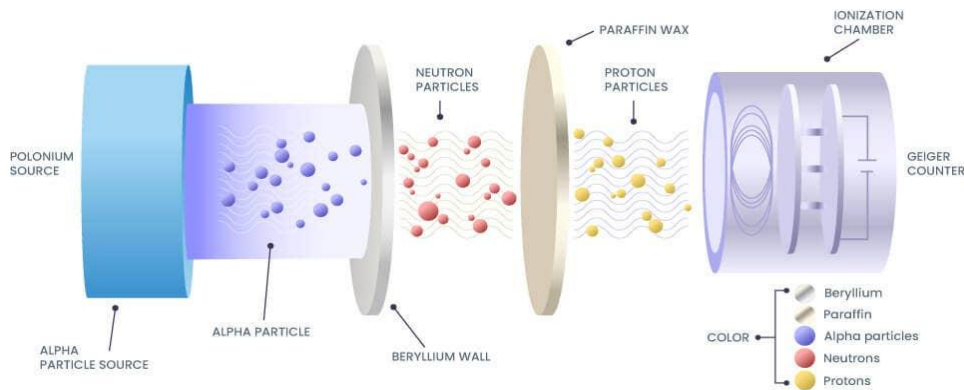


Figure II.8 : Expérience de Chadwick :

Tableau II-1 : Mise en évidence des constituants de l'atome et leurs propriétés.

Particule et symbole	Auteurs des premières mesures	Charge *	Masses (m_e, m_p, m_n) [†] arrondies à 4 chiffres après la virgule
Électron du grec <i>ēlektron</i> : ambre e^-	J. J. Thomson (1897) R. A. Millikan (1911)	$-e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ C (arrondie à $-1,6 \cdot 10^{-19}$ C)	$9,1094 \cdot 10^{-31}$ kg (arrondie à $9,11 \cdot 10^{-31}$ kg)
Proton du grec <i>prōtos</i> : premier p	E. Rutherford (1910)	$+e = +1,602 \cdot 10^{-19}$ C (arrondie à $+1,6 \cdot 10^{-19}$ C)	$1,6726 \cdot 10^{-27}$ kg (arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg)
Neutron n	J. Chadwick (1932)	0	$1,6749 \cdot 10^{-27}$ kg (arrondie à $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg)

II.2. Modèle de l'atome :

Un atome peut être modélisé par une structure présentant un corps compact central chargé positivement appelé noyau autour duquel gravitent des électrons comme des planètes autour du soleil.

A- Le noyau.

Le noyau est composé des *protons* et des *neutrons* appelés nucléons.

B- Le proton

C'est une particule de charge positive. Elle est caractérisée par :

Masse : $m_p = 1.00727 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{kg} = 1836,1 m_e$.
 Charge : $q_p = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{Coulomb}$.

C- Le Neutron

C'est une particule électriquement neutre de masse sensiblement égale à celle du proton.

Masse : $m_n = 1,00866 u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{kg} = 1838,6 m_e \approx m_p$.
 Charge : $q_n = 0 \text{Coulomb}$

D- L'électron

L'électron est une particule matérielle chargée négativement, stable et ayant pour caractéristiques :

Masse : $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{kg}$
 Charge : $q_e = -e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{Coulomb}$.

II.3. Présentation et caractéristiques de l'atome (Symbole, numéro atomique Z, numéro de masse A, nombre de proton, neutrons et électron)

Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z. Un atome est symbolisé par : ${}_Z^A X$

X : représente le symbole d'une espèce atomique ou de l'élément,

Z : est le nombre de protons, appelé aussi le *numéro atomique*.

A : nombre de masse de l'atome. Il désigne le nombre de nucléons.

$A = Z + N$ Tel que $Z = \sum \text{protons}$ et $N = \sum \text{neutrons}$

Étant donné que les masses de proton et de neutron sont beaucoup plus grande que celle de l'électron ($m_p = 1836 m_e$ et $m_n = 1839 m_e$), alors la masse d'un atome est voisine de la masse de son noyau.

Remarque : La masse molaire (M) d'un élément en grammes par mole est numériquement égale à la masse atomique de l'élément en unités de masse atomique.

Un atome se compose :

- d'un noyau qui contient des neutrons en nombre N et des protons en nombre Z. Il porte donc une charge positive $+Ze$.
- des électrons chargés négativement $-Ze$.

Tableau II.2 : exemples

Symboles	Nombre de masse (A)	Nombre de protons (Z)	Nombre de neutrons(N)	Nombre d'électrons
${}^{45}_{21}\text{Sc}$	45	21	24	21 (électriquement neutre)
${}^{35}_{17}\text{Cl}$	35	17	18	17 (électriquement neutre)
${}^{24}_{12}\text{Mg}$	24	12	12	12 (électriquement neutre)
${}^{35}_{17}\text{Cl}^{-}$	35	17	18	18 (+1 électron)
${}^{35}_{17}\text{Mg}^{2+}$	24	12	12	10 (-2 électrons)

II.4. Les isotopes :**II.4.1. Définition :**

Les isotopes sont des atomes d'un même élément chimique dont les noyaux possèdent le même nombre de proton (Z), et de neutron N différents. Il existe 1200 isotopes dont 300 stables. Les isotopes ont des propriétés chimiques identiques et des propriétés physiques différentes.

Exemples: (${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$)

II.4.2. Masse moyenne des isotopes :

Pour un élément chimique possède plusieurs isotopes, sa masse est la moyenne pondérée de la masse de ses différents isotopes.

$$* \text{La masse molaire moyenne : } M = \sum \frac{x_i \times M_i}{100}$$

$$* \text{La masse atomique moyenne : } m = \sum \frac{x_i \times m_i}{100}$$

$$\sum x_i = x_1 + x_2 + x_3 = 100$$

M_i : masse molaire de l'isotope i.

m_i : masse atomique de l'isotope i

$M \approx m \approx A_i$: nombre de masse de l'isotope.

x_i : Abondance relative i (% de l'isotope)

$$100.M = 78,99. 23,9850 + 10,00. 24,9858 + 11,01. 25,9826$$

Exemple : Le magnésium naturel comprend 3 isotopes

$^{24}_{12}\text{Mg}$: $a_i = 78,60$ % et $m = 23,9850$ uma

$^{25}_{12}\text{Mg}$: $a_i = 10,10$ % et $m = 24,9858$ uma

$^{26}_{12}\text{Mg}$: $a_i = 11,30$ % et $m = 25,9826$ uma

Donc la masse atomique relative est :

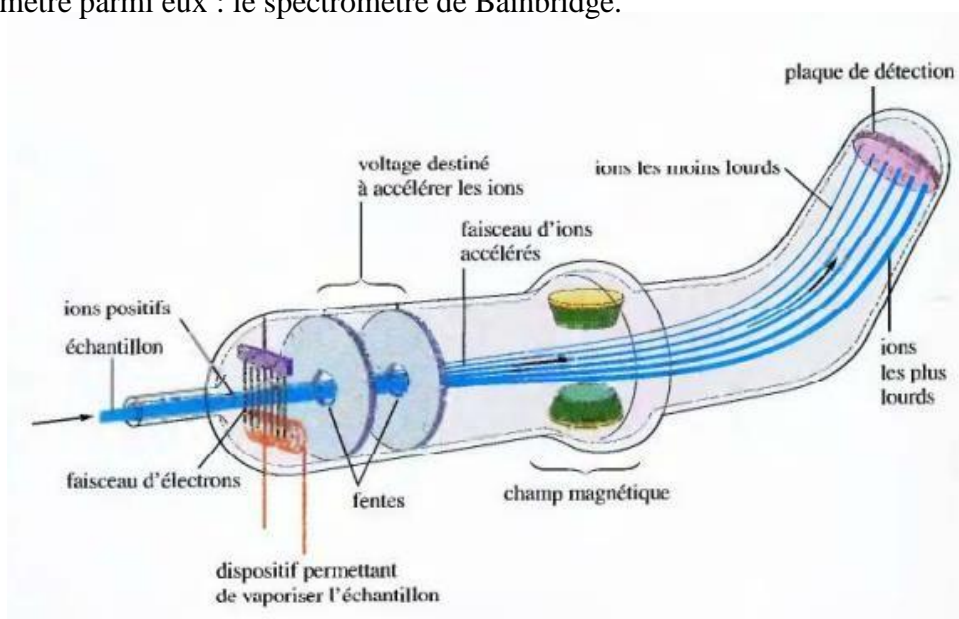
$$(23,9850 \times 78,60) + (24,9858 \times 10,10) + (25,9826 \times 11,30) / 100 = 24,312 \text{ uma}$$

II.4.3. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique :

II.4.3.1. Détermination de la masse moyenne d'un atome : Spectrométrie de masse :

spectrographe de Bainbridge :

Pour déterminer la masse d'un atome, la méthode la plus pratique consiste à mesurer le rapport q/M de l'atome ionisé, q étant la charge de l'ion, et M sa masse, les appareils employés sont des spectromètres de masses, ils mesurent le rapport q/M , il existe plusieurs types de spectromètre parmi eux : le spectromètre de Bainbridge.

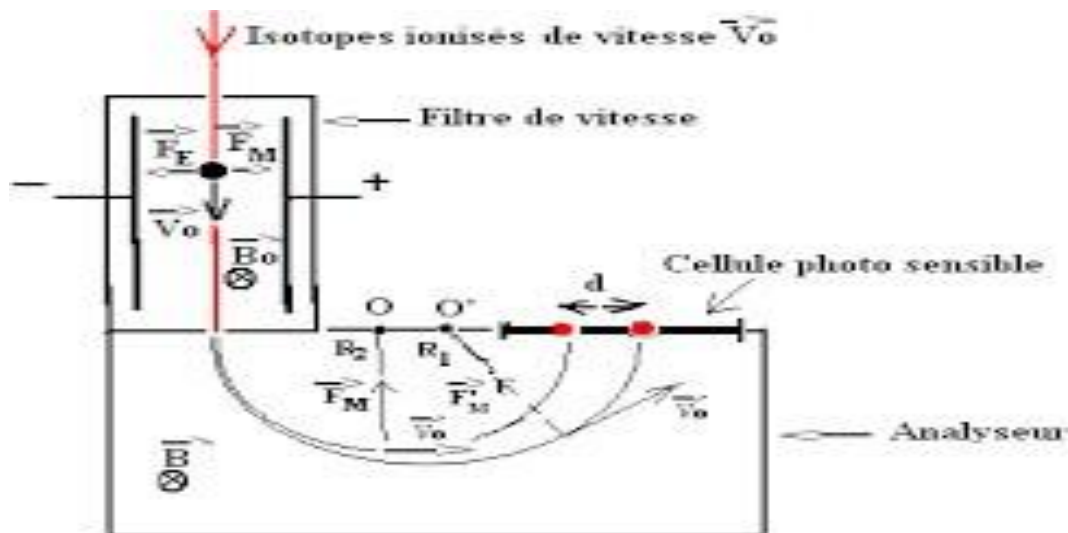


II.9. Spectrographe de masse

Le spectrographe de masse de Bainbridge est un appareil permettant de mesurer la masse d'une particule chargée en mesurant sa déviation dans un champ magnétique uniforme.

Ce spectrophotomètre comprend : **Chambre d'ionisation, le filtre de vitesse, l'analyseur et le détecteur d'ions**

II.4.3.2. Principe du spectromètre de masse de Bainbridge :



1. Chambre d'ionisation : Les matériaux gazeux à analyser sont ionisés par des électrons, les ions ainsi formés sont animés de vitesse différentes lorsqu'ils pénètrent dans le filtre de vitesse.

2. Filtre de vitesse : Les ions produits sont introduits dans le sélecteur de vitesse.

Dans cette zone les ions (masse m et charge $+q$) sont soumis à un champ électrique E et à un champ magnétique uniformes et perpendiculaires.

Dans le filtre de vitesse les ions sont soumis à la force électrique $F_e = q \cdot E$ et à la force magnétique $F_m = q (V_0 \wedge B_0)$ (F_e et F_m ont des directions parallèles et des sens opposés).

- L'orientation du champ magnétique suit la règle des trois doigts : pouce (B), index (V) et le majeur (F_m).
- L'orientation du vecteur champ électrique E se fait de la plaque (+) vers (-) La déviation du faisceau est nulle si ces forces se compensent.

$$F_m = F_e \Rightarrow q \cdot E = q \cdot V_0 \cdot B_0 \Rightarrow v = E/B_0$$

La vitesse initiale V des ions qui peuvent pénétrer dans la chambre d'analyse est donc égale à :

$$v_0 = \frac{E}{B_0} \quad (1)$$

3. L'analyseur : Les ions sont ensuite soumis à l'action d'un seul champ magnétique et décrivent dans la chambre d'analyse (ou règne un vide poussé) une trajectoire circulaire dont le rayon est donné par la relation :

$$F_m = F_c \text{ donc } q.v.B = \frac{mv^2}{R} \text{ donc } q.B = \frac{mv}{R}$$

$$\boxed{\mathbf{R} = \frac{mv}{qB}} \quad (2)$$

On ne prend en compte que les ions de charge $q = +1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

4. Détecteur d'ion : L'ion ainsi dévié impressionne la plaque photographique où est détecté

par une

$$\text{Isotope 1 : } \boxed{R_1 = \frac{m_1 v}{qB} = \frac{M_1 v}{N_a q B}} \quad (3)$$

$$\text{Isotope 2 : } \boxed{R_2 = \frac{m_2 v}{qB} = \frac{M_2 v}{N_a q B}} \quad (4)$$

$d = 2(R_2 - R_1)$, tel que d est la distance qui sépare les deux isotopes et R le rayon de la trajectoire de l'isotope.

De 3 et 4 on obtient :

$$\Rightarrow \frac{R_1}{m_1} = \frac{R_2}{m_2} = \text{constante}$$

II.5. Défaut de masse et énergie de liaison

Les noyaux des atomes qui existent dans la nature sont en général stables, mais certains d'entre eux se transforment spontanément en émettant un rayonnement. Ce rayonnement est accompagné d'une perte de masse du noyau et par conséquent une libération de l'énergie.

II.651. Défaut de masse :

Le défaut de masse d'un noyau est la différence entre la somme des masses des A nucléons isolés (Z protons et N neutrons) au repos, et la masse du noyau constitué, également au repos. La masse réelle du noyau (m_{noyau}) est toujours inférieure à la somme des masses de ses nucléons séparés. La formule du défaut de masse est :

$$\boxed{\Delta m = (Z \times m_p + N \times m_n) - m_{\text{noyau}}}$$

II.5.2. Énergie de liaison et énergie de cohésion des noyaux :

L'énergie de liaison (EL) d'un noyau correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier complètement le noyau en ses nucléons isolés. Elle s'exprime par la conversion du défaut de masse en énergie selon la relation d'Einstein ($E_L = \Delta m \times c^2$), et représente une énergie positive caractéristique de la stabilité du noyau.

C : célérité ou vitesse de la lumière dans le vide $C = 3.10^8 \text{m/s}$

Exemple : Le deutérium 2D est un isotope de l'hydrogène. On donne : $m(n) = 1,008665 \text{u.m.a}$;

$m(p) = 1,007277 \text{u.m.a}$; $m(\text{noyau}) = 2,014102 \text{ u.m.a}$.

Calculer l'énergie de liaison de cet isotope, en joule par mole puis en MeV.

$$\Delta m = (m_p + m_n) - m_{\text{noyau}} = 0,00184 \text{ u.m.a}$$

$$= 0,0084 * 1.66 * 10^{-24} = 1,395.10^{-26} \text{ g} = 1,395.10^{-29} \text{ Kg}$$

$$\text{On a: } E_L = \Delta m \times c^2.$$

$$\text{On trouve : } E_L = 1,395.10^{-29} \times 3.10^8 = 2,7 \times 10^{-13} \text{ Jnoyau} = 1,685 \text{ MeV/noyau}$$

Cette énergie pourra être calculée directement on utilisant l'énergie d'un uma qui est égale à 931,5 MeV:

$$E_L = (0,00184 \times 931,5) \text{ MeV} = 1,71396 \text{ MeV/noyau}.$$

I.5.3. Énergie de liaison par nucléon courbe d'Aston :

Afin de comparer la stabilité des noyaux, il est préférable de raisonner en terme d'énergie de liaison (cohésion) par nucléons définie comme étant le rapport de l'énergie de liaison du noyau (E_L) par le nombre de nucléons A . E_L/A est exprimé en **MeV/ nucléon**. Plus le rapport E_L/A est grand plus le noyau est stable.

Les noyaux les moins stables peuvent tendre vers un état plus stable grâce à des réactions nucléaires.

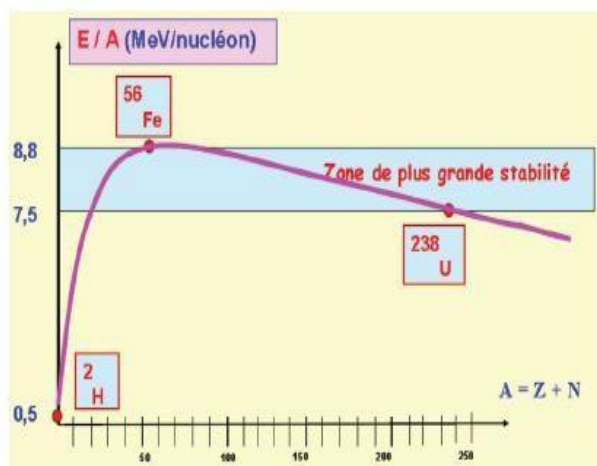


Figure II- 10 : courbe d'Aston

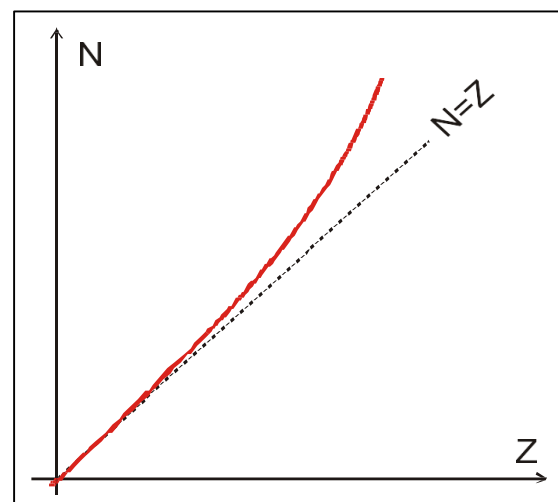


Figure II-11 : Courbe de stabilité

La courbe de stabilité des nucléides indique l'allure du nombre de neutrons en fonction du

nombre de protons pour les quelque 1500 nucléides stables connus. Plus le nombre de protons augmente et plus le nombre de neutrons devra augmenter pour que le nucléide soit stable. Autrement dit, un noyau aura une stabilité parfaite s'il contient autant de neutrons N que de protons Z .

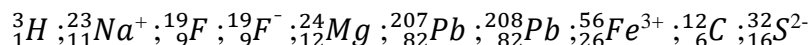
- $N = Z \Rightarrow$ Stabilité parfaite du noyau.
- $N < Z \Rightarrow$ Instabilité par excès de protons (émission de β^+).
- $N > Z \Rightarrow$ Instabilité par excès de neutrons (émission de β^-).
- $Z > 84 \Rightarrow$ Le nombre de protons devient trop élevé et donc ils sont tous radioactifs (émission α (He^{2+})).

La stabilité ou l'instabilité d'un nucléide donné :

Si le rapport $\frac{A-Z}{Z} \geq 1,5$ on dit que le noyau est instable.

Exercices d'applications**Exercice 01 :**

Soient les éléments suivants :



- 1) Pourquoi a-t-on défini le numéro atomique d'un élément chimique par le nombre de protons et non par le nombre d'électrons ?
- 2) Déterminer la composition de chaque élément (nombre de protons, nombre de masse, nombre de neutrons et nombre d'électrons).
- 3) Parmi les éléments cités ci-dessus, y a-t-il des paires d'isotopes ? Lesquels ?

Correction de l'exercice 1 :

- 1) Le numéro atomique (Z) définit l'identité d'un élément chimique car il correspond au nombre de protons dans le noyau, qui ne change jamais pour un même élément. Le nombre d'électrons peut varier si l'atome devient un ion (chargé), mais le nombre de protons reste strictement constant, donc c'est le critère universel de description d'un élément.

2)

Symbole	Protons	Nombre de masse A	Neutrons	Électrons
3_1H	1	3	2	1
${}^{23}_{11}Na^+$	11	23	12	10
${}^{19}_9F^-$	9	19	10	9
${}^{19}_9F^-$	9	19	10	10
${}^{24}_{12}Mg$	12	24	12	12
${}^{207}_{82}Pb$	82	207	125	82
${}^{208}_{82}Pb$	82	208	126	82
${}^{56}_{26}Fe^{3+}$	26	56	30	23
${}^{12}_6C$	6	12	6	6
${}^{32}_{16}S^{2-}$	16	32	16	18

- 3) Les deux plombs (${}^{207}_{82}Pb$ et ${}^{208}_{82}Pb$) sont des isotopes du plomb, car ils ont le même numéro atomique (82) mais un nombre de masse différent.

Exercice 02 :

1) Donner la définition de l'unité de masse atomique (uma) puis calculer sa valeur en Kg.

2) Soient les masses suivantes :

$$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} ; m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} ; m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$

a- Donner l'équivalent en uma de la masse du proton, du neutron et de l'électron.

b- Calculer l'équivalent énergétique de l'uma en joules et en MeV.

c- Calculer les défauts de masses puis les énergies de liaison par nucléon des deux noyaux :

${}_{92}^{235}\text{U}$ et ${}_{54}^{140}\text{Xe}$. Lequel est le plus stable ?

Données : $m({}^{235}\text{U}) = 234,9942 \text{ uma} ; m({}^{140}\text{Xe}) = 139,9252 \text{ uma}$.

Correction de l'exercice 2:

1. Définition de l'unité de masse atomique (uma) :

L'uma est définie comme 1/12 de la masse d'un atome de carbone ${}^{12}\text{C}$.

$$1 \text{ uma} = \frac{\text{masse d'un atome de } {}^{12}\text{C}}{12} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_a} = \frac{1}{12} \times \frac{12}{6,023 \times 10^{23}} = 1,66054 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Sa valeur en kilogrammes est environ :

$$1 \text{ uma} = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

2. Données :

$$m_p = 1,6726 \times 10^{-27} \text{ kg} ; m_n = 1,6749 \times 10^{-27} \text{ kg} ; m_e = 9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

a) Masse équivalente en uma :

$$m_p = \frac{1,6726 \times 10^{-27}}{1,66054 \times 10^{-27}} = 1,0073 \text{ uma}$$

$$m_n = \frac{1,6749 \times 10^{-27}}{1,66054 \times 10^{-27}} = 1,0086 \text{ uma}$$

$$m_e = \frac{9,1094 \times 10^{-31}}{1,66054 \times 10^{-27}} = 0,00055 \text{ uma}$$

b) Équivalent énergétique de 1 uma :

Énergie selon la relation $E = mc^2$

$$E = 1,66054 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2 = 1,494 \times 10^{-10} \text{ J}$$

Conversion en MeV ($1 \text{ J} = 6,242 \times 10^{12} \text{ MeV}$),

$$E = 1,494 \times 10^{-10} \times 6,242 \times 10^{12} = 932,9 \text{ MeV}$$

c) Défauts de masse et énergies de liaison des noyaux ${}_{92}^{235}\text{U}$ et ${}_{54}^{140}\text{Xe}$

Défaut de masse : $\Delta m = (Zm_p + (A - Z)m_n) - (m_{\text{noyau}})$.

$$\Delta m({}^{235}\text{U}) = (92 \times 1,0073 + (235 - 92) \times 1,0086) - 234,9942 = 1,9106 \text{ uma}$$

$$\Delta m(^{140}\text{Xe}) = (54 \times 1,0073 + (140 - 54) \times 1,0086) - 139,9252 = 1,2107 \text{ uma}$$

- Énergie de liaison (MeV) :

$$E_l(^{235}\text{U}) = 1,9106 \times 932,9 = 1782,3 \text{ MeV}$$

$$E_l(^{140}\text{Xe}) = 1,2107 \times 932,9 = 1129,4 \text{ MeV}$$

- Énergie de liaison par nucléon :

$$E_l/A(^{235}\text{U}) = \frac{1782,3}{235} = 7,58 \text{ MeV}$$

$$E_l/A(^{140}\text{Xe}) = \frac{1129,4}{140} = 8,07 \text{ MeV}$$

Le noyau $^{140}_{54}\text{Xe}$ est plus stable car il possède une énergie de liaison par nucléon plus élevée .

Exercice 03 :

Le Béryllium Be ($Z = 4$) ne possède qu'un seul isotope stable ^9Be .

- 1) Donner la composition de cet atome (A, Z et N)
- 2) Déterminer la masse théorique d'un noyau de cet isotope en uma.
- 3) En déduire sa masse molaire théorique en g/mol.
- 4) Comparer la masse molaire théorique calculée à sa masse molaire réelle qui est de 9,012 g/mol. A quoi est due la différence observée ?

Correction de l'exercice 03 :

- 1) Composition de l'atome : $Z = 4$, $A = 9$, $N = 5$

- 2) Masse théorique du noyau en uma

$$\text{La masse théorique du noyau} = (Z \times m_p) + (N \times m_n)$$

Donc : $M_{\text{théorique}} = 4 \times 1,007276 + 5 \times 1,008665 = 9,072429 \text{ uma}$

- 3) Masse molaire théorique en g/mol : La masse molaire théorique (en g/mol) est numériquement égale à la masse en uma car $1 \text{ uma} = \frac{1 \times N_a}{N_a} 1 \text{ g/mol}$.

$$\text{Donc la masse molaire théorique} = 9,072429 \text{ g/mol}$$

- 4) Comparaison avec la masse molaire réelle

- Masse molaire réelle du $^9\text{Be} = 9,012 \text{ g/mol}$
- Masse molaire théorique calculée = 9,072429 g/mol

La différence est due à l'énergie de liaison nucléaire qui fait que la masse réelle du noyau est inférieure à la somme des masses des protons et neutrons pris séparément. Cette perte de masse correspond à la masse équivalente à l'énergie de liaison (selon la célèbre relation d'Einstein $E = mc^2$).

Exercice 4:

- 1) Préciser la composition du noyau de l'isotope du radium ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ et celui de l'uranium ${}^{235}_{92}\text{U}$.
- 2) Calculer le défaut de masse dans l'uranium en unité de masse atomique puis en kilogramme.
- 3) Déterminer l'énergie de liaison en Joule, en MeV et en MeV/nucléon, de l'isotope ${}^{235}_{92}\text{U}$.
- 4) Comparer la stabilité du noyau d'uranium à celle du noyau du radium dont l'énergie de liaison par nucléon est de 7,66 MeV/nucléon.
- 5) Calculer, en kJ, l'énergie libérée lors de la formation d'un gramme d'uranium.

Données : $m_p = 1,0076 \text{ uma}$; $m_n = 1,0089 \text{ uma}$; $m({}^{235}\text{U}) = 234,9933 \text{ uma}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$

Correction Exercice 4

1- La composition des noyaux est la suivante.

- ${}^{235}_{92}\text{U} \rightarrow 92 \text{ protons et } 143 \text{ neutrons.}$
- ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow 88 \text{ protons et } 138 \text{ neutrons.}$

2- Défaut de masse de l'uranium

Défaut de masse en uma :

$$\Delta m = (Zm_p + (A - Z)m_n) - (m_{\text{noyau}}) = (92(1,0076) + 143(1,0089)) - (234,9933)$$

$$\Delta m = 1,9786 \text{ uma} = 3,29 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

3- Énergie de liaison du noyau d'uranium

Formule : $E_L = \Delta m c^2$

$$E_L = 3,29 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2 = 2,96 \times 10^{-10} \text{ j/noyau}$$

Ou bien en Mev : $E_L = \Delta m(\text{uma}) \times 931,5 = 1,9786 \times 931,5 \approx 1,84 \times 10^3 \text{ Mev}$

$$E_L \approx 1,84 \times 10^3 \text{ MevMev/noyau}$$

Énergie de liaison par nucléon :

$$\frac{E_L}{A} = \frac{1,84 \times 10^3}{235} = 7,8 \text{ Mev/nucleon}$$

4- Comparaison de stabilité :

- ${}^{235}_{92}\text{U}$: énergie de liaison $\approx 7,8$
- ${}^{226}_{88}\text{Ra}$: donnée de l'énoncé = 7,66

Comme l'énergie de liaison par nucléon de l'uranium est légèrement plus grande, son noyau est un peu plus stable que celui du radium sur le plan purement énergétique, même si les deux sont radioactifs

5- Énergie libérée lors de la formation de 1 g d'uranium

Énergie de liaison par noyau (en J) : $E_L = 2,96 \times 10^{-10} \text{ J}$

Nombre de noyaux dans 1 g de ${}^{235}_{92}\text{U}$:

$$N = n N_A = \frac{1}{235} \times 6,023 \times 10^{23} = 2,57 \times 10^{21} \text{ noyaux}$$

Énergie totale libérée pour 1 g :

$$E_{\text{tot}} = N E_L = 2,57 \times 10^{21} \times 2,96 \times 10^{-10} = 7,6 \times 10^{11} \text{ J/g}$$

Conversion en kJ : $E_{\text{tot}} = 7,6 \times 10^8 \text{ J/Kg}$

Exercice 05 :

Le potassium existe sous forme de trois isotopes : ${}^{39}_{19}\text{K}$, ${}^{40}_{19}\text{K}$ et ${}^{41}_{19}\text{K}$ dont les masses atomiques respectives sont : 38,9637 uma, 39,9640 uma et 40,9618 uma. L'isotope 40 est le plus rare, son abondance naturelle est de 0,012 %. Sachant que la masse molaire du potassium naturel est de 39,102 uma.

- 1) Calculer les abondances des isotopes 39 et 41 dans le potassium naturel.
- 2) Calculer l'énergie de liaison des noyaux des isotopes.
- 3) Quel est l'isotope le plus stable ?

Correction de l'exercice 05 :

- 1) Calcul des abondances des isotopes ${}^{39}\text{K}$ et ${}^{41}\text{K}$:

Soient $x_1 = A({}^{39}\text{K})$ et $x_3 = A({}^{41}\text{K})$, avec :

$$x_1 + x_3 + 0,012 = 100 \Rightarrow x_3 = 99,988 - x_1$$

La masse molaire naturelle est la moyenne pondérée : $M = \sum \frac{x_i \times M_i}{100}$

$$\frac{38,9637 x_1 + 39,9640 \times 0,012 + 40,9618 x_3}{100} = 39,102$$

$$38,9637 x_1 + 0,0047957 + 40,9618 x_3 = 39,102$$

On remplace x_3 : $38,9637 x_1 + 40,9618(99,988 - x_1) = 39,0972$

$$x_1 = \frac{1,8601}{1,9981} = 0,9307 = 93,07\%$$

Donc : $x_3 = 99,988 - 93,0 = 6,92\%$

- 2) Calcul de l'énergie de liaison des noyaux des isotopes :

$$\text{Défaut de masse : } \Delta m = M_{\text{th}} - M_{\text{isotope}} = (Zm_p + Nm_n) - m_{\text{isotope}}$$

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

- ${}^{39}_{19}\text{K} : E_L = 0,3490 \times 1,6 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2 = 5,2 \times 10^{-11} \text{ J/noyau}$

Ou bien en Mev : $E_L = \Delta m(\text{uma}) \times 931,5 = 0,3490 \times 931,5 = 325 \text{ Mev/noyau}$

En joules par mole : $E_l \times N_A$ où $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ molécules/mol

Énergie liaison par nucléon : $\frac{E_l}{A} = \frac{325}{39} = 8,3$

- ${}^{40}_{19}\text{K} : E_L = 5,3 \times 10^{-11} \text{ J} = 333 \text{ Mev}$ et $\frac{E_l}{A} = 8,32 \text{ Mev/nucleon}$

- ${}^{41}_{19}\text{K} : E_L = 5,5 \times 10^{-11} \text{ J} = 343 \text{ Mev}$ et $\frac{E_l}{A} = 8,4 \text{ Mev/nucleon}$

2) Isotope le plus stable

L'isotope le plus stable est celui ayant la plus grande énergie de liaison par nucléon. Généralement, ${}^{39}\text{K}$ et ${}^{41}\text{K}$ sont stables, tandis que ${}^{40}\text{K}$ est radioactif et le plus rare. Comme les énergies de liaison par nucléon sont très proches ${}^{39}\text{K}$ peut être considéré comme le plus stable puisqu'il est le plus abondant.

Exercice 06 :

Au total le néon possède 19 isotopes qui sont connus. Parmi eux, seules ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{21}\text{Ne}$ et ${}^{22}\text{Ne}$ sont stables et se trouvent également dans la nature. Le ${}^{20}\text{Ne}$ est de loin le plus courant et représente 90,92% des isotopes.

1. Calculer les abondances relatives des isotopes ${}^{21}\text{Ne}$ et ${}^{22}\text{Ne}$ sachant que la masse atomique moyenne du néon naturel ($Z = 10$) est de 20,1713 uma.

2. Déduire la masse molaire du néon naturel en g/mol en justifiant votre réponse.

3. Calculer l'énergie de liaison (cohésion) du noyau.

II. A l'aide d'un spectrographe de masse de Bainbridge, on sépare deux isotopes, porteurs d'une charge élémentaire positive : ${}^{20}\text{Ne}^+$ et ${}^{21}\text{Ne}^+$, leur vitesse à l'entrée de l'analyseur est $v = 10^4$ m/s. Dans cette partie du spectrographe et sous l'effet d'un champ d'induction magnétique $B = 0,1$ Tesla. Les trajectoires de ces deux isotopes sont des demi-cercles de rayons R_1 et R_2 respectivement.

1. Représenter le schéma correspondant.

2. Calculer R_1 et R_2 et déduire la distance d entre les deux points d'impact des deux ions sur la plaque photographique.

Données : ${}^{20}\text{Ne} = 19,9924$ uma, ${}^{21}\text{Ne} = 20,9939$ uma, ${}^{22}\text{Ne} = 21,9914$ uma.

Corrigé de l'exercice 06

1) Calcul des abondances relatives de ^{21}Ne et ^{22}Ne

On a la condition : $90,92 + x_2 + x_3 = 100 \Rightarrow x_2 + x_3 = 90,8$

La masse moyenne est donnée par :

$$\frac{19,9924 \times 90,92 + 20,9939x_2 + 21,9914x_3}{100} = 20,1713$$

^{21}Ne : En remplaçant : $x_3 = 90,8 - x_2$

$$20,9939x_2 + 21,9914(90,8 - x_2) = 1,9953$$

Donc : $x_2 = 2\%$ et pour ^{22}Ne $x_3 = 90,8 - 2 = 8,88\%$

2) Masse molaire du néon naturel

La masse molaire en g/mol est égale à la masse atomique moyenne en uma car $1 \text{ uma} = 1 \text{ g/mol}$. Donc : $M_{\text{nat, g/mol}} = M_{\text{nat, uma}} = 20,1713 \text{ g/mol}$

3) Énergie de liaison de l'isotope le plus abondant ^{20}Ne

$$\Delta m = Zm_p + Nm_n - M(^{20}\text{Ne})$$

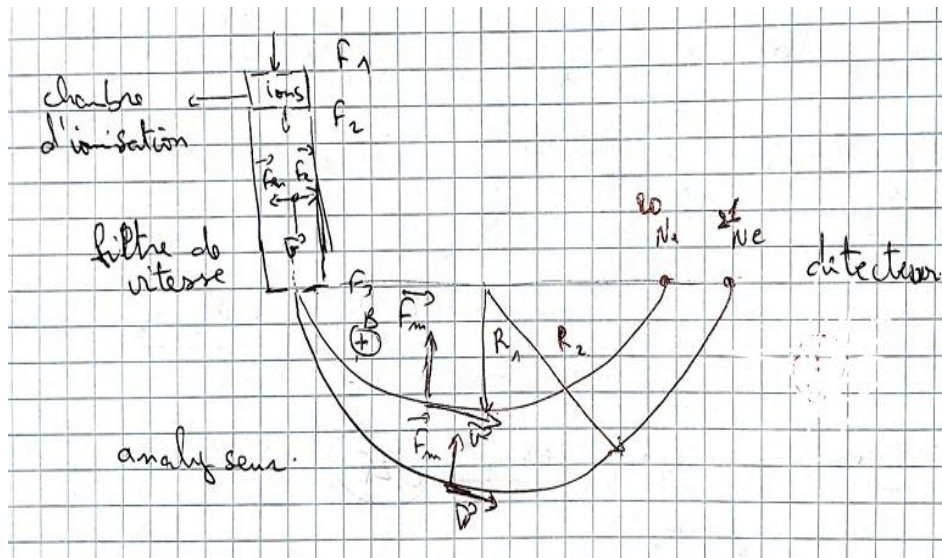
$$\Delta m = 10 \times 1,007276 + 10 \times 1,008665 - 19,992 = 0,1615 \text{ uma}$$

Énergie de liaison totale : $E_l = \Delta m \times 931,5 = 0,1615 \times 931,5 = 150,5 \text{ MeV}$

Énergie par nucléon : $\frac{E_l}{20} = 7,53 \text{ MeV/noyau}$

II. Spectrographe de masse de Bainbridge

1) Schéma :



2) L'expression du rayon dans un champ magnétique pour une particule chargée :

$$R = \frac{mv}{qB}$$

$$\text{Calcul : } R_1 = \frac{m_{20} \times v}{qB} = \frac{3,32 \times 10^{-26} \times 10^4}{1,6 \times 10^{-19} \times 0,1} = 0,02075 \text{ m} = 2,075 \text{ cm}$$

$$R_2 = \frac{m_{21} \times v}{qB} = \frac{3,48 \times 10^{-26} \times 10^4}{1,6 \times 10^{-19} \times 0,1} = 0,02175 \text{ m} = 2,175 \text{ cm}$$

$$\text{Distance entre points d'impact : } d = 2R_2 - 2R_1 = 0,2 \text{ cm} = 2 \text{ mm}$$

Exercice 07 :

A l'aide du spectrographe de masse de Bainbridge, on sépare deux sources d'ions, porteurs d'une charge élémentaire positive : l'un est l'isotope ^{14}N . Leur vitesse est $v = 400 \text{ Km/s}$ à l'entrée du champ d'induction magnétique $B = 0,2 \text{ tesla}$. Calculer la masse atomique de l'ion inconnu, sachant qu'il est le plus lourd et que la distance séparant les points d'impact sur la plaque photographique est $d = 4,15 \text{ cm}$.

Corrigé de l'exercice 07

$$qvB = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow r = \frac{mv}{qB}$$

$$d = 2r_x - 2r_N = \frac{2m_x v}{qB} - \frac{2m_N v}{qB} = \frac{2v}{qB} (m_x - m_N)$$

$$m_x = m_N + \frac{dqB}{2v}$$

Calcul de la masse inconnue :

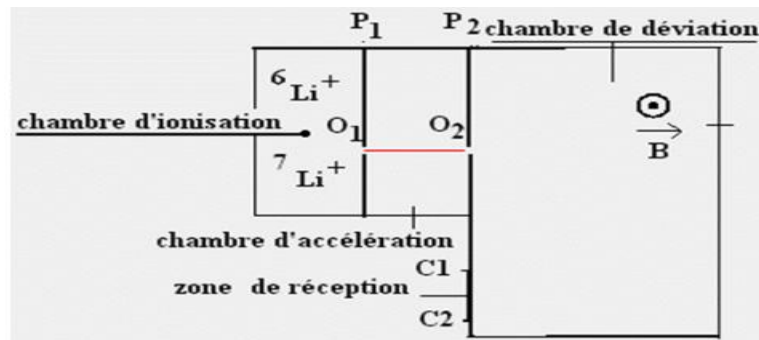
$$m_x = 2,3247 \times 10^{-26} + \frac{0,0415 \times 1,602 \times 10^{-19} \times 0,2}{4 \times 10^5}$$

$$m_x = 2,3247 \times 10^{-26} + \frac{1,32966 \times 10^{-21}}{4 \times 10^5} = 2,3247 \times 10^{-26} + 3,32415 \times 10^{-27} = 2,4 \times 10^{-26} \text{ kg} = 15 \text{ uma}$$

L'ion inconnu de masse atomique la plus élevée a une masse d'environ 15 uma, ce qui correspond à l'isotope ^{15}N .

Exercice 08 :

I- On dispose d'un spectrographe de masse schématisé en figure ci-dessous :



1) On souhaite séparer les ions ${}^7\text{Li}^{++}$, ${}^6\text{Li}^{++}$, qui ont la même charge q mais des masses différentes m_1 et m_2 .

Au point O_1 , la vitesse initiale des ions est négligeable. Ils sont accélérés par une tension U appliquée entre deux plaques P_1 et P_2 . Après accélération, ils pénètrent au point O_2 dans un analyseur soumis à un champ magnétique uniforme B .

a) En utilisant les relations entre les forces, déterminer l'expression de la vitesse v des ions entrant dans l'analyseur en fonction de la distance d séparant les impacts des deux isotopes sur la plaque détectrice.

b) Calculer numériquement la vitesse v des ions en utilisant les valeurs suivantes :

$$d = 0,02 \text{ m}, \quad q = 2e, \quad B = 0,5 \text{ Tesla}, \quad N_A = 6,023 \cdot 10^{23}.$$

2) Dans ces conditions, on observe quatre points d'impacts différents sur la plaque détectrice correspondant aux ions ${}^7\text{Li}^+$, ${}^6\text{Li}^+$, ${}^6\text{Li}^{++}$, et ${}^7\text{Li}^{++}$.

a) Exprimer les rayons R des trajectoires décrites par chacun des ions en fonction de leur masse molaire, charge, vitesse, constante d'Avogadro et champ magnétique B .

b) Classer les rayons R des ions détectés par ordre croissant en justifiant ce classement.

II- On considère ensuite un noyau de ${}^7_3\text{Li}$

1. Calculer la masse théorique de ce noyau à partir des masses des protons et des neutrons.

2. Sachant que la masse réelle du noyau ${}^7_3\text{Li}$ est $7,01001 \text{ u.m.a}$, déterminer son défaut de masse.

3. Exprimer en MeV l'énergie de liaison associée à ce noyau.

4. Calculer l'énergie de liaison par nucléon du noyau ${}^7_3\text{Li}$.

5. L'énergie de liaison par nucléon du fer (Fe) étant de $8,5 \text{ MeV/nucléons}$, comparer la stabilité du lithium à celle du fer.

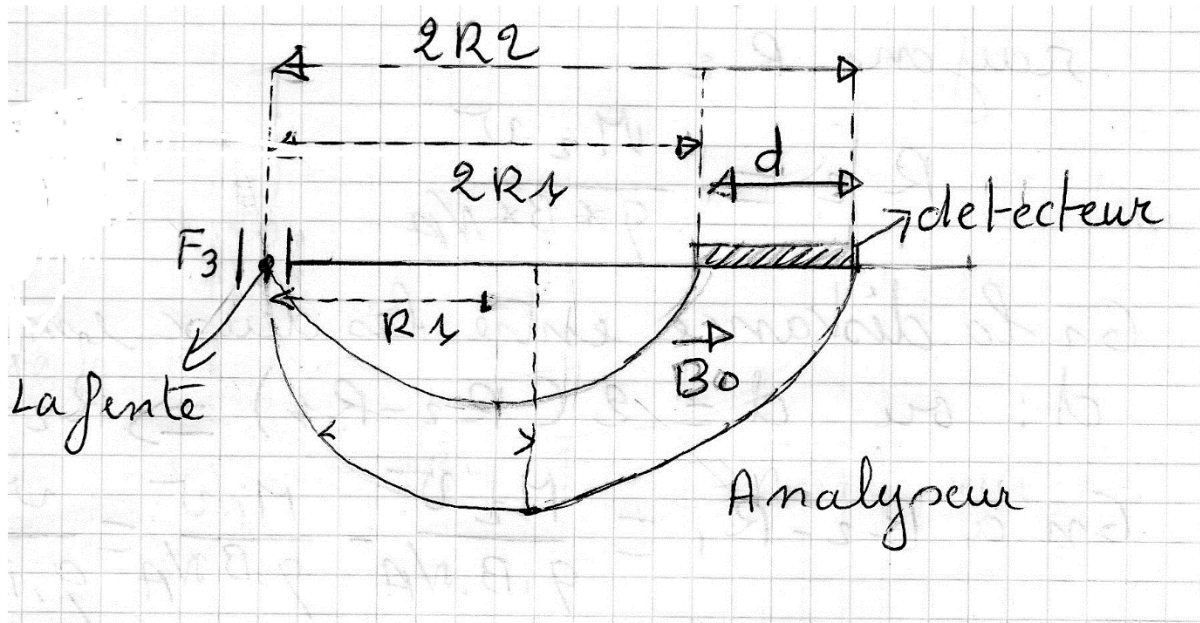
6. Calculer la masse molaire atomique de ${}^7_3\text{Li}$ en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

7. Le lithium naturel est constitué de deux isotopes stables : ${}^6_3\text{Li}$ et ${}^7_3\text{Li}$. En utilisant la masse molaire moyenne du lithium ($M(\text{Li})=6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) déterminer la proportion de chacun de ces isotopes dans la nature.

Données : $M_{\text{proton}}=1,007278 \text{ u.m.a}$, $M_{\text{neutron}}=1,008665 \text{ u.m.a}$, $M_{\text{atomique}} \text{ du } {}^6_3\text{Li}=6,0151 \text{ u}$,
 $M_{\text{atomique}} \text{ du } {}^7_3\text{Li}=7,0160 \text{ u.m.a}$

Corrige de l'exercice 8

I- 1-a- Calcul de la vitesse des ions qui entrent dans l'analyseur :



$$F_m = q.v.B \quad \text{et} \quad F_c = m.v^2 / R$$

$$F_m = F_c \quad \text{donc} \quad q.v.B = \frac{mv^2}{R} \quad \text{donc} \quad q.B = \frac{mv}{R}$$

Où m est la masse de l'ion et R le rayon de la trajectoire décrite par l'ion

$$\text{On sait que } m = \frac{qBR}{v} \Rightarrow R = \frac{mv}{qB}$$

-Les ions ${}^7\text{Li}^{++}$, de masse molaire M_1 décrivent une circonférence de rayon R_1

$$R_1 = \frac{m_1 v}{qB} = \frac{M_1 v}{N_a q B}$$

-Les ions ${}^6\text{Li}^{++}$, de masse molaire M^2 décrivent une circonférence de rayon R_2

$$R_2 = \frac{m_2 v}{qB} = \frac{M_2 v}{N_a q B}$$

Or la distance entre les deux impacts est d , ou $d = 2(R_2 - R_1)$

$$R_2 - R_1 = \frac{M_2 v}{N_a q B} - \frac{M_1 v}{N_a q B} = d/2$$

Donc la vitesse des ions est :

$$v = \frac{dN_a q B}{2(M_2 - M_1)}$$

$$b- v = \frac{0,02 \times 6,023 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} \times 0,5}{2(7-6) \times 10^{-3}} [0,02 / 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 0,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}] / [2 \cdot (7-6) \cdot 10^{-3}]$$

$$v = 9,64 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

2) Le nombre d'impact sur la plaque photographique est quatre : ${}^7\text{Li}^{++}$, ${}^6\text{Li}^{++}$, ${}^6\text{Li}^+$, ${}^7\text{Li}^+$

a- Classement des d'impacts sur la plaque photographique :

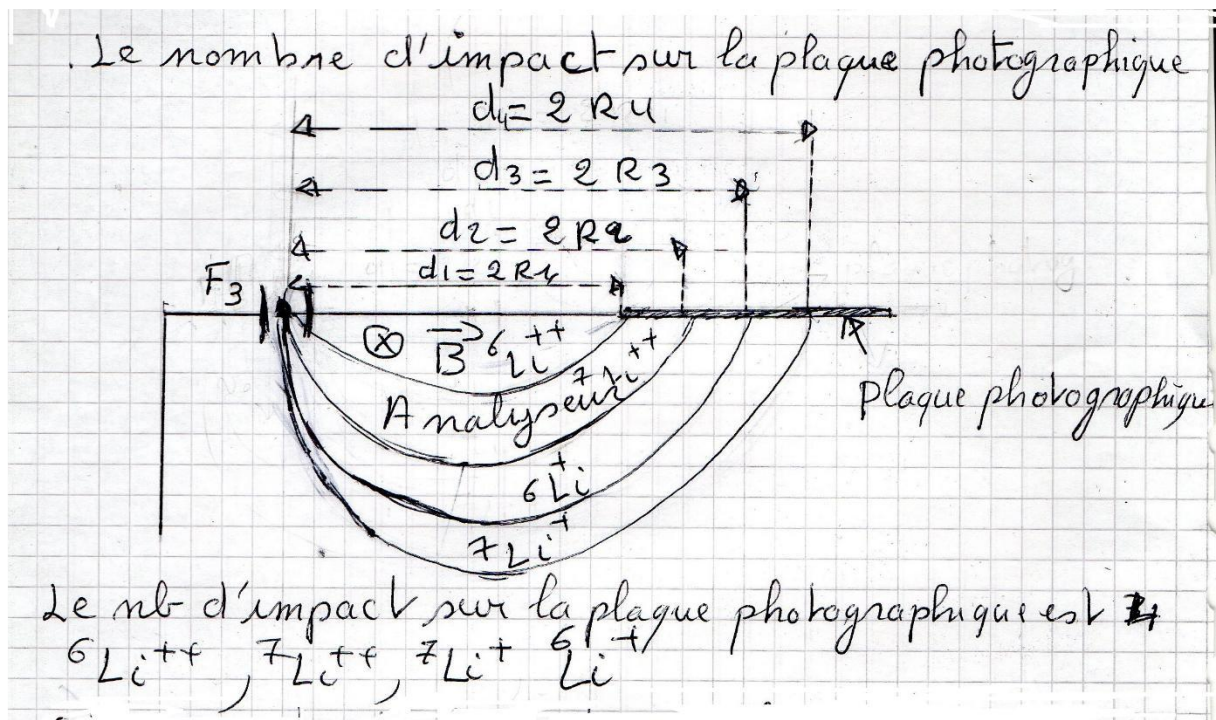
Pour: ${}^6\text{Li}^{++}$: $R_1 = \frac{M_1 v}{N_a q B}$ $R_1 = \frac{6v}{N_a q B}$, $q=2e$

${}^7\text{Li}^{++}$: $R_2 = \frac{M_2 v}{N_a q B}$ $R_2 = \frac{7v}{N_a q B}$, $q=2e$

${}^6\text{Li}^+$: $R_3 = \frac{M_1 v}{N_a q B}$ $R_3 = \frac{6v}{N_a q B}$ $q=e$

${}^7\text{Li}^+$: $R_4 = \frac{M_2 v}{N_a q B}$ $R_4 = \frac{7v}{N_a q B}$ $q=e$

b- On remarque que : $R_4 > R_3 > R_2 > R_1 \leftrightarrow d_4 > d_3 > d_2 > d_1$



II- 1- Calcule de la masse théorique du noyau ${}^7_3\text{Li}$

$$m_{th} = Zm_p + (A-Z)m_n \quad \text{ou } Z=3, A=7.$$

$$M_{th} = 3 \cdot 3 \times 1,007278 + (7-3) \cdot 1,008665 = 7,056494 \text{ u.m.a}$$

2- Calcul de défaut de masse (Δm)

$$\Delta m = m_{th} - m_{noyau} = 7,056494 - 7,01001 = 0,046484 \text{ uma}$$

$$1 \text{ u} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}, \Delta m = 0,046484 \times (1,66054 \cdot 10^{-27}) = 7,7153 \times 10^{-29} \text{ kg}$$

3- Calcul de l'énergie de liaison du noyau ${}^7_3\text{Li}$ (en MeV)

$$\text{Soit : } \Delta E = \Delta m c^2 = 7,7153 \times 10^{-29} \times 9 \times 10^{16} = 6,94 \times 10^{-12} \text{ J} \text{ ou } \Delta E = 0,046484 \cdot 931,5 = 43,3 \text{ MeV}$$

$$4- \frac{\Delta E}{A} = \frac{43,3}{7} = 6,186 \text{ MeV/nucléon.}$$

5- L'énergie de liaison par nucléon ($\frac{\Delta E}{A}$) du l'élément de Fer (Fe) est plus élevée \rightarrow **le fer est plus stable** que le lithium étudié.

6) Masse molaire atomique de l'isotope considéré (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$M({}^7_3\text{Li}) = 7,01001 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7) Proportions des isotopes naturels ${}^6\text{Li}, {}^7\text{Li}$

$$\text{On a: } M = (\sum x_i M_i) / 100 \text{ et } \sum x_i = 100\%$$

$$\begin{cases} 100 M_{\text{Li}} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \\ 100 \times 6,94 = 6,0151 x_1 + 7,0160 x_2 \\ x_1 + x_2 = 100 \end{cases}$$

$$\text{On trouve : } \quad X_1 = 7,593 \% \quad \text{et} \quad X_2 = 92,407 \%$$

Introduction :

La radioactivité, découverte en 1896 par Henri Becquerel lors de recherches sur l'uranium, a été étudiée par Marie et Pierre Curie qui isolèrent en 1898 le polonium et le radium, des éléments particulièrement radioactifs. Ce phénomène, défini par Marie Curie, implique la transformation spontanée du noyau d'un atome instable avec émission de particules et d'énergie pour atteindre un état plus stable. Il existe plusieurs types de désintégrations : alpha, bêta moins, bêta plus et gamma, chaque type étant défini par les caractéristiques des particules émises et les modifications du noyau atomique.

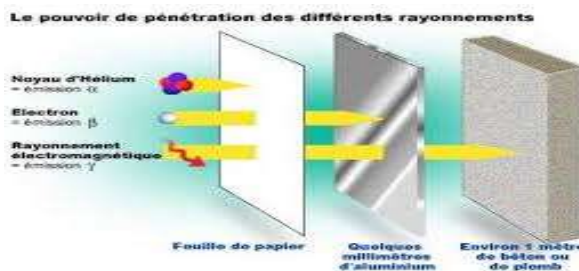
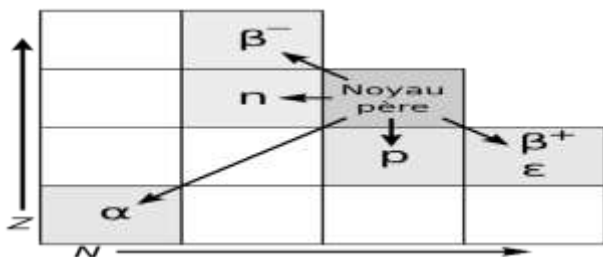
La radioactivité peut être naturelle ou artificielle ; cette dernière, découverte par Irène et Frédéric Joliot-Curie au XXe siècle, est induite par bombardement de particules et inclut la transmutation, la fission et la fusion nucléaire. Les applications sont nombreuses : datation des objets anciens, médecine et imagerie médicale, production d'énergie nucléaire et divers usages industriels.

III.1. Radioactivité naturelle :

La radioactivité naturelle est un phénomène physique spontané au cours duquel certains noyaux atomiques instables, présents naturellement dans l'environnement, se transforment en d'autres noyaux plus stables. Cette transformation s'accompagne d'émissions de particules et de rayonnements, tels que les particules alpha (α), bêta (β) et les rayons gamma (γ). Ces noyaux instables, appelés radionucléides naturels, comprennent des éléments comme l'uranium, le thorium ou le radon, que l'on trouve dans le sol, les roches, l'air, et même dans le corps humain. Ce processus spontané de désintégration contribue à une source constante de rayonnement ionisant dans notre environnement, appelé rayonnement naturel. Il est à l'origine de phénomènes tels que le dégagement du gaz radon dans certaines régions. La radioactivité naturelle joue également un rôle essentiel dans la production de chaleur interne de la Terre, influençant le volcanisme et les mouvements géologiques. Malgré son caractère naturel, ce rayonnement est surveillé en raison de ses effets biologiques potentiels, notamment sur la santé humaine.

III. 1. 1. Types de radioactivité :

Les principaux modes de désintégration sont la désintégration α , la désintégration β et la désintégration γ .



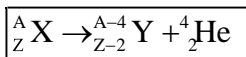
Différents modes de désintégration radioactive

III. 1. 1. 1. Désintégration alpha :

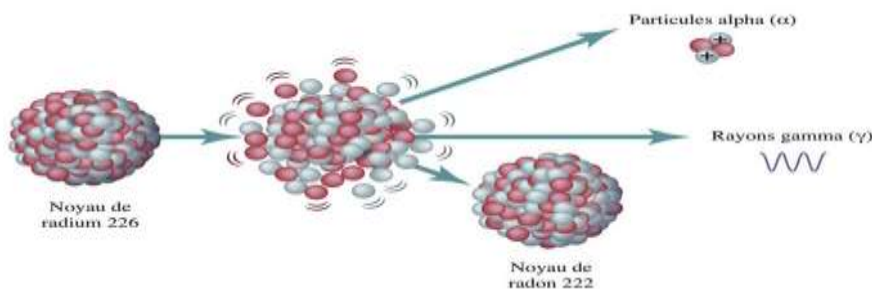
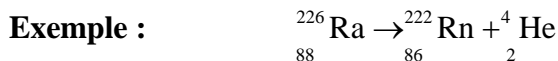
La radioactivité alpha est un processus par lequel un noyau atomique lourd et instable émet une particule alpha (α), qui est en fait un noyau d'hélium constitué de deux protons et deux neutrons. Cette émission permet au noyau de perdre de la masse et de la charge, devenant ainsi un noyau plus léger et plus stable. Le rayonnement alpha est caractérisé par une forte capacité d'ionisation, mais une faible capacité de pénétration, s'arrêtant rapidement dans l'air ou la matière. Ce phénomène est essentiel dans la stabilisation des noyaux lourds comme l'uranium ou le radium, et joue un rôle clé dans la radioactivité naturelle.

Certains noyaux lourds ($N+Z > 200$) sont radioactif et se transforment en noyaux plus légers en émettant des particules alpha α (ou noyaux d'hélium He^{+2}).

Equation bilan :



Le nucléide X est appelé "noyau père", le nucléide Y "noyau fils". X et Y correspondent à des éléments chimiques différents.



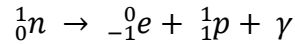
III. 1.1. 2. Désintégration β^- (${}^0_{-1}e$)

Dans ce type de désintégration, un neutron du noyau instable se transforme en proton, émettant un électron (appelé particule β^-) et un antineutrino électronique. Cette transformation augmente le nombre de protons dans le noyau d'une unité, modifiant ainsi l'élément chimique, tandis que le nombre total de nucléons reste constant. Ce phénomène se produit dans les noyaux présentant un excès de neutrons,

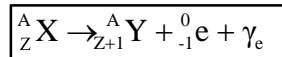
cherchant à rééquilibrer leur composition. Le rayonnement bêta moins est modérément pénétrant et possède un pouvoir d'ionisation moyen.

Les noyaux avec un surplus de neutrons (situés à gauche de la courbe de stabilité) émettent un

électron qui provient de la décomposition d'un neutron en un proton et un antineutrino ${}_{-1}^0e$ électronique suivant l'équation :



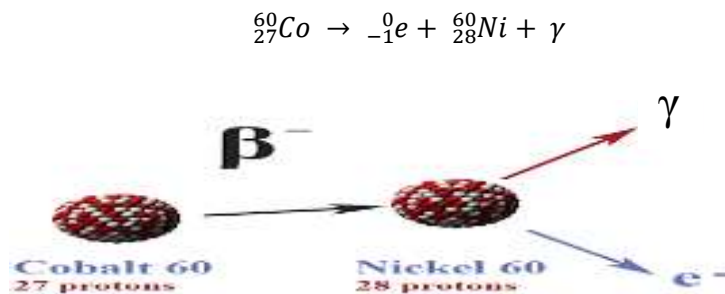
Équation bilan :



X et Y correspondent à des éléments chimiques différents.

Le rayonnement β est très ionisant et très pénétrant.

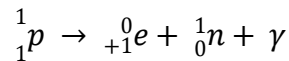
Exemple :



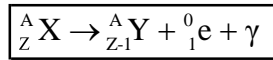
III.1.1.3. Désintégration $\beta^+({}_{+1}^0e)$

La radioactivité β^+ correspond à la transformation inverse à la radioactivité β^- : un proton dans le noyau instable se convertit en neutron en émettant un positron (particule chargée positivement, antiélectron) et un neutrino électronique. Cela diminue le nombre de protons du noyau d'une unité, transformant l'élément chimique en son voisin. Ce processus concerne les noyaux avec un excès de protons. Le rayonnement β^+ a des propriétés similaires en termes de pénétration et d'ionisation à la radioactivité β^- , mais le positron émis s'annihile rapidement avec un électron en libérant des photons gamma.

Les noyaux avec trop de protons (ou trop peu de neutrons, donc situés à droite de la courbe de stabilité) émettent un positron ${}_{+1}^0e$ qui provient de la décomposition d'un proton en un positron, un neutron et un neutrino électronique :



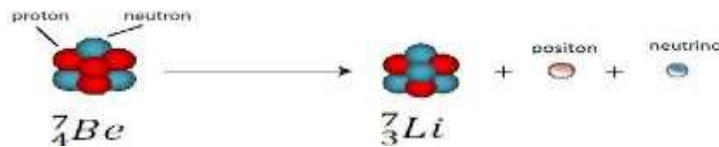
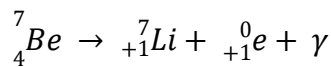
Equation bilan :



X et Y correspondent à des éléments chimiques différents.

La particule notée ${}^0_+1e$ est un positron (ou positon ou antiélectron) : de même masse que l'électron mais de charge opposée

Exemple :



III.1.1.4. Désintégration γ

Le rayonnement gamma (γ) est une forme de rayonnement électromagnétique émis lors de la désexcitation d'un noyau atomique excité (*), souvent à la suite d'une désintégration alpha (α) ou bêta (β). Ce rayonnement se caractérise par des photons de très haute énergie, avec une longueur d'onde extrêmement courte, généralement inférieure à 10 pifomètres. Contrairement aux particules alpha ou bêta, les rayons gamma ne possèdent ni masse ni charge, ce qui leur confère une capacité de pénétration beaucoup plus grande dans la matière.

Ils sont capables de traverser plusieurs centimètres de métaux denses comme le plomb, rendant nécessaire un blindage conséquent pour s'en protéger. Leur haute énergie les rend particulièrement ionisants, capables de provoquer des dommages cellulaires et moléculaires, notamment sur l'ADN. C'est pourquoi ils sont utilisés en radiothérapie pour cibler et détruire les cellules cancéreuses, tout en étant également présents dans la nature et dans diverses applications industrielles et scientifiques.



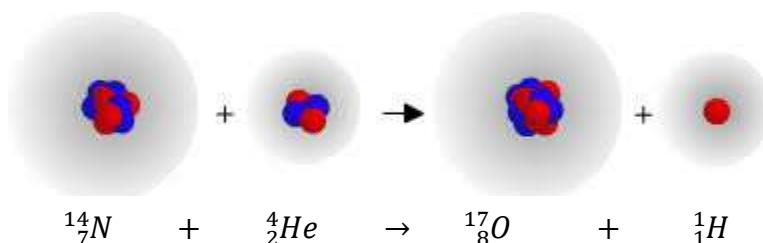
Remarques :

- Toutes les désintégrations sont accompagnées d'une libération d'énergie !
- Il existe d'autres types de radioactivité : émission de protons, neutrons, ...

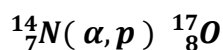
III.2. Radioactivité artificielle :

La radioactivité artificielle se définit comme le phénomène par lequel des noyaux atomiques stables sont rendus radioactifs suite à une intervention humaine, généralement par bombardement avec des particules (neutrons (1_0n), particules alpha (α), protons (1_1H , etc.) ou par exposition à des rayonnements électromagnétiques dans une réaction nucléaire provoquée. Ce processus permet de créer des isotopes radioactifs qui n'existent pas à l'état naturel ou qui ont disparu de la Terre à cause de leur courte période radioactive.

III.2. 1. La transmutation : La réaction de transmutation est un processus nucléaire par lequel un noyau atomique se transforme en un autre noyau, ce qui entraîne la transformation d'un élément chimique en un autre. Ce phénomène peut se produire naturellement (par désintégration radioactive) ou être induit artificiellement (par bombardement de particules ou capture de neutrons).

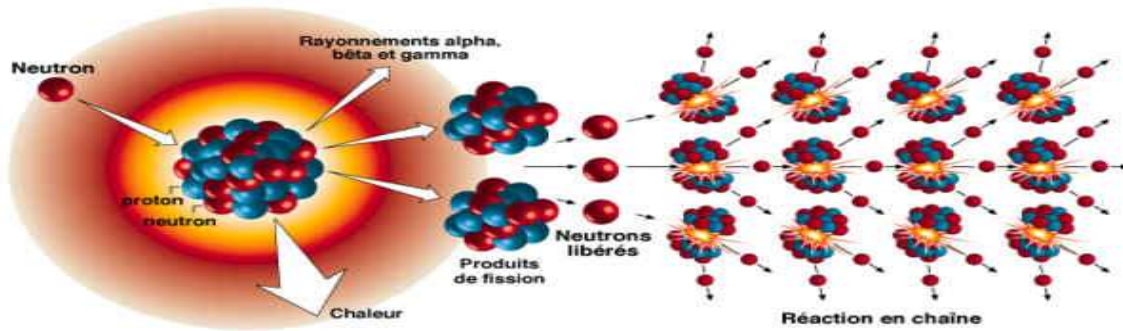
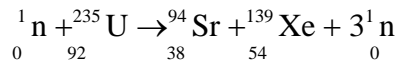
Exemple :

Sous forme abrégée on écrit :



III.2. 2. Fission nucléaire : c'est une réaction nucléaire provoquée par l'impact d'un neutron « lent » sur un noyau lourd dit : noyau-cible ; celui-ci se divise alors en deux noyaux plus légers et plus stables (les produits de fission), et en neutrons possédant une très grande vitesse.

Exemple de fission nucléaire : un neutron lent peut s'introduire dans un noyau d'uranium-235 et y rester. Le noyau excité se scinde en deux fragments suivant une multitude de possibilités dont l'une est :



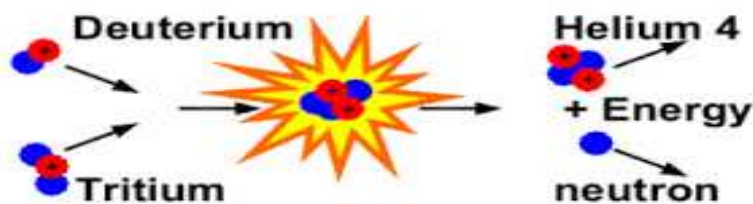
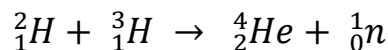
Lorsqu'on est en présence d'un nombre de noyaux ${}^{235}\text{U}$ assez important, les 2 ou 3 neutrons libérés dans la réaction précédente peuvent donner lieu à 2 ou 3 nouvelles fission de ${}^{235}\text{U}$ et ainsi de suite. Il s'ensuit une réaction en chaîne où le nombre de fissions augmente rapidement en fonction du temps.

III.2. 3. Fusion nucléaire :

La fusion nucléaire, aussi appelée fusion thermonucléaire, est la réaction par laquelle deux noyaux légers, principalement des isotopes de l'hydrogène comme le deutérium et le tritium, s'assemblent pour former un noyau plus lourd, généralement un noyau d'hélium, tout en libérant de l'énergie. Cette réaction est en effet à l'œuvre dans le Soleil et les étoiles, où des températures extrêmes (de l'ordre de millions de degrés permettent aux noyaux de surmonter la répulsion électrique (barrière coulombienne) et de fusionner.

Exemple :

Dans les réacteurs de fusion thermonucléaires (JET, ITER) la recherche porte sur la réaction suivante :



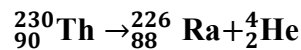
III.3. Aspects quantitatifs des désintégrations radioactives :**III.3.1. Aspect énergétique :**

Les réactions nucléaires s'accompagnent toujours d'une perte de masse (Δm) correspondant à la libération de la quantité d'énergie donnée par la relation d'Einstein : $\Delta E = \Delta m \cdot C^2$

Δm : perte de masse ($\Delta m = \Sigma m_{\text{initiales}} - \Sigma m_{\text{finales}}$).

C : Vitesse de la lumière dans le vide. ($C = 3.10^8$ m/s)

$$\Delta E = E_{\text{produits}} - E_{\text{réactifs}} = [\Sigma m_{\text{produits}} - \Sigma m_{\text{réactifs}}] C^2$$

Exemple :

$$m_{\text{Th}} = 230,1047 \text{ uma}, \quad m_{\text{Ra}} = 226,0957 \text{ uma}, \quad m_{\text{He}} = 4,0039 \text{ uma}$$

$$\begin{aligned} \Delta m &= \Sigma m_{\text{finales}} - \Sigma m_{\text{initiales}} = (m_{\text{Ra}} + m_{\text{He}}) - (m_{\text{Th}}) \\ &= (230,1047) - (226,0957 + 4,0039) = 0,0051 \text{ uma} = 0,85 \cdot 10^{-29} \text{ Kg} \end{aligned}$$

$$\Delta E = \Delta m \cdot C^2 = 0,85 \cdot 10^{-29} * (3.10^8)^2 = 7,65 \cdot 10^{-13} \text{ J} = \mathbf{4,78 \text{ MeV}}$$

III.3. 2. Loi de la désintégration radioactive

Lorsqu'un noyau se désintègre, il est transformé en un autre nucléide, qui peut être radioactif ou non. La désintégration d'un nucléide est indépendante des conditions physiques dans lequel il se trouve et de son état chimique.

La décroissance radioactive est régie par une loi mathématique précise exprimant la diminution exponentielle du nombre de noyaux actifs N présent dans un échantillon, caractérisée par la demi-vie d'un isotope, temps nécessaire pour que la moitié des noyaux $N_0/2$ à se désintègre. Cette loi permet de comprendre, prévoir et exploiter les propriétés des radioéléments dans tous ces domaines.

Il s'agit d'établir l'équation mathématique de la diminution de N en fonction du temps t.

$$dN = -\lambda N dt$$

Condition initiale : à l'instant $t = 0$, l'échantillon comprend N_0 noyaux radioactifs.

A l'instant t, il y en a N.

λ : est la **constante de désintégration** ; unité : s^{-1}

λ représente la probabilité de désintégration par seconde

On a donc l'équation différentielle suivante : $\frac{dN}{N} = -\lambda dt$

• $\int \frac{dN}{N} = -\lambda \int dt$ On obtient : $\ln N(t) - \ln N_0 = -\lambda t$

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

III.3.3. Demi-vie T d'un radioélément

On appelle demi-vie T d'un radioélément le temps au bout duquel le nombre N_0 diminue de la moitié. Elle est caractéristique d'un nucléide particulier.

Exemples de quelques demi-vies :

${}^{226}_{88}\text{Ra} (\alpha) : T = 1590 \text{ a (année)}$

${}^{222}_{86}\text{Rn} : T = 3,825 \text{ d (jours)}$

a) Relation entre T et λ :

En $t = T$, on a $N(T) = N_0/2$, donc:

$$N(T) = \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T}$$

On aura donc:
$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

III.3.4. Activité d'une source radioactive

III.3.4.1. Définition

L'activité A d'une source radioactive est le nombre de noyaux radioactifs qui se désintègrent par unité de temps.

Si dans un intervalle de temps dt, dN atomes se sont désintégrés, l'expression de l'activité est donnée par :

$$A = \frac{dN}{dt}$$

$$A = \lambda N$$

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

En posant $A_0 = \lambda N_0$, on obtien :

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

Tel que :

A : l'activité a l'instant (t) (désintégration par seconde)

A_0 : l'activité a l'instant (t=0)

Unité : 1 becquerel = 1 Bq = 1 dps

Exemple : Un morceau de bois provenant d'un char égyptien présente, à cause du carbone 14, une activité valant le 60 % de l'activité d'un échantillon actuel similaire. Quel est l'âge de ce char égyptien ?

Données : $A/A_0 = 0.6$ (activité de 60 % de l'activité initiale) et sachant que la période radioactive du carbone 14 est $T = 5730$ ans.

On a :

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \Rightarrow \frac{A}{A_0} = e^{-\lambda t} \Rightarrow t = \frac{\ln(A/A_0)T}{-\ln 2} = \frac{\ln(0,6) \cdot 5730}{-0,693} = 4223,7 \text{ ans}$$

III. 3.4.2. Applications de la radioactivité

La radioactivité a des applications variées et cruciales pour la société : elle permet la datation archéologique et géologique, en médecine et en industrie.

• Datation en archéologie (au carbone 14) :

La datation au carbone 14 (C14) est une méthode radiométrique largement utilisée en archéologie pour déterminer l'âge des objets constitués de matière organique, comme le bois, les os, ou les restes végétaux. Le principe repose sur la désintégration radioactive du carbone 14, isotope instable présent naturellement dans tous les organismes vivants. À leur mort, l'absorption de C14 cesse, et la quantité d'isotope commence à décroître à un rythme constant, avec une demi-vie d'environ 5730 ans. En mesurant la proportion de carbone 14 restant dans un échantillon, on peut estimer le temps écoulé depuis la mort de l'organisme, jusqu'à environ 50 000 ans.

• Datation en géologie :

Plusieurs éléments radioactifs peuvent être utilisés pour la datation de roches. Nous prenons le

cas du plomb.

Si on connaît le rapport du nombre d'atomes de plomb N' par rapport au nombre de noyaux d'uranium, on peut calculer la date du début de la désintégration de l'échantillon.

• **En Médecine :**

En médecine, elle est employée pour le diagnostic en imagerie nucléaire et pour la radiothérapie ciblée, capable de détruire les cellules cancéreuses tout en préservant les tissus sains

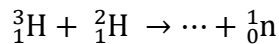
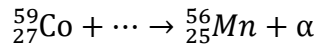
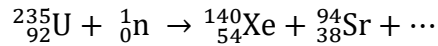
• **En industrie :** L'industrie aussi exploite les radiations dans des procédés de contrôle de qualité, de stérilisation, ou de modification des propriétés des matériaux.

III. 3.3.3. Danger de la radioactivité :

La radioactivité peut provoquer des brûlures et la destruction des cellules à fortes doses, entraîner des mutations génétiques responsables de cancers à long terme, et causer des effets graves en cas de contamination interne. La gravité dépend de la dose reçue, de la durée d'exposition, et de la sensibilité des organes exposés. Toute exposition comporte un risque, justifiant des mesures strictes de radioprotection.

Exercices d'applications**Exercice 1 :**

1. Compléter les réactions nucléaires suivantes puis donner leur écriture abrégée :
- 2.

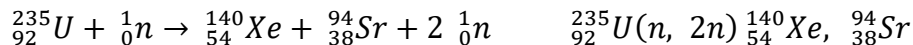


2. Calculer l'énergie libérée (en valeur absolue) par la première réaction exprimée en MeV ;

Données : Masse atomique en uma : ${}^{235}\text{U} = 234,99332$; ${}^{140}\text{Xe} = 139,89194$; ${}^{94}\text{Sr} = 93,89446$;
 $n = 1,00866$

Correction Exercice 1**1) Compléter les réactions nucléaires avec écriture abrégée**

La réaction classique de fission nucléaire de l'uranium-235 est :

**2) Calcul de l'énergie libérée par la première réaction**

Différence de masse (perte de masse) :

$$\Delta m = m_{\text{produits}} - m_{\text{reactifs}} = (m({}^{140}\text{Xe}) + m({}^{94}\text{Sr}) + 2 \times m(n)) - (m({}^{235}\text{U}) + m(n))$$

$$\Delta m = 235,80372 - 236,0020 = -0,19828 \text{ uma}$$

Énergie libérée (via la relation $E = \Delta mc^2$) :

$$E = 0,19828 \times 1,66 \times 10^{-27} \times 9 \times 10^{16} = 2,96 \times 10^{11} = -185 \text{ MeV}$$

Ou bien : sachant que 1 uma correspond à 931.5 MeV d'énergie,

$$E = 0,19828 \times 931,5 = -184,6 \text{ MeV}$$

Exercice 2:

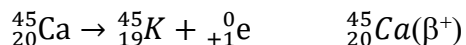
Le calcium ${}_{20}^{45}\text{Ca}$ se désintègre par radioactivité (β^+) à une période T de 163 jours. Sachant que $N_0 = 5 \cdot 10^{20}$ noyaux :

- 1) Ecrire la réaction de désintégration radioactive

- 2) Calculer la valeur de la constante radioactive λ en jour^{-1} et s^{-1} .
- 3) Quel nombre de noyaux reste-il au bout de deux ans.
- 4) Calculer le pourcentage de la radioactivité initiale qui reste après 90 jours

Correction de l'exercice 2 :

1) réaction de désintégration radioactive



2) Calcul de la constante radioactive λ

Relation entre période et constante de désintégration :

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{T} = \frac{0,693}{163} = 4,25 \times 10^{-3} \text{ jour}^{-1} = 4,92 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

2) Nombre de noyaux restant après 2 ans

Loi de décroissance radioactive :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} = 5 \times 10^{20} \times e^{-4,25 \times 10^{-3} \times 730} = 2,25 \times 10^{19}$$

3) Pourcentage de la radioactivité initiale restant après 90 jours

L'activité est proportionnelle au nombre de noyaux.

Calcul du nombre de noyaux après 90 jours :

$$N(90) = N_0 e^{-\lambda t} = 5 \times 10^{20} \times e^{-4,25 \times 10^{-3} \times 90} = 3,41 \times 10^{20} \text{ noyaux}$$

Pourcentage de radioactivité restant :

$$\frac{N(90)}{N_0} \times 100 = 0,682 \times 100 = 68,2\%$$

Exercice 3:

I. Le thorium, noté ${}^{233}\text{Th}$, est un radioélément qui se transforme en protactinium (${}^{233}\text{Pa}$) et ce dernier se désintègre ensuite pour donner de l'uranium 233, selon les réactions successives suivantes : ${}^{233}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{233}_{91}\text{Pa} \rightarrow {}^{233}_{92}\text{U}$

Écrire les équations successives de désintégration nucléaires en indiquant leur nature et leur type.

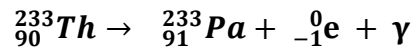
II. On considère un échantillon de ${}^{233}_{91}\text{Pa}$ d'une masse m_0 égale à 1 g.

1. Combien y a-t-il de noyaux radioactifs présents dans cet échantillon ?
2. Quelle sera la masse de cet échantillon après $t=135$ jours ? En déduire la masse de ${}^{233}_{91}\text{Pa}$ désintégrée.
3. Déterminer l'activité initiale A_0 de cet échantillon. Que deviendra cette activité un an plus tard ?

Données : $M(\text{Pa})= 233,04 \text{ g.mol}^{-1}$; $\lambda=25,7 \times 10^{-3} \text{ jour}^{-1}$

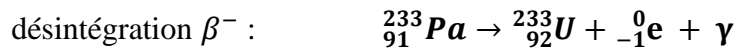
Correction détaillée de l'exercice 3 :**I. Équations successives de désintégration**

Le thorium 233 (${}_{90}^{233}\text{Th}$) se désintègre en protactinium 233 (${}_{91}^{233}\text{Pa}$) par émission bêta moins (β^-) :



Type : désintégration naturelle β^- .

Ensuite, le protactinium 233 se désintègre en uranium 233 (${}_{92}^{233}\text{U}$) également par



Type : désintégration naturelle β^- .

II. Calculs sur un échantillon de masse $m_0 = 1 \text{ g}$ de ${}_{91}^{233}\text{Pa}$ **1. Nombre de noyaux radioactifs dans l'échantillon**

Masse molaire de ${}_{91}^{233}\text{Pa}$: $M = 233,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Nombre de moles :

$$n = \frac{m_0}{M} = \frac{1}{233,04} = 4,29 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Nombre de noyaux (avec:

$$N_0 = n \times N_A = 4,29 \times 10^{-3} \times 6,023 \times 10^{23} = 2,58 \times 10^{21} \text{ noyaux}$$

2. Masse de l'échantillon après $t = 135$ jours et masse désintégrée

Constante de désintégration $\lambda = 25,7 \times 10^{-3} \text{ jour}^{-1}$.

Loi de décroissance radioactive :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow m(t) = m_0 e^{-\lambda t}$$

Calcul du nombre de noyaux restants après 135 jours :

$$m(135) = 1 \times e^{-0,0257 \times 135} = 0,031 \text{ g}$$

3. Activité initiale A_0 et activité un an plus tard

Formule de l'activité :

$$A_0 = \lambda N_0$$

Calcul numérique :

$$A_0 = \frac{0,0257 \times 2,58 \times 10^{21}}{86400} = 7,67 \times 10^{14} \text{ dps}$$

Activité après un an (365 jours) :

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} = 7,67 \times 10^{14} \times e^{-0,0257 \times 365} = 6,44 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

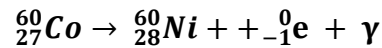
Exercice 4:

Un noyau radioactif de Cobalt (${}^{60}_{27}\text{Co}$) se désintègre en émettant un rayonnement β^- . Sachant que sa période est $T = 2$ jours et $m_0 = 1$ g :

- 1) Écrire la réaction de désintégration de ce noyau.
- 2) Calculer la valeur de l'activité A_0 . Quelle sera l'activité au bout de 15 jours.
- 3) Calculer le temps nécessaire au bout duquel l'activité aura diminué de trois quarts de sa valeur initiale.

Correction de l'exercice 4 :**1) Équation de désintégration radioactive du ${}^{60}_{27}\text{Co}$**

Le ${}^{60}_{27}\text{Co}$ se désintègre par émission β^- en ${}^{60}_{28}\text{Ni}$:



Il s'agit d'une désintégration naturelle β^- (électron émis).

2) Calcul de l'activité initiale A_0 et activité après 15 jours

Calcul du nombre initial de noyaux N_0 :

$$N_0 = n \times N_A = \frac{m_0}{M} \times N_A = \frac{1}{60} \times 6,023 \times 10^{23} = 1 \times 10^{22} \text{ noyaux}$$

Constante de désintégration λ liée à la période T par :

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{T} = \frac{0,693}{2} = 0,3465 \text{ jour}^{-1}$$

Activité initiale :

$$A_0 = \lambda N_0 = \frac{0,3465 \times 1 \times 10^{22}}{86400} = 4,01 \times 10^{16} \text{ Bq}$$

Activité après 15 jours :

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} = 4,01 \times 10^{16} \times e^{-0,3465 \times 15} = 2,21 \times 10^{14} \text{ Bq}$$

3) Temps nécessaire pour que l'activité diminue de trois quarts

L'activité après temps t vaut :

$$A(t) = A_0 \times \frac{1}{4} \text{ (car diminue de trois quarts)}$$

Formule de la décroissance :

$$\frac{1}{4} A_0 = A_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow -\lambda t = \ln\left(\frac{1}{4}\right)$$

$$t = \frac{\ln(4)}{\lambda} = \frac{1,386}{0,3465} = 4 \text{ jours}$$

Exercice 5:

L'activité initiale A_0 d'une substance est estimée à $5,21 \cdot 10^{10}$ bq.

- 1) Calculer le nombre de particules radioactives initiales, sachant que la période de radioactivité est $T=500$ jours.
- 2) Calculer la masse initiale (m) sachant que la masse molaire de ce composé est $M = 235$ g/mol.
- 3) En utilisant la loi de décroissance radioactive, déterminer la masse restante au bout de 1500 jours.
- 4) Déterminer l'activité de la substance au bout de 2500 jours.

Correction l'exercice 5**1) Calcul du nombre initial de noyaux N_0**

Constante de désintégration :

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{T} = \frac{0,693}{500} = 1,386 \times 10^{-3} \text{ jour}^{-1}$$

Relation entre activité A_0 et nombre de noyaux :

$$A_0 = \lambda N_0 \Rightarrow N_0 = \frac{A_0}{\lambda} = \frac{5,21 \times 10^{10}}{1,386 \times 10^{-3}} = 3,76 \times 10^{13} \text{ noyaux}$$

2) Calcul de la masse initiale m_0

Nombre de moles initial n_0 :

$$n_0 = \frac{N_0}{N_A} = \frac{3,76 \times 10^{13}}{6,023 \times 10^{23}} = 6,24 \times 10^{-11} \text{ mol}$$

Masse initiale :

$$m_0 = n_0 \times M = 6,24 \times 10^{-11} \times 235 = 1,47 \times 10^{-8} \text{ g}$$

3) Masse restante après 1500 jours

Temps $t = 1500$ jours.

Loi de décroissance radioactive :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} = 3,76 \times 10^{13} \times e^{-1,386 \times 10^{-3} \times 1500} = 4,66 \times 10^{12} \text{ noyaux}$$

Moles restantes :

$$n(t) = \frac{N(t)}{N_A} = \frac{4,66 \times 10^{12}}{6,023 \times 10^{23}} = 7,74 \times 10^{-12} \text{ mol}$$

Masse restante :

$$m(t) = n(t) \times M = 7,74 \times 10^{-12} \times 235 = 1,82 \times 10^{-9} \text{ g}$$

4) Activité après 2500 jours

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} = 5,21 \times 10^{10} \times e^{-1,386 \times 10^{-3} \times 2500} = 1,62 \times 10^9 \text{ Bq}$$

Exercice 6:

Un fragment de bois ancien contient 64,5 g de carbone. L'activité mesurée de ce fragment est de 288 désintégrations par minute (dpm). Un bois vivant présente une activité de 96,5 dpm pour 10 g de carbone. La demi-vie du carbone 14 est de 5730 ans. Calculez l'âge du fragment de bois.

Correction l'exercice 6

-Calcul de l'activité du bois vivant pour 64,5 g :

Pour 10 g, activité = 96,5 dpm

Pour 64,5 g, $A_0 = \frac{64,5}{10} \times 96,5 = 622,43 \text{ dpm}$

-Calcul de la constante radioactive λ :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,693}{5730} = 1,21 \times 10^{-4} \text{ ans}^{-1}$$

-calcul de T :

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$$

$$288 = 622,43 \times e^{-1,21 \times 10^{-4} t}$$

$$\ln\left(\frac{288}{622,43}\right) = -1,21 \times 10^{-4} t$$

$$t = \frac{0,771}{1,21 \times 10^{-4}} = 6371 \text{ ans}$$

L'âge du fragment est donc d'environ 6370 ans.

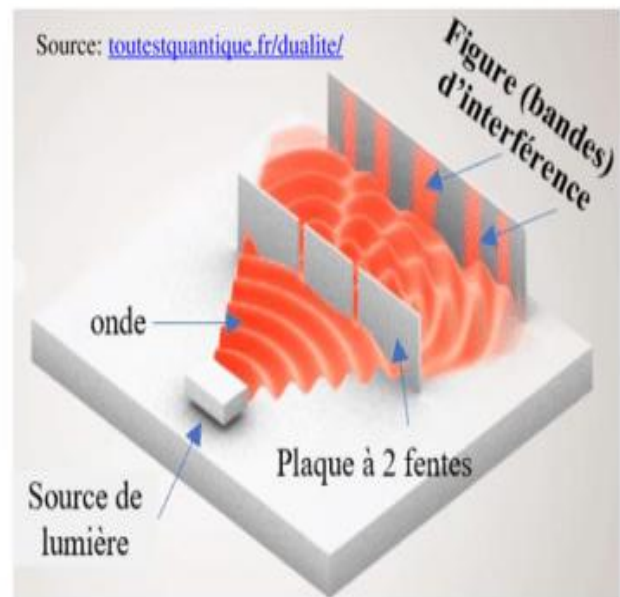
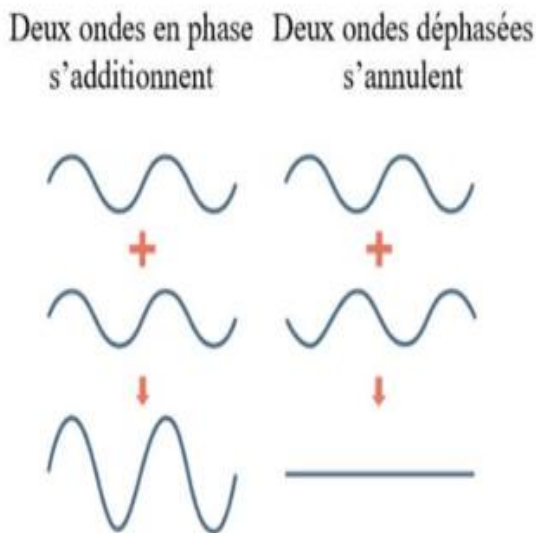
Introduction

On imagine actuellement l'atome comme étant constitué d'un noyau très petit et très dense, contenant des protons et des neutrons et autour duquel se trouvent les électrons. Comment les électrons sont-ils arrangés dans les atomes et comment les atomes peuvent-ils absorber et réémettre de l'énergie, sous forme lumineuse ou particules ? Ces questions feront l'objet de ce chapitre.

Lorsque **Rutherford** propose le modèle atomique, il pense pouvoir décrire le mouvement des électrons autour du noyau grâce aux lois de la mécanique classique énoncé par **I. Newton**. Très rapidement cependant, il s'aperçoit qu'elles ne s'appliquent pas aux électrons des atomes. Le début du 20^{ème} siècle a vu la naissance d'une nouvelle mécanique adaptée aux objets minuscules. Cette mécanique est appelée mécanique quantique ou ondulatoire. Nous indiquerons les principes de base et nous montrons comment elle a permis d'élucider la structure électronique des atomes.

IV.1 Dualité onde corpuscule de la lumière :

Une onde lumineuse se manifeste à la fois : comme une et comme un flux de grains d'énergie



appelés photons (dualité onde-corpuscule).

Figure IV. 1. Expérience des fentes de Young

➤ Aspect ondulatoire de la lumière :

YOUNG observe sur l'écran une alternance de zones claires et sombres que l'on appelle franges d'interférences qui prouve le caractère ondulatoire de la lumière. L'onde lumineuse est une onde électromagnétique qui se propage dans le vide avec une célérité $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

. Elle est caractérisée par une fréquence ν , un nombre d'onde $\bar{\nu}$ et une longueur d'onde λ telle que :

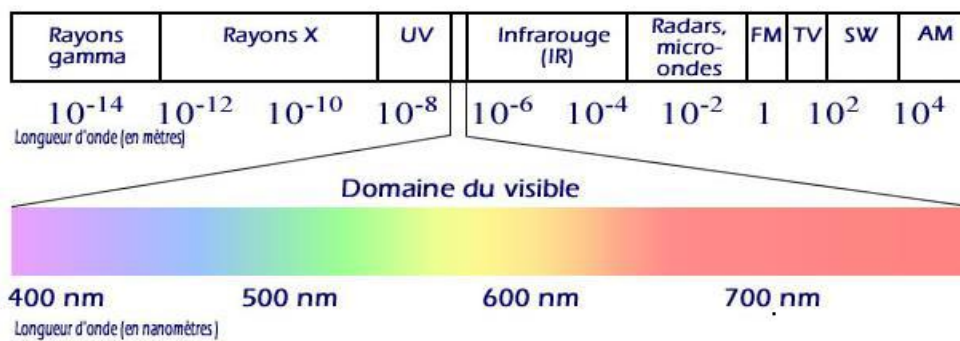
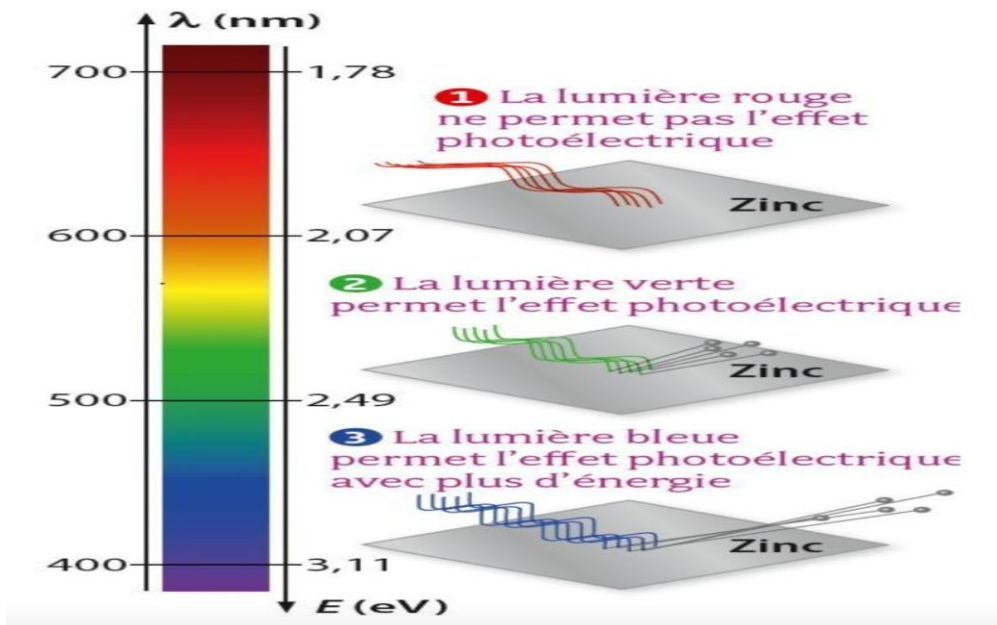
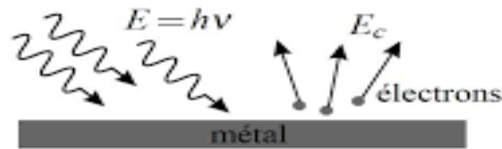


Figure IV. 2. Spectre électromagnétique

➤ Aspect corpusculaire de la lumière : effet et photoélectrique :





Effet photoélectrique. Chaque électron de masse m_e et vitesse v_e emporte une énergie cinétique : $E_c \leq h\nu - W$.

Figure IV. 3. Effet photoélectrique

Lorsque les photons heurtent un métal, les électrons les absorbent. Si l'énergie caractéristique des photons E qui est liée à leur fréquence ν est supérieure au travail d'extraction des électrons (énergie du seuil) E_0 , ceux-ci sont éjectés.

D'après Einstein, la lumière est un corpuscule, d'énergie E :

$$E = h \nu$$

Un photon absorbé provoque l'extraction d'un électron du métal. Chaque électron est arraché au métal par un seul quantum de rayonnement.

$$E = E_0 + E_c = E_0 + \frac{1}{2} m_e v^2 = h \nu$$

Il existe une fréquence de seuil ν_0 , telle que :

$$E_0 = W_{\text{(extraction)}} = h \nu_0$$

Si la fréquence du rayonnement est assez élevée, l'électron sort du métal avec l'énergie cinétique $\frac{1}{2} m_e v^2$.

Avec h : (constante de Planck) $h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$

Si $E > E_0$ ($\nu > \nu_0$ et $\lambda < \lambda_0$), l'électron est arraché et possède une énergie cinétique E_c on dit alors qu'il ya effet photoélectrique.

IV. 2. Interaction entre la lumière et la matière :

➤ Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

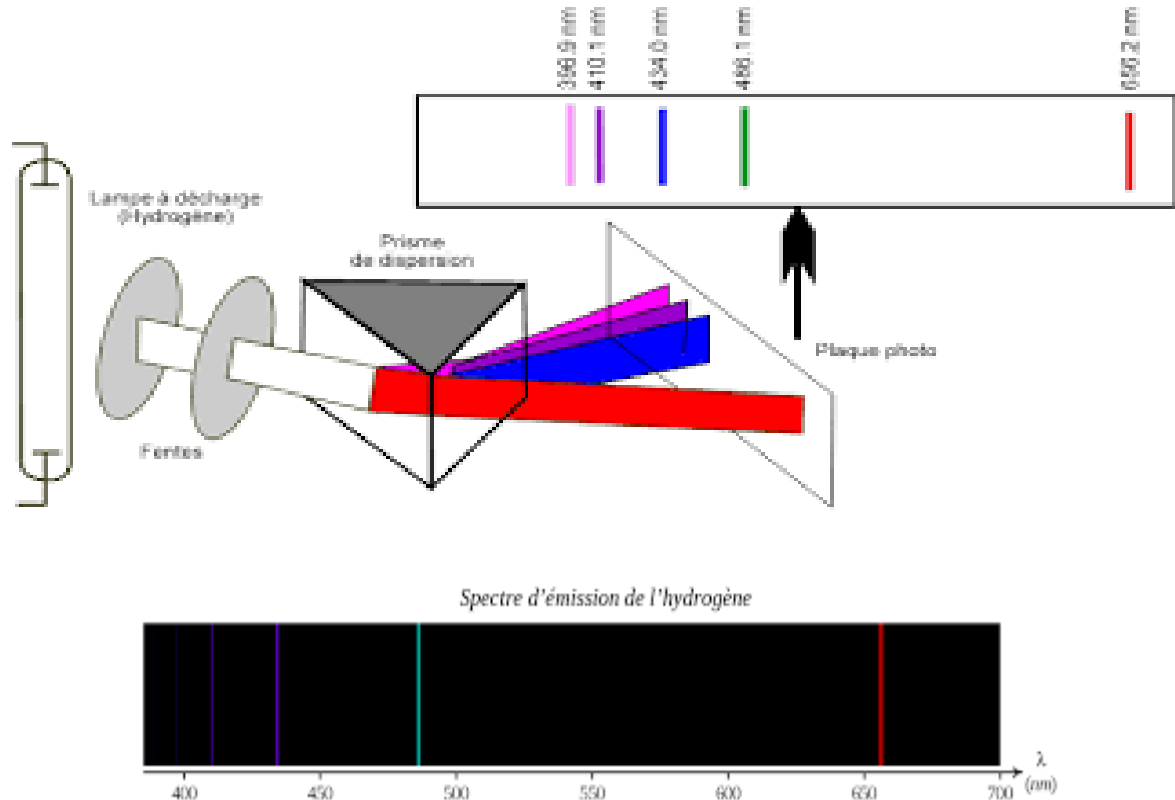


Figure IV. 4. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

L'examen détaillé du spectre d'émission de l'hydrogène fut mené par Balmer en 1885.

Il put mettre en évidence des raies dans le domaine l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Les premières raies étudiées se situent dans le domaine du visible avec des longueurs d'ondes entre 656,2 et 364,6nm allant du rouge au violet. Celle-ci appartient à la "**série de Balmer**" pour laquelle $n = 2$ et $m > 2$.

➤ **Relation empirique de Balmer-Rydberg**

Ritz et Rydberg ont donné une relation empirique pour trouver les longueurs d'onde de toutes les raies des différentes séries observées pour l'atome d'hydrogène tel que :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Avec : n et m étant des nombres entiers avec $n < m$. ils représentent des niveaux d'énergie.

λ : longueur d'onde correspondante

R_H : constante de Rydberg = $R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$

Tableau 1. Série du spectre de l'atome d'hydrogène avec les transitions correspondantes :

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

IV.3. Modèle de Bohr dans le cas de l'atome d'hydrogène :

IV.3.1. Postulats de Bohr :

Pour interpréter le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène Niels Bohr a proposé en 1913 une théorie fondée sur les trois postulats suivants:

1-L'électron tourne autour du noyau en décrivant une orbite stationnaire et son énergie demeure constante.

2-L'électron occupe des orbites privilégiées. De ce fait, son moment cinétique μ est discret (quantifié) tel que :

$$\mu = mVr = \frac{nh}{2\pi}$$

Avec :

h : constante de Planck. $h = 6,623 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

m : masse de l'électron.

n : nombre quantique

V : vitesse de l'électron

1- Au cours d'une transition entre deux états stationnaires d'énergies respectives E_{initiale} et E_{finale} , il y a émission ou absorption d'une quantité d'énergie égale à :

$$|\Delta E| = h\nu = |E_{\text{initiale}} - E_{\text{finale}}|$$

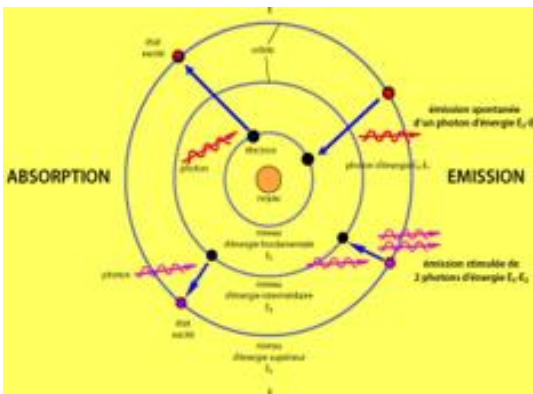
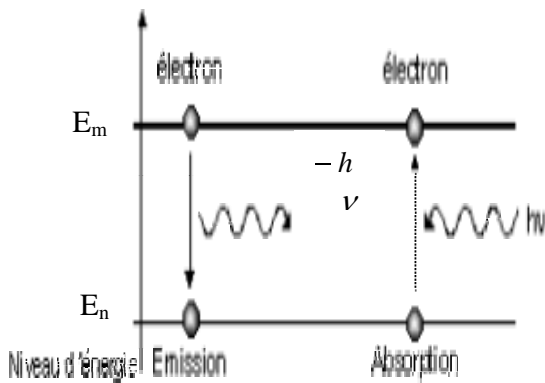
ν : fréquence de rayonnement mis en jeu.

► Une absorption d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau n au niveau m avec $m > n$.

$$\Delta E = +h\nu = E_m - E_n > 0$$

► Une émission d'une radiation est obtenue lorsque l'électron passe du niveau m au niveau n avec $m > n$.

$$\Delta E = - h\nu = E_n - E_m < 0$$



IV.3.2. Calcul du rayon de l'atome d'hydrogène :

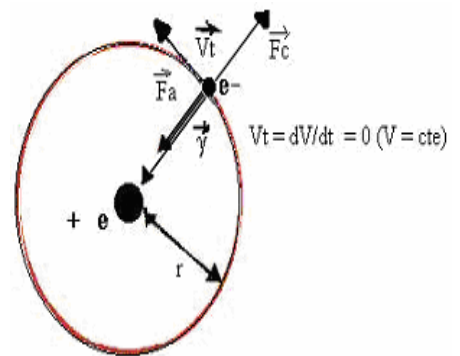
L'hydrogène 1H est constitué d'un noyau de charge $(+e)$ et d'un électron de charge $(-e)$ séparés par une distance r . L'électron décrit une trajectoire circulaire avec la vitesse V et est soumis à deux forces \vec{F}_c et \vec{F}_e .

\vec{F}_e : Force d'attraction électrostatique qui s'exerce entre les le noyau et l'électron

\vec{F}_c : Force centrifuge.

$$\vec{F}_e = \frac{Kqq'}{r^2} = \frac{-Ke^2}{r^2}$$

$$\vec{F}_c = \frac{mv^2}{r}$$



Pour que l'électron soit stable sur une orbite circulaire, il faut que

$$\|\vec{F}_c\| = \|\vec{F}_e\|$$

Par ailleurs on a :

$$\frac{Ke^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{K e^2}{mr} \dots\dots\dots(1)$$

D'après le deuxième postulat de Bohr :

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \dots\dots\dots (2)$$

Et on remplaçant (1) dans (2) on obtient :

$$r = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 k m e^2} \dots\dots\dots (3)$$

On pose $r_1 = a_0 =$ rayon de la première orbite de Bohr tel que :

$$r_1 = a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 k m e^2}$$

$$r_1 = a_0 = 0.53 \text{ \AA}$$

On aura donc le rayon d'une orbite n de l'atome d'hydrogène:

$$r_n = a_0 n^2 = 0,53 n^2$$

IV.3.3. Détermination de l'énergie totale et du rayon de l'orbite décrite par l'électron :

L'énergie totale d'un électron sur son orbite égale à la somme de son énergie cinétique et potentielle

$$E_T = E_c + E_p$$

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \dots\dots\dots (4)$$

➤ En remplaçant (1) dans (4) on obtient on obtiendra l'expression de E_c :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{K e^2}{2r}$$

➤ L'énergie potentielle est défini comme la force qui ramène l'électron de l'in fini vers son orbite et aura comme expression : $E_p = \int_{\infty}^r \parallel \vec{F} e \parallel . dr = -\frac{K e^2}{r}$

L'expression de E_T s'écrit donc comme suit : $E_T = \frac{k e^2}{2r} - \frac{K e^2}{r} = \frac{-k e^2}{2r} \dots\dots\dots (5)$

En remplaçant (3) dans (4) on aura :

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

On pose : $E_1 = \frac{-2k^2 \pi^2 m e^4}{h^2}$

Tel que E_1 est l'énergie de l'électron sur la première orbite ($E_1 = -13,6\text{eV}$).

On obtient :

$$E_T = E_n = E_1 * \frac{1}{n^2} = -13,6 * \frac{1}{n^2}$$

L'expression de E_T montre bien que l'énergie totale de l'électron est quantifiée.

IV.3.4. Transition entre niveaux électroniques :

Le passage de l'électron d'un niveau supérieur m à un niveau inférieur n s'accompagne d'émission d'un rayonnement d'énergie

$$|\Delta E| = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = |E_{initia} - E_{finale}| = |E_n - E_m| = E_1 * \frac{1}{n^2} - E_1 * \frac{1}{m^2} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{E_1}{hc} * \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]$$

On pose : $R_H = \frac{E_1}{hc} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R_H * \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right]$

R_H constante de Rydberg proche de la valeur expérimentale donnée empiriquement par Balmer

$R_H = 10973740 m^{-1}$:

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

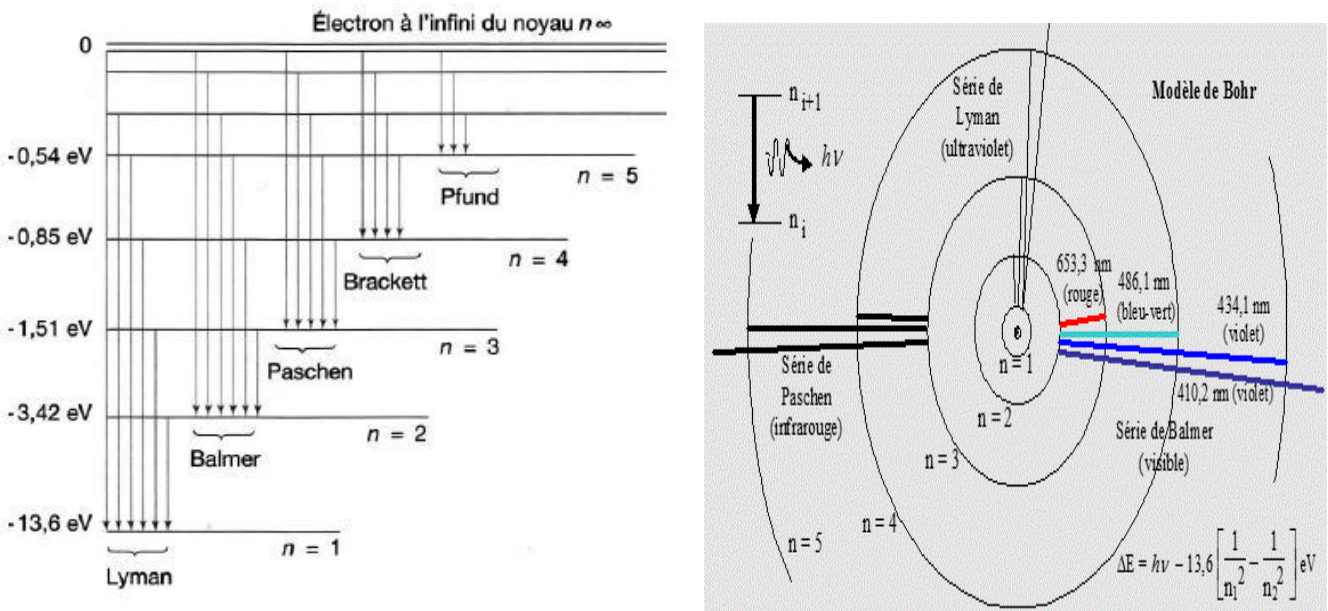


Figure IV. 5 : Représentation des différentes transitions de chaque série de raie (modèle de Bohr

IV.3.5. Spectre des ions hydrogénoïdes:

On appelle ions hydrogénoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et Z protons. Exemple : He^+ ; Li^{++} ; Be^{+++} ...

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

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,53 \frac{n^2}{Z}$$

$$E_n = E_1 \times \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 * \frac{Z^2}{n^2}.$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \times Z^2 \times \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right].$$

Important à retenir :

- L'état fondamental de l'électron de l'atome d'hydrogène correspond à $n=1$
- Première état excite $n=2$, deuxième état excite $n=3$, 3eme état excite $n=4$
- L'énergie d'excitation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite n à une orbite m ($n < m$).
- L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite $n = 1$ à $m = \infty$. Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome.
- L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est : $\Delta E = +h\nu = E_\infty - E_1 = +13,6eV$
- Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = n+1$ cela représente la **première raie qui correspond à λ_{\max} et E_{\min}**
- Lorsque $n_1 = n$ et $n_2 = \infty$ cela représente la **raie limite qui correspond λ_{\min} et E_{\max}**

IV.4.Modèle quantique de l'atome – Notion d'orbitale atomique :

Le modèle de Bohr ne permet pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux. Cette théorie ne parvient pas à interpréter les spectres des atomes polyélectroniques. Ce modèle est abandonné et remplacé par le modèle quantique (ou ondulatoire) par de nombreux physiciens (Werner Heisenberg, Louis De Broglie, Erwin Schrödinger) en tenant compte non pas de la position précise de l'électron, mais de sa probabilité de présence en un point de l'espace.

IV.4.1. Dualité onde-corpuscule – Onde de De Broglie :

La physique quantique associe une onde et une particule. Cette association se traduit par la dualité onde-corpuscule. Par analogie avec les photons, Louis De Broglie (1924), à son tour, associa à chaque particule de la matière l'aspect ondulatoire. Il s'en suit qu'à toute particule matérielle (comme

l'électron) douée d'une quantité de mouvement $p = m.v$ est associée une longueur d'onde dite de De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Exemple : Considérant une balle de tennis (échelle macroscopique) de masse 114g qui se déplace à une vitesse v de 175 km/h.

La longueur d'onde associée à cette balle est : $\lambda = \frac{6,626.10^{-34}}{(114.10^{-3}).(175.10^3 / 3600)} = 1,2.10^{-34} m$ elle est

très petite qu'elle ne peut être mesurée par aucun instrument existant.

Dans le cas d'un électron (échelle atomique ou microscopique) qui se déplace à une vitesse v de $2,2.10^6$

m/s, la longueur d'onde est : $\lambda = \frac{6,626.10^{-34}}{(9,11.10^{-31}).(2,2.10^6)} = 3,31.10^{-10} m$

IV.4.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg :

Les notions classiques de la position ou de la vitesse ou d'une façon générale de la trajectoire d'une particule se trouvent rejetées, par conséquent le concept de particule est remis en cause par la mécanique quantique. Ce principe donne une délimitation entre l'aspect corpusculaire et l'aspect ondulatoire. On ne peut donc connaître simultanément la position et la quantité de mouvement d'une particule, mais on peut les mesurer séparément avec toute précision désirée.

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{1}{2} \times \frac{h}{2\pi}$$

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{h}{4\pi m}$$

Tel que : Δx est l'incertitude ou l'erreur sur la position

Δv est l'incertitude ou l'erreur sur la vitesse

\hbar : constante de Planck réduite. ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

Exemple : Appliquant le principe d'Heisenberg aux deux systèmes suivants pour calculer Δv :

Un électron se déplaçant en ligne droite ($\Delta x = 1 \text{ \AA}$),

Une bille de masse 10g se déplaçant en ligne droite ($\Delta x = 1 \mu\text{m}$).

Echelle macroscopique

Une bille

Masse : $10\text{g} = 10^{-2} \text{ Kg}$

échelle microscopique

un électron

masse : $9,11.10^{-31} \text{ Kg}$

$$\Delta x = 1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$$

$$\Delta x = 1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$$

$$\Delta v \geq \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{4(3,14)(10^{-2})(10^{-6})} = 0,5 \cdot 10^{-26}\text{ ms}^{-1}$$

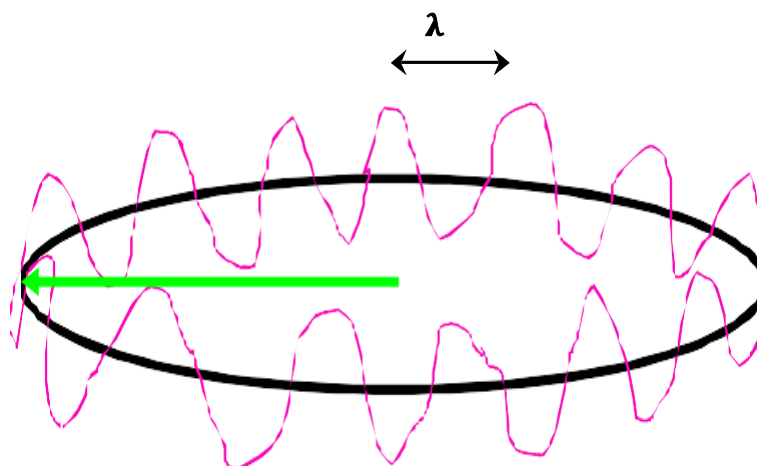
$$\Delta v \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{4(3,14)(9,11 \cdot 10^{-31})(10^{-10})} = 0,58 \cdot 10^6\text{ ms}^{-1}$$

A l'échelle atomique, l'incertitude sur la vitesse (Δv) est très importante. Ainsi, la position d'un électron, possédant une quantité de mouvement bien déterminée, ne sera définie qu'avec une certaine incertitude. On décrira donc sa présence dans un domaine de probabilité de présence et non pas par sa position sur une orbite.

IV.4.3. Mouvement ondulatoire de l'électron :

L'électron est une onde (De Broglie) dont l'énergie est quantifiée (Bohr). Dans un mouvement périodique (circulaire oscillant autour d'un point d'équilibre), sous l'action d'un champ de forces duquel la particule ne peut s'échapper : une onde doit retourner à son état initial au bout d'un nombre entier de longueur d'onde λ (onde stationnaire): $2\pi r = n\lambda$.

Et comme $\lambda = h/m_0v$ on retrouve la quantification de Bohr ($m_0vr = nh/2\pi$)



IV.4.4. Modèle de Schrödinger et probabilité de présence :

Dans un atome, pour un électron, il est impossible de connaître simultanément sa position et sa vitesse (*Heisenberg*). L'introduction de l'équation de Schrodinger est considérée comme l'équation clef de la théorie quantique. Tout ce qu'on peut savoir sur l'état de mouvement de l'électron se ramène à la connaissance d'une fonction mathématique $\psi(x,y,z)$, où x , y et z sont les coordonnées cartésiennes de l'électron dans un repère lié au noyau en un point $M(x,y,z)$. L'équation de Schrodinger concilie la nature ondulatoire des particules avec le principe d'incertitude d'Heisenberg. On peut donc associer à l'électron une onde de De Broglie qui sera décrite par une fonction mathématique Ψ appelée fonction

d'onde (ou orbitale) solution de l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_p \psi = E \psi$$

C'est une équation aux dérivées partielles où m_e est la masse de l'électron et $E_p = -Z \frac{Ke^2}{r}$ son énergie potentielle. Cette équation traduit la conservation de l'énergie totale E.

Si on note : $H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + E_p$ où H \equiv opérateur Hamiltonien

L'équation de Schrödinger s'écrit de façon plus condensée : $H\psi = E \psi$

$$\text{Avec : } H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \Delta + E_p = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + E_p$$

$$\text{Et : } \hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ et } E_p = -Z \frac{Ke^2}{r}$$

L'équation de Schrödinger effectue la synthèse des aspects corpusculaire et ondulatoire de la particule microscopique.

➤ **Aspect ondulatoire :** On part d'une onde stationnaire dont l'amplitude est indépendante du

$$\text{temps pour un système unidimensionnel : } \psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

➤ **Aspect corpusculaire :** D'après De Broglie : $mv = p = \frac{h}{\lambda}$

➤ **Conservation d'énergie :** $E = E_c + E_p(x)$

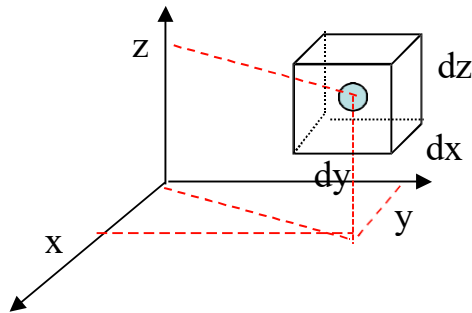
La combinaison de ces trois relations conduit à l'équation de Schrödinger. Considérons le cas simple d'une particule se déplaçant sur un axe des x dans un potentiel $E_p(x)$ indépendante du temps.

$$\psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + E_p(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (\text{Equation de Schrödinger})$$

La fonction d'onde ψ satisfait à l'équation, dite de Schrödinger. Dans cette équation les inconnus sont E et $\psi(x)$.

Ψ n'a pas de signification physique mais elle contient toute l'information accessible concernant la particule. Elle permet ainsi de calculer l'énergie de l'électron et sa probabilité de présence dans une région donnée de l'espace selon les coordonnées spatiales (x,y,z) à un instant t . Pour l'atome d'hydrogène Ψ dépend des nombres quantiques n, l et m et s'écrit $\Psi_{n,l,m}$.

Le carré de la fonction $|\psi|^2$ en un point de l'espace, détermine la probabilité de trouver l'électron décrit par $\psi(x, y, z)$ dans le volume défini par $(x + dx)$, $(y + dy)$ et $(z + dz)$.



Dans un volume dV on aura : $dP = |\psi|^2 dx dy dz = |\psi|^2 dV$, dP étant la probabilité de présence de l'électron dans le volume dV , autour du point de coordonnées x, y, z . De façon simpliste, on parlera de *densité électronique*, ou de *nuage électronique*.

Pour tous l'espace : $p = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 dv = 1$; on a la certitude de trouver l'électron, la fonction ψ est alors normée.

On ne pourra jamais définir une trajectoire ou une orbite pour l'électron, comme le proposait le modèle de Bohr. On ne pourra fournir qu'une distribution de probabilités de présence de l'électron autour du noyau, ou de la densité électronique. L'électron est "quelque part" dans une orbitale. On substitue alors la notion classique de localisation statistique par **probabilité de présence**.

Conclusion :

- En **Mécanique classique** on parle d'**Orbite** (L'électron se trouve à une distance d du noyau, il ne peut en aucun cas se trouver ailleurs) et en **Mécanique quantique** on parle d'**Orbitale** L'électron a une probabilité donnée de se trouver à une distance d du noyau. La fonction d'onde Ψ dépend en fait de 3 nombres quantiques n, l, m qui décrivent l'électron ($\Psi_{n,l,m}$).
- On définit comme Orbitale Atomique une zone de l'espace où la probabilité de trouver un électron autour du noyau est de 95%.
- Pour une même valeur de E_n , il y a plusieurs orbitales atomiques qui diffèrent par la valeur des nombres quantiques, n, l, m . Ceci implique que le niveau d'énergie E_n est dégénéré.

IV.5. Nombres quantiques :

L'état quantique de l'électron dans un atome est caractérisé par trois nombres quantiques : n, l, m .

$s = +1/2$ ou $-1/2$ et il est représenté symboliquement par:

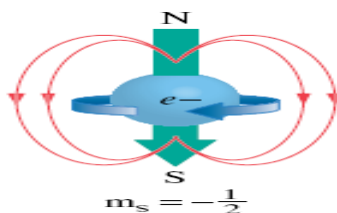
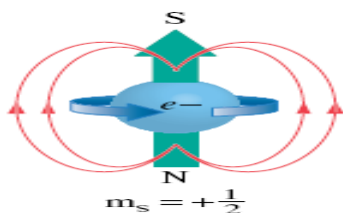
▸ une flèche vers le haut (\uparrow): un électron dans l'état de spin $s = +1/2$



▸ une flèche vers le bas (\downarrow): un électron dans l'état de spin $s = -1/2$



Remarque : Une orbitale peut contenir 2 électrons au maximum donc le nombre maximale d'électrons dans une sous couche $n_e = 2 \times \text{nombre d'orbitales}$.



Exemples récapitulatif :

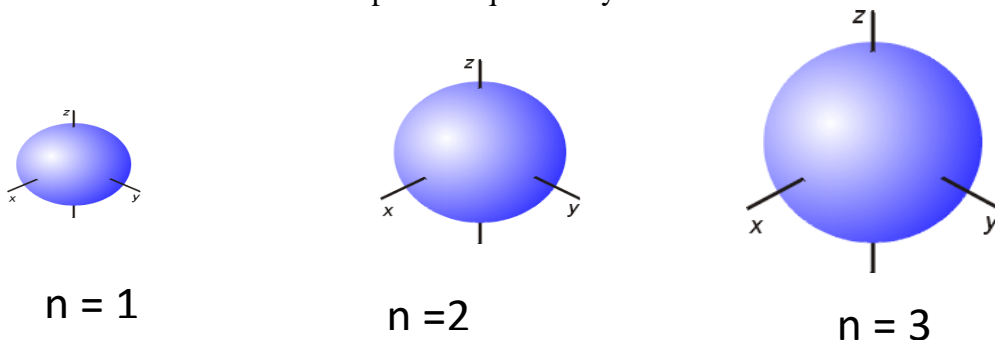
n	l	sous-couche	m	nombre d'orbitale	nombre d'électrons maximal
1	0	1s	0	1	2
2	0	2s	0	1	2
	1	2p	-1, 0, +1	3	6
3	0	3s	0	1	2
	1	3p	-1, 0, +1	3	6
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5	10
4	0	4s	0	1	2
	1	4p	-1, 0, +1	3	6
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5	10
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	14

IV. 6. Représentation spatiale des orbitales atomiques :

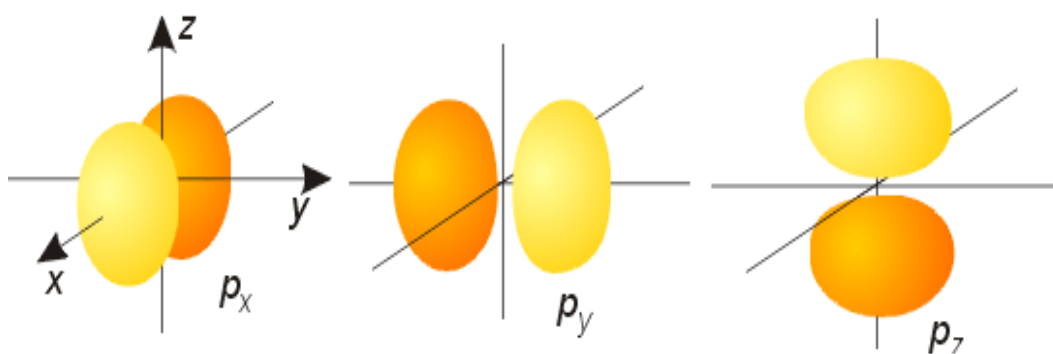
Il est important pour comprendre la formation des molécules de représenter spatialement les OA.

➤ Orbitale type s

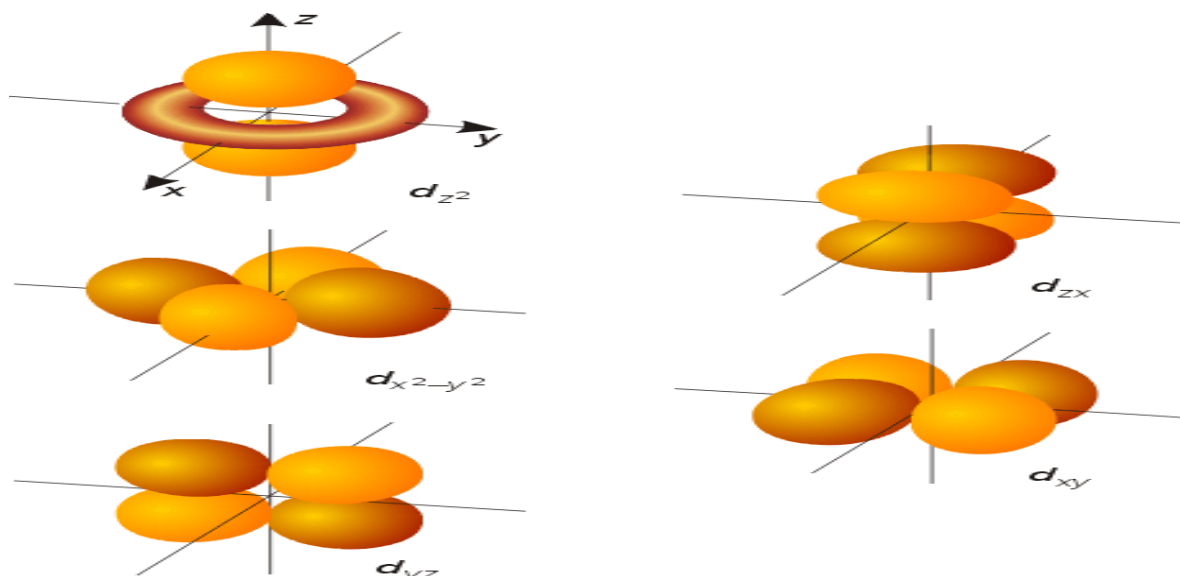
Les fonctions d'ondes 1s et 2s ne dépendent que du rayon r



➤ Orbitale type p



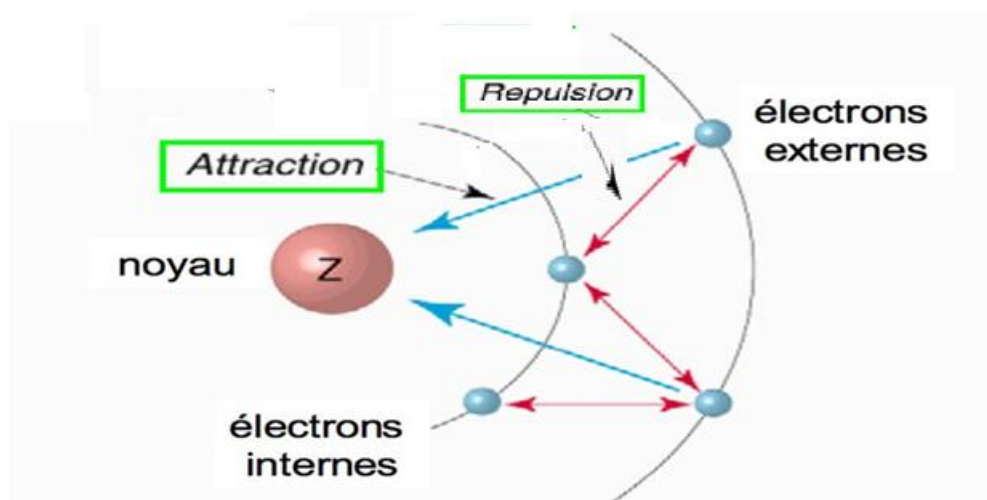
➤ Orbitale type d



IV.7.-Énergie électronique des atomes : cas général**IV. 7.1 Atomes Poly-électroniques (règle de Slater)**

Dans les atomes polyélectroniques, il y a plusieurs électrons donc les interactions à prendre en compte sont celles entre les électrons et le noyau, mais aussi celles entre les électrons. La charge que perçoit chaque électron est inférieure à la charge nucléaire effective en raison de l'effet d'écran des autres électrons. En appliquant la règle de **Slater**, nous pouvons calculer la constante d'écran, désignée par la lettre σ , pour chaque électron de l'atome. La charge effective du noyau peut être définie comme étant la différence entre la charge réelle du noyau (Z) et l'effet d'écran, qui est exercé par les électrons qui tournent entre le noyau et l'électron de valence. La charge nucléaire effective est calculée par la formule $Z^* = Z - \sigma$ où, Z = numéro atomique σ = constante d'écran. Afin de calculer la charge nucléaire effective (Z^*), nous avons besoin de la valeur de la constante d'écran (σ), qui peut être obtenue en utilisant les règles suivantes :

1. Chaque autre électron au même groupe que l'électron j exerce un effet écran équivalent à 0,35 (charges électroniques), à l'exception du groupe 1s pour lequel l'écran d'un électron sur l'autre est 0,30.
2. Un électron j d'un groupe ns np subit un écran de 0,85 par chaque électron de nombre quantique principal ($n - 1$), ainsi qu'un écran de 1,00 par chaque électron de nombre quantique principal inférieur.
3. Un électron j d'un groupe nd ou nf subit un écran de 1,00 par chaque électron d'un groupe inférieur, soit avec une valeur inférieure de n , soit avec la même valeur de n que l'électron j et une valeur inférieure de 1.



Effet d'écran (σ) de l'électron j sur l'électron i selon Slater:

Electron étudié i	Etat de l'électron faisant écran j						
	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f
1s	0.31	0	0	0	0	0	0
2s2p	0.85	0.35	0	0	0	0	0
3s3p	1	0.85	0.35	0	0	0	0
3d	1	1	1	0.35	0	0	0
4s4p	1	1	0.85	0.85	0.35	0	0
4d	1	1	1	1	1	0.35	0
4f	1	1	1	1	1	1	0.35

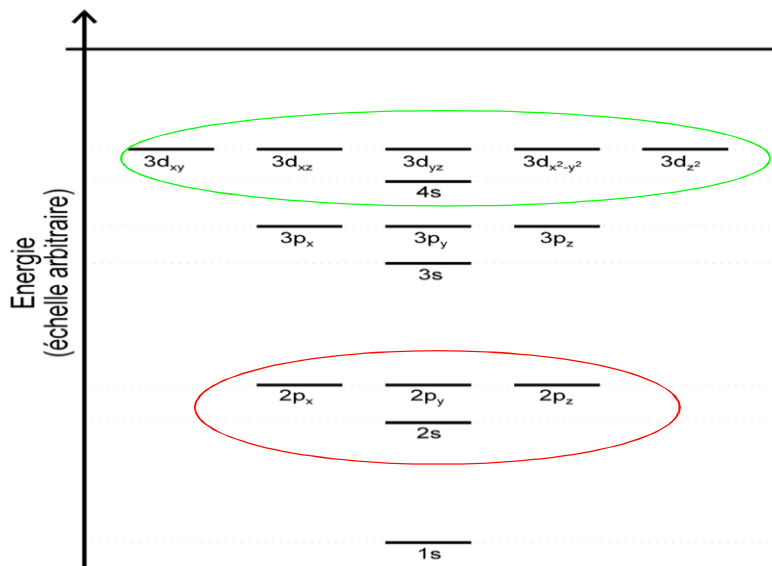
Exemple : Calculer Z^* de l'électron 2p dans l'atome d'azote.

- La configuration électronique est $(1s^2)(2s^2, 2p^3)$.
- La constante d'écran $\sigma = (0,35 \times 4) + (0,85 \times 2) = 3,10$.
- La charge nucléaire effective, $Z^* = Z - \sigma = 7 - 3,10 = 3,90$.

IV.7.2. Diagramme énergétique d'un atome poly-électronique

L'énergie d'un électron est calculée en fonction de Z^* :

$$E_n = \frac{E_1 \cdot Z^{*2}}{n^2}$$



Contrairement à l'atome d'hydrogène $E(2s) \neq E(2p)$ car l'écrantage des électrons sur l'orbitale 2p par les électrons 1s est plus fort que celui des électrons sur l'orbitales 2s du fait de la forme des orbitales

IV.8. Configurations électroniques d'un édifice monoatomique :

Etablir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion monoélectronique dans un état donné consiste à indiquer la répartition des Z électrons dans les différentes orbitales atomiques (O.A) $1s\ 2s\ 2p, \dots etc.$, le nombre d'électrons étant noté sous forme d'exposant.

Exemple : $1s^2$ signifie que deux électrons occupent l'O.A. $1s$.

Le remplissage des cases quantiques ou orbitales atomiques doit impérativement respecter les quatre règles suivantes.

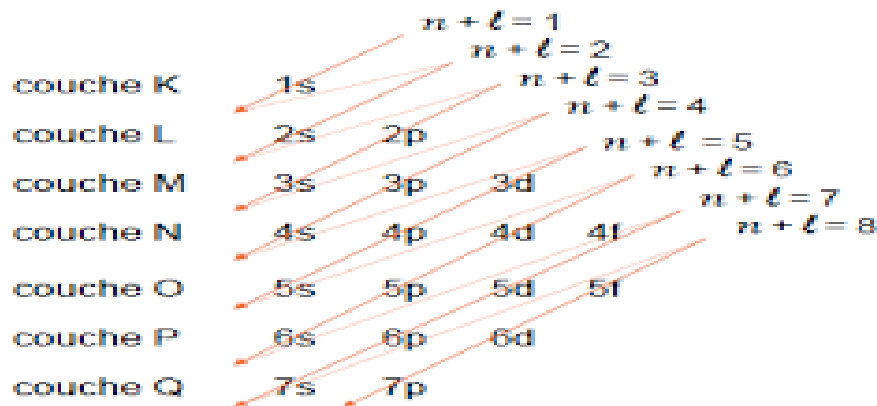
IV.8.1. Principe de stabilité

L'état de plus basse énergie d'un atome (ou d'un système) polyélectronique est son état fondamental ; les états d'énergie supérieure sont des états excités.

IV.8.2. Règle de Klechkowski

L'ordre de remplissage des couches et des sous couches s'effectue par valeurs croissantes du couple $(n + l)$. Si deux ou plusieurs couples $(n + l)$ conduisent à la même valeur, ils seront classés par ordre de n croissant.

Représentation de la règle de klechkowski :



L'ordre de remplissage des sous couches quantiques est :

$$1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ 5f\ 6d\ 7p$$

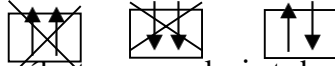
Ce qui correspond à l'écriture suivante : $ns\ (n-2)f\ (n-1)d\ np$

IV.8.3. Principe d'exclusion de Pauli :

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques : n, l, m et s .

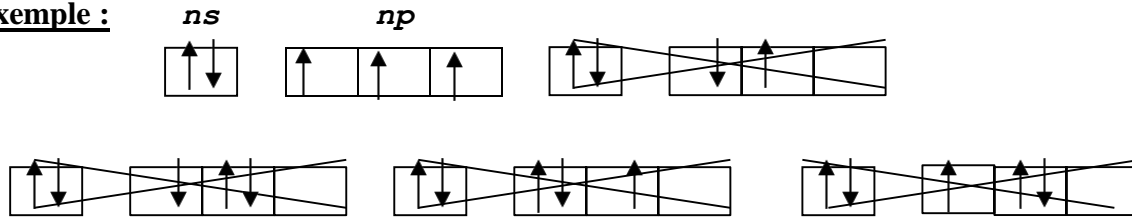
Exemple : Dans une même case n, l, m sont fixés. On ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre quantique de spins opposés.

IV.8.4. Règle de Hund



Dans l'état fondamental, les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre de cases possible avec des spins positifs (parallèles) avant de se placer avec des spins négatifs

Exemple :



Remarques :

- 1- La configuration électronique peut être également écrite sous la forme condensée :
[configuration d'un gaz rare] + couches externes.
- 2- La couche de valence est la couche la plus externe de l'atome, occupée par des électrons. C'est elle qui fixe les propriétés chimiques. Si une sous couche interne n'est pas totalement remplie ; on considérera cette sous couche comme faisant partie de la couche de valence.
- 3- Les gaz rares (ou nobles ou inertes) sont chimiquement stables et ont une configuration électronique de la couche périphérique ou de valence : $ns^2 np^6$.

Exemple : ${}_{22}\text{Ti} : 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, \underbrace{4s^2 3d^2}_{\text{Couche de valence}} \Leftrightarrow [\text{Ar}]4s^2 3d^2$

Couche de valence

IV.8.5. Exceptions de la règle de Klechkowski :

Une sous couche vide, totalement remplie ou à moitié remplie confère une plus grande stabilité aux atomes. Cette règle s'applique particulièrement aux configuration du type $(n-1)d^9 ns^2$ (Cu, Ag et Au) et $(n-1)d^4 ns^2$ (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en $(n-1)d^{10} ns^1$ et $(n-1)d^5 ns^1$ (un électron de la sous couche *s* transite vers la sous couche *d* pour la compléter à 5 ou à 10 électrons: la configuration obtenue sera plus stable que la configuration initiale.

Dans le cas des électrons de type *f*, le niveau *d* reçoit d'abord un électron avant que le niveau *f* ne commence à se remplir.

Exemple : ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 4s^2 3d^9 \Leftrightarrow 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 4s^1 3d^{10} \Leftrightarrow 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^1 \Leftrightarrow [\text{Ar}]_{18} 3d^{10} 4s^1$.

Couche de valence

${}_{24}\text{Cr} : 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, 4s^2 3d^4 \Leftrightarrow 1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6, \underbrace{4s^1 3d^5}_{\text{Couche de valence}} \Leftrightarrow [\text{Ar}]_{18} 4s^1 3d^4$.

Couche de valence

Exercices d'applications**Exercice 1**

Une lampe à mercure émet des photons dont la longueur d'onde associée est 2537 Å. Ce rayonnement permet d'arracher des électrons d'une surface de sodium métallique.

1. Quelle sera l'énergie d'un électron expulsé sachant que l'énergie de seuil nécessaire pour arracher un électron de la surface est 2,30 eV ?
2. Quelle sera la nature de la nature de cette énergie ?
3. Déterminer la vitesse maximale des électrons émis.

Données : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$, m (électron) = $9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Correction de l'exercice 1

$$1. \text{ Énergie du photon : } E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{2,537 \times 10^{-7}} = 7,83 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = \frac{7,83 \times 10^{-19}}{1,602 \times 10^{-19}} = 4,89 \text{ eV}$$

$$\text{Énergie de l'électron : } E_c = E - W = 4,89 - 2,30 = 2,59 \text{ eV}$$

2. Nature de l'énergie : Énergie cinétique

$$3. \text{ Vitesse maximale : } E_c = 2,59 \times 1,602 \times 10^{-19} = 4,15 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \times 4,15 \times 10^{-19}}{9,109 \times 10^{-31}}} = 9,53 \times 10^5 \text{ m/s}$$

Exercice 2

Une surface de Sodium est illuminée par un rayonnement de 300 nm. Le travail d'extraction du Sodium métallique est de 2,46 eV.

- 1- Déterminer l'énergie cinétique des photoélectrons expulsés du métal
- 2- Déterminer la longueur d'onde du seuil photoélectrique du Sodium
- 3- Déterminer la vitesse maximale des photoélectrons.

Correction de l'exercice 2

$$1. \text{ Énergie cinétique des photoélectrons : } E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{3 \times 10^{-7}} = 6,62 \times 10^{-19} \text{ J} = 4,14 \text{ eV}$$

$$E_c = 4,14 - 2,46 = 1,68 \text{ eV}$$

$$2. \text{ Longueur d'onde seuil : } \lambda_0 = \frac{hc}{W} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{2,46 \times 1,602 \times 10^{-19}} = 5,04 \times 10^{-7} \text{ m} = 504 \text{ nm}$$

3. Vitesse maximale : $E_c = 1,68 \times 1,602 \times 10^{-19} = 2,69 \times 10^{-19} \text{ J}$

$$v = \sqrt{\frac{2 \times 2,69 \times 10^{-19}}{9,109 \times 10^{-31}}} = 7,68 \times 10^5 \text{ m/s}$$

Exercice 3

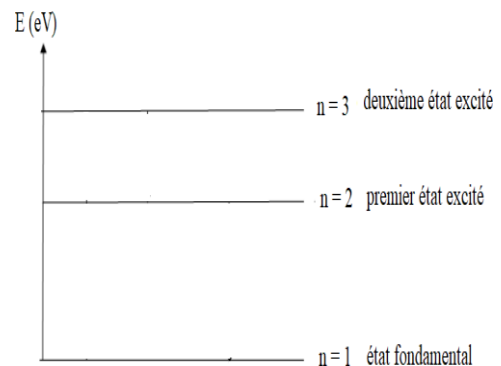
- Déterminer l'énergie du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène ainsi que celle des niveaux 2 et 3, 4, 5 et l'infini. Représenter le diagramme énergétique les niveau 1, 2 et 3.
- Calculer la variation d'énergie associée à l'électron lors de son passage de l'état fondamental, au premier et au second état excité, ainsi que l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.
- Représenter ces transitions électroniques sur le diagramme énergétique.
- On considère l'ion hydrogénoïde dans son état fondamental. Déterminer l'énergie totale de l'électron sur ce niveau.

Correction de l'exercice 3

1. Énergies des niveaux (hydrogène, Z=1)

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

Niveau n	Énergie E_n (eV)
1	-13,60
2	-3,40
3	-1,51
4	-0,85
5	-0,54
∞	0,00

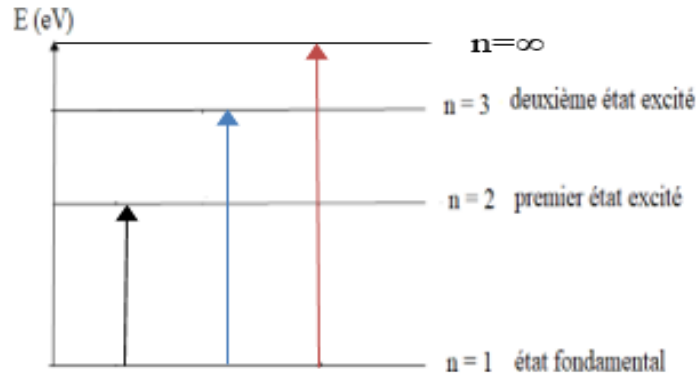


2. Variations d'énergie

- Fondamental $\rightarrow n=2$: $\Delta E = -3,40 - (-13,6) = 10,20 \text{ eV}$
- Fondamental $\rightarrow n=3$: $\Delta E = -1,51 - (-13,6) = 12,09 \text{ eV}$
- Énergie d'ionisation = Énergie pour passer de $n = 1$ à $n = \infty$: $\Delta E = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$

3. Représentation des transitions électroniques sur le diagramme énergétique.

4. Énergie totale : $E_1 = -\frac{Z^2 \times 13,6}{1^2} = -54,4 \text{ eV}$ (pour Z=2)



Exercice 4

1. Un atome d'hydrogène initialement dans son état fondamental, absorbe un photon d'une énergie de 10,2 eV. À quel niveau énergétique l'électron sera-t-il excité ?
2. Quelle est la raie spectrale correspondante à cette transition énergétique dans l'atome d'hydrogène ? À quelle série spectrale appartient-elle et dans quel domaine du spectre se situe-t-elle ?
3. Calculer l'énergie d'ionisation, en J et en eV de cet atome d'hydrogène.
4. Calculer la longueur d'onde et l'énergie du photon que doit absorber l'électron de l'ion hydrogénoïde ${}^4\text{Be}^{3+}$ pour effectuer une transition équivalente à celle de l'atome d'hydrogène décrite précédemment.

Correction de l'exercice 4

1. Niveau énergétique excité $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$

$$\Delta E = E_f - E_i = E_f - E_1 \Rightarrow \Delta E + E_1 = E_f = 10,2 + (-13,6) = -3,4 \text{ eV}$$

$$E_2 = -3,4 \text{ eV} = -\frac{13,6}{n^2} \Rightarrow n = 2$$

2. Raie spectrale : Transition : $n = 1 \rightarrow n = 2$ (première raie de la série Lyman).

Domaine spectral : Ultraviolet

3. Énergie d'ionisation est l'énergie pour passer de $n = 1$ à $n = \infty$

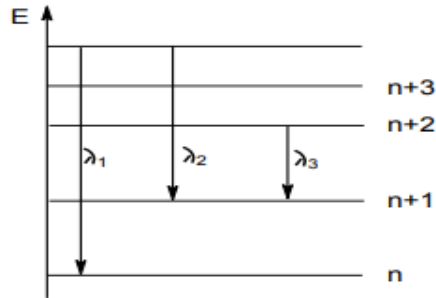
$$E_{\text{ion}} = 0 + \frac{13,6}{n^2} = 13,6 \text{ eV} = 13,6 \times 1,6 \times 10^{-19} = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

4. Ion Be^{3+} ($Z=4$), transition $1 \rightarrow 2$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 1,09 \times 10^7 \times 16 \times \frac{3}{4}$$

$$\lambda = 7,64 \text{ nm}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 2,6 \times 10^{-17} \text{ J} = 163 \text{ eV}$$

**Exercice 5**

L'énergie totale d'un ion hydrogénoïde de numéro atomique Z a pour expression :

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

- Déterminer l'expression du nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ de la radiation électromagnétique émise ou absorbée, lorsque l'électron passe du niveau énergétique n_i au niveau n_j . Déduire l'expression de R_H .
- Calculer la longueur d'onde de la première raie et de la raie limite de la troisième série du spectre d'émission de l'hydrogénoïde Li^{+2} . Dans quel domaine du spectre électromagnétique se situent les raies de la série ?
- Calculer l'énergie d'ionisation de l'hydrogénoïde Li^{+2} ainsi que la longueur d'onde de la radiation électromagnétique pouvant provoquer cette ionisation.

Correction de l'exercice 5

1. Nombre d'onde

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

$$\Delta E = E_j - E_i = -13,6Z^2 \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

$$R_H = \frac{13,6 \times 1,6 \times 10^{-19}}{2hc} = 1,1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

2. 3^{ème} série correspond à la série Paschen ($n_1=3$) pour Li^{2+}

$$\text{Première raie } (n_1=3 \rightarrow n_2=4) : \frac{1}{\lambda_1} = 1,1 \times 10^7 \times 9 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} \right) = 5,06 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda_1 = 198 \text{ nm}$$

$$\text{Raie limite } (n_2=\infty) : \frac{1}{\lambda_\infty} = 1,1 \times 10^7 \times 9 \times \frac{1}{9} = 1,1 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \Rightarrow \lambda_\infty = 91 \text{ nm}$$

Domaine spectral : Ultraviolet

3. Énergie d'ionisation : $E_{\text{ion}} = 13,6 \times Z^2 = 13,6 \times 9 = 122,4 \text{ eV}$

$$\lambda_{\text{ion}} = \frac{hc}{E_{\text{ion}}} = 10,1 \text{ nm}$$

Exercice 6

Dans le spectre d'émission d'un ion hydrogénoïde X de numéro atomique Z, on considère les trois transitions représentées sur la figure suivante.

Sachant que les longueurs d'onde des deux raies limite (λ_1 et λ_2) valent 22,8 et 91,1 nm respectivement :

1. Déterminer les valeurs de n, Z et λ_3 (nm).
2. Identifier cet ion hydrogénoïde ${}_Z X^{+(Z-1)}$
3. Trouver la relation reliant la fréquence de cet ion hydrogénoïde avec celle de l'hydrogène lors d'une transition de (n+2) vers (n).
5. Calculer le rayon de l'orbite au niveau (n)

Correction de l'exercice 6

1. Détermination de n, Z, λ_3

Raie limite 1 (n=1): $n \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) \dots \dots \dots 1$$

Raie limite 2 ($n_2=n+1$): $n_2 \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{\lambda_2} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{(n+1)^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) \dots \dots \dots 2$$

$$\frac{2}{1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{(n+1)^2}{n^2}$$

$$\sqrt{\frac{\lambda_2}{\lambda_1}} = \frac{n+1}{n} = 2$$

$$n=1$$

$$Z^2 = \frac{n^2}{R_H \times \lambda_1} = \frac{1}{1,09 \times 10^7 \times 22,8 \times 10^{-10}} \Rightarrow Z = 2$$

λ_3 (transition 3→2) : $\frac{1}{\lambda_3} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$

$$\lambda_3 = 165 \text{ nm}$$

2. Identification de l'ion : $X^{(Z-1)+}$: $q = Z - 1 = +1$ avec $Z = 2 \rightarrow \text{He}^+$

3. Relation des fréquences : $\nu_Z = Z^2 \nu_H$

4. Rayon orbite $n=1$

$$r_1 = \frac{0,53 \times n^2}{Z} \text{ \AA} = 0,265 \text{ \AA} \quad (Z = 2)$$

Exercice 7 :

1. Quelle est la longueur d'onde associée à:

- Un électron dont l'énergie cinétique est de 54eV?
- Un proton accéléré sous une différence de potentiel de 10^6 V ?
- Un avion de chasse de 15tonnes volant à 2800 km/h?

2. Dans quel(s) cas les propriétés ondulatoires se manifestent-elles ?

3. Appliquer le principe d'incertitude de Heisenberg et calculer l'incertitude sur la vitesse ΔV_x de :

- Un électron se déplaçant en ligne droite ($\Delta x = 1 \text{ \AA}$),
- Une bille de masse 1g se déplaçant sur une droite dont la position est connue à 1mm près.

4. Quelle conclusion en tirez-vous?

Correction de l'exercice 7:

1. Calcul des longueurs d'onde de de Broglie

La longueur d'onde de de Broglie associée à une particule est donnée par :

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

a) Pour un électron d'énergie cinétique $E_c = 54 \text{ eV}$

L'énergie cinétique est reliée à la vitesse par :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Convertir l'énergie en joules :

$$E_c = 54 \times 1,6 \times 10^{-19} = 8,64 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Calcul de la vitesse :

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 8,64 \times 10^{-18}}{9,1 \times 10^{-31}}} = \sqrt{1,897 \times 10^{13}} = 4,35 \times 10^6 \text{ m/s}$$

Longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{9,1 \times 10^{-31} \times 4,35 \times 10^6} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{3,96 \times 10^{-24}} = 1,67 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,67 \text{ \AA}$$

b) Pour un proton accéléré sous une différence de potentiel : $V = 10^6 \text{ V}$

L'énergie cinétique acquise est :

$$E_c = eV = 1,6 \times 10^{-19} \times 10^6 = 1,6 \times 10^{-13} \text{ J}$$

Masse du proton : $m_p = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Calcul de la vitesse :

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{m_p}} = \sqrt{\frac{2 \times 1,6 \times 10^{-13}}{1,67 \times 10^{-27}}} = \sqrt{1,916 \times 10^{14}} = 1,38 \times 10^7 \text{ m/s}$$

Longueur d'onde : $\lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{1,67 \times 10^{-27} \times 1,38 \times 10^7} = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{2,31 \times 10^{-20}} = 2,87 \times 10^{-14} \text{ m}$

c) Pour un avion de chasse de masse 15 tonnes, $V=2800 \text{ km/h}$

$$v = 2800 \times \frac{1000}{3600} = 777,78 \text{ m/s}$$

Calcul de la quantité de mouvement : $p = mv = 15 \times 10^3 \times 777,78 = 1,167 \times 10^7 \text{ kg} \cdot \text{m/s}$

Longueur d'onde : $\lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{15 \times 10^3 \times 777,78} = 5,68 \times 10^{-41} \text{ m}$

2. Les propriétés ondulatoires sont observables lorsque la longueur d'onde est de l'ordre de la taille atomique :

- Pour l'électron : $\lambda = 1,67 \text{ \AA}$.
- Pour le proton : $\lambda = 2,87 \times 10^{-14} \text{ m}$.
- Pour l'avion : $\lambda = 10^{-41} \text{ m}$ (extrêmement petit, phénomène non observable).

3. Application du principe d'incertitude de Heisenberg

Formule : $\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2 \times 2\pi m}$

a) Électron avec : $\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Incertitude sur la vitesse : $\Delta v \geq \frac{6,62 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-10} \times 2 \times 3,14 \times 9,11 \times 10^{-31}} = 5,76 \times 10^5 \text{ m/s}$

b) Bille de masse 1 g avec : $\Delta x = 1 \text{ mm}$: $\Delta v \geq \frac{6,62 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-10} \times 2 \times 3,14 \times 10^{-3}} = 5,25 \times 10^{-29} \text{ m/s}$

4. Pour les particules lourdes et macroscopiques (exemple l'avion ou la bille), les incertitudes de vitesse sont pratiquement nulles, par contre pour les particules légères et petites (électron), les incertitudes sont

importantes, et les propriétés ondulatoires doivent être prises en compte.

Exercice 8

1. Parmi les ensembles de nombres quantiques suivants (n, l, m, s), identifier ceux qui représentent un état quantique valide pour un électron dans un atome et indiquer le symbole de l'orbitale atomique correspondante :

(2, 2, 2, +1/2), (3, 2, 1, +1/2), (4, 0, -1, -1/2), (5, 3, -2, +1/2), (2, 1, -1, -1/2), (1, 0, 0, -1).

2. Déterminer les états quantiques (n, l, m, s) des électrons dans les orbitales atomiques suivantes : 2s², 5d¹, 3p³, 4f¹.

3. Parmi les configurations électroniques suivantes pour des atomes neutres, identifier celles qui correspondent à un état fondamental et celles qui sont impossibles :

a) 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹, b) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d², c) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 3f¹, d) 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s¹ 3d⁵

Correction de l'exercice 8:

1. États quantiques valides

Ensemble	Valide ?	Orbitale	Justification
(2, 2, 2, +1/2)	non	-	$l = 2 > n - 1 = 1$ impossible
(3, 2, 1, +1/2)	oui	3d	$l = 2 \leq 2, m = 1 \leq 2$
(4, 0, -1, -1/2)	non	-	$m = -1 > l = 0$ impossible
(5, 3, -2, +1/2)	oui	5f	$l = 3 \leq 4, m = -2 \leq 3$
(2, 1, -1, -1/2)	oui	2p	$l = 1 \leq 1, m = -1 \leq 1$
(1, 0, 0, -1)	non	-	$s = -1$ impossible

2. États quantiques des orbitales

- 2s² : (2, 0, 0, +1/2), (2, 0, 0, -1/2) ↑↓
- 5d¹ : (5, 2, -2, +1/2) 1
- 3p³ : (3,1,-1,+1/2), (3,1,0,+1/2), (3,1,1,+1/2) 1 1 1
- 4f¹ : (4, 3, -3, +1/2) 1

3. Configurations électroniques

Configuration	État	Justification
a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	Fondamental	Na (Z=11)
b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$	Impossible	$4s^2$ Avant $3d^2$
c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 3f^1$	Impossible	3f n'existe pas ($l=3 \rightarrow 4f$)
d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	Fondamental	Cr (Z=24), exception Klechkowski

Exercice 9 :

Soient les éléments et ions suivants : 2He; 3Li; 5B; $19K^+$; 26Fe; 30Zn; 34Se.

- Donner la configuration électronique à l'état fondamental, représenter la couche de valence de chaque élément par les cases quantiques et préciser le caractère magnétique de chacun d'eux.
- Calculer Z^* (charge nucléaire effective) relative à l'électron de la dernière orbitale de He, Li, B, Zn et Se.
- Calculer les énergies de 1^{ère} et 2^{ème} ionisation de l'Hélium.
- Calculer Z^* de l'électron 4s du fer. Comparer la stabilité d'un électron de la sous-couche 3d avec celle d'un électron de la sous-couche 4s.

Correction de l'exercice 9:

1, 2) Configuration électronique à l'état fondamental, couche de valence, et caractère magnétique : (Le caractère magnétique est déterminé par la présence ou non d'électrons célibataires). Pas d'électrons célibataires donc **Diamagnétique** ; présence d'électrons célibataire donc **Paramagnétique**.

Éléments/Ions	Configuration électronique	Couche de valence	Caractère magnétique
2 He	$1s^2$	$1s^2$	Diamagnétique
3 Li	$1s^2 2s^1$	$2s^1$	Paramagnétique
5 B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^1$	Paramagnétique
$19K^+$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$3s^2 3p^6$	Diamagnétique
26 Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	$4s^2 3d^6$	Paramagnétique
30 Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	$4s^2$	Diamagnétique
34 Se	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$	$4s^2 4p^4$	Paramagnétique

2) Calcul de la charge nucléaire effective Z^* pour l'électron de la dernière orbitale

La charge nucléaire effective peut être estimée par :

$$Z^* = Z - \sigma$$

où σ est la constante d'écran.

Valeurs typiques pour σ sont données par des règles de Slater, adaptées par orbitale.

Estimation approximative :

(He), $Z = 2$: $1s^2$ donc l'électron ciblé : $1s$

- Électrons qui font écran : 1 autre électron $1s$ dans la même couche et même orbitale : $\sigma = 0,30$
- Charge nucléaire effective :

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 2 - 0,30 = 1,7$$

(Li), $Z = 3$: $1s^2 2s^1$ donc l'électron ciblé : $2s$

- Electrons qui font écran : 2 électrons dans la couche sous-jacente ($1s^2$) : $\sigma = 2 \times 0,85 = 1,70$

$$\sigma = 1,70$$

Charge nucléaire effective :

$$Z_{\text{eff}} = 3 - 1,70 = 1,30$$

(B), $Z = 5$: $1s^2 2s^2 2p^1$ donc l'électron ciblé : $2p$

Électrons qui font écran : 2 Électrons dans la même couche ($2s^2$),

- 2 Électrons dans la couche $n-1$ ($1s^2$)

Total d'écranage $\sigma = 2 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,40$

Charge nucléaire effective :

$$Z_{\text{eff}} = 5 - 2,40 = 2,60$$

(Zn), $Z = 30$: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ Électron ciblé : $4s$

Electrons qui font écran : électron dans la même couche ($4s^2$) $\rightarrow 1 \times 0,35 = 0,35$

10 électron dans la couche précédente $3d^{10} \rightarrow 10 \times 0,85$ et 8 électron $3s^2, 3p^6 \rightarrow 10 \times 0,85$

- Électrons plus internes ($1s^2, 2s^2, 2p^6$) total 10 électrons $\times 1,00 = 18$

Total d'écranage :

$$\sigma = 0,35 + 10 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 25,65$$

Charge nucléaire effective :

$$Z_{\text{eff}} = 30 - 25,65 = 4,35$$

(Se), $Z = 34$: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$, Électron ciblé : 4p

- Électrons dans la même couche ($4s^2, 4p^4$) : $5 \times 0,35$
- Électrons dans la couche $3d^{10}$: $10 \times 0,85$ et Électrons dans la couches $3s^2, 3p^6$: $8 \times 0,85$
- Électrons encore plus internes ($1s^2, 2s^2, 2p^6$) total 10 électrons $\times 1,00 = 18$

Total d'écranage : $\sigma = 5 \times 0,35 + 10 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 27,05$

Charge nucléaire effective : $Z_{\text{eff}} = 34 - 27,05 = 6,95$

3. Énergies de première et deuxième ionisation de l'Hélium

L'énergie de première ionisation correspond à arracher un électron de 1s:

$$E_n = -13,6 \text{ eV} \times \frac{Z_{\text{effectif}}^2}{n^2}$$

avec $n = 1$ pour l'état fondamental.

Donc : $E_1 = -13,6 \times (1,7)^2 = -39,3 \text{ eV}$

La deuxième ionisation (de He^+) correspond à ioniser un ion hydrogénoïde $Z = 2$, énergie approximée par la formule : Après avoir retiré un électron, le système est un ion He^+ avec un seul électron (hydrogénoïde) donc pas d'écran ($\sigma = 0$).

- L'énergie du niveau fondamental pour cet ion est :

$$E_1 = -13,6 \times 2^2 = -54,4 \text{ eV}$$

4. Charge effective Z^* de l'électron 4s du fer et stabilité comparée des électrons 3d et 4s

-Fer $Z = 26$: Pour l'électron sur 4s : $\sigma = 1 \times 0,35 + 6 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 22,5$

$$Z_{4s}^* = 26 - 22,25 = 3,75$$

-Pour l'électron sur 3d donc : $\sigma = 5 \times 0,55 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 22,5$

$$Z_{3d}^* = 26 - 19,75 = 6,25$$

Selon Slater, l'électron 3d a un Z_{eff} beaucoup plus élevé que l'électron 4s, ce qui signifie une attraction nucléaire effective plus forte. Ceci explique pourquoi, bien que les orbitales 4s soient occupées avant les 3d dans l'atome neutre, les électrons 4s sont généralement retirés en premier lors de l'ionisation : ils sont moins fortement liés.

Exercice 10 :

1. Calculer la charge effective Z^* et l'énergie totale de chaque atome de chaque électron pour les atomes suivants : O ($Z=8$), Mg ($Z=12$), Ar ($Z=18$), Ca ($Z=20$).

Correction de l'exercice 10 :

1. Pour l'oxygène (O, $Z = 8$) : Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^4$

La charge nucléaire effective pour les électrons 2s, 2p est calculée par :

$$Z_{2s,2p}^* = Z - (3 \times \sigma_{2s,2p \rightarrow 2s,2p} + 2 \times \sigma_{1s \rightarrow 2s,2p})$$

avec $\sigma_{2s,2p \rightarrow 2s,2p} = 0,35$ et $\sigma_{1s \rightarrow 2s,2p} = 0,85$, ce qui donne :

$$Z_{2s,2p}^* = 8 - (5 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 4,55$$

Pour les électrons 1s :

$$Z_{1s}^* = 8 - 0,31 = 7,69$$

L'énergie totale de l'atome est donnée par : $E = -13,6 \times \left(\frac{Z^*}{n^*}\right)^2$

$$\text{Donc : } E_{2s,2p} = -13,6 \times \left(\frac{4,55}{2}\right)^2 = -70,39 \text{ eV}$$

$$E_{1s} = -13,6 \times (7,69)^2 = -804,25 \text{ eV}$$

L'énergie totale de l'oxygène : $E_{\text{tot}}(\text{O}) = 2 \times E_{1s} + 6 \times E_{2s,2p} = -2030,84 \text{ eV}$

2. **Magnésium (Mg, $Z = 12$)** Configuration : $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2)$

Charge nucléaire effective :

- $Z_{3s3p}^* = 12 - (0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = 2,85$
- $Z_{2s,2p}^* = 12 - (7 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 7,85$
- $Z_{1s}^* = 12 - 0,31 = 11,69$

Énergie par sous-niveau : $E = -13,6 \left(\frac{Z^*}{n^*}\right)^2$

- $E_{3s3p} = -13,6 \times (2,85/3)^2 = -12,27 \text{ eV}$
- $E_{2s2p} = -13,6 \times (7,85/2)^2 = -209,52 \text{ eV}$
- $E_{1s} = -13,6 \times (11,69)^2 = -1858,52 \text{ eV}$

Énergie totale : $E_{\text{tot}} = 2 \times E_{1s} + 8 \times E_{2s2p} + 2 \times E_{3s3p} = -5417,74 \text{ eV}$

3. **Argon (Ar, $Z = 18$)** : Configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Charge nucléaire effective :

- $Z_{3s3p}^* = 18 - (7 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = 6,75$
- $Z_{2s,2p}^* = 18 - (7 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 13,85$
- $Z_{1s}^* = 18 - 0,31 = 17,69$

Énergies :

- $E_{3s3p} = -13,6 \times (6,75/3)^2 = -68,85 \text{ eV}$
- $E_{2s2p} = -13,6 \times (13,85/2)^2 = -652,20 \text{ eV}$
- $E_{1s} = -13,6 \times (17,69)^2 = -4255,93 \text{ eV}$

Énergie totale : $E_{\text{tot}} = 2 \times E_{1s} + 8 \times E_{2s2p} + 8 \times E_{3s3p} = -14280,26 \text{ eV}$

4. Calcium (Ca, Z = 20) : Configuration : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Charge nucléaire effective :

- $Z_{4s}^* = 20 - (1 \times 0,35 + 18 \times 1) = 2,85$
- $Z_{3s3p}^* = 20 - (7 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = 8,75$
- $Z_{2s,2p}^* = 20 - (7 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 15,85$
- $Z_{1s}^* = 20 - 0,31 = 19,69$

Énergies :

- $E_{4s} = -13,6 \times (1,65/3)^2 = -6,904 \text{ eV}$
- $E_{3s3p} = -13,6 \times (8,75/3)^2 = -115,69 \text{ eV}$
- $E_{2s2p} = -13,6 \times (15,85/2)^2 = -854,15 \text{ eV}$
- $E_{1s} = -13,6 \times (19,69)^2 = -5272,67 \text{ eV}$

Énergie totale : $E_{\text{tot}} = 2 \times E_{1s} + 8 \times E_{2s2p} + 8 \times E_{3s3p} + 2 \times E_{4s} = -18328,66 \text{ eV}$

Introduction

Au XIX^e siècle, seulement une soixantaine d'éléments étaient connus. Les chimistes avaient constaté que certains éléments avaient des propriétés chimiques relativement semblables. Ces éléments semblaient former des familles relativement homogènes. Par exemple la famille des Halogènes (Fluor, Chlore, Brome et Iode) ou celles des métaux alcalins (Lithium, Sodium et Potassium). On chercha donc à classer les éléments de manière à faire apparaître ces familles. La classification périodique telle que nous la connaissons est essentiellement due à MENDELEIEV. En 1870 il publia une table dans laquelle les éléments étaient sensiblement classés par ordre de masses atomiques. D'autre part, les éléments ayant des propriétés semblables étaient classés sur la même colonne. Pour que sa classification tienne compte des familles il n'hésita pas à inverser l'ordre de certains éléments et à laisser des cases vides. Il pensait qu'on découvrirait plus tard les éléments manquants. Il décrivit par avance les propriétés que devraient avoir ces éléments. Ces éléments furent bien découverts par la suite et ils présentaient bien les propriétés prévues.

V.1. Principe de construction

Dans la classification périodique, les éléments sont rangés de gauche à droite par numéro atomique (Z) croissant en respectant de plus la règle de Kleckowski de telle sorte que :

Chaque période, comporte des éléments dont la couche externe correspond à la même valeur du nombre quantique principal (n). Elle débute par le remplissage de la sous couche **s** et s'achève toujours par celui de la sous-couche **p** correspondante (à l'exception de la première période), tout en suivant la règle de Klechkowski. Lorsque cette configuration est atteinte, la période est complète. Le dernier élément ainsi décrit étant un gaz rare de structure électronique suivante : ns^2np^6 . Une ligne commence par n et se termine par p . La place d'un élément dans la classification est donc directement reliée à sa configuration électronique.

V.1.1 Les groupes et les périodes :

❖ **Les périodes :**

Ligne	Structure électronique externe				Nombre d'éléments
1	$1s^{1-2}$				2
2	$2s^{1-2}$			$2p^{1-6}$	8
3	$3s^{1-2}$			$3p^{1-6}$	8
4	$4s^{1-2}$		$3d^{1-10}$	$4p^{1-6}$	18
5	$5s^{1-2}$		$4d^{1-10}$	$5p^{1-6}$	18
6	$6s^{1-2}$	$4f^{1-14}$	$5d^{1-10}$	$6p^{1-6}$	$32-14=18$
7	$7s^{1-2}$	$5f^{1-14}$	$6d^{1-10}$	$7p^{1-6}$	$32-14=18$

❖ **Les groupes**

Chaque **colonne** verticale représente un **groupe**. Chaque groupe comporte des éléments ayant la même configuration électronique de valence et formant une famille. D'un point de vue chimique, cela leur confère des propriétés équivalentes.

Il y a 18 colonnes de la classification périodique et sont réparties en 8 groupes notés en chiffres romains I, II, ... VIII tel que ce chiffre représente le nombre d'électrons de valence.

Les groupes allant de I à VIII sont divisés chacun en deux sous groupes. Le premier est indexé de la lettre A et le second de la lettre B. On aura ainsi 16 sous groupes notés I_A, II_A, ..., VIII_A et I_B, II_B, ..., VIII_B. Chacun de ces sous groupe correspond à une colonne donnée. Les lettres A et B indiquent la nature des électrons de valence.

- **Groupe A** : Remplissage de la sous-couche s ou s + p.
- **Groupe B** : Remplissage de la sous-couche s + d.
 - Le groupe VIII_B est formé de trois colonnes voisines appelées triades. Ces éléments possèdent des propriétés physico-chimiques analogues dans le sens horizontal et vertical.

Colonnes

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
période	I _A	II _A											III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII _A	
K	1s ¹																		1s ²
L	2s ¹	2s ²												2p ¹	2p ²	2p ³	2p ⁴	2p ⁵	2p ⁶ 3p
M	3s ¹	3s ²	III _{BA}	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _{BA}	VIII _B	VIII _{BA}	I _{BA}	II _B	3p ¹	3p ²	3p ³	3p ⁴	3p ⁵	3p ⁶	
N	4s ¹	4s ²	3d ¹	3d ²	3d ³	3d ⁴	3d ⁵	3d ⁶	3d ⁷	3d ⁸	3d ⁹	3d ¹⁰	4p ¹	4p ²	4p ³	4p ⁴	4p ⁵	4p ⁶	
O	5s ¹	5s ²	4d ¹	4d ²	4d ³	4d ⁴	4d ⁵	4d ⁶	4d ⁷	4d ⁸	4d ⁹	4d ¹⁰	5p ¹	5p ²	5p ³	5p ⁴	5p ⁵	5p ⁶	
P	6s ¹	6s ²	5d ¹	5d ²	5d ³	5d ⁴	5d ⁵	5d ⁶	5d ⁷	5d ⁸	5d ⁹	5d ¹⁰	6p ¹	6p ²	6p ³	6p ⁴	6p ⁵	6p ⁶	
Q	7s ¹	7s ²	6d ¹	6d ²	6d ³	6d ⁴	6d ⁵	6d ⁶	6d ⁷	6d ⁸	6d ⁹	6d ¹⁰	7p ¹	7p ²	7p ³	7p ⁴	7p ⁵	7p ⁶	

Triades

4f ¹	4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁸	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴
5f ¹	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁵	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁸	5f ⁹	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹²	5f ¹³	5f ¹⁴

Remarques

- Si on connaît la place d'un élément dans la classification, on en déduit immédiatement la configuration électronique (et inversement).
- La configuration électronique de la couche périphérique des éléments de la:
 - * colonne 11 (Cu, Ag, Au) est $d^{10} s^1$ et non $d^9 s^2$ (d^{10} sous-couche totalement remplie confère une grande stabilité à ces atomes).
 - * colonne 4 (Cr, Mo, W, Sg) est $d^5 s^1$ et non $d^4 s^2$ (d^5 sous-couche à moitié remplie confère une grande stabilité à ces atomes)
- Les éléments des niveaux $n = 6$ et $n = 7$, de sous-couche f sont portés dans deux lignes supplémentaires.
 - Le numéro de la colonne correspond au nombre d'électrons de la couche externe (électrons : s , p et d)
 - Pour les périodes 2 et 3 en rajoute aux éléments du bloc p les 10 électrons de la sous couches d
(exemple : ${}_8O : 1s^2, 2s^2 2p^4$ le numéro de la colonne est 2 é de (s) + 4 é de (p) + 10 = donc O appartient à la colonne 16).

V.2. Description générale du tableau périodique :

Les éléments de la classification périodique sont répartis en 7 ligne et quatre blocs : s , p , d , et f .

V.2.1. Les blocs :❖ **Blocs :**

Le bloc s comprend les éléments qui ont de configuration externe ns^1 : (Li, Na, K...) et ns^2 : (Be, Mg, Ca, Sr, ..).

L 'Hélium : Bien qu'appartenant au bloc s ($1s^2$), celui-ci est placé dans le bloc p car il possède les propriétés des gaz rares.

❖ **Blocp :**

Les éléments de ce bloc se caractérisent par une structure externe $ns^2 np^x$ avec $1 \leq x \leq 6$.

❖ **Blocd :**

Le bloc d rassemble les éléments qui ont une configuration de la couche Externe $ns^{1-2}(n-1)d^{1 \leq x \leq 10}$.

❖ **Blocf ;**

Le bloc f comporte deux familles qui ont une configuration de la couche externe ($6s^2 4f^{1 \leq x \leq 14} 5d^1$) et ($7s^2 5f^{1 \leq x \leq 14} 6d^1$).

V.2.2. Famille des groupes :

- ❖ **Les alcalins :** Ils n'ont qu'un électron de valence et ont une configuration externe ns^1 (groupe IA) auront donc tendance à donner facilement cet électron: Li^+ , Na^+ , K^+ , ..
L'hydrogène (H) n'est pas considéré comme un alcalin.
- ❖ **Les alcalino-terreux :** Possèdent deux électrons de valence et ont une configuration externe n^2 (groupe IIA). Ils auront donc tendance à donner facilement deux électrons pour former un cation de charge +2 : Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,
- ❖ **Les terreux ou bores :** de ${}_5B$ à ${}_{81}Ti$, couche externe en $ns^2 np^1$
- ❖ **Les carbonides :** de ${}_6C$ à ${}_{82}Pb$, couche externe en $ns^2 np^2$
- ❖ **Les azotides :** de ${}_7N$ à ${}_{83}Bi$, couche externe en $ns^2 np^3$
- ❖ **Les chalcogènes :** Ils ont une configuration externe $ns^2 np^4$ (groupes VIA). Ils auront donc tendance à capter facilement deux électrons pour former un anion de charge -2 (O^{-2} , S^{-2} ,).
- ❖ **Les halogène :** Ils ont une configuration externe $ns^2 np^5$ (groupes VIIA). Ils auront donc tendance à capter facilement électron pour former un anion de charge -1 (F^- , Cl^- , B^- ...)
- ❖ **Les gaz rares :** La structure externe des gaz rares est $ns^2 np^6$ (He, Ne, Ar ...). Ils possèdent 8 électrons de valence, sauf l'Helium. Ils sont donc très stables dans la nature et ont un degré d'oxydation nul.
- ❖ **Métaux de transitions :** Les éléments des blocs d et f appartiennent à la famille des métaux de transition. Ils ont une couche externe en $ns^2(n-1)d^x$ avec $n > 3$ et $1 \leq x \leq 10$. Ils auront donc tendance à donner facilement deux électrons pour former des cations (charge +).
- ❖ **Les terres rares :** c'est des éléments des niveaux $n = 6$ (famille des lanthanides) et $n = 7$ (famille des actinides).

V.3. Caractère métallique :

Un élément est métallique si le nombre d'électron de sa couche de n le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période (sauf H et Ge).

- ❖ **Les métaux :** Un métal est un corps brillant, bon conducteur de chaleur et d'électricité malléable et ductile et donneur d'électrons. Les métaux donnent des Cations, leurs oxydes sont basiques.

Exemple : $Mg \rightarrow Mg^{2+}$ et $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$

- ❖ **Les non-métaux** : ils donnent des Anions, leurs oxydes sont acides. Les éléments non-métalliques sont des éléments qui: ont un **aspect terne** (sans éclat) mauvais conducteurs de chaleur et d'électricité. Les non-métaux donnent des Anions, leurs oxydes sont acides



- ❖ **Les métalloïdes** : sont des éléments intermédiaires entre les métaux et les gaz rares. Ils sont difficiles à classer comme métal ou non-métal, ils sont à la frontière (ligne en escalier) qui sépare les métaux des non-métaux.

Règle de Sanderson : Un élément est métallique si le nombre d'électron de sa couche de n le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période. (sauf H et Ge)

Exemples : Mg : $Z = 12 \Rightarrow 10[Ne] 3s^2$, 2 électrons sur la couche n=3, donc il appartient à la période 3 avec $2 < 3 \Rightarrow$ Mg est un métal

Cl: $Z = 17 \Rightarrow [Ne] 3s^2 3p^5$, 7 électrons sur n=3 et appartient à la période 3. $3 < 7 \Rightarrow$ Cl est un non métal

Tableau Périodique des Éléments

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

V.4. Évolution des propriétés périodiques des éléments

La réactivité d'un atome dépend de : sa taille c'est à dire son rayon atomique et sa structure électronique de la couche périphérique. L'atome a toujours tendance à atteindre la configuration du gaz rare le plus proche en fixant ou en perdant des électrons.

V.4.1.Évolution des rayons atomiques (r_a)

- Dans une période donnée dans le sens des numéros atomiques Z croissants il y'a décroissance du rayon lorsqu'on se déplace car le nombre d'électrons augmente et donc augmentation de la force électrostatique entre le noyau et les électrons périphériques.
- Dans un **groupe**, chaque élément possède une couche électronique de plus que celui qui est au-dessus de lui. Donc le volume atomique augmente régulièrement avec Z , ce qui induit une force d'attraction noyau

^1_1H 53 pm $Z^* = 1$							^2_2He 31 pm $Z^* = 1,7$
^3_3Li 163 pm $Z^* = 1,3$	^4_4Be 109 pm $Z^* = 1,95$	^5_5B 82 pm $Z^* = 2,6$	^6_6C 65 pm $Z^* = 3,25$	^7_7N 55 pm $Z^* = 3,9$	^8_8O 45 pm $Z^* = 4,55$	^9_9F 41 pm $Z^* = 5,2$	$^{10}_{10}\text{Ne}$ 36 pm $Z^* = 5,85$
$^{11}_{11}\text{Na}$ 217 pm $Z^* = 2,2$	$^{12}_{12}\text{Mg}$ 168 pm $Z^* = 2,85$	$^{13}_{13}\text{Al}$ 137 pm $Z^* = 3,5$	$^{14}_{14}\text{Si}$ 115 pm $Z^* = 4,15$	$^{15}_{15}\text{P}$ 100 pm $Z^* = 4,8$	$^{16}_{16}\text{S}$ 88 pm $Z^* = 5,45$	$^{17}_{17}\text{Cl}$ 78 pm $Z^* = 6,1$	$^{18}_{18}\text{Ar}$ 71 pm $Z^* = 6,75$
$^{19}_{19}\text{K}$ 332 pm $Z^* = 2,2$	$^{20}_{20}\text{Ca}$ 256 pm $Z^* = 2,85$	$^{31}_{31}\text{Ga}$ 146 pm $Z^* = 5$	$^{32}_{32}\text{Ge}$ 129 pm $Z^* = 5,65$	$^{33}_{33}\text{As}$ 116 pm $Z^* = 6,3$	$^{34}_{34}\text{Se}$ 105 pm $Z^* = 6,95$	$^{35}_{35}\text{Br}$ 96 pm $Z^* = 7,6$	$^{36}_{36}\text{Kr}$ 88 pm $Z^* = 8,25$

V.4.2. Energie d'ionisation(EI) :

Cette énergie correspond à l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome gazeux, à l'état fondamental, pour lui arracher un électron : $\text{A} \rightarrow \text{A}^+ + 1\text{e}^-$ EI en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ou eV)

Dans un groupe, l'énergie d'ionisation (EI) diminue avec l'augmentation de Z en raison d'un effet d'écran croissant des électrons périphériques, qui réduit la charge nucléaire effective sur l'électron externe. Dans une période, l'EI augmente régulièrement avec Z , grâce à l'accroissement continu de la charge nucléaire et de la charge effective.

	${}^1_1\text{H}$ 13,6 eV	$EI \nearrow$						${}^2_2\text{He}$ 24,6 eV
$EI \nearrow$	${}^3_3\text{Li}$ 5,4 eV	${}^4_4\text{Be}$ 9,3 eV	${}^5_5\text{B}$ 8,3 eV	${}^6_6\text{C}$ 11,3 eV	${}^7_7\text{N}$ 14,5 eV	${}^8_8\text{O}$ 13,6 eV	${}^9_9\text{F}$ 17,4 eV	${}^{10}_{10}\text{Ne}$ 21,6 eV
	${}^{11}_{11}\text{Na}$ 5,1 eV	${}^{12}_{12}\text{Mg}$ 7,6 eV	${}^{13}_{13}\text{Al}$ 6,0 eV	${}^{14}_{14}\text{Si}$ 8,2 eV	${}^{15}_{15}\text{P}$ 10,5 eV	${}^{16}_{16}\text{S}$ 10,4 eV	${}^{17}_{17}\text{Cl}$ 13,0 eV	${}^{18}_{18}\text{Ar}$ 15,8 eV
	${}^{19}_{19}\text{K}$ 4,2 eV	${}^{20}_{20}\text{Ca}$ 6,1 eV	${}^{31}_{31}\text{Ga}$ 6,0 eV	${}^{32}_{32}\text{Ge}$ 7,9 eV	${}^{33}_{33}\text{As}$ 9,8 eV	${}^{34}_{34}\text{Se}$ 9,8 eV	${}^{35}_{35}\text{Br}$ 11,8 eV	${}^{36}_{36}\text{Kr}$ 14,0 eV

Dans une même colonne ou groupe il y a effet distance : $EI_{(\text{Rb})} < EI_{(\text{Li})}$ et $R_{(\text{Li})} < R_{(\text{Rb})}$

Exemple :

${}^3_3\text{Li} : 1s^2 / \underline{2s^1}$ ${}^{37}_{37}\text{Rb} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 / \underline{5s^1}$

Dans la même période il y a effet de charge donc R

Exemple :

${}^3_3\text{Li} : 1s^2 / \underline{2s^1}$ ${}^9_9\text{F} : 1s^2 / \underline{2s^2 2p^5}$

Effet de charge : $EI_1(\text{F}) > EI_1(\text{Li})$
 $EI_1(\text{F}) = 1681 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EI_1(\text{Li}) = 520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Cas des ions :

Exemple : Comparer le rayon et l'énergie d'ionisation des éléments suivants :

Mg avec Mg^{2+} et Mg^{2+} avec Ne.

${}^{12}_{12}\text{Mg} : 1S^2, 2S^2 2p^6, 3S^2 \Leftrightarrow 12 \text{ charges } + \text{ et } 12 \text{ charge } -$

${}^{12}_{12}\text{Mg}^{2+} : 1S^2, 2S^2 2p^6 \Leftrightarrow 12 \text{ charges } + \text{ et } 10 \text{ charge } -$

${}^{10}_{10}\text{Ne} : 1S^2, 2S^2 2p^6 \Leftrightarrow 10 \text{ charges } + \text{ et } 10 \text{ charge } -$

\Rightarrow pour ${}^{12}_{12}\text{Mg}^{2+}$ il a plus de charge + que de charge - et donc l'attraction est plus importante pour Mg^{2+} et donc : $R({}^{12}_{12}\text{Mg}^{2+}) < R({}^{12}_{12}\text{Mg})$ et $EI({}^{12}_{12}\text{Mg}^{2+}) > EI({}^{12}_{12}\text{Mg})$

$R({}^{12}_{12}\text{Mg}^{2+}) < R({}^{10}_{10}\text{Ne})$ et $EI({}^{12}_{12}\text{Mg}^{2+}) > EI({}^{10}_{10}\text{Ne})$

V.4.3. Affinité électronique (AE)

L'affinité électronique est l'énergie qui est mise en œuvre pour fixer un électron sur un atome neutre à l'état gazeux. $A_g + 1 e^- \rightarrow A_g^-$ AE en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ou eV)

L'affinité électronique (AE) est souvent négative (< 0), rendant la capture d'un électron exothermique. Elle traduit l'aptitude d'un atome à pouvoir capter un électron supplémentaire.

L'AE augmente dans une période (gauche-droite) mais diminue dans un groupe (haut-bas) due à la taille atomique croissante.

V.4.4. Électronégativité χ

L'électronégativité χ d'un atome A est la tendance que possède cet atome d'attirer vers lui des électrons d'un autre atome B au cours d'une liaison chimique AB.

χ est défini dans l'échelle de **Pauling** par la formule suivante :

$$\Delta\chi_{AB} = 0,102 \times \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \times E_{BB}}}$$

Où E_{AB} , E_{AA} et E_{BB} sont les **énergies de liaison** des molécules diatomiques A-B, A-A et B-B. Le coefficient 0,102 provient de l'unité utilisée pour les valeurs d'énergies (initialement en eV) qui doivent, dans cette formule, être exprimées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'atome A acquiert plus facilement un électron de l'atome B dès que :

- L'affinité électronique de A est plus élevée
- Le potentiel d'ionisation de B est plus faible.

C'est une grandeur relative. Elle est évaluée par les échelles de Pauling et de Mullikan. Quel que soit l'échelle utilisée, l'électronégativité varie dans le même sens que le potentiel d'ionisation et que l'affinité électronique.

Exercices d'applications**Exercice 1**

Soient les éléments du tableau périodique suivants : $_{11}\text{Na}$, $_{13}\text{Al}$, $_{17}\text{Cl}$, $_{22}\text{Ti}$, $_{26}\text{Fe}$, $_{29}\text{Cu}$, $_{35}\text{Br}$, $_{37}\text{Rb}$, $_{40}\text{Zr}$.

1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de chacun des éléments sous la forme simple et sous la forme abrégée (structure de cœur).
2. Situer les différents éléments dans la classification périodique en donnant la période, le groupe, le sous-groupe, la colonne, le bloc ainsi que la famille.
3. Quels ions donneront-ils préférentiellement ? Justifier la réponse.
4. Classer les éléments $_{17}\text{Cl}$, $_{22}\text{Ti}$, $_{26}\text{Fe}$, $_{29}\text{Cu}$, $_{35}\text{Br}$, $_{37}\text{Rb}$, $_{40}\text{Zr}$ par ordre décroissant de rayon atomique et d'énergie d'ionisation.

Correction de l'exercice 1

1, 2) configuration électronique et position des atomes dans le tableau périodique :

Élément	Configuration simple	Configuration abrégée	Période	Groupe S-groupe	Colonne	Bloc	Famille
$_{11}\text{Na}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$	3	I _A	1	s	Alcalins
$_{13}\text{Al}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	3	III _A	13	p	Tereux (Bor)
$_{17}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	3	VII _A	17	p	Halogènes
$_{22}\text{Ti}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$	$[\text{Ar}]4s^2 3d^2$	4	IV _B	4	d	Metal de Transition
$_{26}\text{Fe}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	$[\text{Ar}]4s^2 3d^6$	4	VIII _B	8	d	Metal de Transition
$_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	$[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$	4	I _B	11	d	Metal de Transition
$_{35}\text{Br}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$	4	VII _A	17	p	Halogènes
$_{37}\text{Rb}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$	$[\text{Kr}]5s^1$	5	I _A	1	s	Alcalins
$_{40}\text{Zr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$	$[\text{Kr}]5s^2 4d^2$	5	IV _B	4	d	Metal de Transition

3) ions les plus stables

Élément	Électrons de valence	Ion stable	Configuration ion	Justification
Na	$3s^1$	Na^+	$[\text{Ne}]$	Perte de $3s^1 \rightarrow$ gaz rare
Al	$3s^2 3p^1$	Al^{3+}	$[\text{Ne}]$	Perte totale 3 valence \rightarrow gaz rare
Cl	$3s^2 3p^5$	Cl^-	$[\text{Ar}]$	Gain $3p^6 \rightarrow$ gaz rare
Ti	$4s^2 3d^2$	Ti^{4+}	$[\text{Ar}]$	Perte totale \rightarrow gaz rare
Fe	$4s^2 3d^6$	Fe^{2+} ou Fe^{3+}	$[\text{Ar}]3d^6$ ou $[\text{Ar}] 3d^5$	Stabilité d^5
Cu	$4s^1 3d^{10}$	Cu^+	$[\text{Ar}]3d^{10}$	Sous-couche d pleine stable (d^{10})
Br	$4s^2 3d^{10} 4p^5$	Br^-	$[\text{Kr}]$	Gain $4p^6 \rightarrow$ regle de l'octet
Rb	$5s^1$	Rb^+	$[\text{Kr}]$	Perte $5s^1 \rightarrow$ gaz rare
Zr	$5s^2 4d^2$	Zr^{4+}	$[\text{Kr}]$	Configuration d'un gaz rare

4) Classements des rayons et l'énergie d'ionisation :

Rayon atomique décroissant :

- **Même période** (période 4 : Ti, Fe, Cu) : rayon ↓ de gauche à droite car (charge nucléaire effective augmente).
 - **Même groupe** (IA : Na, Rb) : n ↑ en descendant et le rayon ↑
 - **Entre périodes** : Rb (période 5) > Br (période 4) ⇒ Cl > Br > Cu > Fe > Ti > Zr > Rb
- Énergie d'ionisation décroissante** : E_i ↑ même période gauche-droite (Z_{eff} ↑); E_i ↓ même groupe en descendant. ⇒ Rb > Zr > Ti > Fe > Cu > Br > Cl

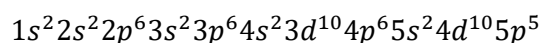
Exercice 2 :Le numéro atomique de l'Iode est $Z = 53$.

1-En déduire sa configuration électronique dans son état fondamental ?

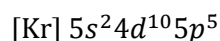
2- Combien cet atome possède-t-il d'électrons de valence ? Combien d'électrons de nombre quantique secondaire égale à 2 ?

3- quels sont les nombres quantiques caractérisant l'électron célibataire ?

4- Donner le groupe et la période de l'élément Iode ? A quelle famille d'élément appartient-il.

5- Donner la structure électronique d'un atome de ${}_{29}\text{Cu}$, sachant que cet atome constitue une exception à la règle de Klechkowski ? Proposer une explication pour cette anomalie ?**Correction de l'exercice 2****1) Configuration électronique fondamentale**Configuration complète de ${}_{53}\text{I}$:

Configuration abrégée :

**2) Électrons de valence et $n = 2$**

- **Électrons de valence** : $5s^2 5p^5 = 7$ électrons (couche de valence)
- **Électrons $n = 2$** : $2s^2 2p^6 = 8$ électrons

3) Nombres quantiques de l'électron célibataireL'électron célibataire est dans l'orbitale **5p** ($5p^5 \rightarrow 1$ seul non apparié) :

Nombre quantique	↑↓	↑↓	↑
n	-	-	5
ℓ	-	-	1
m	-	-	+1
s	-	-	+1/2

4) Position dans le tableau périodique :

- Période : 5, Groupe : VIIA (colonne 17), Famille : Halogènes

5) Cuivre (^{29}Cu) - Exception à Klechkowski

Configuration attendue : $[\text{Ar}]4s^23d^9$

Configuration réelle : $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$

Explication de l'anomalie :

Stabilité énergétique de la **sous-couche pleine $3d^{10}$** (plus stable que $3d^9$) : Énergie $3d^{10} < \text{Énergie } 3d^9$

Exercice 3 :

- 1- Écrire les structures électroniques des éléments de la 4ème période. Déduire la configuration électronique externe des éléments de la 5ème période.
- 2- Présenter les électrons de valence pour chaque atome de la 4ème période.
- 3- Donner le groupe, le sous groupe et le bloc de chaque élément.
- 4- Parmi les atomes précédents, quel sont ceux qui appartiennent à la famille des alcalin, alcalino-terreux, métaux de transition, halogène et gaz rare.

Correction de l'exercice 3**1) Structures électroniques de la 4ème période (K à Kr)**

Élément	Z	Configuration abrégée	Configuration externe
K	19	$[\text{Ar}]4s^1$	$4s^1$
Ca	20	$[\text{Ar}]4s^2$	$4s^2$
Sc	21	$[\text{Ar}]4s^23d^1$	$4s^23d^1$
Ti	22	$[\text{Ar}]4s^23d^2$	$4s^23d^2$
V	23	$[\text{Ar}]4s^23d^3$	$4s^23d^3$
Cr	24	$[\text{Ar}]4s^13d^5$	$4s^13d^5$ <i>exception</i>
Mn	25	$[\text{Ar}]4s^23d^5$	$4s^23d^5$
Fe	26	$[\text{Ar}]4s^23d^6$	$4s^23d^6$
Co	27	$[\text{Ar}]4s^23d^7$	$4s^23d^7$
Ni	28	$[\text{Ar}]4s^23d^8$	$4s^23d^8$
Cu	29	$[\text{Ar}]4s^13d^{10}$	$4s^13d^{10}$ <i>exception</i>
Zn	30	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}$	$4s^23d^{10}$
Ga	31	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^1$	$4s^24p^1$
Ge	32	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^2$	$4s^24p^2$
As	33	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$	$4s^24p^3$
Se	34	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^4$	$4s^24p^4$
Br	35	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5$	$4s^24p^5$
Kr	36	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6$	$4s^24p^6$

5ème période : Même configuration externe que la 4ème (remplacer $4s/3d/4p$ par $5s/4d/5p$)

3) Groupes, sous-groupes et blocs

Bloc	Éléments	Groupe	Sous-groupe	Colonne
s	K, Ca	IA, IIA	A	1, 2
d	Sc à Zn	IIIB, IVB..... à IB, IIB	B	3-12
p	Ga à Kr	IIIA, IVA..... à VIIIA	A	13-18

4) Familles d'éléments

Famille	Éléments 4ème période
Alcalins	K (groupe IA)
Alcalino-terreux	Ca (groupe IIA)
Métaux de transition	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
Halogènes	Br (groupe VIIA)
Gaz rares	Kr (groupe VIIIA)

Exercice 4:

- 1- Le césium (Cs) appartient à la même famille que le potassium (19K) et à la même période que l'or (79Au). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.
- 2- Un élément X appartient à la période du césium et possède sur sa couche de valence 3 électrons célibataires caractérisés par les nombres quantiques $(n, l, m) = (6, 1, -1), (6, 1, 0)$ et $(6, 1, +1)$. Identifier cet élément.
- 3- Situer l'élément X dans le tableau périodique en donnant son groupe, sous groupe, bloc et colonne.

Correction de l'exercice 4

1) Configuration et numéro atomique du Césium (Cs)

Même famille que K : $[\text{Ar}]4s^1$ (groupe IA, alcalins)

et même période qu'au : $[\text{Xe}]6s^14f^{14}5d^{10}$ (période 6) :

Cs : $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^65s^24d^{10}5p^66s^1$; $[\text{Xe}]6s^1$ **Z = 55**, famille des Métaux alcalins

2) Élément X appartenant à la période de Cs et 3 électrons célibataires avec nombres quantiques

$(6, 1, -1), (6, 1, 0), (6, 1, +1)$:

→ **période 6**

$l = 1$ → sous-couche p

$m = -1, 0, +1$ → 3 électrons non appariés (règle de Hund)

↑	↑	↑
---	---	---

Configuration : $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$

Élément : bismuth (**Bi, Z=83**)

3) Position de X (Bi) dans le tableau périodique

Propriété	Valeur
Période	6
Groupe	III_A

Sous-groupe	A
Colonne	15
Bloc	p
Famille	Azotides

Exercice 05

I- Soient les éléments chimiques suivants : ${}^9\text{F}$; ${}^{15}\text{P}$; ${}^{25}\text{Mn}$; ${}^{33}\text{As}$; et ${}^{38}\text{Sr}$.

1- Donner sous forme d'un tableau la configuration électronique de chaque élément, en précisant leur position dans le tableau périodique (période, groupe, sous-groupe, colonne et bloc).

2. Y a-t-il parmi eux des éléments de transitions et des halogènes ? Justifier.

3. Existe-t-il parmi ces éléments ceux qui présentent un caractère métallique ? Justifier.

4. Représenter les cases quantiques de la couche de valence du phosphore ${}^{15}\text{P}$. Donner les quatre nombres quantiques caractérisant les électrons célibataires de cet atome.

5. Attribuer, à chacun de ces éléments leur rayon atomique et leur électronégativité. Justifier.

Rayons (Å)	1,61	1,14	2,19	0,42	0,98
Electronégativité	1,55	2,18	0,95	3,98	2,19

II- Soient les éléments du tableau périodique : A, B, C, et D.

Etablir les configurations électroniques et déduire le numéro atomique Z de chaque élément

Élément	A	B	C	D
Groupe	II _A	II _B	V _B	I _A
Période	4	5	4	5

Correction de l'exercice 5

I- 1) Tableau : Configurations et positions

Élément	Configuration électronique	Période	Groupe et Sous-groupe	Colonne	Bloc
${}^9\text{F}$	$[\text{He}]2s^22p^5$	2	VII _A	17	p
${}^{15}\text{P}$	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	3	V _A	15	p
${}^{25}\text{Mn}$	$[\text{Ar}]4s^23d^5$	4	VII _B	7	d
${}^{33}\text{As}$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$	4	V _A	15	p
${}^{38}\text{Sr}$	$[\text{Kr}]5s^2$	5	II _A	2	s

2) Éléments de transition et halogènes

- Éléments de transition : Mn (bloc d, période 4, groupe VII_B)
- Halogènes : F (groupe VII_A, période 2)

3) Caractère métallique

Non-métalliques : \Rightarrow période \geq nombre d'électron de n le plus grand

Mn : $p=4$ et nombre d'électrons sur n le plus grand $=2$: $4 > 2$

Sr : $p=5$ et nombre d'électrons sur n le plus grand $=2$: $5 > 2$

4) Cas quantiques de la couche de valence de ${}_{15}\text{P}$

Configuration valence : $3s^2 3p^3$

3s :

↑↓

3p :

↑	↑	↑
---	---	---

n=	3	3	3
l=	1	1	1
m =	-1	0	+1
s=	+1/2	+1/2	+1/2

5) Attribution des rayons atomiques et électronégativités : dans la même ligne le rayon diminue avec Z et l'électronégativité augmente. Dans la même colonne le rayon augmente avec Z et l'électronégativité diminue.

Rayon: $\text{F} < \text{P} < \text{As} < \text{Mn} < \text{Sr}$

χ : $\text{Sr} < \text{Mn} < \text{As} < \text{P} < \text{F}$

Élément	Rayon atomique (Å)	Électronégativité
F	0,42	3,98
P	1,14	2,18
Mn	0,98	1,55
As	1,61	2,19
Sr	2,19	0,95

II- Éléments A, B, C, D

Élément	Groupe	Période	Nombre électrons de valence	Configuration électronique	Z	Identification
A	IIA	4	2	$[\text{Ar}] 4s^2$	20	Ca (Calcium)
B	IIB	5	2	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10}$	48	Cd (Cadmium)
C	VB	4	5	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$	23	V (Vanadium)
D	IA	5	1	$[\text{Kr}] 5s^1$	37	Rb (Rubidium)

Introduction

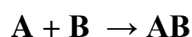
Dans ses différents états, la matière est principalement constituée de molécules ou d'assemblages ioniques. Les atomes libres isolés ne se rencontrent que dans des conditions expérimentales exceptionnelles, telles que le vide interstellaire ou des champs magnétiques et électriques intenses. Seuls les gaz nobles (groupe 18 ou VIIIA de la classification périodique), comme l'hélium, le néon ou l'argon, existent couramment sous forme d'atomes isolés en raison de leur grande stabilité électronique.

Une molécule résulte de l'assemblage de deux ou plusieurs atomes maintenus ensemble par des liaisons chimiques. On distingue les molécules homonucléaires, formées d'atomes identiques (ex: H₂, O₂, S₆), des molécules hétéronucléaires, composées d'atomes différents (ex: H₂O, CO₂). La liaison chimique désigne toute interaction énergétique qui assure la cohésion des atomes au sein d'une entité moléculaire stable. Ce chapitre explore les principaux types de liaisons (covalentes, ioniques, métalliques et intermédiaires), leurs origines quantiques, ainsi que leurs implications sur les propriétés des substances.

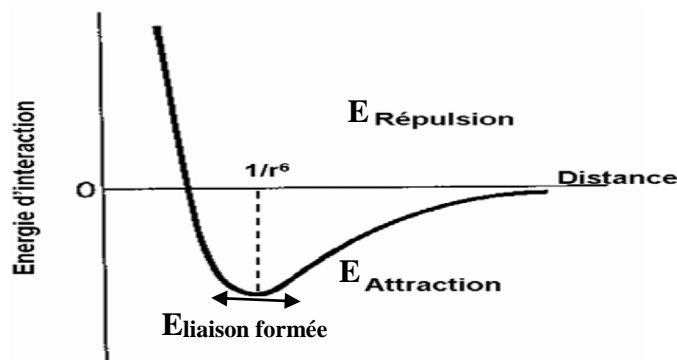
VI. 1. Règles intervenants dans la formation des liaisons :

- 1- Seuls les électrons de la couche de valence (périphérique) seront engagés pour former la molécule. Les couches internes des atomes n'interviennent pas pour la formation de liaisons.
- 2- La molécule n'aura d'existence que si son énergie totale est inférieure à celle des atomes séparés.

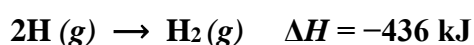
Soit deux atomes **A** et **B** distants l'un de l'autre de « r », pour former une molécule **AB** :



L'interaction entre ces deux atomes se limite à celle de leurs électrons de valence. Lorsque le système est à son minimum d'énergie $\Delta H_A + \Delta H_B > \Delta H_{AB}$ nous pourrions dire que les atomes ont atteint une distance d'équilibre : une liaison s'est alors **formée**.



Exemple : Soit la formation d'une mole de molécules de H_2 à partir de deux moles d'atomes de H :



3- **Règle de l'Octet :** Dans une molécule chaque atome tend à s'entourer de 8 électrons correspondant à la configuration électronique d'un gaz rare : $ns^2 np^6$ qui correspond à un état stable.

Exemple : N-N (N_2), Cl-Cl (Cl_2), H-F (HF).

VI. 2. Notion de Valence

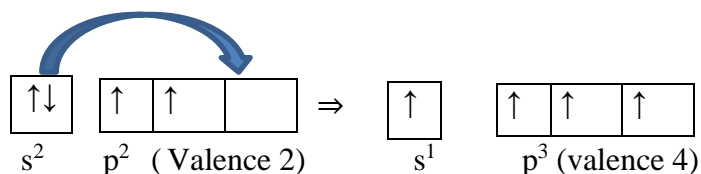
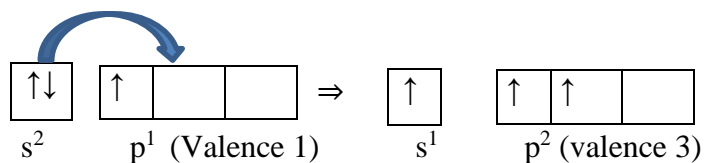
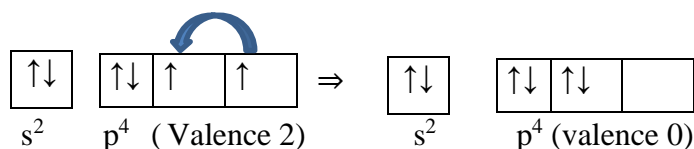
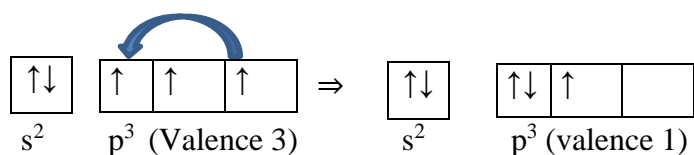
C'est le nombre de liaisons que fait un atome dans une molécule, Elle correspond en général au nombre d'électrons célibataires de l'atome considéré. La valence normale d'un élément se déduit du schéma de Lewis atomique et donc de sa configuration électronique externe.



Excitation d'un atome

La valence d'un atome peut être augmentée ou diminuée par excitation de l'atome :

- Si le nombre d'électrons célibataires augmente la valence augmente.
- Si le nombre d'électrons célibataires diminue la valence diminue.

Exemples d'augmentation de Valence**Exemples de Diminution de Valence****Remarque :**

L'excitation d'un atome pour augmenter sa valence n'est possible que si celui-ci possède simultanément des doublets électroniques et des cases quantiques vides accessibles sur sa couche de valence.

VI. 3. Les différents types de liaisons :

Il existe des liaisons fortes et des liaisons faibles. On distingue deux types de liaisons faibles : la liaison hydrogène et les liaisons de Van Der Waals.

Pour les liaisons fortes, Il existe quatre types qui unissent les atomes : la liaison covalente, ionique et métallique. Ces dernières font l'objet de notre cours.

La nature de la liaison chimique est déterminée par la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ des deux atomes qui constituent cette liaison :



VI.3 .1. La liaison covalente

Elle est obtenue grâce à la mise en commun d'électrons apportés par deux atomes. La liaison est répartie équitablement entre les atomes concernés. On distingue 3 types de liaisons covalentes : liaison covalente simple, liaison covalente dative et multiple.

VI.3.1. 1. Structures de Lewis

Dans une liaison seuls les électrons de valence d'un atome, c'est-à-dire les électrons en excès par rapport à la configuration du gaz rare qui précède l'élément, peuvent être impliqués dans la formation des liaisons. Pour les éléments des trois premières périodes il s'agit des électrons de la couche externe.

Ce schéma constitue une description symbolique de l'atome ou de molécule en présentant les électrons de la couche de valence.

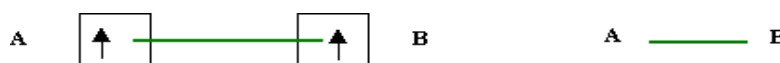
Pour les molécules, elle fait apparaître la manière dont les atomes s'unissent entre eux en mettant en jeu les électrons de valences.

➤ Diagramme de Lewis dans le cas d'un atome :

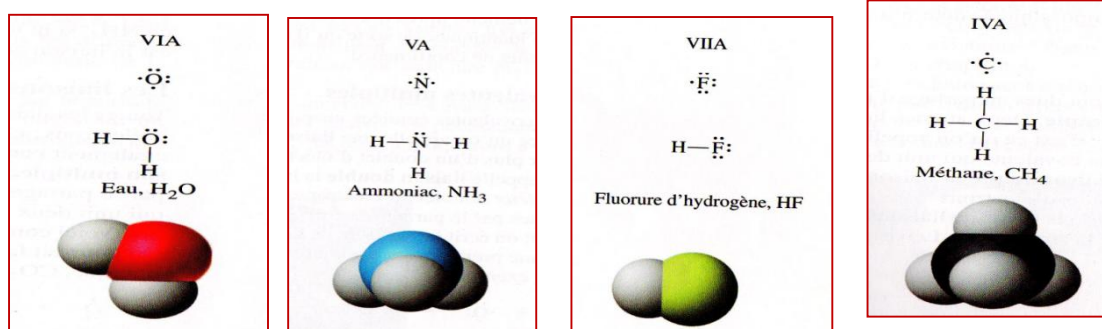
Le schéma de Lewis d'un atome consiste à :

- 1- Écrire la configuration électronique externe de l'atome.
- 2- Placer les électrons de valence dans des cases quantiques
- 3- Représentation du diagramme de Lewis de l'atome en plaçant les électrons de valence autour du symbole de l'élément chimique.
- 4- Les paires d'électrons sont représenté par un trait (|) et les électrons célibataires sont représentés par un point (•) et doivent être reliés par un trait pour former un doublet électronique.

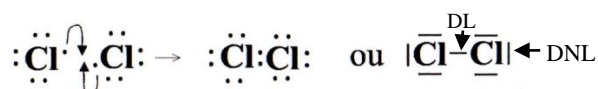
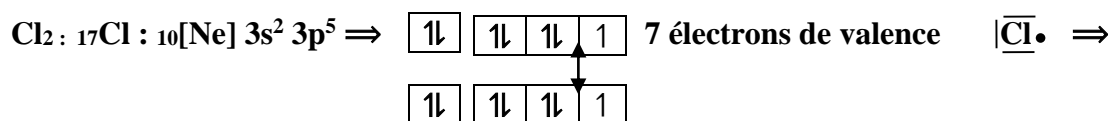
➤ Chaque électron non-apparié de chaque atome est amené à se lier avec un électron non-apparié d'un autre atome.



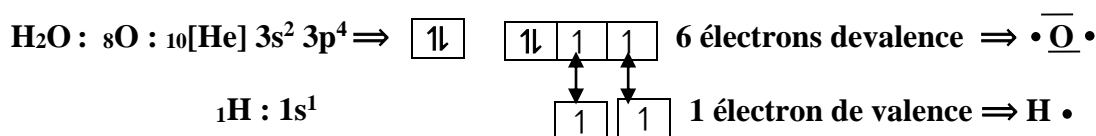
- 4) Exploiter la totalité ou le maximum des électrons de valence de l'atome central pour établir des liaisons avec les atomes latéraux.
- 5) Construire le schéma de Lewis avec les diverses liaisons unissant l'atome central aux autres atomes.
- 6) Dénombrer les électrons appartenant à l'atome central et ceux aux atomes latéraux pour vérifier la règle de l'octet.



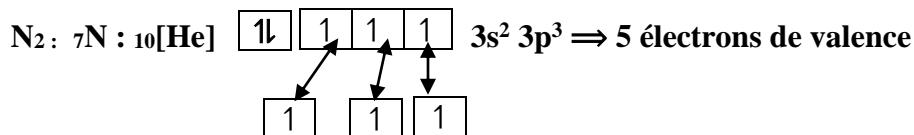
Exemples :



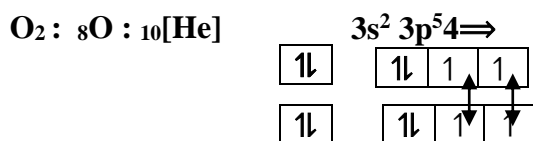
La liaison formée est simple de type sigma σ . La molécule Cl_2 est composée d'un doublet liant (DL) qui assure la formation de la liaison et de 3 doublets non liant (DNL) qui ne contribuent pas à la formation de liaisons.



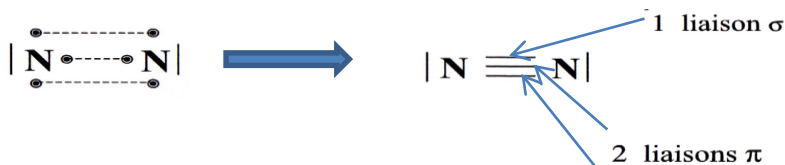
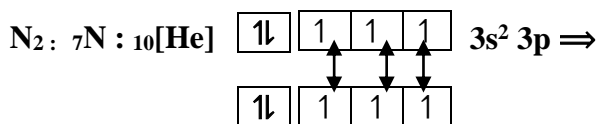
Les liaisons formées sont simples de type sigma σ . La molécule H_2O est composée de deux doublets liants (DL) et de 2 doublets non liant (DNL).



Les liaisons formées sont simple. La molécule NH_3 est composée de 3 doublets liants (DL) et de 3 doublets non liants (DNL).



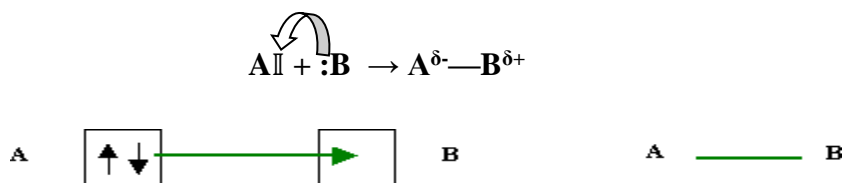
La liaison formée est double : la première de type σ et la deuxième de type π .



La liaison formée est triple : la première de type σ et les deux autres sont de type π .

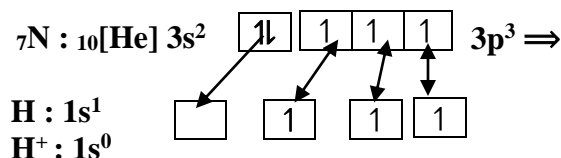
➤ Cas de liaison covalente dative :

C'est la mise en commun d'électrons entre un atome B possédant un doublet non liant (libre) et un atome A possédant une orbitale vacante (lacune électronique).



Exemple:

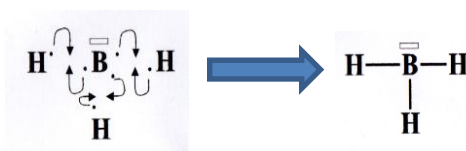
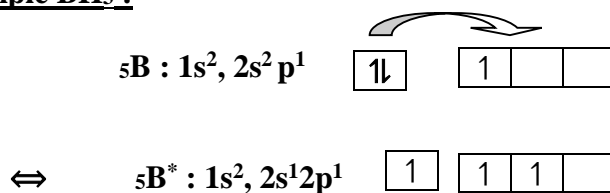
NH_4^+ :).



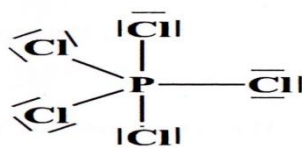
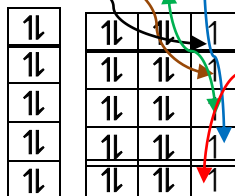
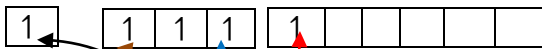
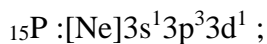
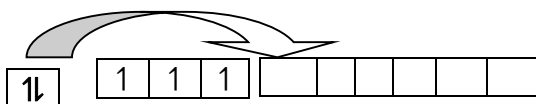
L'azote (N) est un donneur dans ce cas, il a perdu un e^- et portera donc la charge positive. Les 4 liaisons (N-H) sont identiques.

➤ **Particularités : Insuffisances de la règle de l'octet**

- La formation de liaisons ne conduit pas nécessairement à la saturation de la couche de valence par 8 électrons (non-respect à la règle de l'Octet).
- Certains éléments de la colonne 13 de la classification périodique (B, Al, Ga) disposent de trois électrons externes. Un réarrangement de (ns^2np^1) permet d'obtenir (ns^1np^2) et la formation de trois liaisons de covalence avec trois atomes monovalents. Dans ce cas il peut rester une orbitale vacantes (vides) sur certains atomes.

Exemple BH_3 :

Dans le cas des éléments ayant le nombre quantique $n \geq 3$, les orbitales atomiques nd peuvent intervenir et permettre d'avoir plus de huit électrons dans la couche de valence.

Exemples PCl_5 :

$5 e^- \text{ P} + 1e^- \text{ de chaque Cl} = 10 e^-$ autour de P. On dit alors hypervalence

VI.3 .2. La liaison polaire :

Quand les atomes A et B, d'une molécule diatomique sont différents (l'un est plus électronégatif que l'autre), le doublet de la liaison est attiré vers l'atome le plus électronégatif. On dit que la liaison est polarisée. L'atome le plus électronégatif présente plus de charge négatives ($-\delta e$). La fraction de charge δ est entre 0 et 1.

Exemple : ${}^{+\delta e}\text{H}-\text{F}^{-\delta e}$

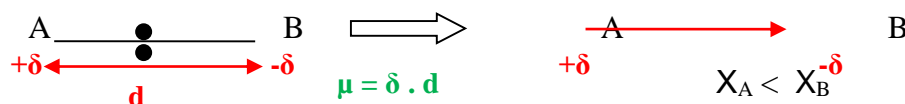
- Si $\delta = 0$: la liaison est covalente. exp : Cl_2 , H_2
- Si $\delta = 1$: la liaison est ionique, le transfert d'électron est complet. Exp : NaCl (Na^+ , Cl^-)

VI.3 .2.1. Moment dipolaire :

La molécule à liaison polarisée, sera assimilée à un dipôle électrique de moment dipolaire : $\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{d}$

Le moment dipolaire μ d'une molécule A-B ou l'atome B est plus électronégatif, est la tendance que possède le doublet d'électron à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif (atome B). Il est caractérisé par un vecteur et orienté, par convention, de

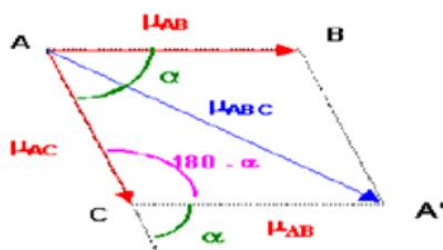
la charge négative vers la charge positive.



Où δ est la charge électrique: en pratique, on utilise très souvent comme unité la charge « e » de l'électron ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C). Et d la distance séparant les deux charges (m).

Dans le système d'unité SI, μ s'exprime en C.m, cette unité étant très grande on utilise alors *le debye (D)* : $1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-19} C.m$

Dans le cas des molécules polyatomiques, les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement :



$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2\mu_{AB}\mu_{AC} \cos(180 - \alpha)$$

On peut ainsi calculer à priori le moment dipolaire global d'une molécule si l'on connaît les moments dipolaires partiels associés à chaque liaison ou inversement calculer les moments dipolaires de liaisons si on connaît le moment dipolaire global.

Il est généralement impossible (ou très difficile) de calculer la valeur de μ , on la détermine expérimentalement.

- **Pourcentage ionique des liaisons**

La détermination du pourcentage ionique d'une liaison nécessite la connaissance du moment dipolaire de celle-ci. Il est donné par la relation suivante :

$$C_i(\%) = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{théo}}} \times 100$$

$$\begin{array}{l} \mu_{\text{exp}} = \delta \cdot d \\ \mu_{\text{théo}} = e \cdot d \end{array} \quad \Longrightarrow \quad C_i(\%) = \frac{\delta \cdot d}{e \cdot d} \times 100 = \frac{\delta}{e} \times 100$$

- $C_i = 50\%$: la liaison est à 50% ionique,
- $C_i \approx 100\%$: la liaison est purement ionique,
- $C_i = 0\%$: la liaison est purement covalente.

Exemple : Molécule HCl dont $d = 1,28 \text{ \AA}$ et $\mu_{\text{exp}} = 1,07 \text{ D}$

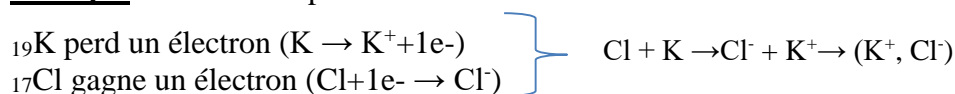
$$\text{Donc } C_i = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{théo}}} = \frac{1,07 \cdot 3,33 \cdot 10^{-30}}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,28 \cdot 10^{-10}} = 0,17$$

La liaison dans la molécule HCl est à 17% ionique et à $(100 - 17 = 83\%)$ covalente.

VI.3 .3. Liaison ionique

La liaison ionique se forme entre un métal et un non-métal présentant une forte différence d'électronégativité, par attraction électrostatique entre ions de charges opposées. Les ions simples, issus d'atomes proches d'un gaz rare en numéro atomique Z , acquièrent sa configuration électronique stable via perte ou gain d'électrons.

Exemple: Chlorure de potassium KCl



Remarque :

- La liaison ionique se forme entre des métaux peu électronégatifs (groupes IA, IIA, donneurs d'électrons) et des non-métaux très électronégatifs (groupes VIA, VIIA, accepteurs d'électrons).
- Les liaisons purement ioniques sont typiques des halogénures alcalins (NaCl) ou alcalino-terreux (CaCl_2) en phase solide.

VI.3 .4. Liaison métallique

La liaison métallique résulte de l'attraction électrostatique entre des ions métalliques positifs (cations) organisés en réseau cristallin et des électrons de valence délocalisés, souvent décrits comme une « mer d'électrons ».

VI.4. L'orientation des liaisons autour d'un atome (géométrie des molécules) :

Le modèle de Lewis explique bien la formation et la rupture des liaisons, mais il ne rend pas compte des propriétés magnétiques, de l'orientation géométrique des liaisons ni des différences entre liaisons σ et π .

La méthode VSEPR (Répulsion des paires électroniques de valence) prédit simplement la géométrie moléculaire à partir du schéma de Lewis, en considérant les répulsions entre doublets électroniques autour de l'atome central (ex. : orientation des liaisons C-H autour du carbone).

VI.4.1. Hypothèse : L'hypothèse de Gillespie postule qu'un atome sphérique place ses doublets liants et non liants de la couche externe à la surface d'une sphère centrée sur le noyau, où ils se repoussent mutuellement.

Ces doublets occupent ainsi des positions minimisant les répulsions électroniques. Selon leur nombre total, on déduit les directions des doublets liants, déterminant la géométrie moléculaire distincte pour chaque configuration.

VI.4.2. Méthode : La méthode VSEPR consiste à déterminer la position relative des doublets entourant l'atome central. Les molécules sont représentées sous la forme générale AX_nE_m .

A : atome central.

X : doublets liants.

E : doublets non liants (et électron célibataire).

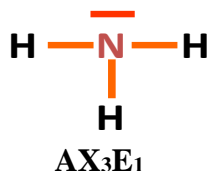
n : nombres d'atomes X liés à l'atome central A.

m : nombres de doublets non liants (et électron célibataire) autour de l'atome central.

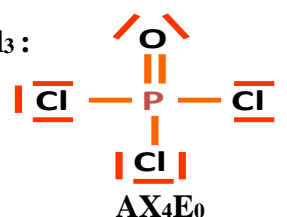
Exemples :

Quelle est la formulation VSEPR de NH_3 et $POCl_3$ à partir de leurs schémas de Lewis ?

NH_3 :



$POCl_3$:



La géométrie moléculaire suit deux règles principales basées sur la théorie VSEPR.

Règle 1 : Figure de répulsion

La somme $n + m$ (atomes liés n + doublets non liants m) définit la figure d'arrangement des doublets autour de l'atome central ; pour une somme fixe, la géométrie dépend de n et m .

Règle 2 : Angles de liaison

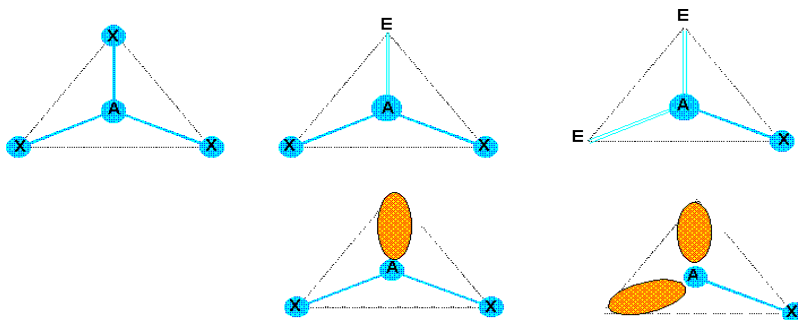
Les doublets non liants (E), plus proches du noyau, génèrent des répulsions plus fortes et se classent ainsi :

Répulsion non liant / non liant > répulsion non liant / liant > répulsion liant / liant Ainsi, un doublet non liant élargit les angles E-A-X et resserre les angles X-A-X.

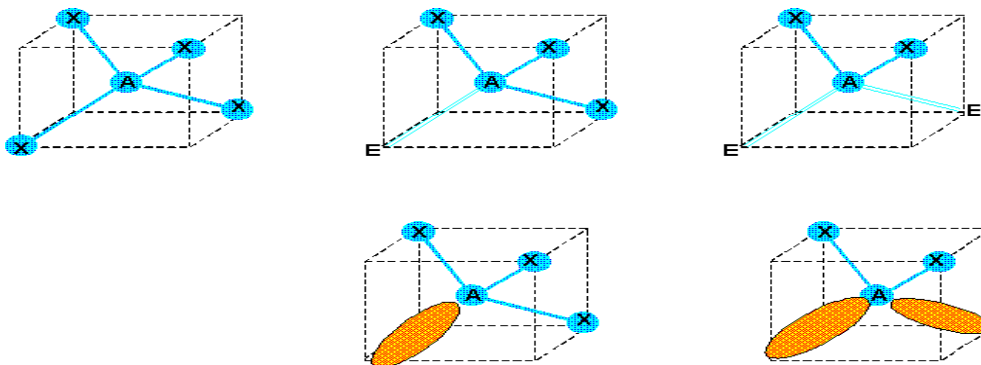
A partir de la structure de Lewis d'une molécule, on détermine le nombre m de paires liantes correspondant aux liaisons entre l'atome A et les atomes liés X, et le nombre n de paires non liantes E, la formule type du composé est donc AX_nE_m et sa géométrie dépend de l'arrangement des $(m + n)$ paires électroniques. On pose $m + n = p$.

- 1- Si $p = 3$, la géométrie serait : triangle équilatéral, types moléculaires : AX_3 , AX_2E_1 , AXE_2 .

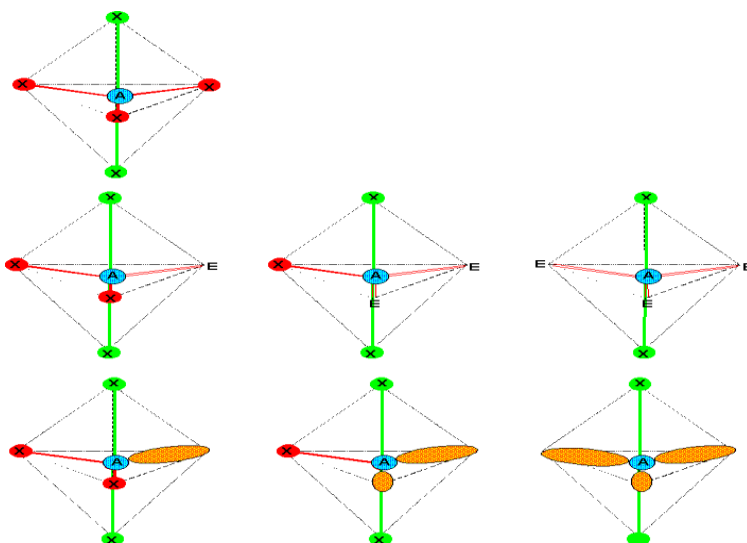
Les doublets libres seront représentés, soit par la lettre E, soit sous formes de lobes.



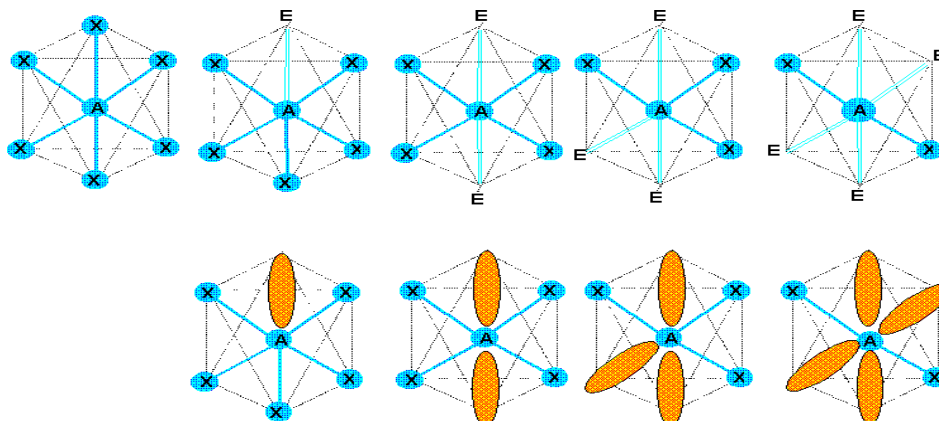
- 2- Si $p = 4$, la géométrie serait : tétraèdre, types moléculaires : AX_4 , AX_3E_1 , AX_2E_2 .



- 3- Si $p = 5$, la géométrie serait : bi-pyramide à base triangulaire, types moléculaires : AX_5 , AX_4E_1 , AX_3E_2 , AX_2E_3 .



- 4- Si $p = 5$, la géométrie serait : octaèdre, types moléculaires : AX_6 , AX_5E_1 , AX_4E_2 , AX_3E_3 , AX_2E_4



➤ **Tableau récapitulatif** : Structure des molécules selon la méthode VSEPR :

p	N	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX_2	Droite	Linéaire	180	\underline{BeCl}_2 , \underline{CO}_2 , \underline{HCN}
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX_3	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	\underline{BF}_3 , \underline{AlCl}_3
3	2	1	AX_2E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	\underline{SO}_2 , \underline{SnCl}_2 , O_3
3	1	2	AXE_2	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	\underline{CH}_4 , \underline{NH}_4^+ , \underline{SO}_4^{2-}
4	3	1	AX_3E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	\underline{NH}_3 , \underline{H}_3O^+
4	2	2	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	\underline{H}_2O , \underline{H}_2S
4	1	3	AXE_3	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX_5	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	\underline{PCl}_5
5	4	1	AX_4E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	\underline{SF}_4 , \underline{TeCl}_4
5	3	2	AX_3E_2	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	\underline{ICl}_3 , \underline{ClF}_3
5	2	3	AX_2E_3	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	I_3^- , \underline{XeF}_2 , \underline{ICl}_2^-
5	1	4	AXE_4	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX_6	Octaèdre	Octaèdre	90	\underline{SF}_6
6	5	1	AX_5E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	\underline{BrF}_5 , \underline{IF}_5
6	4	2	AX_4E_2	Octaèdre	Carrée (plane)	90	\underline{XeF}_4 , \underline{BrF}_4^-
6	3	3	AX_3E_3	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX_2E_4	Octaèdre	Linéaire	180	

VI.4.3. Modifications des angles valenciel :**VI.4.3. 1. Influence du nombre n de paires libres :**

Dans la série AX_4 ; AX_3E_1 ; AX_2E_2 , on constate une diminution de l'angle XAX en passant de $n = 0$ à $n = 2$.

CH_4 : HCH = $109,5^\circ$ NH_3 : HNH = $107,3^\circ$ H_2O : HOH = $104,5^\circ$

Cette diminution régulière est due aux répulsions des paires libres qui occupent autour de l'atome A un volume plus important que les paires liées essentiellement bloquées entre A et X.

VI.4.3.2. Influence de l'électronégativité de l'atome central :

Dans la série AX_3E_1 : NH_3 , PH_3 , AsH_3 ; SbH_3 , on détermine expérimentalement : HNH = $107,3^\circ$; HPH = $93,3^\circ$; HAsH = $91,8^\circ$, HSbH = $91,3^\circ$

Dans le groupe VA, l'électronégativité décroît de l'azote à l'antimoine, les paires liées sont plus attirées vers l'atome d'azote dans NH_3 que vers l'atome d'antimoine dans SbH_3 , donc leur répulsion est plus forte et l'angle valenciel plus élevé.

VI.4.3. 3. Influence de l'électronégativité de X :

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

Type AX_3E	PCl_3	PBr_3	PI_3
$\chi(X)$	3,3	3,0	2,8
Angle AXA	$100,3^\circ$	$101,5^\circ$	102°
Type AX_2E	F-N=O	Cl-N=O	Br-N=O
$\chi(X)$	4,1	3,3	3,0
Angle XNO	110°	113°	117°

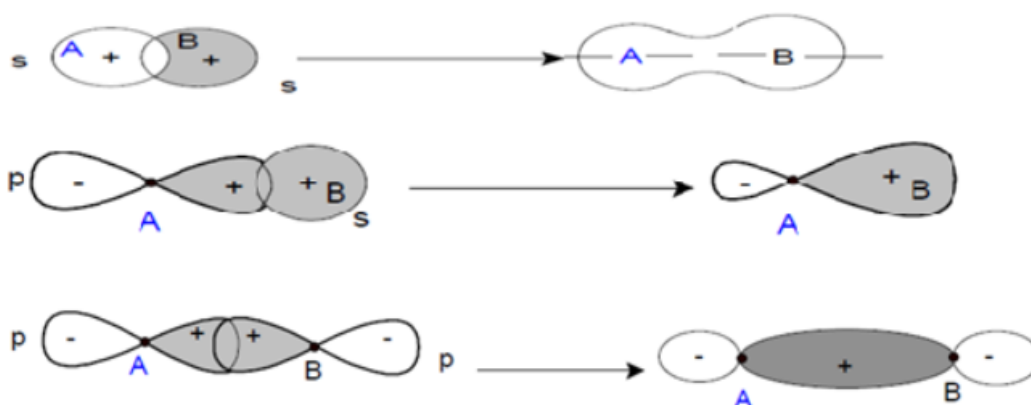
La méthode VSPER apporte rapidement des renseignements sur la géométrie spatiale des molécules, confirmés par les analyses de structure aux rayons X.

VI. 5. La liaison chimique dans le modèle quantique :**VI.5.1. Limites du Modèle de Lewis**

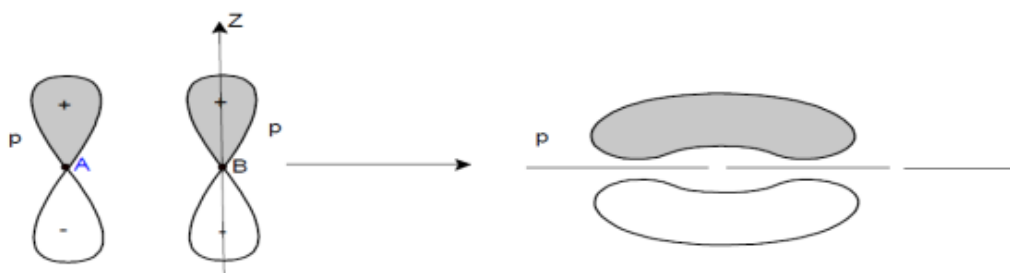
Les schémas de Lewis expliquent bien la formation et la géométrie des liaisons chimiques, mais

ils ne parviennent pas à justifier le paramagnétisme de O_2 (lié à des électrons non appariés), l'existence de l'ion H_2^+ (avec une liaison formée par un seul électron) ni les niveaux d'énergie électroniques moléculaires précis. La théorie des orbitales moléculaires (OM) corrige ces lacunes en considérant les électrons comme délocalisés sur l'ensemble de la molécule, décrits par des orbitales moléculaires : fonctions d'onde ψ soumises au potentiel des noyaux et des autres électrons, chacune pouvant accueillir jusqu'à 2 électrons de spins opposés. Contrairement au modèle de Lewis où la liaison résulte de la mise en commun localisée d'un doublet électronique entre deux atomes, le modèle quantique décrit la liaison chimique comme le résultat du recouvrement de deux orbitales atomiques formant deux orbitales moléculaires distinctes. On distingue deux types principaux de recouvrements :

- **Recouvrement σ (axial, tête-à-tête) :** il concerne les orbitales atomiques de type s et p, et conduit à la formation de liaisons de type σ .



- **Recouvrement π (latéral, parallèle) :** il concerne que les orbitales p. Formation de liaisons de type π .



La liaison σ est différente de la liaison π . En effet, la liaison de type σ est plus forte que la liaison de type π car elle correspond à un meilleur recouvrement.

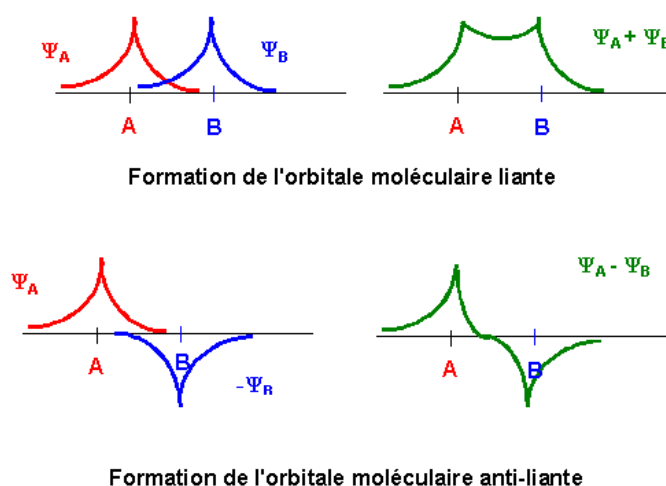
VI.5.2. Théorie des Orbitales Moléculaires (OM)

Chaque OM résulte de la combinaison d'orbitales atomiques (OA) de valence proches en énergie,

symétrie et recouvrement spatial, via l'approximation LCAO : $\psi_{mol} = c_A\phi_A + c_B\phi_B + \dots$, où les c_i sont des coefficients de pondération. Les OM liantes (σ, π) abaissent l'énergie totale (densité électronique accrue entre noyaux) ; les OM antiliantes (σ^*, π^*) l'élèvent (nœud nodal, répulsion accrue). L'ordre de liaison est $OL = \frac{1}{2}(n_b - n_a)$, où n_b, n_a sont les électrons dans les OM liantes/antiliantes.

VI.5.3. Cas des molécules diatomiques : Orbitales σ_{1s} et σ_{1s}^*

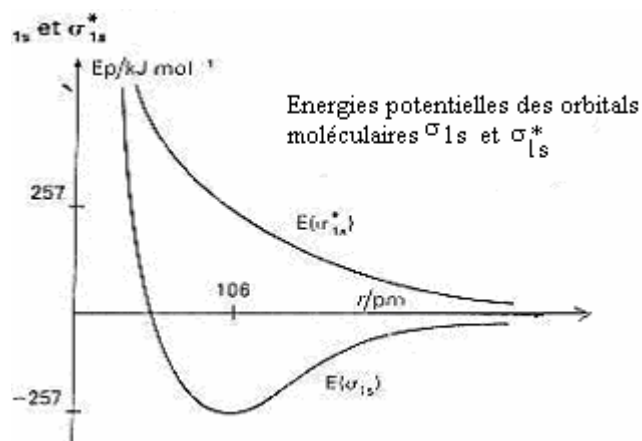
Pour H_2^+ (monoélectronique), les OA $1s_A$ et $1s_B$ forment $\sigma_{1s} = N(1s_A + 1s_B)$ (liante : densité renforcée entre noyaux H_A-H_B , $|\sigma_{1s}|^2 = N^2(1s_A^2 + 1s_B^2 + 2\psi_{1s_A}\psi_{1s_B})$) et $\sigma_{1s}^* = N(1s_A - 1s_B)$ (antiliantes : terme soustractif $-2N^2\psi_{1s_A}\psi_{1s_B}$, nœud plan médian). H_2 (σ_{1s}^2) a $OL=1$, distance d'équilibre 0,074 nm, énergie de dissociation 436 kJ/mol ; He_2 ($(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$) a $OL=0$ et est instable.



VI.5.4. Cas Simple : Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires $1s$.

La méthode LCAO (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) génère les orbitales moléculaires σ_{1s} (liante) et σ_{1s}^* (antiliantes) à partir des orbitales $1s$ des atomes d'hydrogène séparés. L'OM σ_{1s} présente une énergie inférieure aux OA $1s$ initiales, favorisant la liaison par accumulation de densité électronique entre noyaux, tandis que σ_{1s}^* est d'énergie supérieure, déstabilisant la molécule avec un nœud nodal.

Les niveaux d'énergie de σ_{1s} et σ_{1s}^* sont symétriques par rapport à l'énergie des OA $1s$ isolées, reflétant la conservation de l'énergie totale lors de la formation moléculaire



VI.5.5. Caractéristiques de la liaison :

On définit pour chaque liaison chimique les grandeurs suivantes :

➤ **Ordre ou indice de liaison (O.L.) :**

Il est défini par la relation suivante : $O.L = (n - n^*) \times 1/2$

n : nombre d'électrons situés dans les O.M. liantes

n^* : nombre d'électrons situés dans les O.M. antiliantes

➤ **Longueur de liaison :**

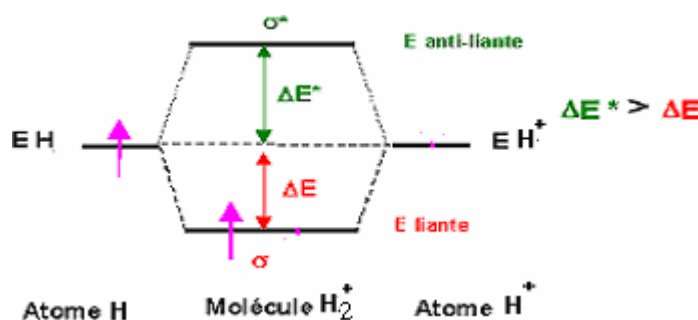
Elle est égale à la distance internucléaire d'équilibre. Cette distance est d'autant plus grande que l'ordre de liaison est grand.

VI.5.5.1. Construction d'un diagramme énergétique d'OM :

Disposant du diagramme des niveaux d'énergie, on représente la configuration électronique de la molécule en remplissant les orbitales moléculaires par ordre d'énergie croissante et en respectant le principe de Pauli (dans le cas de plusieurs orbitales moléculaires de même énergie, on applique aussi la règle de Hund).

Exemples : Représentation des ions et molécules H_2 , H_2^+ , He_2 .

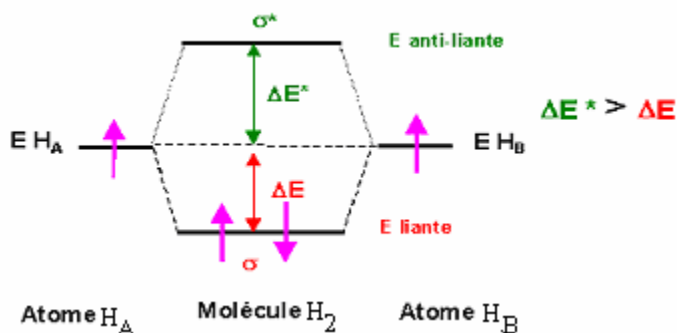
a-Diagramme énergétique de la molécule H_2^+ :



La configuration électronique de H_2^+ est σ_{1s} .

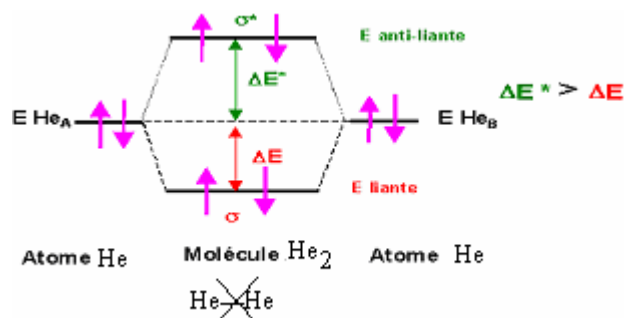
- Le nombre d'électrons liants est un. Celui des électrons anti-liants est zéro. L'énergie de liaison est $-255 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Longueur de liaison est $0,106 \text{ nm}$ et l'ordre de liaison est $1/2$.

b-Diagramme énergétique de la molécule H_2 .



- La configuration électronique de H_2 est σ_{1s}^2 .
- Le nombre d'électrons liants est deux et électrons antiliants est zéro. L'énergie de liaison est $-435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,
- La longueur de liaison est $0,074 \text{ nm}$ et l'ordre de liaison est 1 .

c-Diagramme énergétique de la molécule He.



- La configuration électronique de He_2 est $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}$
- Le nombre d'électrons liants est deux et électrons antiliants est deux.
- L'ordre de liaison est 0 . Cela signifie qu'il ne se forme pas de liaison entre les deux atomes d'He, ainsi la molécule He_2 n'existe pas.

V.5.5.2. Molécules diatomiques homonucléaires de type A2.

On va considérer les molécules constituées des éléments de la 2^{ème} période du tableau périodique.

Les orbitales atomiques (O.A) qui interviennent dans la formation des orbitales moléculaires (O.M) pour expliquer la liaison chimique sont les O.A de valence.

Atome A ($2s_A, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) Atome A' ($2s_{A'}, 2p_{x'}, 2p_{y'}, 2p_{z'}$)

Les O.A qui peuvent se recouvrir sont celles qui possèdent les mêmes éléments de symétrie et ont la même énergie (ou des énergies voisines).

Les O.M obtenues par recouvrement des O.A sont de deux types :

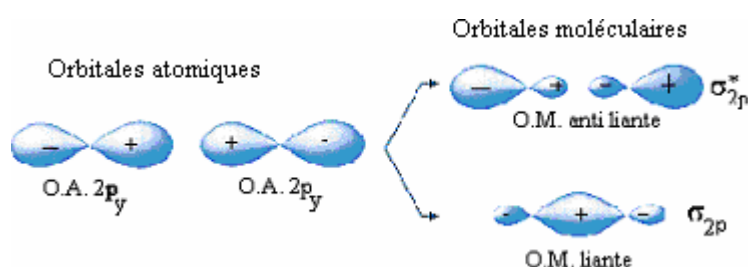
a-Les orbitales σ, σ^*

Le recouvrement des orbitales atomiques est axial. Les deux O. A $2s_A, 2s_{A'}$ admettent l'axe des noyaux A-A' comme axe de symétrie. Elles vont se recouvrir axialement pour donner une O.M liante σ et une O.M antiliante σ^* (figure, voir la molécule H_2^+).

$$\sigma_{2s} = 1/\sqrt{2} (2s_A + 2s_{A'}) \text{ et } \sigma_{2s}^* = 1/\sqrt{2} (2s_A - 2s_{A'})$$

Comme dans le cas des orbitales « s », le recouvrement des deux O.A ($2p_x$ et $2p_{x'}$) doit se faire suivant l'axe des x.

Le recouvrement axial des O.A $2p_x$ et $2p_{x'}$ conduit à deux O.M, l'une liante σ_{2p} (ou σ_p) et l'autre antiliante σ_{2p}^* (ou σ_p^*).



Formation des deux orbitales moléculaires σ_p σ^*_p à partir de deux orbitales atomiques « p_x ».

b-Les orbitales π

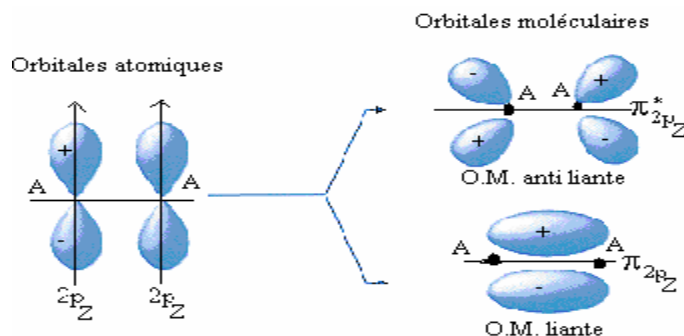
Les O.A. $2p_y$ et $2p_{y'}$ ont leurs axes de symétrie parallèles, elles peuvent se recouvrir latéralement pour donner naissance à deux O.M. de type π , l'une liante π_{2p} (ou π_y) et l'autre antiliante π^*_{2p} (ou π^*_y)

$$\pi_y = 1/\sqrt{2} (2p_y - 2p_{y'})$$

$$\pi^*_y = 1/\sqrt{2} (2p_y + 2p_{y'})$$

Les O.A. $2p_z$ et $2p_{z'}$ se recouvrent aussi latéralement pour obtenir deux O.M. π_z et π^*_z .

N.B : les O.M. π_y et π_z ont la même énergie ainsi que les O.M. π^*_y et π^*_z .



Formation des deux orbitales moléculaires π_{2p} π^*_{2p} à partir de deux orbitales atomiques « $2p_z$ ».

➤ **Diagramme énergétique des O.M. sans interaction s-p:**

Dans ce cas la différence entre les niveaux d'énergie $2s$ et $2p$, est grande. Le niveau d'énergie de l'O.M. σ_z (σ_p) se trouve plus bas que celui des deux O.M π_x et π_y .

Seules les O.A. de valence interviennent dans la formation de la liaison chimique : $2s^2$ $2p^2_x$ $2p^1_y$ $2p^1_z$

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type A_2 dont $Z_A > 7$. A partir de 8 O.A, on construit 8 O.M : 4 O.M liantes et 4 O.M antiliantes.

Comme les atomes, la structure électronique des molécules est écrite dans l'ordre énergétique croissant. Le remplissage des O.M. se fait en respectant les règles de stabilité, de Hund et de Pauli. $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \pi_x \pi_y < \pi_x^* \pi_y^* < \sigma_z^*$

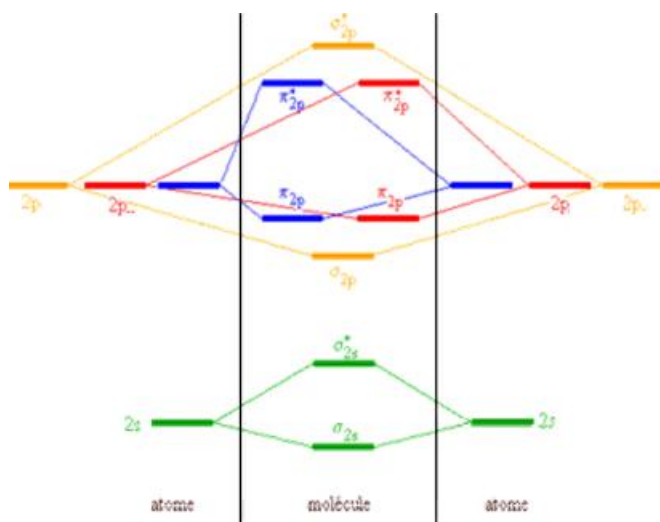
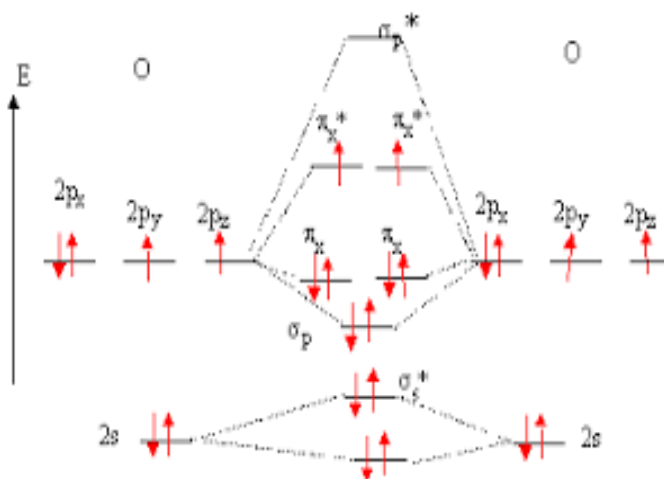


Diagramme énergétique utilisable pour les orbital s moléculaires formées à partir de O, F, et Ne

Exemple : Application à la molécule O₂

La configuration électronique de la molécule O₂ est : $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p}^2 (\pi_x \pi_y)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^2$

L'ordre de liaison O.L=1/(8-4)=2 a molécule possède 2 électrons célibataires, elle est paramagnétique. Cela est confirmé expérimentalement.



➤ **Diagramme énergétique des O.M. avec interaction s-p**

Dans ce cas la différence entre les niveaux d'énergie 2s et 2p, est faible, on assiste à un mélange

de ces orbitales connus sous le nom d'interaction s-p. Le niveau d'énergie des deux O.M π_x et π_y se trouve plus bas (plus stable) que celui de l'O.M. σ_z (σ_p).

Seules les O.A. de valence interviennent dans la formation de la liaison chimique : $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$.

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type A_2 dont $Z_A \leq 7$. A partir de 8 O.A on construit 8 O.M : 4 O.M liantes, 4 O.M antiliantes.

L'ordre énergétique croissant des O.M. est le suivant :

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x \pi_y \text{ (ou } \pi_{2p} \pi_{2p}) < \sigma_{2p} < \pi_x^* \pi_y^* \text{ (ou } \pi_{2p}^* \pi_{2p}^*) < \sigma_{2p}^*$$

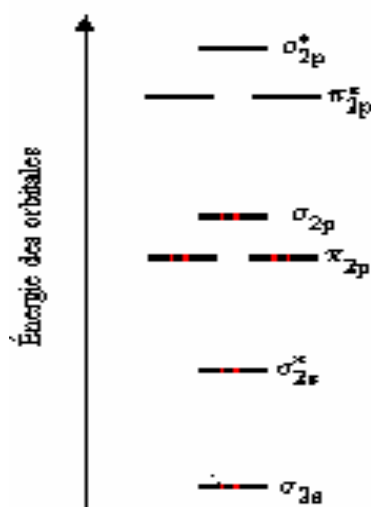
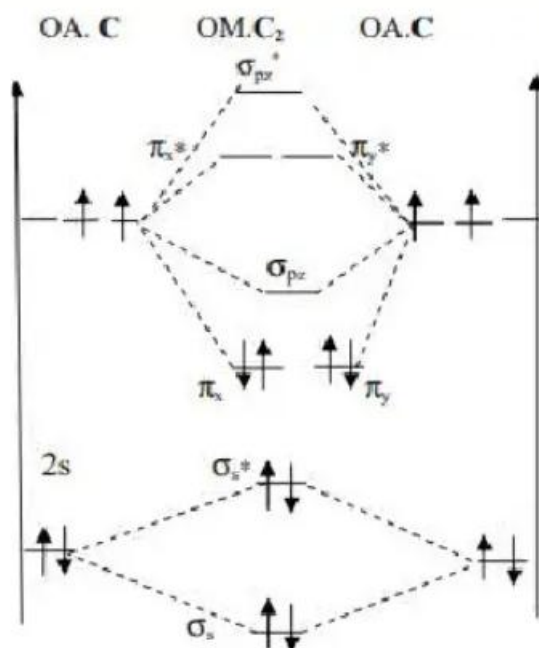


Diagramme énergétique utilisable pour décrire les orbitales moléculaires des molécules ou des ions contenant les atomes Li, Be, B, C et N.

Exemple : diagramme énergétique de la molécule C₂

La configuration électronique de la molécule C₂ est : $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} (\pi_x \pi_y)^4$.

L'ordre de liaison est : $O.L = 1/2(6-2)=2$.

La molécule est diamagnétique.

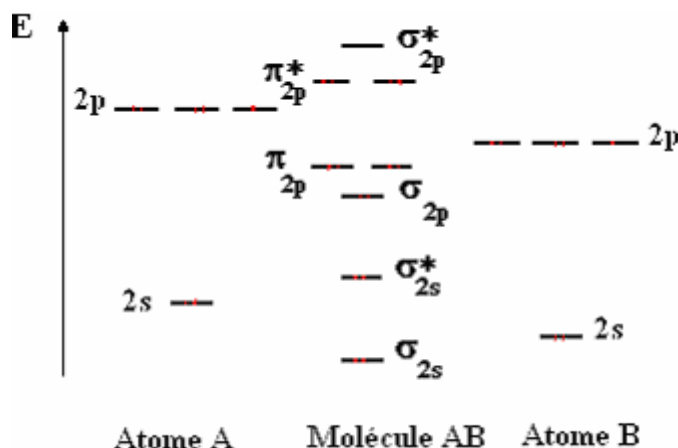
VI.5.5.3. Diagramme énergétique des molécules hétéronucléaires de type AB.

La fonction d'onde moléculaire s'écrit : $\Psi = a_1\phi_A + a_2\phi_B$ avec $a_1^2 \neq a_2^2$

Si l'atome B est plus électronégatif que A : $\chi_B > \chi_A$; les O.A de B seront plus stables et auront une énergie inférieure à celle de l'atome A :

On considère les O.A de valence des atomes A et B : atome A : $2s_A 2p_A$, atome B : $2s_B 2p_B$

$E(2s_B) < E(2s_A)$ et $E(2p_B) < E(2p_A)$



Exemples :

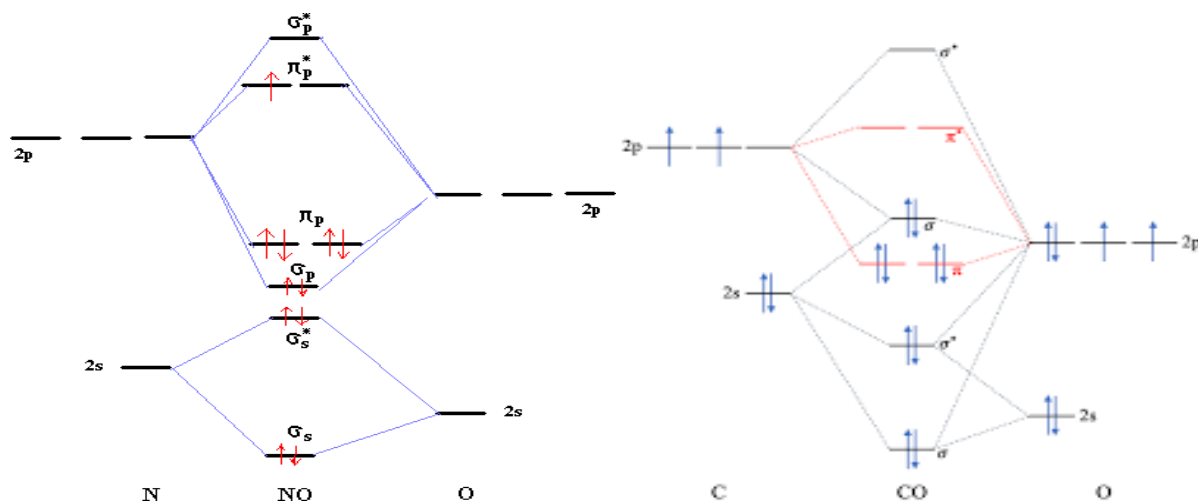
La molécule CO possède 10 électrons de valence ce qui conduit à l'état fondamental à la configuration électronique suivante: $(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi^2_{2p}\pi^2_{2p})(\sigma_{2p})^2$

L'ordre de liaison est 3.

La molécule NO possède 11 électrons de valence. Son état fondamental est symbolisé par :

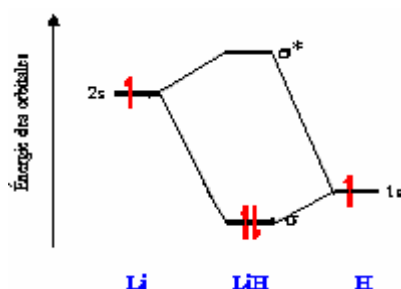
$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi^2_{2p}\pi^2_{2p})(\sigma_{2p})^2(\pi^*_{2p}\pi^*_{2p})^1$

L'ordre de liaison est 2.5, l'énergie de liaison de NO est plus faible que celle de CO.



➤ Cas où les atomes A et B ont des électronégativités très différentes : *Cas de LiH.*

Les O. A de valence à considérer sont 1s de H et 2s de Li. H étant plus électronégatif que Li.



VI.6. Orbitales moléculaires localisées et hybridation des orbitales atomiques. Théorie de la liaison de valence.

Les orbitales moléculaires localisées décrivent chaque liaison comme la combinaison linéaire de deux orbitales atomiques de valence de même symétrie et d'énergie proche, chacune appartenant à un des deux atomes liés. C'est la vision de la théorie de la liaison de valence : une liaison correspond à une orbitale liante localisée issue du recouvrement maximal de deux orbitales atomiques et contenant deux électrons.

Cependant, cette approche simple pose parfois problème pour rendre compte correctement de la géométrie expérimentale des molécules. Dans H_2O , par exemple, les deux liaisons O–H sont identiques et séparées par un angle d'environ $104,5^\circ$. Une description ne faisant intervenir que deux orbitales 2p de l'oxygène en interaction avec deux orbitales 1s des hydrogènes donnerait des liaisons à 90° , en contradiction avec la structure observée.

VI.6.1. Hybridation des orbitales atomiques

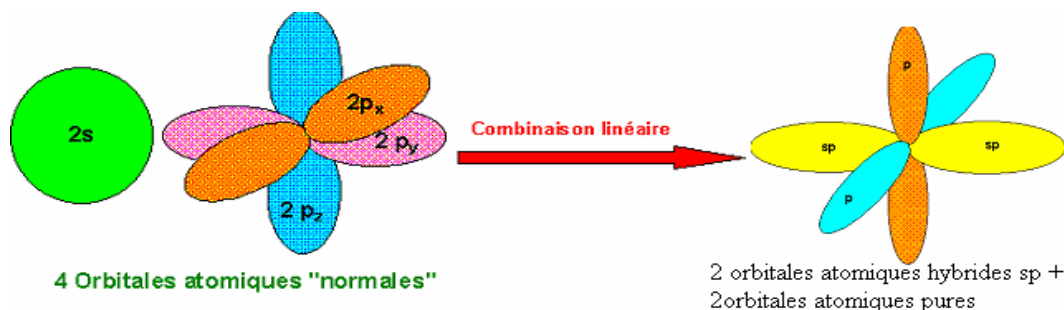
Pour décrire la géométrie moléculaire par recouvrement maximal des orbitales atomiques de valence, celles-ci doivent être orientées vers les directions des liaisons. Cette approche, appelée hybridation des orbitales atomiques, repose sur des combinaisons linéaires des orbitales de valence d'un atome isolé, générant un nombre égal d'orbitales hybrides équivalentes.

Dans les molécules organiques impliquant C, N et O, on hybridise les orbitales 2s et 2p. Plusieurs types d'hybridation existent, adaptés aux géométries observées (sp pour linéaire, sp^2 pour trigonale planaire, sp^3 pour tétraédrique).

a- Hybridation sp

L'hybridation sp est un mélange d'une orbitale atomique s et d'une orbitale p pour former deux nouvelles orbitales hybrides équivalentes (sp), orientées à 180° (géométrie linéaire) et

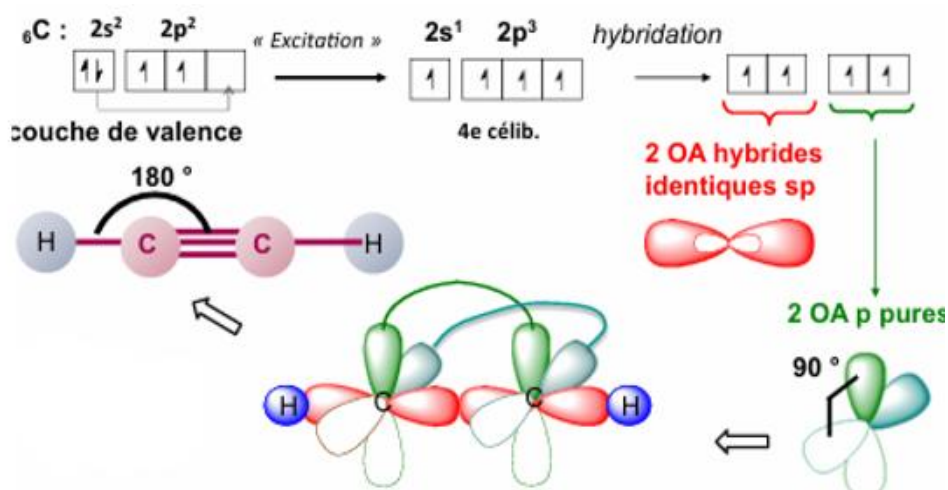
contenant 50% de caractère s et 50% de caractère p, typique des atomes centraux entourés de deux groupes d'électrons, comme dans le béryllium dihydruure (BeH_2) ou l'acétylène (C_2H_2). Les deux O.A. pures $2p_x$ et $2p_z$ restent inchangées (c'est à dire non hybridées).



Remarque : les O.A. hybrides ne peuvent se recouvrir qu'axialement, avec d'autres orbitales atomiques purs ou hybrides appartenant à d'autres atomes, pour former des liaisons $\sigma.1 s + 3 p = 2 sp + 2 p$

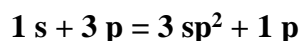
Exemple : BeH_2 , C_2H_2 , HCN

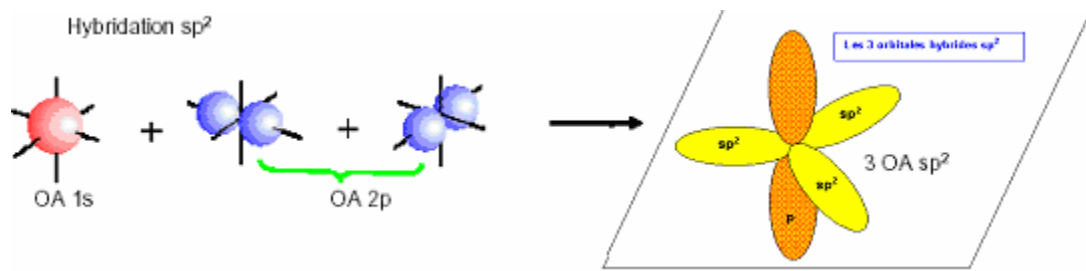
Cas de la molécule C_2H_2



b-Hybridation sp^2

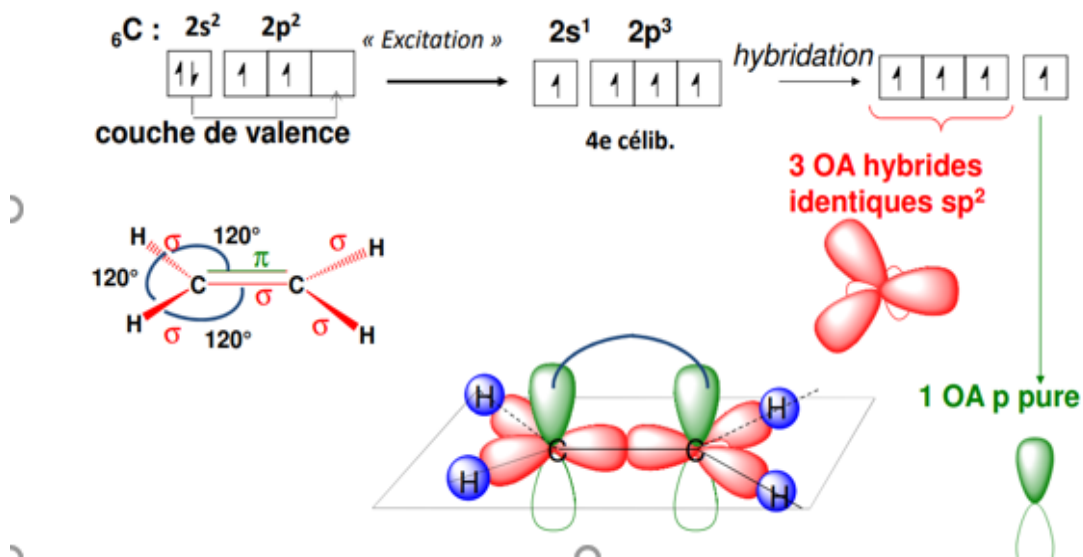
L'hybridation d'une orbitale atomique 2s avec deux orbitales atomique 2p conduit à trois orbitales atomiques hybrides équivalentes, dites sp^2 . Les axes de ces orbitales hybrides sont coplanaires et font entre eux un angle de 120° .





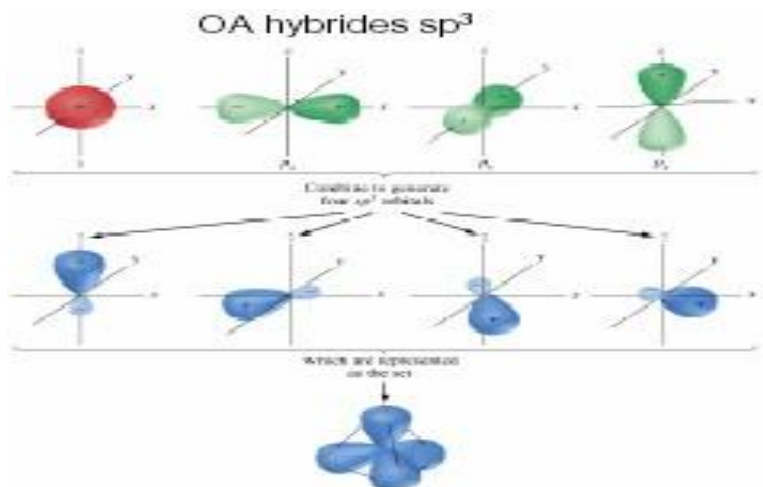
Exemples : BH_3 , BF_3 , BCl_3 , C_2H_4 , ...etc.

Cas de la molécule C_2H_4 :



c-Hybridation sp^3

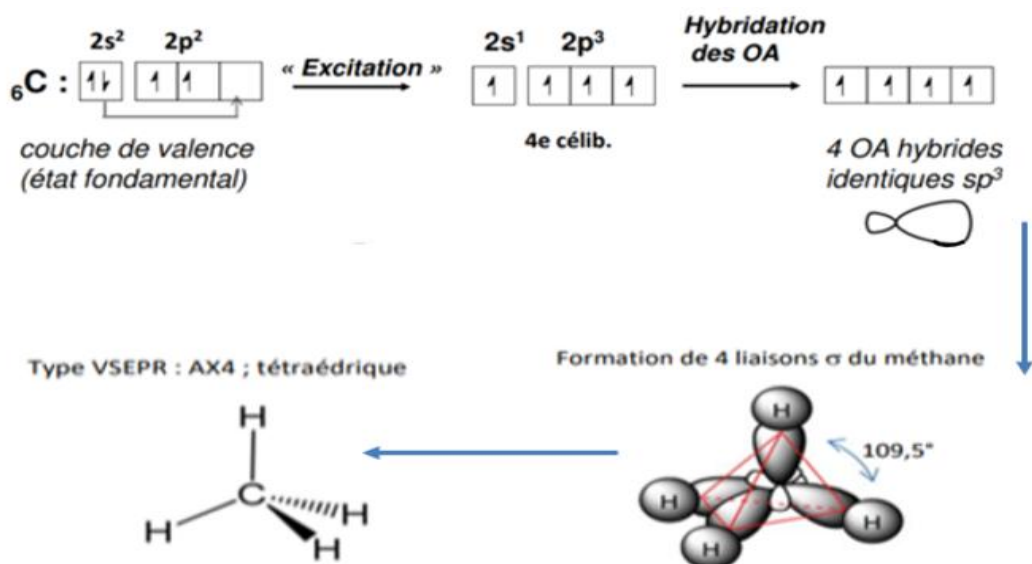
L'hybridation d'une orbitale atomique 2s avec trois orbitales atomiques 2p conduit à quatre



orbitales atomiques hybrides équivalentes, dites sp^3 de symétrie tétraédrique. Les axes de ces orbitales hybrides font entre eux un angle de $109^\circ28'$. $1 s + 3 p = 4 sp^3$

Exemples : CH₄, NH₃, H₂O...

Cas de la molécule tétraédrique CH₄ :

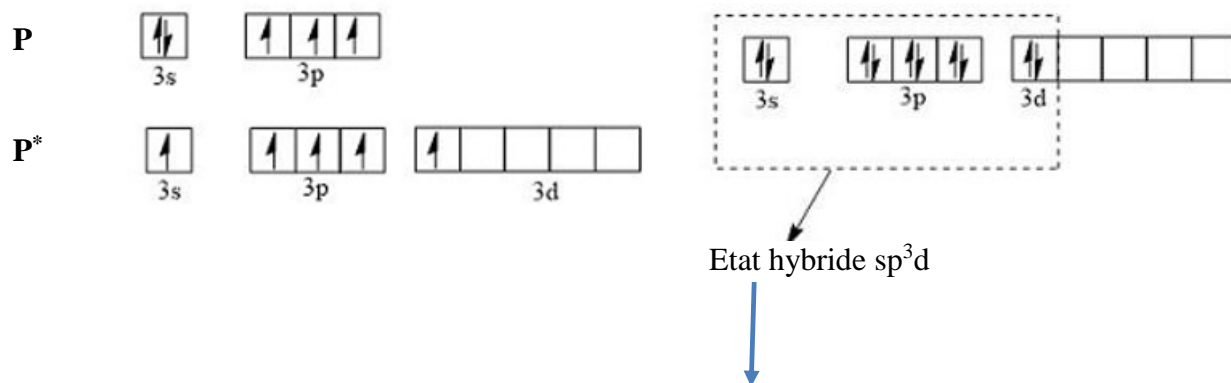


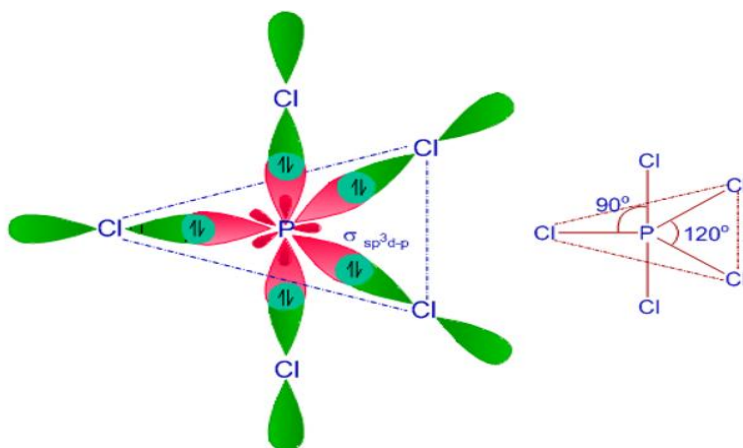
d- Hybridations faisant intervenir les orbitales d

➤ Orbitales hybrides sp^3d

Cette hybridation combine une orbitale s, trois orbitales p et une orbitale d, formant cinq orbitales hybrides équivalentes. Elle correspond à une géométrie bipyramidale trigonale, avec des angles axiaux de 90° et équatoriaux de 120°. Exemple : PCl₅, où le phosphore (période 3) utilise cette hybridation pour ses cinq liaisons. Ce type d'hybridation intervient dans les molécules de type AX₅ (ou AX₄E, AX₃E₂, etc.), dont la figure de répulsion est une bipyramide trigonale.

Exemple : PCl₅ qui a une géométrie bipyramide trigonale.

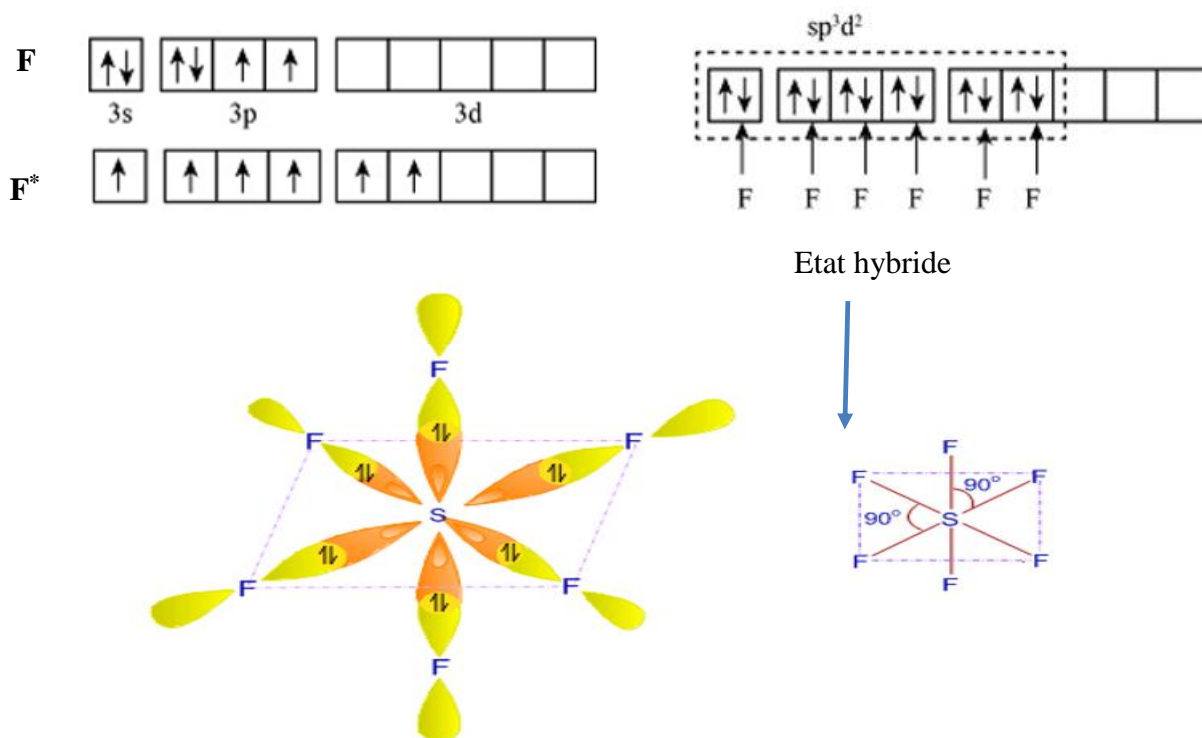






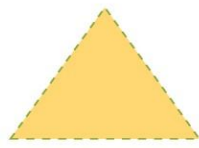
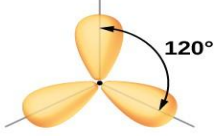
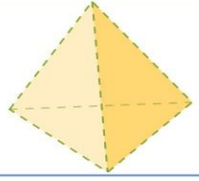
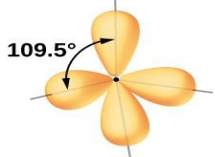
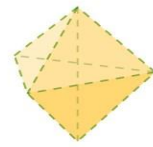
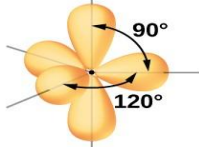
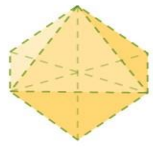
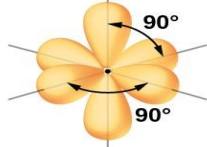
➤ **Orbitales hybrides sp^3d^2**

Cette hybridation mélange une orbitale s, trois orbitales p et deux orbitales d, produisant six orbitales hybrides. Elle adopte une géométrie octaédrique régulière, avec des angles de liaison de 90° . Exemple : SF_6 , où le soufre forme six liaisons équivalentes. Ce type d'hybridation intervient dans les molécules de type AX_6 (ou AX_5E , AX_4E_2 , etc.), dont la figure de répulsion est une bipyramide à base carrée.

Exemple : molécule SF_6



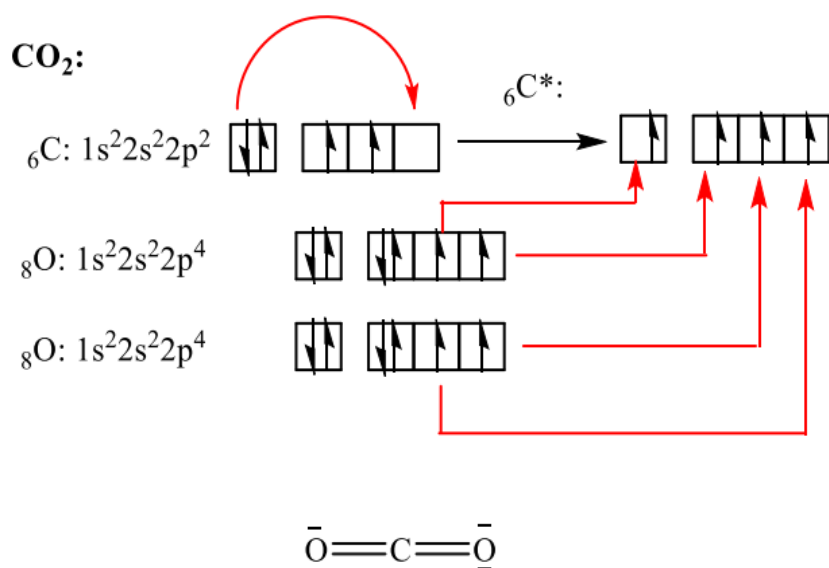
➤ Tableau récapitulatif :

Regions of Electron Density	Arrangement		Hybridization	
2		linear	sp	
3		trigonal planar	sp^2	
4		tetrahedral	sp^3	
5		trigonal bipyramidal	sp^3d	
6		octahedral	sp^3d^2	

Exercices d'applications**Exercice1:**

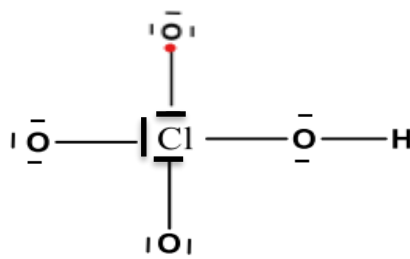
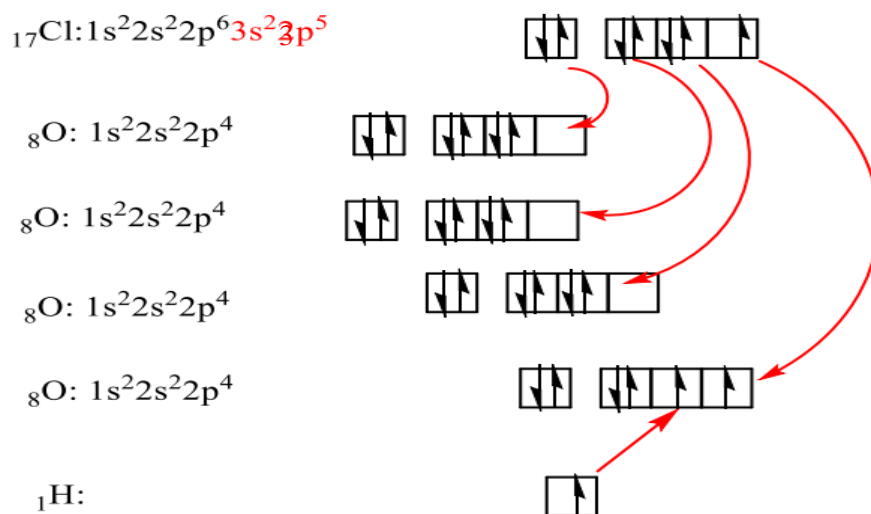
Soient les molécules suivantes : CO_2 ; HClO_4 ; POCl_3 ; SO_2 ; N_2H_2 ; CO_3^{2-} . On donne : ${}_1\text{H}$, ${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$, ${}_9\text{F}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{16}\text{S}$, ${}_{17}\text{Cl}$.

- 1) Ecrire les formules de Lewis de chaque espèce en indiquant : l'atome central, la nature des liaisons et le nombre de doublets liants et non liants.
- 2) Préciser dans quel cas la règle de l'octet n'est pas vérifiée.
- 3) A l'aide de cette théorie Gillespie, préciser la géométrie des molécules précédentes.
- 4) Donner l'état d'hybridation de l'atome central des molécules précédentes.

Correction de l'exercice 1

Dans la molécule CO_2 , l'atome central est C, il présente 2 doublets liants (DL) qui forme deux liaisons covalentes doubles $\text{C}=\text{O}$. Il n'y a pas de doublet non liant (DNL) sur C. L'hybridation du carbone est sp , correspondant à 2 domaines électroniques linéaires (géométrie AX_2 VSEPR, angle 180°). La règle de l'octet est respectée (8 électrons autour de C et chaque O).

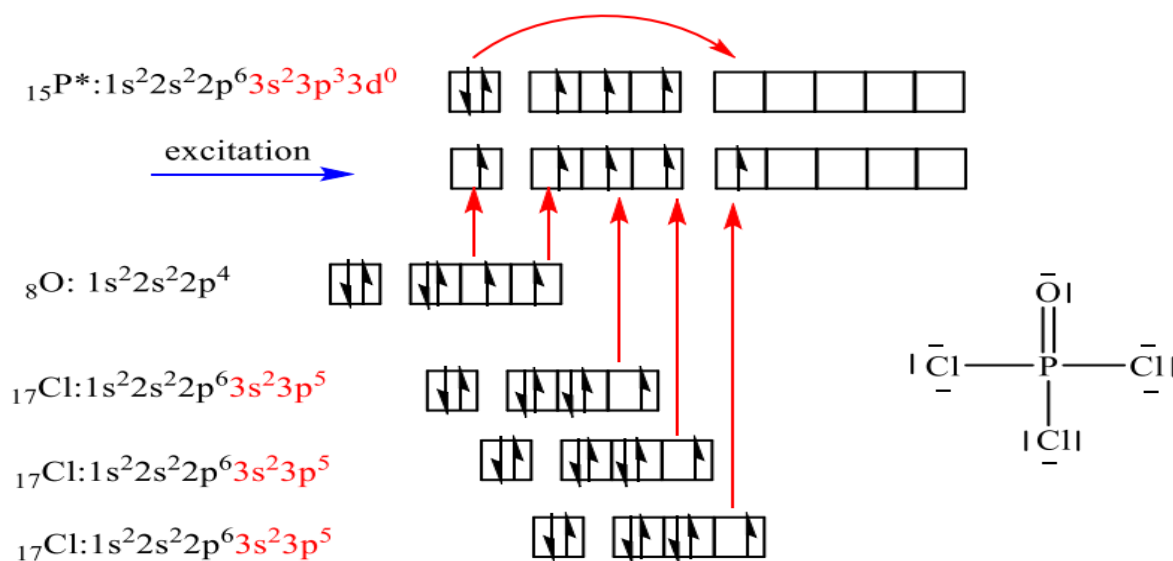
HClO₄:



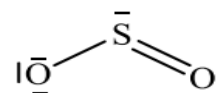
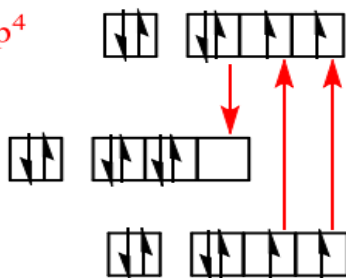
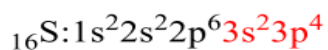
L'atome central est, il Cl présente 4 doublets liants (4 liaisons simples O, dont 3 dative) et 0 DNL ; octet étendu (14 e⁻). Hybridation sp³, géométrie tétraédrique AX₄ .

L'hybridation du carbone est sp³, qui correspond à : AX₄ en VSEPR (géométrie tétraédrique déformée, pyramidale).

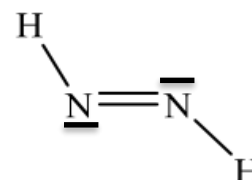
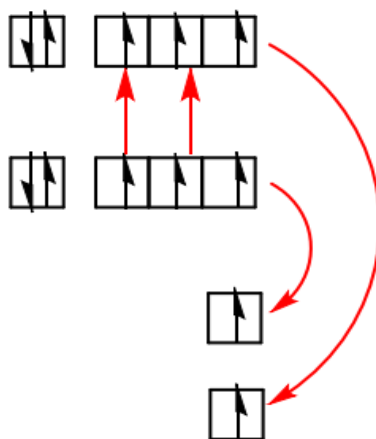
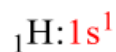
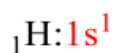
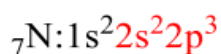
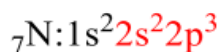
POCl₃:



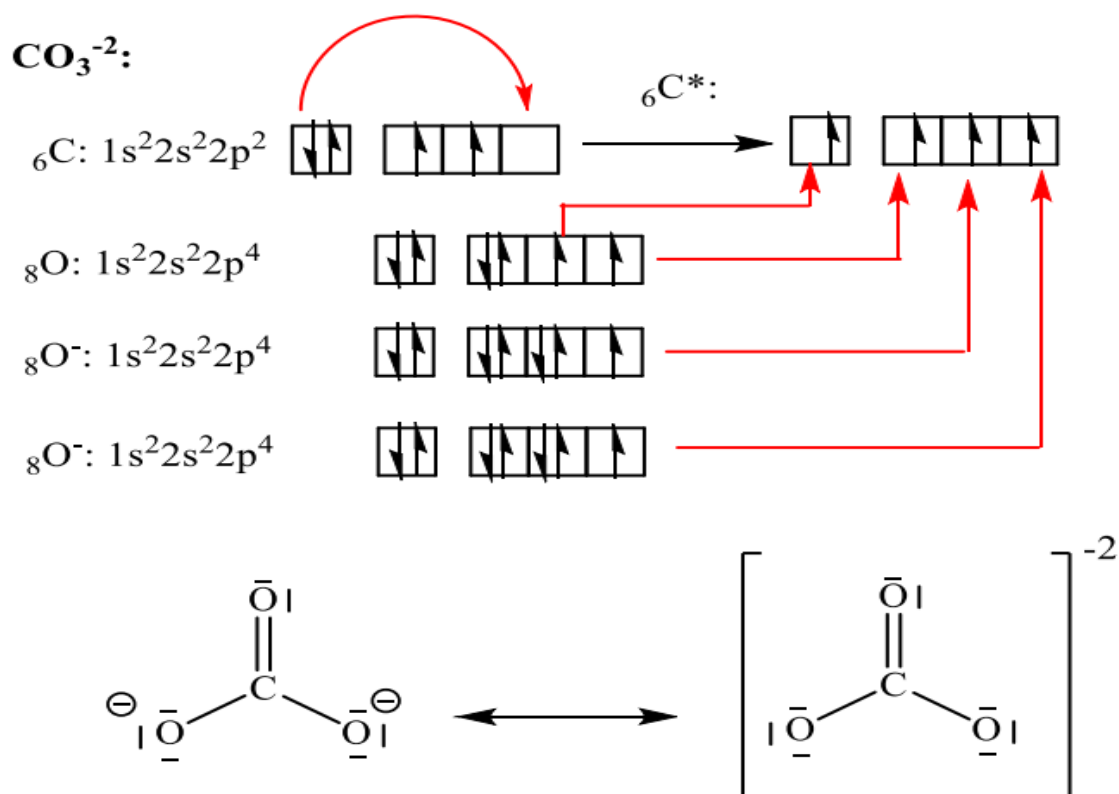
Dans la molécule POCl_3 , le phosphore (P) est l'atome central, il forme 4 doublets liants (DL) : 3 liaisons simples avec les atomes de Cl et 1 double liaison avec l'atome d'O ($\text{P}=\text{O}$), selon la structure de Lewis standard. Cette configuration respecte l'expansion de l'octet autour de P (10 électrons), avec 1 doublet non liant (DNL) sur P, et les octets complets sur O et Cl.

 SO_2 :

Dans SO_2 l'atome central est S, il présente 2 DL (1 simple O, 1 double O) et 1 DNL ; octet étendu ($10 e^-$). L'hybridation est sp^2 de géométrie coudée AX_2E (angle $\sim 119^\circ$).

 N_2H_2 :

Pour N_2H_2 l'atome central est N (chaque N) : 2 DL (1 double $\text{N}=\text{N}$, 1 simple H) et 1 DNL ; octet respecté. Hybridation sp^2 (liaison double π), géométrie planaire.



dans le cas de CO_3^{2-} l'atome central est C, il présente 3 DL (3 liaisons O équivalentes en résonance) et 0 DNL ; octet respecté . Hybridation sp^2 , géométrie trigonale planaire AX_3 .

Exercice2 :

Dans la molécule ionique ClO_2^- , l'angle O-Cl-O est égal à 100° et le moment dipolaire de la liaison Cl-O est égal à $1,3 \cdot 10^{-30}$ C.m

- 1) Calculer le moment dipolaire de la molécule ClO_2^- ;
- 2) Sachant que le pourcentage ionique de la liaison Cl-O est égal à 3%, en déduire la charge et la distance existante entre Cl et O.

Correction de l'exercice 2

- 1) Les deux moments dipolaires de liaison, de même module $\mu_{\text{Cl-O}} = 1,3 \times 10^{-30}$ C.m, forment un angle $\theta = 100^\circ$. La résultante suit la loi :

$$\mu_{\text{mol}} = 2\mu_{\text{Cl-O}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$$\mu_{\text{mol}} = 2 \times 1,3 \times 10^{-30} \times 0,7648 = 1,99 \times 10^{-30}$$

- 2) Le pourcentage ionique de 3% donne la charge partielle $\delta = 0,03 \times e$, où $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C est la charge élémentaire, donc $\delta = 4,81 \times 10^{-21}$ C.

La distance d s'obtient par $\mu_{\text{Cl-O}} = \delta \times d$:

$$d = \frac{1,3 \times 10^{-30}}{4,81 \times 10^{-21}} = 2,70 \times 10^{-10}$$

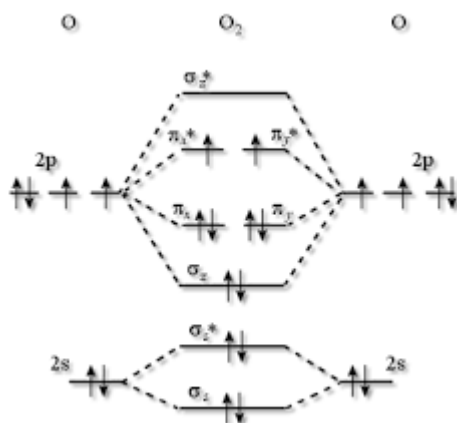
La charge sur O est $\delta_{\text{O}} = -4,81 \times 10^{-21}$ et sur Cl $\delta_{\text{Cl}} = +4,81 \times 10^{-21}$ par liaison

Exercice 3:

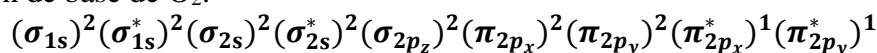
- 1) Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule homonucléaire de O_2 .
- 2) En déduire la structure électronique des ions moléculaires suivants : O_2^- ; O_2^+ et O_2^{2+}
- 3) Comparer le nombre de liaisons et la longueur de liaison de ces ions avec ceux de la molécule O_2 et attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire une des longueurs de liaison suivantes : 1,49 Å ; 1,26 Å ; 1,21 Å et 1,12 Å. 4.
- 4) Classer ces espèces chimiques par force de liaison croissante.

Correction de l'exercice 3

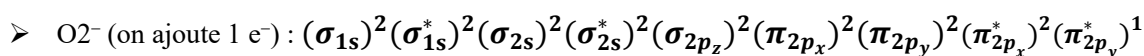
- 1) Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule homonucléaire de O_2



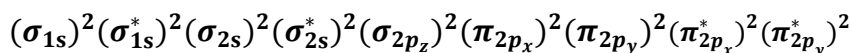
Configuration de base de O_2 :



- 2) La structure électronique des ions moléculaires suivants : O_2^- ; O_2^+ et O_2^{2+} :



- O_2^{2+} (on ajoute 2 e^- à O_2):



- O_2^+ (on enlève 1 e^- à O_2) : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1$ ou $(\pi_{2p_y}^*)^1$..

3) Comparaison du nombre de liaisons et la longueur de liaison de ces ions avec ceux de la molécule O_2 en attribuant à chaque molécule ou ion moléculaire les longueurs de liaison suivantes : 1,49 Å ; 1,26 Å ; 1,21 Å et 1,12 Å. 4.

L'ordre de liaison $O.L = (n - n^*) \times 1/2$

- O_2 : ordre de liaison $(8 - 4)/2 = 2$.
- O_2^- (on ajoute 1 e^-) : ordre de liaison = $(8 - 5)/2 = 1,5$.
- O_2^{2-} (on ajoute 2 e^- à O_2) : ordre de liaison = $(8 - 6)/2 = 1$.
- O_2^+ ordre de liaison = $(8 - 3)/2 = 2,5$.

La longueur de liaison est égale à la distance internucléaire d'équilibre. Elle est d'autant plus grande que l'ordre de liaison est grand. Les longueurs de liaison du plus court au plus long: $O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$

Les longueurs de liaison sont donc attribuées comme suit :

O_2^+ : 1,12 Å, O_2 : 1,21 Å, O_2^- : 1,26 Å, O_2^{2-} : 1,49 Å

4) Classement par force de liaison croissante (c'est l'inverse de l'ordre de liaison) :

Donc force de liaison croissante : $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$

Exercice 4 :

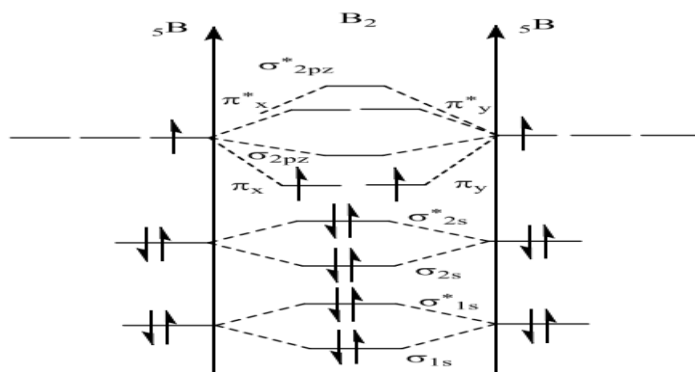
Soient les molécules suivantes de B_2 et F_2

- 1) Tracer le diagramme énergétique de ces molécules.
- 2) Déterminer la configuration électronique
- 3) Déterminer l'ordre de liaison et les propriétés magnétiques de chacune de ces molécules.

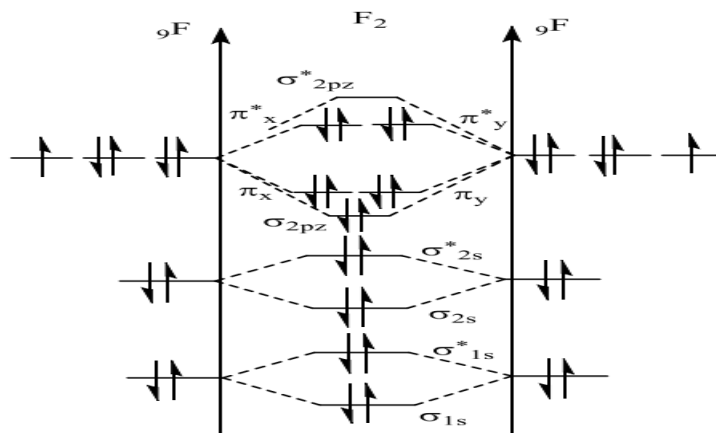
Correction de l'exercice 3

1) Le diagramme énergétique des molécules B_2 et F_2 :

B₂:



F₂:



2) Détermination de la configuration électronique de F₂ et B₂

$$B_2 : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p_x})^1 (\pi_{2p_y})^1$$

$$F_2 : (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^2 (\pi_{2p_y}^*)^2$$

3) Déterminer l'ordre de liaison et les propriétés magnétiques de chacune de ces molécules.

B₂ : OL = 6 - 4 / 2 = 1, est Paramagnétique.

F₂ : OL = 10 - 8 / 2 = 1, est Diamagnétique.

Quelques ouvrages à consulter

- 1- 1. R. OUAHES et B. DEVALLEZ, Chimie générale, Editions OPU-Alger, 04-1993.
- 2- 2. F. BARKA BOUAIFEL et N. BEZZI, Chimie générale : structure de la matière (Cours et exercices corrigés), Editions ellipses – Paris, 04-2021.
- 3- J.B Baillièrè, « Exercices de chimie générale » , Collection de René Didier Sciences physiques, (1988) .
- 4- « La chimie au p.c.e.m.. et premier cycle universitaire , exercices avec solutions », Chimie Générale 1, Vuibert Université , (1998).
- 5- M.Hajjaji, S.Kacim, « Chimie générale, Exercices et problèmes résolus », (1992).
- 6- A.Clin, « Exercices et problèmes de chimie générale tome 2, les atomes », Collection U, (1978).
- 7- Chimie I « Cours avec exercices corrigés », H Prépa, 1^{er} année, Hachette, (1995).
- 8- J.Claude Maire, « Chimie raisonnée II, Liaison chimique », Inter éditions, Paris, (1979).