

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE 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

Domaine : Sciences et Technologies



Dr. Taous AISSANI

Année universitaire : 2025/2026

Préface

Ce polycopié présente le cours ***Structure de la matière***, élaboré à l'Université de Bejaia. Il est destiné aux étudiants de première année du domaine Sciences et Technologies (ST, cycle LMD) ainsi qu'aux étudiants du cycle ingénieur (ING). Il peut également être utilisé par les étudiants de première année du domaine Sciences de la Matière (SM, cycle LMD).

Le cours a pour objectif de fournir aux étudiants les bases nécessaires à la compréhension de la matière à l'échelle microscopique. Il reprend certaines notions acquises au cycle secondaire et les développe de manière progressive afin de permettre une meilleure assimilation des concepts fondamentaux de la chimie. L'approche adoptée vise à relier la structure de la matière aux propriétés physico-chimiques observées.

À travers ce cours, l'étudiant sera amené à identifier les constituants de la matière, à décrire la structure de l'atome, à comprendre l'organisation électronique et à utiliser les règles de remplissage pour situer les éléments chimiques dans la classification périodique. Il apprendra également à représenter les molécules et à analyser leur géométrie spatiale.

Le polycopié est organisé en six chapitres, abordant successivement les notions fondamentales, les constituants de la matière, la radioactivité, la structure électronique de l'atome, la classification périodique des éléments et l'évolution de leurs propriétés. Le dernier chapitre, intitulé « Liaisons chimiques », présente les liaisons ioniques et covalentes, explique la représentation des molécules par les structures de Lewis, et aborde l'étude des géométries moléculaires à l'aide de la méthode VSEPR (Gillespie).

Chaque chapitre contient des exemples concrets illustrant les notions présentées, ainsi que des exercices accompagnés de corrigés détaillés, permettant aux étudiants de s'entraîner et de consolider leur compréhension.

Table des matières

Chapitre 1 : Notions fondamentales

1. Aspect de la matière.....	1
2. Changements d'état de la matière.....	2
3. Classification de la matière.....	2
3.1. Mélanges et corps pur.....	3
4. Notion d'atomes, molécules et éléments chimiques.....	4
4.1. Atomes.....	4
4.2. Nombre d'Avogadro (N_A) et nombre de mole.....	5
4.3. Masse molaire atomique.....	6
4.4. Masse molaire moléculaire.....	6
4.5. Volume molaire.....	6
4.6. Unité de masse atomique ($u.m.a$ ou U).....	6
5. Loi pondérale : conservation de la masse (Lavoisier).....	7
6. Les solutions en chimie.....	7
7. Les concentrations.....	8
7.1. La concentration molaire ou molarité (C_M).....	8
7.2. La concentration massique (C_m).....	8
7.3. La molalité (b_i).....	9
7.4. La concentration normale ou normalité (N).....	9
8. La dilution.....	10
9. La fraction molaire et massique.....	10
9.1. Fraction molaire x_i	10
9.2. Fraction massique ω_i	10
10. Pourcentage molaire (%n) et massique (%m).....	11
11. La masse volumique.....	11
12. La densité.....	11
13. Lois de Raoult.....	12
Exercices d'application.....	12

Chapitre 2 : **Principaux constituants de la matière**

1. Expérience de FARADAY: relation entre la matière et l'électricité.....	16
2. Mise en évidence des particules élémentaires.....	17
2.1. L'électron.....	17
2.2. Noyau et nucléons.....	19
3. Les caractéristiques de l'atome.....	21
4. Echelle des masses atomiques.....	23
5. Les isotopes et l'abondance relative des différents isotopes.....	23
5.1. Définition.....	23
5.2. L'abondance naturelle des isotopes (x_i).....	24
6. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique moyenne.....	25
6.1. Spectrométrie de masse.....	25
6.1.1. Spectromètre de masse : spectromètre de BAIN-BRIDGE.....	25
7. Cohésion du noyau.....	28
7.1. L'énergie de liaison (E_l).....	28
7.2. L'énergie de cohésion (E_{coh}).....	29
8. Stabilité des noyaux.....	29
Exercices d'application.....	32

Chapitre 3 : **Radioactivité – Réactions nucléaires**

1. Radioactivité naturelle (Réactions spontanées).....	38
1.1. Radioactivité Alpha (α).....	39
1.2. Radioactivité Beta (β).....	39
1.2.1. Radioactivité β^-	40
1.2.2. Radioactivité β^+	41
1.3. Radioactivité gamma (γ).....	41
2. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires.....	43
2.1. Bilan énergétique.....	44
2.2. Les réaction de fission nucléaires.....	44
2.3. Les réactions de fusion.....	45
2.4. Les réactions de transmutation.....	46

3. Loi de désintégration radioactive.....	46
4. Datation au Carbone 14.....	48
5. Activité d'une source radioactive.....	49
6. Domaines d'applications de la radioactivité.....	50
6.1. Applications industrielles.....	50
6.2. Applications médicales.....	50
6.3. Applications énergétiques.....	50
Exercices d'application.....	50

Chapitre 4 : ***Structure électronique de l'atome***

1. Dualité onde - corpuscule de la lumière.....	56
1.1. Rayonnement électromagnétique.....	56
1.2. Aspect corpusculaire : effet photoélectrique ou photoémission.....	58
2. Interaction entre la lumière et la matière.....	60
2.1. Spectre de la lumière.....	61
2.1.1. Spectre continu (spectre d'émission continu).....	61
2.1.2. Spectre discontinu.....	62
2.2. Spectre d'émission de l'hydrogène.....	62
3. Modèle atomique de Bohr (1913).....	64
4. Modèle quantique de l'atome.....	69
4.1. Dualité onde-corpuscule, Hypothèse de De Broglie.....	69
4.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg.....	70
4.3. Fonction d'onde et équation de SCHRÖDINGER.....	71
4.3.1. Densité de probabilité de présence.....	71
4.3.2. Equation de SCHRÖDINGER.....	72
5. Les nombres quantiques.....	74
5.1. Le nombre quantique principal « n ».....	74
5.2. Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) « ℓ ».....	75
5.3. Le nombre quantique magnétique m ou m_ℓ	75
5.4. Le nombre quantique de spin m_s ou s	76
6. Forme géométrique des différentes orbitales atomiques.....	76
7. Configuration électronique des atomes et ions.....	78

7.1. Principe de stabilité (Règle de Klechkowski).....	78
7.2. Principe d'exclusion de Pauli.....	82
7.3. Règle de Hund.....	82
8. Effet d'écran : approximation de SLATER.....	83
8.1. Règles de SLATER (calcul de la charge effective Z^*).....	84
8.2. Calcul des énergies d'ionisation.....	86
8.3. Calcul du rayon et de l'énergie d'une orbite d'un atome.....	87
Exercices d'application.....	87

Chapitre 5 :

Classification périodique des éléments

1. Historique de la classification des éléments chimiques.....	93
2. Classification périodique actuelle ou moderne.....	93
2.1. Groupes et sous groupes chimiques.....	94
2.2. Familles des Groupes.....	96
3. Métaux et non métaux.....	97
3.1. Règle de Sanderson.....	98
4. Les propriétés périodiques des éléments.....	98
4.1. Le rayon atomique.....	98
4.2. Energie d'ionisation « E_i ou I ».....	99
4.2.1. Ionisations successives.....	100
4.3. Affinité électronique « EA ».....	101
4.5. L'électronégativité (χ).....	102
Exercices d'application.....	103

Chapitre 6 :

Liaisons chimiques

1. Représentation de Lewis.....	109
1.1. Méthode générale de la construction du Modèle de Lewis.....	111
2. Les différents types de liaisons.....	112
2.1. Liaisons fortes.....	112
2.1.1. La liaison covalente.....	113
2.1.2. Liaison dative (ou liaison covalente de coordination).....	115

2.1.3. La liaison ionique.....	116
2.1.4. Liaison métallique.....	116
2.1.5. Polarisation des liaisons et Moment dipolaire.....	117
2.2. Liaisons faibles.....	119
2.2.1. Liaisons hydrogène.....	121
3. Géométrie des molécules et des ions : la théorie V.S.E.P.R.....	121
3.1. Principe de la méthode V.S.E.P.R.....	121
3.2. Principaux types de géométries moléculaires.....	124
Exercices d'application.....	124
Bibliographie.....	134

CHAPITRE 1

NOTIONS FONDAMENTALES

Chapitre 1 : Notions fondamentales

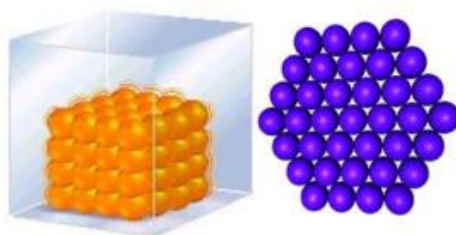
La chimie est une discipline scientifique qui vise à comprendre la matière, depuis sa composition jusqu'à ses transformations. Elle s'intéresse aux propriétés chimiques, physiques et énergétiques des substances, qu'elles soient naturelles ou artificielles, simples ou complexes. Son rôle est d'expliquer les phénomènes qui se produisent à l'échelle microscopique, comme les interactions entre atomes et molécules, afin d'interpréter les observations faites à l'échelle macroscopique. Cependant, avant de pouvoir analyser ces phénomènes, il est indispensable de se familiariser avec un vocabulaire spécifique et d'acquérir certaines notions fondamentales. Ces bases permettent non seulement de décrire correctement la matière et ses propriétés, mais aussi de poser les premiers fondements pour l'étude plus approfondie des réactions chimiques et des lois qui les régissent.

1. Aspect de la matière

On désigne par le terme “**matière**” tout ce qui compose les corps qui nous entourent, tout ce qui a une masse et un volume. Elle est constituée d'atomes qui permettent, par combinaisons multiples, la formation d'un nombre illimité de composés. Elle existe sous trois états physiques différents (solide, liquide et gazeux) et possède de nombreux niveaux d'organisation.

✚ L'état solide : Un solide est un corps rigide qui possède un volume et une forme définis. Il est pratiquement incompressible.

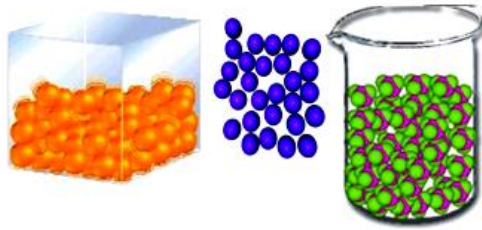
Exemples : un caillou, une table, le bois.



L'état solide

✚ L'état liquide : un liquide possède un volume défini mais aucune forme précise, il prend la forme de son contenant. Il est incompressible.

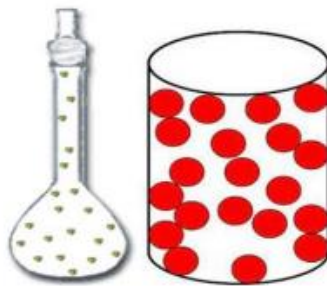
Exemples : eau, le lait et le sang.



L'état liquide

+ L'état gazeux : un gaz ne possède ni volume ni forme propres ; il occupe tout le volume et prend la forme de son contenant. Il est compressible.

Exemples : l'air, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone



L'état gazeux

2. Changements d'état de la matière

a) Changement d'état physique : Lors d'un changement d'état, une substance absorbe ou dégage de l'énergie, mais sa nature ne change pas. Le passage d'un état à un autre peut être schématisé comme suit :

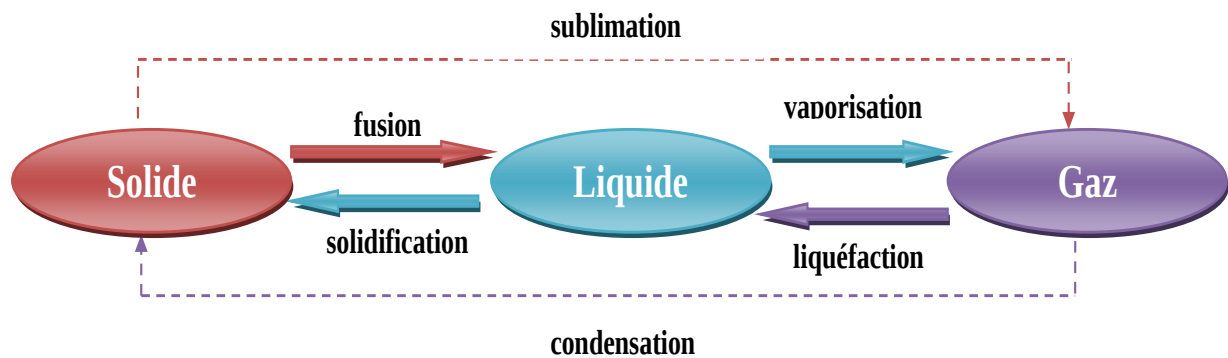


Figure 1.1. Les différents changements d'états physiques de la matière.

b) Changement chimique : un changement chimique, également appelé réaction chimique est une transformation qui change la nature d'une substance ; les espèces chimiques qui constituent la matière sont modifiées.

Exemples : la corrosion (le fer se transforme en rouille) et la combustion (le papier brûle pour donner de la cendre et des gaz).

3. Classification de la matière

3.1. Mélanges et corps purs

✚ Un **mélange** est un corps constitué de plusieurs sortes d'entités chimiques mélangé ensemble. Les mélanges peuvent être **homogènes** ou **hétérogènes**. Ces deux termes sont introduits pour qualifier ce qui peut être différencié à l'œil.

➤ **Mélange homogène** : un mélange homogène a une composition uniforme ; on ne peut pas distinguer ses différents constituants à l'œil nu.

➤ **Mélange hétérogène** : un mélange est dit hétérogène lorsque ses différents constituants sont visibles à l'œil nu. Il présente deux ou plusieurs phases distinctes.

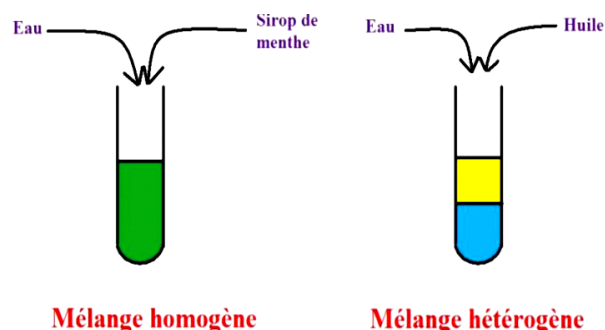


Figure 1.2. Exemples de mélange homogène et hétérogène.

✚ **Un corps pur** est une substance constituée d'une seule sorte d'entité chimique (atome, ion ou molécule)

a) **Corps pur simple** : constitué d'un seul élément chimique

Exemple : Cu, Fe, O₂

b) **Corps pur composé** : constitué de plusieurs éléments chimiques

Exemple : H₂O, NaCl

Atomes	Premier type 		Deuxième type 
Molécules	Diatomique 	triatomique  	Infinité d'atomes 
Corps purs	simple      	composé   	simple 

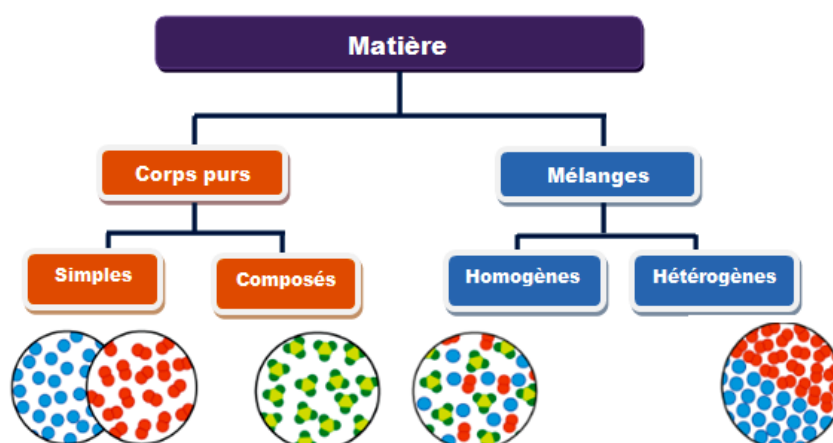


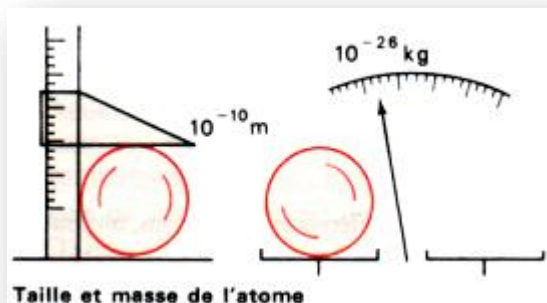
Figure 1.3. Résumé de la classification de la matière.

4. Notion d'atomes, molécules et éléments chimiques

4.1. Atomes

La matière est constituée de grains élémentaires appelés atomes. L'atome est considéré comme la plus petite particule d'un corps simple. Il existe plus d'une centaine d'atomes. Ceux-ci sont construits sur le même modèle et différents par leurs propriétés physico-chimiques. Chaque élément est représenté par un symbole. Le symbole est constitué soit d'une lettre qui est une majuscule (exemple : O, C,...), soit de deux lettres, une majuscule suivie d'une minuscule (exemple : Cu, Al, ...).

L'ordre de grandeur de la masse d'un atome est d'environ 10^{-27} Kg et sa dimension est de quelques Angströms (Å) ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). En raison de cette dimension microscopique, on préfère travailler avec un grand nombre d'atomes réels, noté N_A (nombre d'Avogadro)



4.2. Nombre d'Avogadro (N_A) et nombre de mole

C'est le nombre d'entités élémentaires (molécules, atomes, ions, électrons, etc) contenues dans une mole

Par exemple : 1 mole d'atomes contient $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ atomes.

La mole (symbolisé par n) est donc la quantité de matière d'un système contenant N_A particules.

Exemple : si un échantillon contient $6,023 \times 10^{23}$ particules de méthane CH_4 , on peut également dire qu'il contient **1 mole** de CH_4 .

Pour déterminer le nombre de moles à partir du nombre d'Avogadro et du nombre de particules, on peut utiliser la formule suivante :

$$n = \frac{N(\text{molécules, atomes, ions, ...})}{N_A(\text{nombre d'Avogadro})} \text{ ou inversement } N = n * N_A$$

Le nombre de mole est également le rapport entre la masse d'un composé et sa masse molaire :

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

où :

n : nombre de mole

m : masse en gramme (g)

M : masse molaire en g/mol

4.3. Masse molaire atomique

C'est la masse d'une mole d'atomes c'est-à-dire la masse de $6,023 \times 10^{23}$ atomes d'un élément. Elle est égale à la masse atomique (en grammes) de l'élément, telle qu'indiquée dans le tableau périodique

Exemple : la masse atomique du carbone $M(C)$ est égale à 12 g.

4.4. Masse molaire moléculaire

La molécule est l'association de deux (ou plusieurs) atomes, par exemple : O_2 , H_2O , HCl .

La masse molaire moléculaire correspond à la masse d'une mole de molécule. Elle se calcule en sommant les masses molaires atomiques de tous les atomes qui constituent la molécule.

Exemple 1 : la masse molaire de H_2O $M_{H_2O} = 2 \cdot M_H + M_O = 2 \cdot (1) + 16 = 18 \text{ g/mol}$

Exemple 2 : la masse de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ $M_{Zn(OH)_2} = M_{Zn} + 2 \cdot M_O + 2 \cdot M_H$
 $= 65,38 + 2 \cdot (16) + 2 \cdot (1) = 99,38 \text{ g.mol}^{-1}$

4.5. Volume molaire

C'est le volume qu'occupe une mole de substance. Dans le cas des gaz, et dans les conditions normales de température et de pression (C.N.T.P) ($n=1\text{mol}$; $T=0^\circ\text{C}$; $P=1\text{atm}$), le volume molaire vaut : $V_m = 22,4 \text{ L}$.

Exemple 1 : Quel est le volume occupé par 0.80 mol de l'oxygène dans les C.N.T.P

Solution : $V = n \cdot V_m \Rightarrow V(O_2) = 0,80 \times 22,4 \Rightarrow V(O_2) = 18 \text{ L}$

Exemple 2 : Quel est le nombre de moles contenues dans : 85,9 litres de H_2

Solution : dans les conditions normales, 1 mole de H_2 occupe un volume de 22,4 L, on cherche le nombre de moles qu'occupe 85,9 litres de H_2 :

$$\begin{aligned} 1\text{mol} &\rightarrow 22,4\text{L} \\ x \text{ mol} &\rightarrow 85,9\text{L} \\ \Rightarrow x &= \frac{85,9}{22,4} = 3,83 \text{ mol} \end{aligned}$$

4.6. Unité de masse atomique (u.m.a ou U)

L'unité de masse atomique est une unité plus adaptée au système microscopique, elle est définie comme le douzième ($1/12$) de la masse d'un atome de carbone ^{12}C dans son état fondamental.

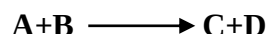
$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} \times (\text{masse d'un (1) atome de } ^{12}\text{C}) = \frac{1}{12} \times \left(\frac{12}{6,023 \times 10^{23}} \right) = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$
$$= 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\rightarrow 1 \text{ uma} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

5. Loi pondérale : conservation de la masse (Lavoisier)

Lors d'une réaction chimique qui se déroule en milieu fermé, la masse totale des réactifs est égale à la masse totale des produits.

« Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »



masse de A + masse de B $\longrightarrow$ masse de C + masse de D

Exemple : la réaction de 14g de Fer avec du soufre donne 22g de sulfure de Fer (FeS). Quelle est la masse du soufre utilisé pour cette réaction

Solution :

La réaction s'écrit : $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$

D'après la loi de conservation de masse :

$$m(\text{Fe}) + m(\text{S}) = m(\text{FeS}) \Rightarrow m(\text{s}) = m(\text{FeS}) - m(\text{Fe}) = 22 - 14 = 8\text{g} \Rightarrow m(\text{s}) = 8\text{g}$$

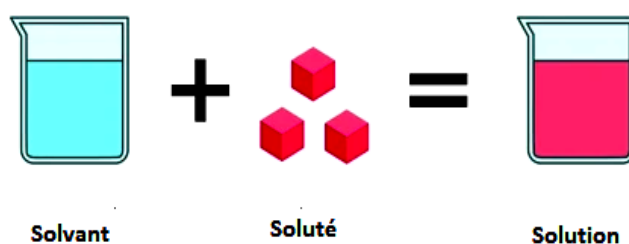
6. Les solutions en chimie

Une solution est un mélange homogène de deux ou plusieurs constituants (en phase liquide, gazeuse ou solide). Le constituant majoritaire est nommé **solvant**, les constituants minoritaires sont les **solutés**

✚ **En solution liquide :**

Le solvant est toute substance liquide qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances (exemple : eau, les alcools (méthanol, ..))

Le soluté est une espèce chimique (moléculaire ou ionique) dissoute dans un solvant



Une solution peut être :

- **Saturée** : à une température et pression données, une solution saturée ne peut plus dissoudre de soluté et forme un précipité.
- **Insaturée** : une solution insaturée est une solution qui peut encore dissoudre une quantité supplémentaire de soluté, dans les mêmes conditions expérimentales.
- **Sursaturée** : une solution sursaturée est une solution contenant une plus grande quantité de soluté dissous que celle qui correspond à la limite de saturation.

7. Les concentrations

Les concentrations sont des grandeurs avec unités permettant de déterminer la proportion des solutés par rapport à celle du solvant, selon la nature de l'unité, on distingue :

7.1. La concentration molaire ou molarité (C_M)

La molarité exprime la quantité de matière du soluté par litre de solution

$$C_M = \frac{n}{V} \text{ ou } C_i = \frac{n_i}{V}$$

où :

n : nombre de mole (mol)

V : volume en litre (L)

C_M : concentration en mole par litre (mol/L)

7.2. La concentration massique (C_m)

Exprime la masse de soluté dissous dans un litre de solution

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

Avec : m_i : masse du soluté en (g)

V : volume en litre (L)

C_m : concentration massique (g/L)

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

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow C_M = \frac{C_m}{M} \Rightarrow C_m = C_M \cdot M$$

Exemple d'application : sur l'étiquette d'une eau minérale, on peut lire « calcium 486 mg.L⁻¹ ». Cette information correspond à la concentration massique des ions calcium dans l'eau

- Calculons la quantité d'ions Ca²⁺ contenue dans un verre d'eau d'un volume égale à 150 ml

Solution :

$$C_m = \frac{m}{v} \text{ et } n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \cdot M$$

$$C_m = \frac{n \cdot M}{V} \Rightarrow n_{Ca^{2+}} = \frac{C_m \cdot V}{M} = \frac{0,486 \cdot 0,15}{40,1} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

7.3. La molalité (b_i)

La molalité d'un constituant i exprime la quantité de matière de i contenue dans 1000g (1Kg) de solvant. Elle est exprimée en (mol/Kg). On la notera par b_i

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

7.4. La concentration normale ou normalité (N)

On définit la normalité d'une solution acide dans l'eau comme le nombre de moles d'ion « H₃O⁺ » susceptible d'être libérés par un litre de solution. De même, la normalité oxydo réductrice d'une solution correspond au nombre de moles d'électrons susceptibles d'être libérés par un litre de solution

$$N = \frac{n_{\text{eq-gramme de soluté}}}{V_{\text{sol}}}$$

$$\text{Avec } n_{\text{eq-gramme de soluté}} = \frac{m}{M_{\text{eq-gramme}}}$$

$$\text{Et : } M_{\text{eq-gramme}} = \frac{M}{Z}$$

$$\Rightarrow N = C_M \cdot Z$$

Signification de Z :

Z représente le nombre de proton H⁺ (H₃O⁺) ou d'hydroxyle (OH⁻) lors d'une réaction acido-basique ou le nombre d'électrons échangés lors d'une réaction d'oxydoréduction.

a) Dans le cas d'un acide :

Z est le nombre de protons H⁺ mis en jeu

Exemples :

- HCl → Z=1
- H₂SO₄ → Z=2
- H₃PO₄ → Z=3.

b) Dans le cas d'une base :

Z est le nombre des ions OH^- mis en jeu.

Exemples :

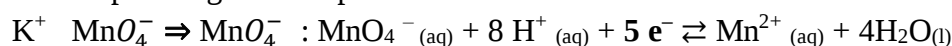
- $NaOH \rightarrow Z=1$
- $Ca(OH)_2 \rightarrow Z=2$

d) Dans le cas des réactions d'oxydo-réduction :

Z est le nombre d'électrons cédés ou captés.

Exemple :

Pour le permanganate de potassium en milieu acide : $KMnO_4 \rightarrow Z=5$



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

Solution : $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ (2protons : $Z=2$)

$$\Rightarrow N = C_M \times Z \Rightarrow N = 1 \times 2 = 2 \text{ eq/L}$$

8. La dilution

La dilution consiste à préparer, à partir d'une solution mère concentrée, une solution fille dont la concentration est moindre. Le calcul de la concentration ou le volume d'une solution mère (état initial) ou fille (état final) se fait via la formule : $C_{mère} \times V_{mère} = C_{fille} \times V_{fille}$

De plus, il faut retenir qu'il est envisageable d'introduire la notion de facteur de dilution noté « F ». Il est défini comme le nombre de fois que l'on dilue la solution mère pour préparer la solution fille.

$$F = \frac{C_{mère}}{C_{fille}} = \frac{V_{fille}}{V_{mère}} \quad F > 1$$

9. La fraction molaire et massique

9.1. Fraction molaire x_i

Indique le rapport entre le nombre de moles d'un constituant i au nombre total de moles de tous les constituants de la solution

$$x_i = \frac{n_i}{n_{total}}$$

9.2. Fraction massique $\bar{x}_i$:

Indique le rapport entre la masse du constituant (i) sur la masse totale du mélange

$$\bar{x}_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$$

La somme des fractions de tous les constituants d'une solution est égale 1 $\sum x_i = 1$; $\sum \bar{x}_i = 1$

Exemple :

Un mélange de gaz est constitué de 0,2g de H₂, 0,21g de N₂ et 0,51g de NH₃
Calculer la fraction massique de N₂ dans le mélange.

Solution :

$$\bar{x}_i = \frac{m_i}{m_{total}} ; \text{ avec : } m_{total} = m_A + m_B + m_C = 0,2 + 0,21 + 0,51 = 0,92\text{g}$$

$$\bar{x}_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{m_{tot}} = \frac{0,21}{0,92} = 0,2282 \text{ soit } 22,82\%$$

10. Pourcentage molaire (%n) et massique (%m)

✚ **(%) molaire** : est le nombre de moles du constituant i contenu dans 100 moles de la solution
 $(\%) \text{molaire } (\%n)_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \times 100 = x_i \times 100$

✚ **(%) massique** : c'est la masse du soluté en g contenue dans 100g de la solution
 $(\%) \text{massique } (\%m)_i = \frac{m_i}{m_{tot}} \times 100 = \bar{x}_i \times 100$

11. La masse volumique

C'est le rapport de la masse d'un corps par le volume de ce même corps : $\rho = \frac{m(\text{g ou kg})}{V(\text{L ou m}^3)}$

Exemple :

Déterminer la masse volumique de l'eau sachant que 1cm³ de ce dernier pèse 1g

Solution :

$$\rho_{eau} = \frac{m}{v} = \frac{1}{1} = 1 \text{ g.cm}^{-3} = 1\text{g.ml}^{-1} = 1 \text{ Kg.L}^{-1} = 1000 \text{ g.L}^{-1}$$

12. La densité

• Cas d'un solide ou liquide

La densité d'un solide ou d'un liquide est le rapport entre la masse d'un volume de ce solide ou liquide et la masse du même volume d'eau

$$d = \frac{m_{corps}}{m_{eau}} = \frac{\rho_{corps} \times V}{\rho_{eau} \times V} = \frac{\rho_{corps}}{\rho_{eau}}$$

• Cas d'un gaz

La densité d'un gaz par rapport à l'air est le rapport de la masse d'un certain volume de ce gaz sur la masse du même volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression (P=1atm, T=0°C)

$$d_{gaz} = \frac{m_{gaz}}{m_{air}} = \frac{\rho_{gaz} \times V}{\rho_{air} \times V} = \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{air}} = \frac{M_{gaz}}{29}$$

Dans les conditions normales (0°C et 1atm), le volume molaire V_m=22,4L

-La masse du gaz contenu dans V_m est la masse molaire M_{gaz} (en g.mol^{-1})

-La masse de l'air contenu dans V_m est la masse molaire moyenne de l'air M_{air}

$$\text{Donc, pour } V = 22,4\text{L} \quad d = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}$$

13. Lois de Raoult

Selon la loi de Raoult, dans une solution idéale maintenue à température constante, la pression partielle d'un constituant dans la phase vapeur est proportionnelle à sa fraction molaire dans la phase liquide.

$$P = x \times P^{\text{sat}}$$

Exercices d'application

Exercice 1

I) 1-Classer les systèmes suivants en deux catégories : **corps purs et mélanges**.

H_2O , eau-huile, N_2 , eau-alcool, air, O_3 , eau de mer, lait, NaOH, pétrole, huile-vinaigre, H_2SO_4 , CO_2 , S, Cu, Fe, HCl.

2- Parmi les corps pur indiquer ceux qui sont atomiques, moléculaires et composés

3- Indiquer les systèmes hétérogènes

II)

1) Déterminer la masse molaire du chlorure de sodium NaCl

2) Quelle masse de chlorure de sodium pur faut-il peser pour obtenir 0,1 mol de ce corps ?

3) Quel est le nombre de mole et de molécules contenues dans 23,4 g de chlorure de sodium pur ?

Données : $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Solution :

I) 1-

a. corps purs : H_2O , N_2 , O_3 , NaOH, H_2SO_4 , CO_2 , S, Cu, Fe, HCl, H_2 , SO_4 .

b. Mélanges : eau-huile, eau-alcool, air, eau de mer, lait, pétrole, huile-vinaigre.

2-Corps purs atomiques : S, Cu, Fe.

Corps purs moléculaires : N_2 , O_3 , H_2 .

Corps purs (moléculaires) composés : H_2O , NaOH, H_2SO_4 , CO_2 , HCl, SO_4 .

3- Les systèmes hétérogènes : eau-huile, huile-vinaigre

II) 1. $M(\text{NaCl}) = M(\text{Na}) + M(\text{Cl}) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$

$$2. n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \times M = 0,1 \times 58,5 = 5,85 \text{ g de NaCl}$$

$$3. \text{le nombre de moles de NaCl contenues dans } 23,4 \text{ g : } n = \frac{m}{M} = \frac{23,4}{58,5} = 0,4 \text{ mol}$$

Chapitre 1 : Notions fondamentales

Le nombre de molécules de NaCl contenues dans 23,4 g :

$$1 \text{ mol de NaCl} \rightarrow 6,023 \times 10^{23} \text{ molécules}$$

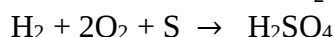
$$0,4 \text{ mol de NaCl} \rightarrow N_{\text{molécules}} \Rightarrow N_{\text{molécules de NaCl}} = 0,4 \times 6,023 \times 10^{23} = 2,409 \times 10^{23} \text{ molécules}$$

Exercice 2

Soit un mélange constitué d'oxygène, d'hydrogène et de soufre dont la composition est : 64g d'O₂, 3,6138x10²⁴ atomes d'H₂ et 1 mole d'atomes de soufre.

1. Quel est le nombre de moles d'atomes d'H₂ et le nombre de moles d'O₂ ?

2. On fait réagir ces trois éléments et on obtient H₂SO₄ selon la réaction suivante :



Y'a-t-il un élément en excès ? Quelle est sa masse ?

Données : M(g/mol) : M(H)= 1 ; M(O)= 16 ; M(S)= 32

Solution :

1. Nombre de moles d'atomes d'H₂ et le nombre de moles d'O₂

- 1 mole d'atome $\rightarrow 6,023 \times 10^{23}$ atomes
n mole d'H₂ $\rightarrow 3,6138 \times 10^{24}$ atomes d'H₂

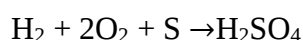
$$\text{d'où } n_{\text{H}_2} = \frac{3,6138 \times 10^{24}}{6,023 \times 10^{23}} = 5,99 = \mathbf{6 \text{ mol d'H}_2}$$

- 1 mole d'O₂ $\xrightarrow{\text{pèse}} M_{\text{O}_2} = 32\text{g}$
n moles d'O₂ $\xrightarrow{\text{pèse}} 64 \text{ g d'O}_2$

$$\text{d'où } n_{\text{O}_2} = \frac{64}{32} = \mathbf{2 \text{ mol d'O}_2}$$

2. L'élément en excès :

La réaction des trois éléments donne :



D'après cette réaction nous avons :

1 mole d'H₂ réagit avec 2 moles d'O₂ et 2 moles d'O₂ réagissent avec 1 mole de S, Or le mélange contient : 6 moles d'H₂ pour 2 moles d'O₂ et 1 mole de S

Donc l'élément en excès est l'hydrogène

❖ Masse de l'élément en excès :

$$n_{\text{H}_2} = \frac{m}{M} \text{ d'où } m_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \times M = 6 \times 2 = 12\text{g}$$

$$\mathbf{m_{H_2} = 12\text{g}}$$

Exercice 3

Soit la réaction : $\text{Fe (s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$

1. Equilibrer la réaction.

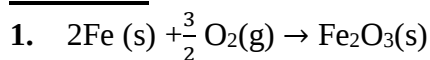
2. Quel est le volume d'oxygène nécessaire pour oxyder 100 g de fer.

3. Quels sont les nombres de moles et de molécules de Fe₂O₃ obtenus à partir de 100 g de fer.

Chapitre 1 : Notions fondamentales

On donne : $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g/mol}$

Solution :



2. Le volume d'oxygène nécessaire pour oxyder 100g de Fe :

$$\begin{aligned} \text{Suivant la réaction : } m(\text{Fe}) &= 2 \cdot M(\text{Fe}) = 2 \cdot 55,85 = 111,7\text{g} \xrightarrow{\text{occupe}} V = 22,4 \cdot (3/2) = 33,6\text{L} \\ 100\text{g} &\xrightarrow{\text{occupe}} V \Rightarrow V = \frac{100 \cdot 33,6}{111,7} = 30\text{ L} \end{aligned}$$

3. Le nombre de moles et de molécules de Fe_2O_3 obtenu à partir de 100g :

$$\begin{aligned} \text{Suivant la réaction : } 2 \cdot M(\text{Fe})\text{g} &\xrightarrow{\text{donne}} 1 \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ 100\text{g} &\xrightarrow{\text{donne}} n \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow n = \frac{100}{2 \cdot 55,85} = 0,89\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Suivant la réaction : } 2 \cdot M(\text{Fe})\text{g} &\xrightarrow{\text{donne}} 6,023 \times 10^{23} \text{ molécule de } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ 100\text{g} &\xrightarrow{\text{donne}} N \Rightarrow N = \frac{100 \cdot 6,023 \times 10^{23}}{2 \cdot 55,85} = 5,4 \times 10^{23} \end{aligned}$$

Exercice 4

Calculer la normalité d'une solution de H_2SO_4 à 60,65 % poids/poids dont la masse volumique vaut 1,51 g/ml. Combien d'équivalents-grammes de H_2SO_4 sont-ils présents dans 160 ml de cette solution ? ($M \text{H}_2\text{SO}_4 = 98,076 \text{ u.m.a}$)

Solution :

$$\text{Calcule de la normalité } N : N = \frac{n_{\text{eq-gramme de soluté}}}{V_{\text{sol}}} = C_M \times Z$$

100g de solution $\rightarrow$ 60,65 g

m solution total $\rightarrow$ m soluté

$$\rho = \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}} \Rightarrow m_{\text{sol}} = \rho \times v_{\text{sol}} \Rightarrow m_{\text{sol}} = 1510\text{g}$$

$$\Rightarrow m_{\text{soluté}} = \frac{1510 \times 60,65}{100} = 915,815\text{g}$$

$$\Rightarrow C_M = \frac{m}{M \times V} = \frac{915,815}{98,076} = 9,34 \text{ mol/L} \Rightarrow N = 9,34 \times 2 = 18,68 \text{ N}$$

- n équivalents-grammes de H_2SO_4 présents dans 160 ml de solution :

$$n_{\text{eq-gramme}} = N \times V_{\text{sol}} = 18,68 \text{ eq-gramm /L} \times 0,16 \text{ L} = 2,99 \text{ eq-gramme}$$

Exercice 5

On dissout dans l'eau 187,6g de sulfate de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ et on ajuste la solution obtenue à 1litre. La masse volumique de cette solution est de $1,1722 \text{ kg/dm}^3$. Calculer :

- 1) La molarité, la molalité et la normalité de la solution
- 2) La fraction molaire du sel et de l'eau

Données : $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{S}) = 32 \text{ g mol}^{-1}$

Solution :

1.

• Calcul de la concentration molaire :

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{187,6}{392} = 0,479 \text{ mol}$$

$$\text{d'où } C = \frac{0,479}{1} = 0,479 \text{ mol/l}$$

• La molalité de la solution :

$$b_i = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}}$$

$$n_{\text{soluté}} = 0,479 \text{ mol}$$

$$m_{\text{solvant}} = ?$$

$$\text{On a } \rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow m_{\text{solution}} = \rho \times V_{\text{solution}} = 1,172 \times 1 = 1,172 \text{ Kg} \quad (1\text{L} = 1 \text{ dm}^3)$$

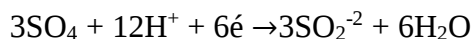
$$\text{Et } m_{\text{solution}} = m_{\text{solvant}} + m_{\text{soluté}} \quad (m_{\text{soluté}} = 187,6 \text{ g} = 0,1876 \text{ Kg})$$

$$\begin{aligned} \text{Donc, } m_{\text{solvant}} &= m_{\text{solution}} - m_{\text{soluté}} \\ &= 1,172 - 0,1876 = 0,984 \text{ Kg} \end{aligned}$$

$$\text{Alors, La molalité} = \frac{0,479}{0,984} = \mathbf{0,486 \text{ mol/Kg de solvant}}$$

• La Normalité de la solution :

$$N = Z \times C_M$$



$$\rightarrow Z = 6 \Rightarrow N = 6 \times C_M = 6 \times 0,479 = \mathbf{2,874 \text{ N}}$$

2. Calcul de La fraction molaire du sel et de l'eau :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$$

$$n_{\text{sel}} = 0,479 \text{ mol}$$

$$n_{\text{solvant}} = \frac{m_{\text{solvant}}}{M_{\text{solvant}}} = \frac{984}{18} = 54,66 \text{ mol}$$

$$n_{\text{total}} = 54,66 + 0,479 = 55,139 \text{ mol}$$

$$\text{Alors : } x_{\text{sel}} = \frac{0,479}{55,139} = 0,0086$$

$$x_{\text{solvant}} = \frac{54,66}{55,139} = 0,9914 \text{ ou bien } x_{\text{solvant}} = 1 - x_{\text{sel}}$$

CHAPITRE 2

PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE
LA MATIÈRE

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

Dans sa théorie atomique, publiée en 1808 DALTON considère que l'atome est une entité indestructible. A la fin du 19^e siècle et au début du 20^e siècle, se succèdent un grand nombre d'expériences qui obligent à réviser la conception de DALTON. En effet, une succession d'expériences historiques ont montré que l'atome est en réalité un édifice complexe de l'assemblage de plusieurs particules plus petites que l'atome lui même : particules élémentaires ou subatomique

1. Expérience de FARADAY: relation entre la matière et l'électricité

En 1833, Faraday établi un lien quantitatif entre matière et électricité lors des expériences sur l'électrolyse (Figure 2.1).

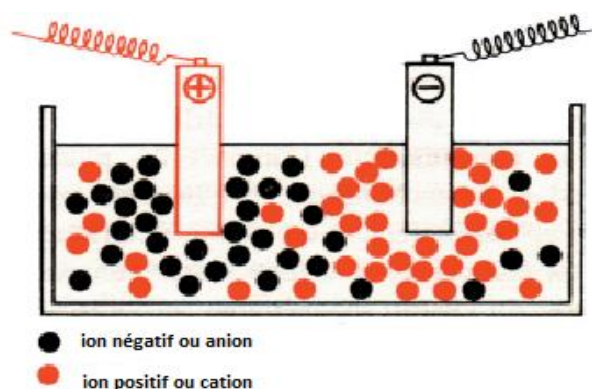


Figure 2.1. *Mouvement des ions lors d'une électrolyse.*

Faraday mesurait les quantités de matière dégagée aux électrodes et, grâce à un ampèremètre, les quantités d'électricité traversant le circuit électrique. Le savant mit en évidence les deux lois suivantes :

- La masse d'un élément formé à chaque électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit ;
- Si q est la quantité d'électricité liée à l'apparition d'un atome d'hydrogène alors $q, 2q, 3q, \dots, nq$ sont des quantités d'électricité associées respectivement aux atomes qui se combinent à 1, 2, 3, ..., n atomes d'hydrogène.

Quand $2N$ électrons traversent le circuit, N moles de H_2 se dégagent et $N/2$ moles d'oxygène se dégagent.

N électrons représentent une mole d'électrons et la quantité d'électricité équivalente est 96500 coulombs.

2 . Mise en évidence des particules élémentaires

2.1. L'électron

a- Expérience de W.CROOKS (1879)

L'expérience est réalisée sur un tube en verre (tube à décharge) qui contient un gaz (Air, hélium, néon,...) à très faible pression (10^{-6} atm). Lorsqu'on applique une forte tension de 15000 volts le verre devient fluorescent sauf dans la zone d'ombre, ce qui prouve que ce rayonnement se propage en ligne droite et qu'il est issu de la cathode, d'où son nom de rayonnement cathodique. CROOKES considère que ce rayonnement est constitué de particules électriques chargées négativement.

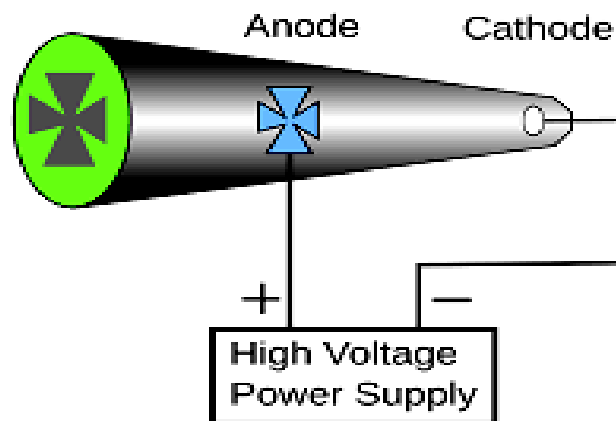


Figure 2.2. Expérience de CROOKES : tube à décharge.

Dans le dispositif représenté ci-dessus, un moulin léger, placé sur la trajectoire, se met en mouvement : le rayonnement est constitué de particules ayant une énergie cinétique, donc une masse.

b- Expérience de J.-J. Thomson (1897)

J.J. Thomson entreprend une étude quantitative des rayons cathodiques. Un faisceau de rayonnement dont les particules sont issues de la cathode est soumis à l'action d'un champ électrique $\vec{E}$; l'impact du faisceau sur l'écran est **B** (Figure 2.3). Si un champ ($\vec{B}$) magnétique convenablement orienté est appliqué perpendiculairement au champ électrique, la déviation est compensée par une valeur convenable du champ magnétique ; le point d'impact est alors **A**.

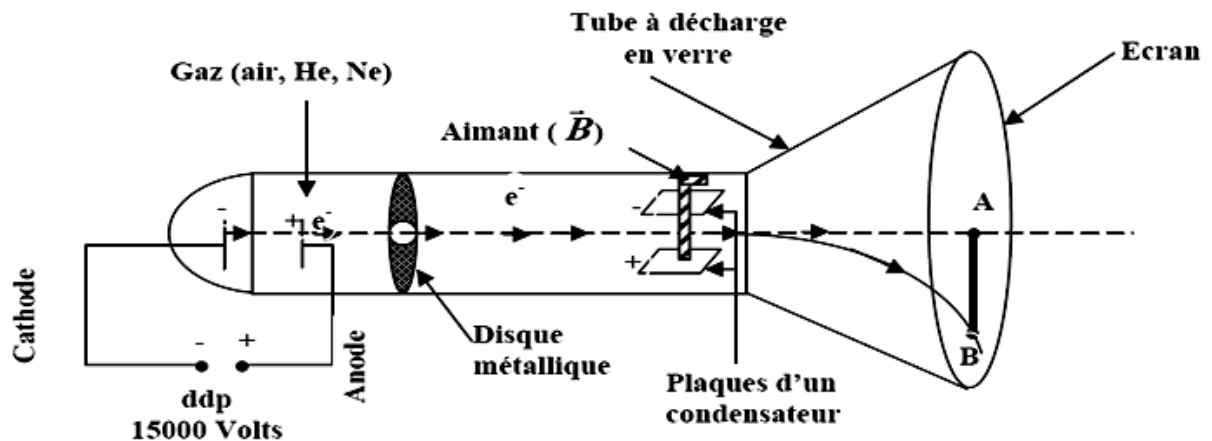


Figure 2.3. Dispositif expérimental de J.-J. Thomson.

A partir de la mesure **AB**, il est possible de calculer le rapport e/m de la valeur absolue de la charge sur la masse des particules issues de la cathode.

La valeur de ce rapport ne dépend pas de la nature du matériau de la cathode ni du gaz résiduel existant dans le tube.

b- Expérience de MILLIKAN (1909)

En 1909, Rober Millikan a pu déterminer la valeur de la charge de l'électron, qui est négative, en étudiant les mouvements de gouttelettes d'huile électrisées entre les plaques d'un condensateur horizontal (Figure 2.4). La valeur absolue de cette charge représente la plus petite charge électrique que puisse porter une particule. Toute charge électrique ne peut être, en valeur absolue, qu'un multiple entier de celle de l'électron ; $q = n \cdot e$, avec $n=1, 2, 3, \dots$ et e : la charge de l'électron. On utilise souvent la valeur absolue de la charge de l'électron comme charge-unité ($e=1,602 \times 10^{-19} \text{C}$).

A partir de cette valeur de la charge de l'électron ($1,60 \times 10^{-19} \text{C}$) et du rapport charge/masse (e/m) déterminé par Thomson, la masse de l'électron qui est égale à $9,11 \times 10^{-31} \text{kg}$ a été alors déduite.

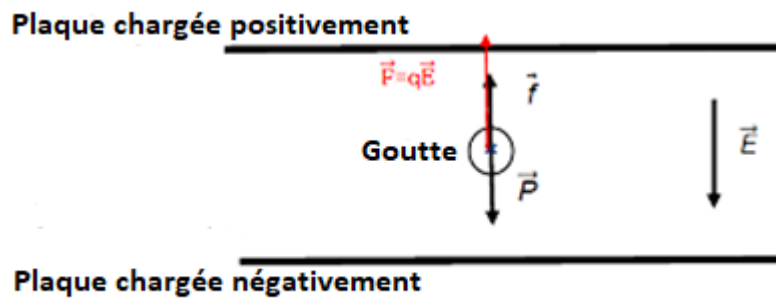


Figure 2.4. Représentation de l'expérience de MILLIKAN (1909).

2.2. Noyau et nucléons

➤ Noyau

La découverte des électrons, particules négatives et très légères présentes dans l'atome, a soulevé deux interrogations essentielles : où se trouve la masse de l'atome ? et quelle est la charge positive qui compense celle des électrons, puisque la matière est globalement neutre ?

C'est en 1911 que Lord Ernest Rutherford découvrit le noyau atomique à la suite d'une expérience réalisée avec l'aide de Geiger et Marsden. L'expérience consistait à envoyer sur une très mince feuille d'or (0,6 mm d'épaisseur) un faisceau de particules α (particules émises par certains éléments radioactifs) et à observer ce qu'elles devenaient (Figures 2.5).

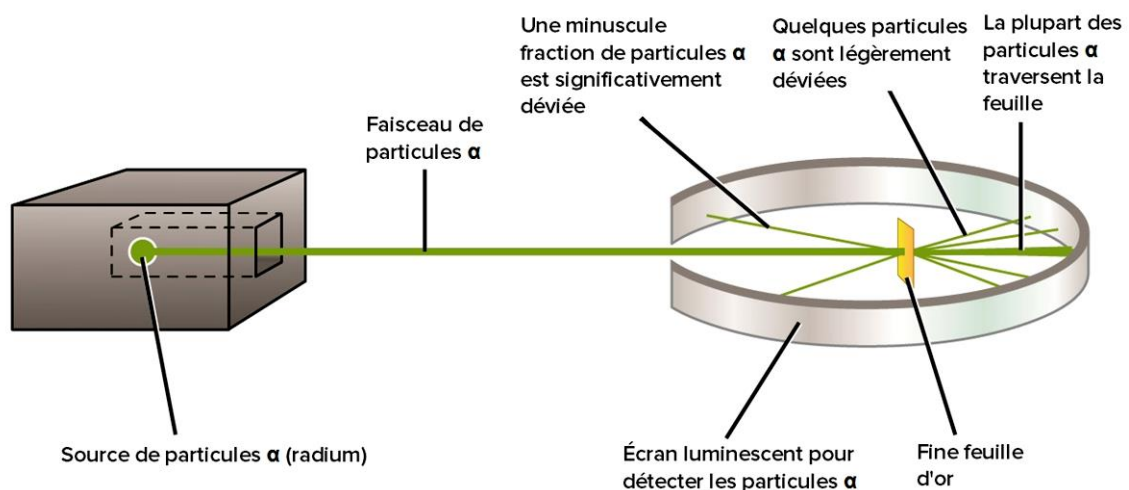


Figure 2.5. Dispositif expérimental de RUTHERFORD.

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

Il ressort de cette expérience que :

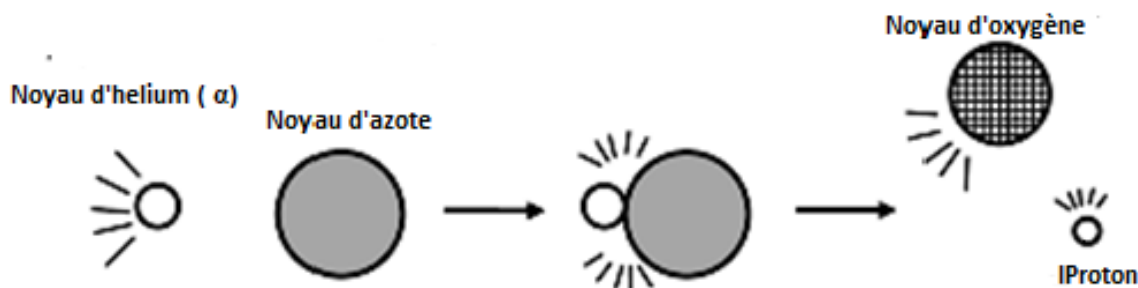
- la plupart des particules traversent la feuille sans dévier ou avec une déviation très faible (de l'ordre de 1 degré) et produisent un impact visible sur un écran fluorescent placé derrière elle.
- Certaines particules subissent une déviation très importante ;
- Par contre, certaines particules sont renvoyées en arrière.

Ceci montre que la matière constituant la feuille d'or est concentrée dans des particules (les noyaux) laissant entre elles beaucoup d'espace vide. Les fortes déviations observées indiquent que certaines particules α sont entrées en collision avec des particules beaucoup plus lourdes qu'elles ; les noyaux ont donc une masse importante.

L'interprétation complète des résultats de cette expérience amena à conclure que dans la matière, la masse est concentrée dans des particules très distantes les unes des autres par rapport à leurs propres dimensions et chargées positivement : les **noyaux** des atomes.

➤ Proton

En 1918, Rutherford bombarda de l'azote gazeux avec des particules α très rapides. Dans environ un cas sur 10 000, le noyau d'azote se transformait en noyau d'oxygène. Cette réaction révélait en plus l'apparition d'une particule plus légère et chargée positivement : le noyau d'hydrogène, appelé le proton.



Par la suite, un grand nombre d'éléments, comme le bore, le fluor,... ont été bombardés par des particules α . Ils libèrent tous des protons.

La charge du proton $q_p = +1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

La masse du proton $m_p = +1,673 \times 10^{-27} \text{ Kg}$

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

➤ Neutron

En 1930, Chadwick bombarda du béryllium avec des particules α et observa l'émission d'un rayonnement très pénétrant composé de particules neutres (*Figure 2.6*). Le même résultat apparaît avec d'autres éléments légers comme le bore ou le lithium. Ces particules, appelées neutrons, étant dépourvues de charge électrique, ne peuvent pas être détectées comme les protons ou les électrons. En revanche, lorsqu'elles frappent une plaque de paraffine, elles éjectent des protons facilement détectables, ce qui permit de mettre leur existence en évidence.

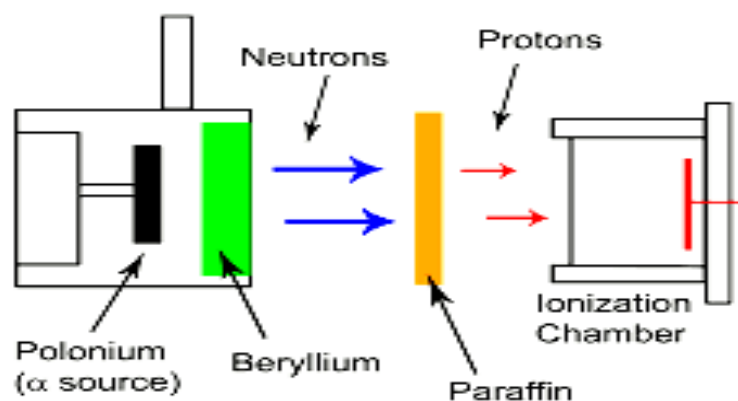


Figure 2.6. Dispositif expérimental de Chadwick.

Tableau 2.1. Récapitulatif des caractéristiques des particules subatomiques.

Particule et symbole	Charge (C)	Masse en Kg (m_p, m_n, m_e)	Masse en uma
Electron (0_1e)	$-1,602 \times 10^{-19}$	$9,109 \times 10^{-31}$	$5,5 \times 10^{-4}$
Proton (1_1P)	$+1,602 \times 10^{-19}$	$1,673 \times 10^{-27}$	1,0073
Neutron (1_0n)	0	$1,675 \times 10^{-27}$	1,0087

3. Les caractéristiques de l'atome

➤ Modèle atomique de RUTHERFORD

Les trois particules fondamentales, l'électron, le proton et le neutron (nucléons), permettent de définir un nouveau modèle de l'atome : le modèle de Rutherford (*Figure 2.7*).

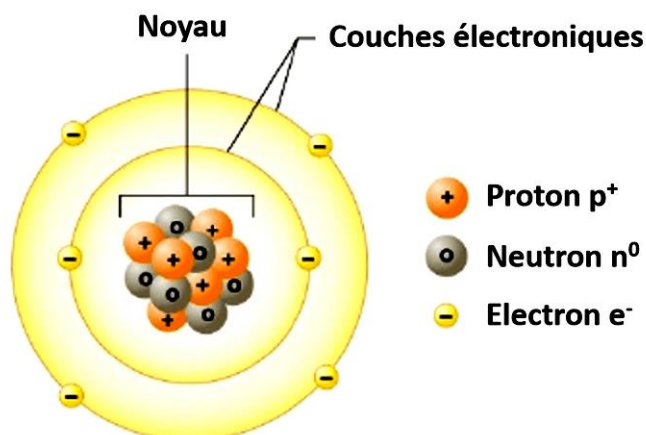


Figure 2.7. Modèle atomique de RUTHERFORD.

Dans ce modèle, l'atome se compose :

- ✚ D'un **noyau**, dans lequel est concentrée presque toute sa masse. Il contient des **neutrons** en nombre N et des **protons** en nombre Z , et la somme $Z+N= A$ est le **nombre de masse** de l'atome. Le noyau d'un élément X peut être représenté symboliquement par : A_ZX (également appelé nucléide)

A : le nombre de masse, c'est-à-dire le nombre total de **nucléons**

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

Exemple : l'écriture conventionnelle de l'atome d'hélium est : 4_2He , possède 4 nucléons ($A=4$) et 2 protons ($Z=2$) et $N= A-Z = 4-2 =2$ neutrons

- ✚ D'**électrons**, qui se déplacent autour du noyau dans un espace très vaste comparé à son volume. L'ensemble de ces électrons constitue le nuage électronique de l'atome. Ils ne possèdent pas tous la même énergie ni la même distance au noyau, mais peuvent être regroupés en sous-ensembles d'électrons ayant des énergies proches ; chacun de ces sous-ensembles forme une **couche électronique**.

La neutralité électrique de l'atome résulte de l'égalité entre le nombre de protons (charges positives du noyau) et le nombre d'électrons. Cela signifie qu'un noyau contenant Z protons doit être entouré de Z électrons, ce qui correspond à une charge totale de $-Z \times e$.

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

Exemple : Calculer la charge électrique du **noyau** de silicium $^{28}_{14}\text{Si}$ en charge élémentaire puis en coulomb

Solution : $q = Z \times e \Rightarrow q = 14e$ (charge élémentaire) et $q = 14 \times (1,6 \times 10^{-19}) = 2,2 \times 10^{-18} \text{C}$

Cependant un atome peut perdre ou gagner un ou plusieurs électron (s), notamment au cours des réactions chimique. Il cesse alors d'être neutre et devient un **ion** ; il peut donc être **chargé négativement (anion)** ou **positivement (cation)**.

Exemple : L'ion sodium Na^+ (1 électron de perdu), l'ion aluminium Al^{3+} (3 électrons perdus), l'ion sulfure S^{2-} (2 électrons gagnés)

4. Echelle des masses atomiques

Les particules élémentaires (électron, proton ou neutron) ont des masses très petites. À l'échelle macroscopique, il est donc difficile de les exprimer en kilogrammes. C'est pourquoi on utilise une autre unité, mieux adaptée au monde atomique : l'unité de masse atomique (u.m.a.), définie comme le douzième (1/12) de la masse d'un atome de carbone 12.

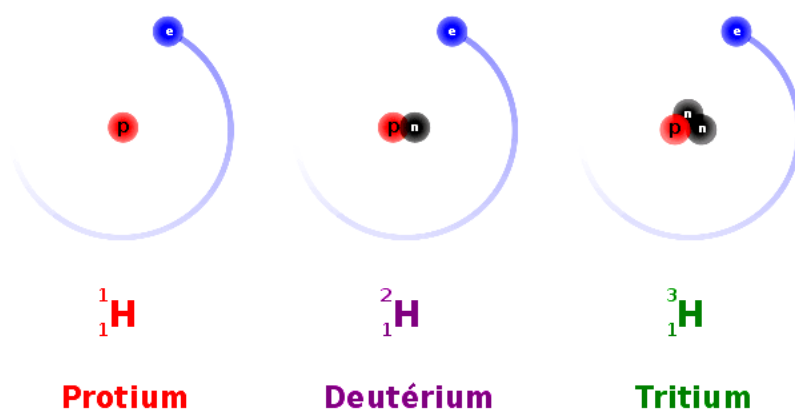
$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} \times (\text{masse d'un (1) atome de } ^{12}\text{C}) = \frac{1}{12} \times \left(\frac{12}{6,023 \times 10^{23}} \right) = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g} \\ = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

5. Les isotopes et l'abondance relative des différents isotopes

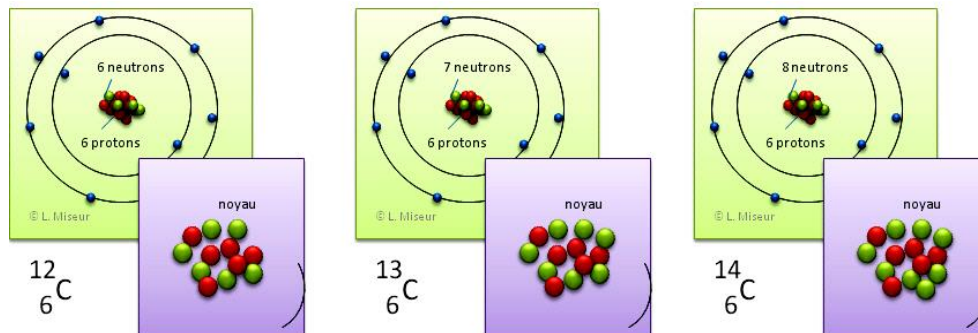
5.1. Définition

Dans la nature, chaque élément est constitué d'un mélange de plusieurs isotopes. On appelle **isotopes** d'un élément, des nucléides qui possèdent le même **nombre de proton (Z)**, définissant leur appartenance à ce même élément, mais un **nombre de neutrons (N)** différent ; leur nombres de masse A sont donc aussi différents.

Exemple 1: isotopes de l'hydrogène



Exemple 2 : isotopes du carbone



Remarque :

Les isotopes ont des propriétés chimiques identiques car ils possèdent le même nombre d'électrons

5.2. L'abondance naturelle des isotopes (x_i)

L'abondance naturelle (ou isotopique) correspond au pourcentage d'atomes de chaque isotope d'un élément présent dans la nature. Cette proportion reste constante, peu importe l'origine de l'échantillon. Elle peut être déterminée par des mesures expérimentales et ses valeurs sont regroupées dans des tables spécialisées.

Exemples :

1. L'hydrogène naturel contient toujours 99,985 % en masse de ^1_1H , 0,015 % de ^2_1H et 1.10^{-7} % de ^3_1H
2. L'oxygène contient toujours 99,76% en masse de $^{16}_8\text{O}$, 0,04 de $^{17}_8\text{O}$ et 0,20 % de $^{18}_8\text{O}$

Généralement, la masse d'un atome x qui présente n isotope est égale à une moyenne pondérée des masses atomiques isotopiques, celle-ci s'exprime par la relation suivante :

$$M_x = \frac{\sum x_i \% \times M_i}{100} ; \quad \sum x_i = 100\%$$

Où :

M_x : masse atomique moyenne de l'atome X

$\%x_i$: abondance relative de l'isotope i (%), ou coefficient de pondération.

$M_i \approx A_i$: nombre de masse de l'isotope i .

Exemple d'application : Le carbone présente deux isotopes stables de masse 12 uma ($^{12}_6\text{C}$) et 13 uma ($^{13}_6\text{C}$), l'abondance de ce dernier est de 1,1%. Calculer la masse atomique moyenne

Solution :

$$M_C = \frac{\sum M_i \times x_i}{100} = \frac{M_1 \times x_1 + M_2 \times x_2}{100} ; \text{ avec : } \sum x_i = 100\% \Rightarrow x_1 + x_2 = 100 \Rightarrow x_1 = 100 - x_2$$

$$M_C = \frac{M_1 \times (100 - x_2) + M_2 \times x_2}{100} = \frac{100M_1 - M_1x_2 + M_2x_2}{100} = \frac{x_2(M_2 - M_1) + 100M_1}{100} = \frac{1,1 \times (13 - 12) + 100 \times 12}{100} = \mathbf{12,01}$$

uma

6. Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique moyenne

6.1. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse (MS) est une technique de chimie analytique qui permet de séparer et d'identifier les atomes ou les molécules d'un échantillon en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Elle repose sur l'ionisation des atomes ou molécules pour produire des ions, puis sur la mesure de leur masse. Cette méthode permet notamment de déterminer la masse atomique des éléments et de distinguer leurs isotopes.

6.1.1. Spectromètre de masse : spectromètre de BAIN-BRIDGE

Le spectromètre de masse permet de séparer et de mesurer la masse des isotopes d'un même élément. Il existe de nombreux types de spectromètres ; nous décrirons l'un d'eux : le spectromètre de Bainbridge.

Ce spectromètre comprend quatre parties :

- **La source d'ions** : l'ionisation des molécules de l'échantillon
- **Le filtre de vitesse** : il est constitué de fente étroite pour laissez passer les ions et où ils sont soumis à un champ magnétique et électrique
- **L'analyseur** : c'est la partie où s'effectue la séparation des ions en fonction de leur masse par l'application d'un champ magnétique et une vitesse constante, cela permet d'obtenir le rapport q/m
- **Le détecteur d'ions** : détection par plaque photographique ou électrode qui collecte les ions

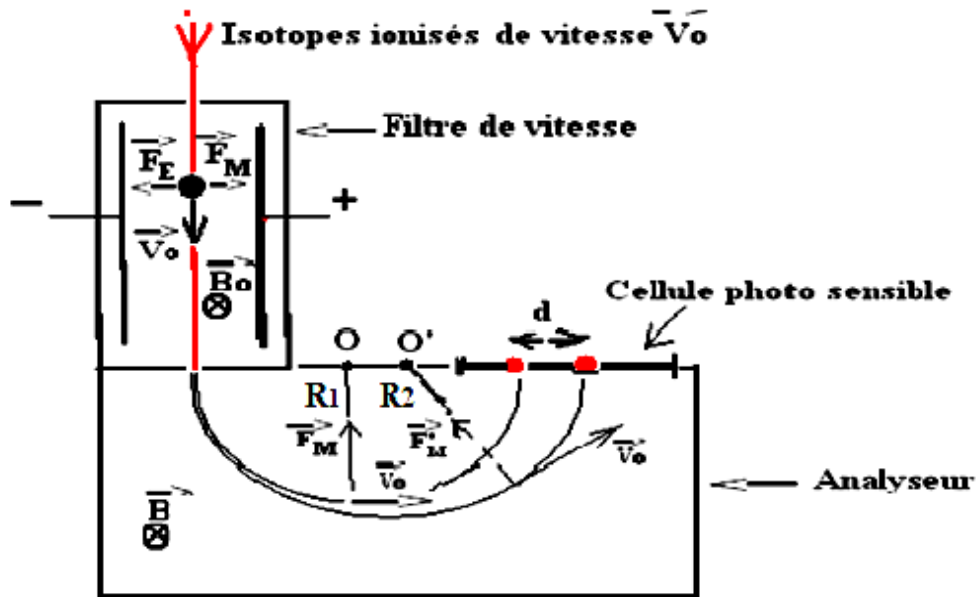


Figure 2.8. Dispositif de BAINBRIDG.

- ✚ **La source d'ions** : un jet d'électrons émis par un filament chauffé ionise positivement les atomes d'un gaz
- ✚ **Le filtre de vitesse** : reçoit les ions animés de vitesses différentes. Ces ions sont alors soumis à l'action simultanée de champs électrique et magnétique orthogonaux entre eux. En conséquent : si v_0 est la vitesse d'un ion, q la charge de cet ion, les forces appliquées sur cet ion sont : $\vec{F}_E = q \vec{E}$ pour la force électrique ;
 $\vec{F}_M = q v_0 \vec{B}_0$ pour la force magnétique.

$\vec{E}$ et $\vec{B}_0$ désignent respectivement le champ électrique et l'induction du champ magnétique

$\vec{F}_E$ et $\vec{F}_M$ ont des directions parallèles et des sens opposés, l'ion franchira l'analyseur si :

$$|\vec{F}_E| = |\vec{F}_M| ; \text{ soit : } q E = q v_0 B_0 \Rightarrow v_0 = \frac{E}{B_0}$$

Ainsi, seuls les ions de vitesse ($v_0 = \frac{E}{B_0}$) traversent le filtre sans déviation, formant un faisceau monocinétique composé d'ions ayant une vitesse identique.

- ✚ **L'analyseur** : les ions pénètrent dans l'analyseur avec la même vitesse et décrivent des trajectoires circulaires créées par le champ magnétique $\vec{B}$ (Figure 2.8). Quand le

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

mouvement est circulaire uniforme, la force magnétique $\vec{F}_M$ joue le rôle de la force centripète $\vec{F}_c$, donc : $\vec{F}_M = \vec{F}_c \Rightarrow F_M = F_c \Rightarrow q v_0 B = m \frac{v_0^2}{R} \Rightarrow R = \frac{m v_0}{q B} \Rightarrow m = \frac{R q B}{v_0}$

Avec ; m : la masse de l'ion ; B : intensité du champ magnétique, q : la charge de l'ion, v_0 : la vitesse de l'ion et R : rayon de la trajectoire circulaire

- Lorsque l'ion arrivera au détecteur il aura une trajectoire en demi-cercle, il va parcourir une distance : $d=2R$
- La distance entre le point d'impact de l'isotope 1 et l'isotope 2 est $d= 2 (R_2-R_1)$
- Deux ions de masse m_1 et m_2 impressionneront la plaque photographique, en deux points différents tel que : $\frac{R_1}{R_2} = \frac{m_1}{m_2}$, avec $m = \frac{M}{N_A}$

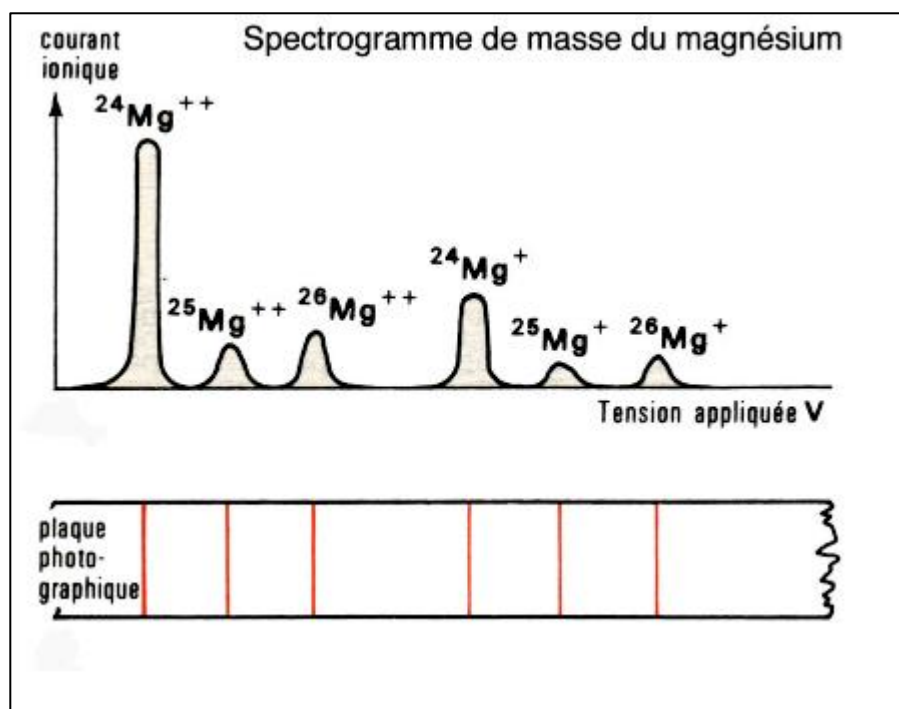
L'isotope R_1 : $R_1 = \frac{m_1 v_0}{q B}$

L'isotope R_2 : $R_2 = \frac{m_2 v_0}{q B}$

- $m_2 > m_1 \Rightarrow d= D_2-D_1= 2 (R_2-R_1) \Rightarrow d = \frac{2v_0(m_2-m_1)}{N_A q B} = \frac{2v_0(M_2-M_1)}{N_A q B}$

✚ Le détecteur d'ions : l'ion ainsi dévié, est projeté sur une plaque photographique où il est détecté par une électrode qui agit en tant que collecteur d'ions.

Exemple : le spectrogramme de masse du magnésium



7. Cohésion du noyau

7.1. L'énergie de liaison (E_l)

La formation d'un noyau quelconque A_ZX à partir de ses nucléons, c'est-à-dire ($A = Z + N$) s'accompagne d'une perte de masse notée Δm , appelée **défaut de masse**. Cette perte correspond à la différence entre la somme des masses des protons et des neutrons séparés et la masse du noyau (A_ZX) formé.

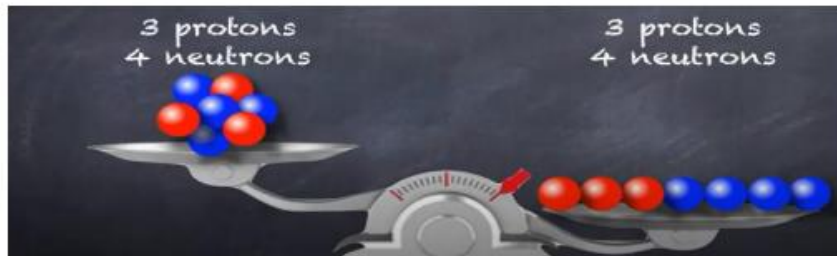


Figure 2.9. Représentation d'un défaut de masse.

Lors de la formation d'un noyau : $\Delta m < 0$

$$\Delta m = m_{\text{noyau}} - (Z \cdot m_p + N \cdot m_N)$$

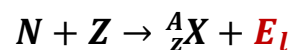
$$\text{Ou } \Delta m = m_f - m_i$$

Cette masse perdue est convertie (équivalente) en énergie ΔE selon la relation d'Einstein :

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

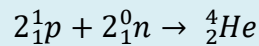
Où c : est la célérité ou la vitesse de la lumière dans le vide ($c=3 \cdot 10^8$ m/s)

L'énergie de liaison E_l est l'énergie libérée lors de la formation du noyau à partir des nucléons isolés ($\Delta E < 0$).



Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

Exemple: Considérons la formation d'un noyau d'hélium à partir de ses nucléons



On donne : $m_p = 1,007278 \text{ uma}$; $m_n = 1,008665 \text{ uma}$; $m_{He} = 4,001503$, $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

$$\Delta m = 4,001503 - 2 \times (1,007278) - 2 \times (1,008665) = \mathbf{-0,030383 \text{ uma}}$$

La réaction de formation d'un noyau d'hélium **dégage** :

$$\Delta E = (-0,030383 \times 1,66 \times 10^{-27}) \text{ kg} \times (3 \times 10^8)^2 = \mathbf{-4,540 \times 10^{-12} \text{ J}}$$

7.2. L'énergie de cohésion (E_{coh})

L'énergie de cohésion d'un noyau est définie comme étant l'énergie qu'il faut fournir pour séparer complètement le noyau en neutrons et protons ($\Delta E > 0$).



Où $E_l = -E_{coh}$

Lors de la décomposition du noyau $\Delta m > 0$ $\Delta m = (Z \cdot m_p + N \cdot m_n) - m_{noyau}$

✚ **L'unité de l'énergie** : l'énergie exprimée en joule pour les réactions nucléaires est très élevée. Il est donc préférable d'utiliser une unité plus petite que le joule : il s'agit de l'électron-volt.

Un électron-volt (eV) : est l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel (ddp) de 1 volt, soit $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ et $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-13} \text{ J}$

N.B. On peut également passer de l'u.m.a au **MeV** en multipliant l'u.m.a. par **931,5**

8. Stabilité des noyaux

La stabilité d'un noyau dépend de l'équilibre entre deux forces :

- 1) **L'interaction forte**, responsable de l'attraction des nucléons (protons et neutrons)
- 2) **L'interaction électromagnétique** qui repousse les protons.

Quand ces deux forces sont équilibrées, le noyau est stable. Mais s'il contient trop de protons ou trop de neutrons, il devient instable et se transforme en émettant des particules : c'est la radioactivité.

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

Pour visualiser la stabilité nucléaire des différents éléments de la classification périodique par nombre de masse A croissant, on représente la courbe $-E_L/A$ (MeV/nucléon) en fonction de A . Cette courbe porte le nom de la **courbe d'Aston** (Figure 2.10), elle permet de comparer la stabilité des différents noyaux afin de prévoir la nature d'éventuelles réactions nucléaires (**soit fusion ou fission**). Les **noyaux légers** ($A < 20$) vont évoluer par **fusion**, alors que les **noyaux lourds** ($Z > 83$) vont évoluer par **fission**.

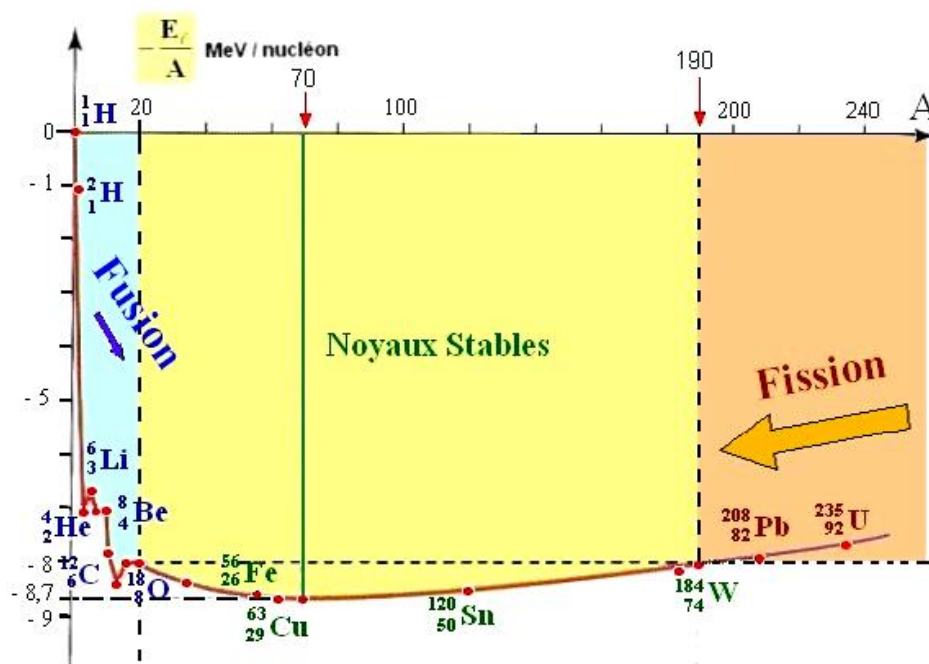


Figure 2.10. Courbe d'Aston.

En observant la courbe de l'énergie de liaison par nucléon, on remarque que pour les **noyaux légers** ($1 < A < 20$), la valeur de (E_L/A) varie de façon irrégulière, entre **1 MeV et 8 MeV** ; ces noyaux sont donc généralement **instables**. Entre $20 < A < 190$, l'énergie de liaison par nucléon est **supérieure à 8 MeV** et varie peu : les éléments de cette région **ont au moins un isotope stable**. La courbe atteint un **maximum** d'environ **8,7 MeV** pour les noyaux voisins du fer ($A \approx 60$), ce qui indique que ces noyaux sont **les plus stables**. Pour les **noyaux lourds** ($A > 190$), l'énergie de liaison par nucléon diminue et **devient inférieure à 8 MeV**, traduisant une **instabilité croissante de ces éléments**. À partir de $A = 210$ (polonium), tous les nucléides sont **radioactifs**.

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

Les principales règles de stabilité des noyaux

- Pour les noyaux légers ($Z < 20$), la stabilité est assurée lorsque le nombre de protons est égal à celui des neutrons.
- Pour les noyaux moyens ($20 \leq Z \leq 83$), la stabilité nécessite un excès de neutrons afin de compenser les forces de répulsion électrostatiques entre les protons. En effet, l'ajout du nombre de protons stabilise les nucléides par effet de dilution des charges positives des protons qui en étant plus éloignées les unes des autres auront tendance à moins se repousser.
- Tous les éléments lourds ($Z > 83$) sont instables et radioactifs. Au-delà de cette limite, même un grand nombre de neutrons ne suffit plus à assurer la cohésion du noyau : la force de répulsion entre protons devient trop importante, ce qui conduit à la désintégration radioactive.

En règle générale, la stabilité d'un noyau dépend du rapport entre le nombre de neutrons (N) et le nombre de protons (Z). Ce rapport varie selon la taille du noyau, comme le montre le tableau suivant :

Type de noyau	Z (protons)	Rapport N/Z	Stabilité
Léger	$Z < 20$	≈ 1	Stable si $N = Z$
Moyen	$20 \leq Z \leq 83$	$1 < N/Z < 1,5$	Stable
Lourd	$Z > 83$	$N/Z \geq 1,5$	Instable (radioactif)

Remarque : exceptions à la règle

La règle du rapport N/Z donne une **tendance générale** à la stabilité nucléaire, mais **il existe des exceptions**, aussi bien chez les noyaux légers que chez les noyaux lourds. Par exemple, le **plomb** ($^{206}_{82}\text{Pb}$) reste stable malgré un rapport (N/Z) légèrement supérieur à 1,5, grâce à la présence de nombres magiques de protons et de neutrons ($Z=82$, $N=126$), qui confèrent au noyau une structure particulièrement stable.

Exercices d'application

Exercice 1

- 1- Donner les noms des expériences qui ont mis en évidence les constituants de l'atome : électron, proton et neutron
- 2- Quels sont les composants de l'atome ?
- 3- Que signifie A, Z et X dans la représentation de l'atome A_ZX ?
- 4- Comment trouve-t-on le nombre de neutrons d'un élément ?
- 5- Si un atome possède cinq protons, combien possède-t-il d'électrons ?
- 6- Qu'est-ce qui caractérise un élément chimique ?

Solution :

1- Les expériences qui ont mis en évidence les constituants de l'atome sont :

- J.J Thomson (le rapport e/m) et Millikan (charge électrique e)
- Rutherford (proton)
- Chadwick (neutron)

2- L'atome est composé de : neutrons, protons et électrons.

3- La signification des lettres A, Z et X dans la représentation symbolique de l'atome

- A : représente le nombre de nucléons (neutrons + protons).
- Z : représente le nombre de protons.
- X : représente le symbole de l'élément chimique.

4- Le nombre de neutron se détermine comme suit :

Nous avons : $A = N + Z \rightarrow$ le nombre de neutron : $N = A - Z$.

5- L'atome qui possède 5 protons, possède aussi 5 électrons car l'atome est neutre.

6- Un élément est caractérisé par son numéro atomique Z (nombre de proton)

Exercice 2

I/ 1- Un ion X possède 10 électrons et 12 protons.

- S'agit-il d'un anion ou d'un cation ?
- Quelle est la formule de cet ion ?

2- Un ion X' possède 16 protons et 18 électrons.

- S'agit-il d'un anion ou d'un cation ?

II/ Le noyau d'un atome porte une charge électrique $Q_{\text{noyau}} = 2,56 \cdot 10^{-18} \text{ C}$.

Sachant que le nombre de nucléons A de cet atome est le double du nombre de protons Z.

- 1- Déterminer le numéro atomique Z de cet atome.
- 2- Déterminer le nombre de masse A
- 3- Déterminer la masse du noyau.
- 4- Donner la représentation symbolique de cet atome, sachant que son symbole chimique est « S ».

Données : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Solution :

I/ 1- Détermination de la nature de l'élément X : l'ion X possède plus de protons que d'électrons. Cette espèce chimique est chargée positivement et possède deux charge positives, donc c'est un cation.

- La formule de l'ion est X^{2+}

2- Détermination de la nature de l'élément X' : l'ion X' possède plus d'électrons que de protons. Il provient d'un atome ayant gagné deux électrons (il est chargé négativement), donc c'est un anion (X^{2-}).

II/ 1- Détermination du numéro atomique Z :

La charge électrique du noyau est : $Q_{\text{noyau}} = Z \cdot e = 2,56 \cdot 10^{-18} \text{ C} \rightarrow Z = \frac{Q_{\text{noyau}}}{e} = \frac{2,56 \cdot 10^{-18}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 16$

$$\rightarrow Z = 16$$

2- Détermination du nombre de masse : le nombre de masse de cet atome est le double du nombre de proton Z d'où : $A = 2 \cdot Z = 2 \cdot 16 = 32 \rightarrow A = 32$

3- Calcul de la masse du noyau : le noyau de cet atome comporte 16 protons et 16 neutrons.

La masse du noyau est alors :

$$m_{\text{noyau}} = (Z \cdot m_p) + (N \cdot m_n) = (16 \cdot 1,673 \cdot 10^{-27}) + (16 \cdot 1,675 \cdot 10^{-27})$$

$$\rightarrow m_{\text{noyau}} = 5,36 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

4-La représentation symbolique de cet atome ($X=S$, $A=32$ et $Z=16$) : ${}^{32}_{16}\text{S}$

Exercice 3

Nous avons séparé deux isotopes du carbone : ${}^{12}\text{C}$ (12 uma), ${}^{13}\text{C}$ (13 uma) par spectroscopie de Bain bridge avec les paramètres suivants : Potentiel appliqué $E = 2 \cdot 10^4 \text{ V/m}$, intensité du champ magnétique au niveau de l'analyseur $B_0 = 0,2 \text{ T}$

1. Sachant que la distance parcouru des isotopes du carbone est identiques $d = 6,83 \text{ cm}$ trouvez l'intensité du champ magnétique au niveau du filtre de vitesse B

2. Comparez la valeur de B et B_0

Données : $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $1 \text{ u.m.a} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$

Solution :

Nous avons : $E = 2 \cdot 10^4 \text{ V/m}$

$$B_0 = 0,2 \text{ T}$$

$$d = 6,83 \text{ cm} = 6,83 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$q = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

et $m_1 = 12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,992 \cdot 10^{-26}$ kg;

$m_2 = 13 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 2,158 \cdot 10^{-26}$ kg

1. Au niveau de l'analyseur et filtre vitesse

Dans le filtre à vitesse : l'ion franchira l'analyseur si :

$$|\vec{F}_E| = |\vec{F}_M| ; \text{ soit : } qE = qvB_0 \Rightarrow v = \frac{E}{B_0}$$

Dans l'analyseur : la trajectoire des ions étant circulaire, on peut écrire

$$\vec{F}_C = \vec{F}_M \Rightarrow m \frac{v^2}{R} = qvB \Rightarrow R = \frac{mv}{qB} = \frac{Mv}{qB}$$

$$R_1 = \frac{m_1 v}{qB} \text{ et } R_2 = \frac{m_2 v}{qB}$$

La distance entre les points d'impacts des isotopes du carbone est $d = 2(R_2 - R_1)$

$$d = \frac{2 \cdot v}{q \cdot B} (m_2 - m_1)$$

On remplaçant v de l'équation filtre vitesse dans l'analyseur on obtient :

$$d = \frac{2 \cdot E}{q \cdot B \cdot B_0} (m_2 - m_1)$$

$$\Rightarrow B = \frac{2 \cdot E}{d \cdot q \cdot B_0} (m_2 - m_1) = \frac{2 \cdot (2 \cdot 10^4)}{6,83 \cdot 10^{-2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,2} (2,158 - 1,992) \cdot 10^{-26}$$

$$\Rightarrow B \approx 0,03 \text{ T}$$

2. En comparant les deux valeurs, on constate que $B \approx 0,03 < B_0 = 0,2$ T. Cela est cohérent avec le rôle des champs : le filtre de vitesse utilise un champ plus faible pour sélectionner les ions à la bonne vitesse, tandis que l'analyseur magnétique utilise un champ plus fort pour séparer les isotopes selon leur masse.

Exercice 4

Les ions positifs du chlore, de masse différentes, sont accélérés dans le filtre de vitesse où règnent un champ électrique E et un champ magnétique B uniformes. Après le filtre, ils entrent dans un champ magnétique B' où ils décrivent des trajectoires circulaires de rayon R et frappent une plaque.

1. Calculer la distance entre les points d'impacts des isotopes du chlore sachant que : $B = 0,2$ Tesla, $E = 60000$ V/m et $B' = 0,1$ Tesla. Les masses atomiques des deux isotopes sont : $^{35}\text{Cl} = 34,97$ uma et $^{37}\text{Cl} = 36,97$ uma.

2. Quel est leur pourcentage dans la nature si la masse moyenne du chlore est $35,453$ uma ?

Solution

1) Dans le filtre à vitesse : l'ion franchira l'analyseur si :

$$|\vec{F}_E| = |\vec{F}_M| ; \text{ soit : } q E = q v B \Rightarrow v = \frac{E}{B} = \frac{6 \cdot 10^4}{0,2} = 3 \times 10^5 \text{ m/s}$$

Dans l'analyseur : la trajectoire des ions étant circulaire, on peut écrire

$$\vec{F}_C = \vec{F}_M \Rightarrow m \frac{v^2}{R} = q v B' \Rightarrow R = \frac{m v}{q \cdot B'}$$

$$R_1 = \frac{m_1 v}{q \cdot B'} \text{ et } R_2 = \frac{m_2 v}{q \cdot B'}$$

La distance entre les points d'impacts des isotopes du chlore est $d = 2(R_2 - R_1)$

$$\Rightarrow d = 2 \frac{v}{q B'} (m_2 - m_1) = 2 \cdot \frac{3 \times 10^5}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,1} [(36,97 - 34,97) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}] = 0,12 \text{ m} = \mathbf{12 \text{ cm}}$$

$$2) M_{\text{moy}} = \frac{M_1 a_1 + M_2 a_2}{100} \text{ avec } a_1 + a_2 = 100 \Rightarrow a_1 = 100 - a_2$$

$$100 M_{\text{moy}} = M_1 (100 - a_2) + M_2 a_2 \Rightarrow 100 (M_{\text{moy}} - M_1) = a_2 (M_2 - M_1)$$

$$\Rightarrow a_2 = \frac{100 (M_{\text{moy}} - M_1)}{(M_2 - M_1)} = \frac{100 (35,453 - 34,97)}{(36,97 - 34,97)}$$

$$\Rightarrow a_2 = \mathbf{24,15\%}$$

$$\text{Et } a_1 = 100 - a_2 = 100 - 24,15 = \mathbf{75,85\%}$$

Exercice 5

Deux isotopes de Magnésium ^{24}Mg et ^{25}Mg , avec leur masse atomique de 23,9850 uma et 24,9858 uma, respectivement sont analysés à l'aide d'un spectrographe de Bainbridge. Les ions monoatomiques, porteurs de deux charges élémentaires (Mg^{2+}), pénètrent dans un analyseur par une fente **F** avec une vitesse **v** et sont soumis à l'action d'un champ magnétique **B** de 1 Tesla. On observe sur le détecteur d'une plaque photographique deux tâches T_1 et T_2 séparées par une distance **d**. Les distances entre la fente et les taches (cm) sont : $D_1 = 2,5$ pour T_1 et $D_2 = 2,6$ pour T_2

Déterminer :

1. La relation de la vitesse en fonction de la distance **d**. en déduire sa valeur.
2. L'abondance relative de chaque isotope sachant que : $m_{\text{Moyenne}} = 24,305 \text{ uma}$.

Solution :

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

1. La relation de la vitesse en fonction de la distance d :

La trajectoire des ions dans l'analyseur étant circulaire, on peut écrire :

$$\vec{F}_M = \vec{F}_a \Rightarrow qvB = m \frac{v^2}{R}$$

L'ion $^{24}\text{Mg}^{+2}$ de masse atomique $m_1=23,9850$ uma et de charge $q=2e$, décrit une circonférence de rayon: $R_1 = \frac{m_1 v}{qB}$

L'ion $^{25}\text{Mg}^{+2}$ de masse atomique $m_2=24,9858$ uma et de charge $q=2e$, décrit une circonférence de rayon: $R_2 = \frac{m_2 v}{qB}$

$$R_2 - R_1 = \frac{d}{2} \Rightarrow \frac{d}{2} = \frac{m_2 v}{qB} - \frac{m_1 v}{qB} \Rightarrow \frac{d}{2} = \frac{v}{qB} (m_2 - m_1)$$

$$v = \frac{d q B}{2(m_2 - m_1)}$$

$$d = 2(R_2 - R_1) = D_2 - D_1 = 2.6 - 2.5 = 0,1 \text{ cm}$$

$$v = \frac{0,1 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot (1.6 \cdot 10^{-19}) \cdot 1}{2 \cdot (24,98588 - 23,9850) \cdot 1.67 \cdot 10^{-27}} = 9.57 \cdot 10^4 \text{ m/s}$$

2. L'abondance relative de chaque isotope

Soit ; x la fraction de ^{24}Mg et y la fraction de ^{25}Mg

Nous avons : $M = (\sum x_i M_i)/100$ et $x + y = 100$

$m_{\text{Moyenne}} = 24,305 \text{ u.m.a}$

Donc :

$$\frac{x \cdot 23,9850 + y \cdot 24,9858}{100} = 24,305 \quad (1)$$

$$\text{Et si } y = 100 - x \quad (2)$$

On remplace (2) dans (1) :

$$23,9850x + 24,9858(100 - x) = 24,305 \cdot 100$$

$$23,9850x + 2498,58 - 24,9858x = 2430,5$$

$$-1,0008x = -68,08$$

$$x = 68,08\% \text{ et } y = 32,02\%$$

Donc les abondances : $^{24}\text{Mg} = 68,08\%$ et $^{25}\text{Mg} = 32,02\%$.

Exercice 6

1- Préciser la composition d'un noyau de l'isotope 235 de l'uranium ayant pour symbole $^{235}_{92}\text{U}$.

2- Calculer le défaut de masse de ce noyau, en unité de masse atomique.

3- Calculer, l'énergie de liaison de ce noyau.

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

4- Calculer l'énergie de liaison par nucléon de ce noyau.

5- Comparer la stabilité du noyau d'uranium 235 à celle du noyau de radium 226 dont l'énergie de liaison par nucléon est de 7,66 MeV/nucléon

Données : $m_{92}^{235}\text{U} = 234,99332 \text{ u.m.a}$, $m_p = 1,00728 \text{ uma}$, $m_n = 1,00866 \text{ uma}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

Solution :

1- La composition du noyau de l'isotope 235 de l'uranium $_{92}^{235}\text{U}$:

D'après la représentation symbolique de cet atome nous notons : $A=235$ et $Z=92$, il contient donc 92 protons et 143 neutrons ($N=A-Z=235-92=143$ neutrons).

2- Calcul du défaut de masse de ce noyau :

$$\Delta m = m_{\text{théo}} - m_{\text{réelle}} = [(92 * 1,00728) + (143 * 1,00866)] - 234,99332 = 1,91482 \text{ uma}$$

3- Calcul de l'énergie de liaison de ce noyau :

Nous avons : $E = \Delta m \cdot C^2$ et $1 \text{ uma} = 931,5 \text{ Mev}$

$$\Rightarrow E = 1,91482 * 931,5 = 1783,65483 \text{ Mev}$$

4- Calcul de l'énergie de liaison par nucléon : $\frac{E}{A} = \frac{1783,65483}{235} = 7,59 \text{ Mev}$

5- Comparaison de la stabilité du noyau de l'uranium à celle du noyau de radium :

L'énergie de liaison du noyau de radium 226 est de 7,66 MeV par nucléon, cette dernière est plus élevée que l'énergie de liaison par nucléon du noyau de l'uranium 235. Nous concluons que le noyau de radium est le plus stable.

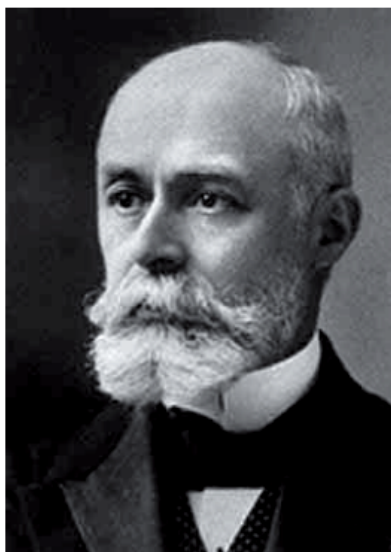
CHAPITRE 3

RADIOACTIVITÉ – RÉACTIONS
NUCLÉAIRES

Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires

La radioactivité n'a pas été inventée par l'homme, c'est un phénomène naturel qui a été découvert à la fin du XIX^{ème} siècle.

Henri Becquerel



1896: Henri Becquerel découvre des «rayons uraniques». Afin de vérifier la véracité de l'hypothèse de l'un de ses confrères, Henri Poincaré, comme quoi un matériau luminescent émet des rayons X, Henri Becquerel range un échantillon de sel d'uranium (qu'il utilisait sur une plaque photographique vierge) dans un tiroir. A la reprise de l'expérience, il constate avec étonnement que la plaque a été impressionnée, bien que l'échantillon n'ait pas été exposé à la lumière solaire. Il constate que tous les composés d'uranium qu'il étudie émettent le même rayonnement auquel il donne le nom de «rayons uraniques». Cette découverte lui vaut le Prix Nobel de physique en 1903 avec ses deux confrères Pierre et Marie Curie ainsi que le nom de l'unité légale de radioactivité le Becquerel (Bq).

1. Radioactivité naturelle (Réactions spontanées)

La radioactivité naturelle se produit lorsque des noyaux instables se désintègrent de manière autonome sans intervention extérieure. Ce phénomène est observé dans certains éléments présents dans la nature, comme l'uranium, le thorium et le radon. Ces éléments émettent des rayonnements **alpha**, **bêta** ou **gamma** au cours de leur désintégration pour atteindre une forme plus stable. La radioactivité naturelle est une source constante de rayonnement environnemental auquel tous les organismes vivants sont exposés.

La radioactivité spontanée d'un noyau instable **X** (dit **noyau père**) conduit à un noyau **Y** (dit **noyau fils**) avec émission de particule **α** ou **β** ou des rayonnements électromagnétiques **γ**.
L'équation de désintégration s'écrit :



Où : A_ZX : Le noyau instable (noyau père)

${}^{A_1}_{Z_1}Y$: Le noyau stable (noyau fils)

${}^{A_2}_{Z_2}P$: Particule émise (type : α , β , ou γ)

Une réaction nucléaire se doit de respecter les **lois de conservation de Soddy** :

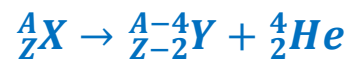
- Loi de conservation du nombre de masse : $A = A_1 + A_2$
- Loi de conservation du nombre de charges : $Z = Z_1 + Z_2$

En fonction de la nature de la particule émise, on distingue trois formes de radioactivité différentes :

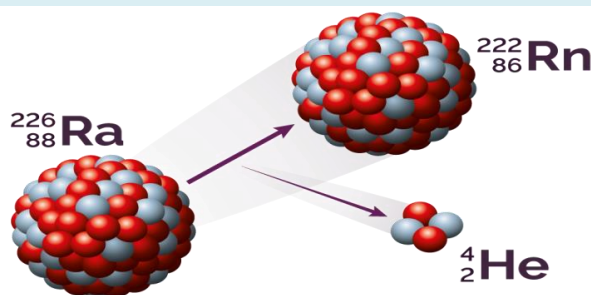
1.1. Radioactivité Alpha (α)

Des noyaux sont dits radioactifs α s'ils émettent des noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He} = \alpha$. Elle concerne essentiellement les éléments lourds dont le numéro atomique $Z > 83$ et $A > 210$ (le noyau père est massif). Lors de cette émission, le noyau père, très massif, perd 2 protons et 2 neutrons, ce qui donne un noyau fils plus léger.

L'équation s'écrit :



Exemple : Désintégration de noyau du Radium ${}^{226}_{88}\text{Ra}$



1.2. Radioactivité Beta (β)

La radioactivité β résulte d'un déséquilibre trop important entre les neutrons et les protons dans le noyau. Elle concerne principalement les **éléments légers et moyens** ($Z \leq 83$). Lors de cette transformation, le **nombre de masse A reste constant**, mais le **numéro atomique Z change**, ce qui **transforme l'élément** en un autre. On distingue deux types de désintégration β :

Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires

β^- : un neutron excédentaire se transforme en proton avec émission d'un électron (β^-) et d'un antineutrino ($\bar{\nu}$) .

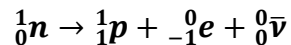
β^+ : un proton se transforme en neutron avec émission d'un positon (β^+) et d'un neutrino (ν)

Remarque : Le **neutrino** (ν) et l'**antineutrino** ($\bar{\nu}$) sont de toutes petites particules, sans charge et presque sans masse. Elles sont émises avec l'électron ou le positon et emportent une partie de l'énergie libérée par le noyau. C'est pour cela que l'électron (ou le positon) émis n'a pas toujours la même énergie

1.2.1. Radioactivité β^-

Les noyaux sont dit radioactifs β^- s'ils émettent des **négatons** ${}_{-1}^0e$ (**électron**). Cette radioactivité se manifeste lorsque le noyau présent un excès de neutrons.

Les transformations s'écrivent :

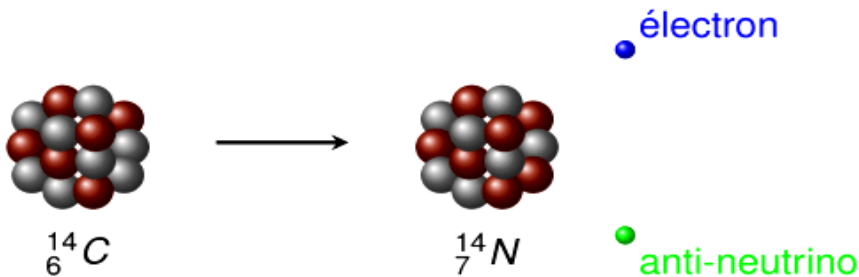
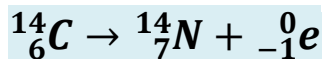


L'équation globale : ${}_Z^AX \rightarrow {}_{Z+1}^AY + {}_{-1}^0e$

Remarque : L'**antineutrino** ($\bar{\nu}$) n'intervient pas dans la transformation du noyau. Il ne modifie ni Z ni A, c'est pourquoi on ne l'ajoute pas dans l'équation globale.

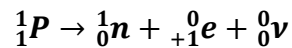
Exemple :

L'isotope stable du carbone est le nucléide ${}_{6}^{12}C$. Son isotope ${}_{6}^{14}C$ qui contient **deux neutrons supplémentaires**, est **radioactif β^-** . Il se **transmute en azote** (${}_{7}^{14}N$) en émettant un **électron** ${}_{-1}^0e$ et un **antineutrino** ($\bar{\nu}$)



1.2.2. Radioactivité β^+

Des noyaux sont dits radioactifs β^+ , s'ils émettent des **positons** ${}^0_{+1}e$, c'est-à-dire l'antiparticule de l'électron : il possède la même masse mais une charge opposée. Cette radioactivité concerne les **noyaux qui possèdent un excès de protons**. Dans ce cas, un proton se transforme en neutron, en émettant un positon (β^+) et un neutrino (ν). Les transformations s'écrivent :

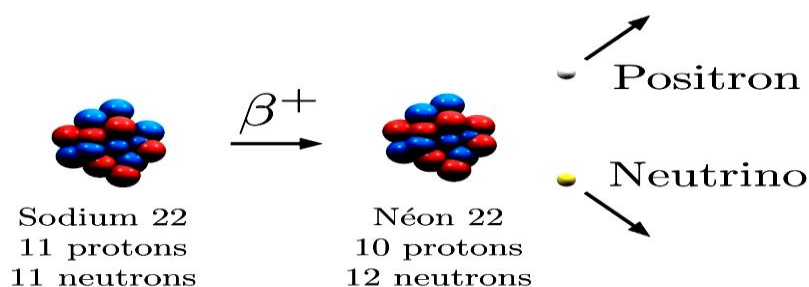
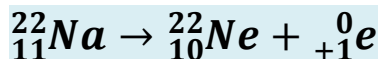


L'équation globale :

$${}^A_ZX \rightarrow {}^A_{Z-1}Y + {}^0_{+1}e$$

Remarque : Comme pour la désintégration β^- , le **neutrino (ν)** émis lors d'une désintégration β^+ ne modifie ni Z ni A ; il ne figure donc pas dans l'équation globale.

Exemple : L'isotope de sodium ${}^{22}_{11}Na$ est radioactif, il se transforme en élément plus stable qui est le néon ${}^{22}_{10}Ne$ par processus β^+

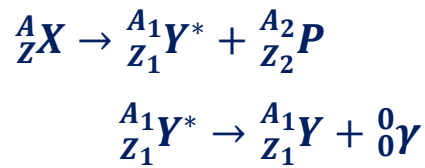


1.3. Radioactivité gamma(γ)

Lorsqu'un noyau radioactif **X** se transforme, il peut donner un **noyau Y** qui n'est pas encore **complètement stable**. On dit alors que **Y** est dans un **état excité, noté Y***. Pour redevenir stable, le noyau **Y*** libère son excès d'énergie sous forme d'un **rayonnement γ** , qui est un photon très énergétique (une onde électromagnétique émise par le noyau).

Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires

Ainsi la transformation du noyau père au fils stable s'accompagne généralement avec émission d'un rayonnement γ :



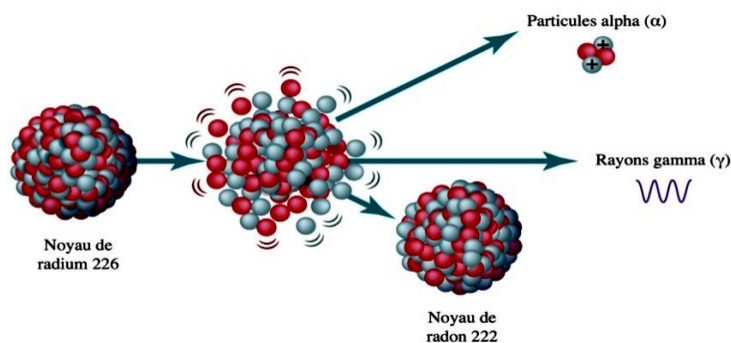
Avec :

A_ZX : Noyau père **instable**

${}^{A_1}_{Z_1}Y^*$: Noyau fils **instable**

${}^{A_1}_{Z_1}Y$: Noyau fils **stable**

Exemple : Le **radium-226** se désintègre en **radon-222** par émission d'une **particule α** , puis le noyau fils libère son excès d'énergie sous forme d'un **rayonnement γ** pour devenir stable.



Les différents types de désintégrations radioactives peuvent être regroupés dans le tableau Suivant :

Rayonnement	α	β^-	β^+	γ
Type d'émission	Noyau d'hélium 4_2He	Electron ${}^0_{-1}e$ + Antineutrino ${}^0_0\bar{\nu}$	Positon ${}^0_{+1}e$ + neutrino ${}^0_0\nu$	Radiation électromagnétique de haute énergie
Schéma	${}^A_ZX \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^4_2He$	${}^A_ZX \rightarrow {}^{A}_{Z+1}Y + {}^0_{-1}e$	${}^A_ZX \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + {}^0_{+1}e$	${}^{A_1}_{Z_1}Y^* \rightarrow {}^{A_1}_{Z_1}Y + {}^0_0\gamma$

Contrairement aux particules α et β , les rayons γ ne sont pas déviés par les champs électriques ou magnétiques, car ils ne portent pas de charge. Ils possèdent un pouvoir de pénétration très élevé : certains peuvent traverser des plaques de plomb de plus de 20 cm d'épaisseur. Ce pouvoir de pénétration rend les rayons γ particulièrement dangereux pour l'être humain, car ils peuvent atteindre les organes internes et provoquer des dommages biologiques.

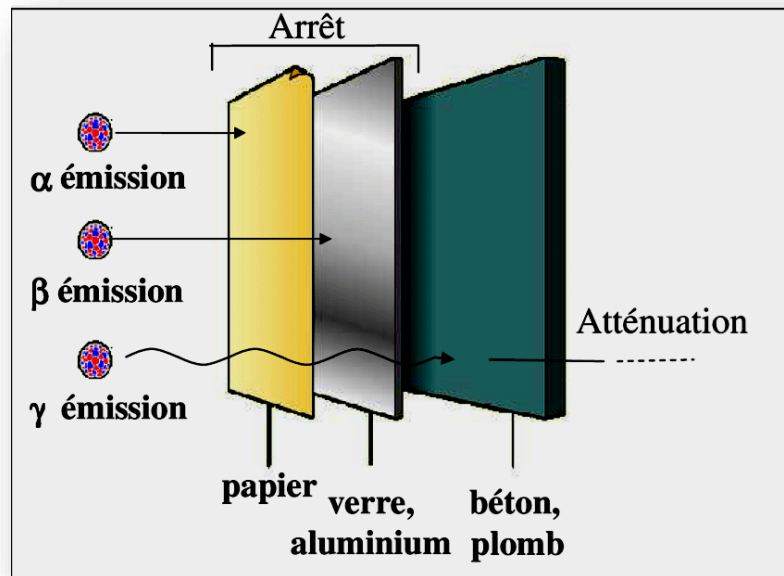
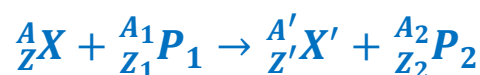


Figure 3.1. Pouvoir pénétrant des particules α , β et γ .

2. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires

La radioactivité artificielle est la **radioactivité provoquée** par l'homme en bombardant des **noyaux-cibles** avec des particules **appelées projectiles** (protons, neutrons, particules α , deutérium, ...) dans le but de produire des isotopes radioactifs utilisés en médecine, en industrie ou en recherche scientifique. Elle peut se représenter par l'équation générale suivante :

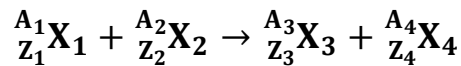


Son **écriture abrégée** est la suivante : ${}^A_ZX({}^{A_1}_{Z_1}P_1, {}^{A_2}_{Z_2}P_2){}^{A'}_{Z'}X'$

Avec : A_ZX : le noyau cible ; ${}^{A_1}_{Z_1}P_1$: projectile ; ${}^{A'}_{Z'}X'$: noyau formé ; ${}^{A_2}_{Z_2}P_2$: particule émise

2.1. Bilan énergétique

On considère le cas général d'une réaction nucléaire :



Avec : ${}_{Z_1}^{A_1}\text{X}_1$ et ${}_{Z_2}^{A_2}\text{X}_2$ sont **des réactifs**

et ${}_{Z_3}^{A_3}\text{X}_3 + {}_{Z_4}^{A_4}\text{X}_4$ sont **des produits**

D'après la loi d'équivalence masse-énergie (relation d'Einstein), la variation $\Delta E = \Delta m * C^2$ correspond à la variation de la masse Δm :

$$\Delta m = (m_3 + m_4) - (m_1 + m_2) = \sum m_{\text{produits}} - \sum m_{\text{réactifs}}$$

$$\text{Donc } \Delta E = \Delta m * C^2 = (\sum m_{\text{produits}} - \sum m_{\text{réactifs}}) * C^2$$

On distingue trois types de réactions nucléaires artificielles :

2.2. Les réaction de fission nucléaires

La fission nucléaire concerne les **noyaux lourds**, qui se divisent en **noyaux plus légers** tout en libérant des **neutrons**. Ces neutrons peuvent ensuite frapper d'autres noyaux voisins et provoquer leur fission, déclenchant ainsi une **réaction en chaîne**.

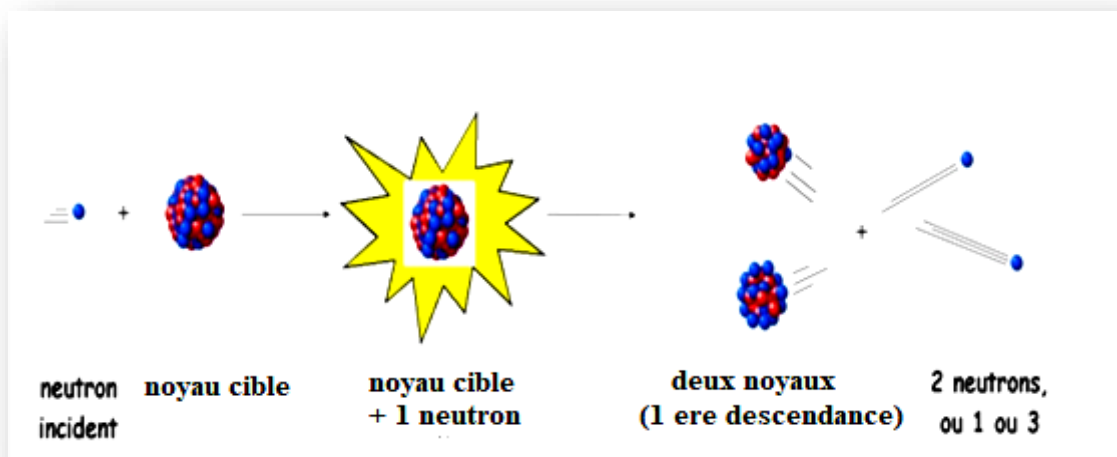
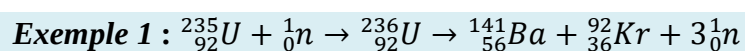
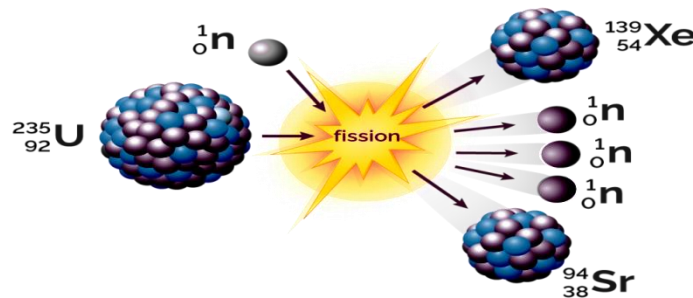
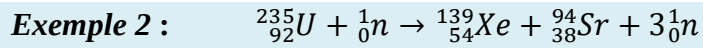
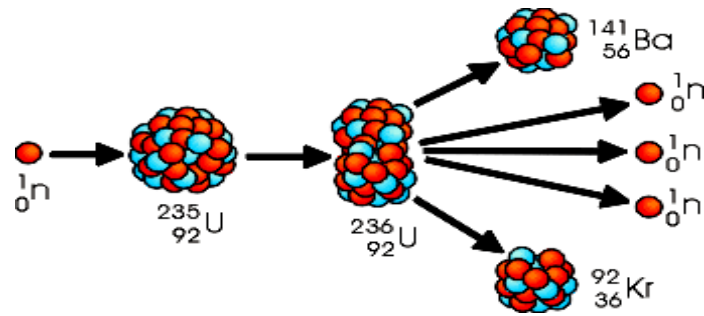


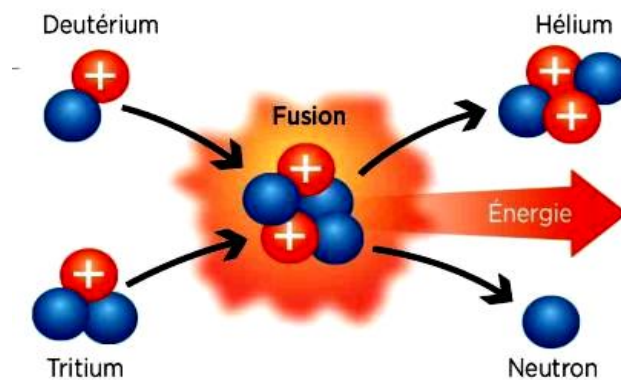
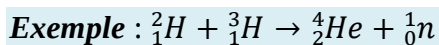
Figure 3.2. Schéma simplifié de la fission nucléaire et de la réaction en chaîne.





2.3. Les réactions de fusion

La **fusion nucléaire** se produit lorsque deux noyaux légers s'unissent pour former un noyau plus lourd. Cela se passe à **très haute température**.



Deux noyaux d'hydrogène (deutérium et tritium) fusionnent pour former un noyau d'hélium et un neutron, en libérant beaucoup d'énergie.

Cette énergie vient de la **perte de masse** : le noyau formé pèse un peu moins que la somme des noyaux de départ, et la différence se transforme en énergie.

Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires

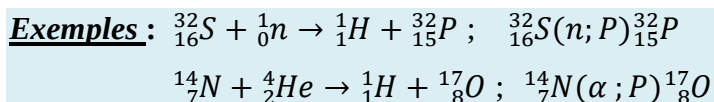
Pour que la fusion se produise, les noyaux chargés positivement doivent surmonter leur **répulsion**, ce qui est possible seulement avec des **chocs très puissants à haute température**.

La fusion nucléaire peut être :

- **Naturelle**, comme dans les étoiles, où elle produit lumière et chaleur de façon continue.
- **Artificielle**, lorsqu'elle est déclenchée par l'homme. Si elle est non contrôlée, comme dans la bombe à hydrogène, l'énergie est libérée de manière explosive.

2.4. Les réactions de transmutation

Les réactions de transmutation provoquées, produisent des nucléides de nombre de masse égal ou très proche de celui du nucléide qui a servi de cible



3. Loi de désintégration radioactive

Cette loi s'applique aussi bien aux **nucléides radioactifs naturels** qu'aux **nucléides radioactifs artificiels**. Dans un échantillon donné, le nombre d'atomes radioactifs varie avec le temps. La désintégration radioactive ne dépend ni de la température, ni des réactions chimiques : même si on chauffe ou refroidit, la désintégration continue au même rythme.

Ce qui change avec le temps, c'est le nombre d'atomes radioactifs : petit à petit, certains noyaux se transforment en d'autres plus stables en émettant des particules ou de l'énergie.

Lorsqu'un noyau se désintègre, il est transformé en un autre nucléide, qui peut être radioactif ou non.

Soit : $A^* \rightarrow B$ ou **B n'est pas radioactif**

Expérimentalement, on peut compter le nombre de particules émises par unité de temps. Ce nombre est égal à $-\frac{dN}{dt}$.

La variation de $-\frac{dN}{dt}$ est proportionnelle au nombre **N** à l'instant **t** (c'est une loi linéaire) :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

Avec :

Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires

$-dN$: variation du nombre de noyau radioactif A^* pendant le temps dt . Etant donné qu'il s'agit d'une diminution, dN est **négatif**.

N : désigne le nombre de noyaux instables présents dans l'échantillon à l'instant t .

λ : est une constante radioactive ou de désintégration (s^{-1} ou $\min^{-1}$)

L'intégration de l'équation (1) : $-\frac{dN}{dt} = \lambda N$ entre $t=0$ et t donné :

À $t=0$ on a : $N=N_0$ et à $t \neq 0$, $N=N_t$

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

$$\Rightarrow \int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt \Rightarrow \ln(N)_{N_0}^N = -\lambda(t)_0^t$$

$$\Rightarrow \ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

$$\Rightarrow N_t = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

C'est la loi de désintégration radioactive

Cette loi peut être écrite sous une autre forme en fonction de la masse de l'élément radioactif étudié puisque :

$$\text{Le nombre de mole } n = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}$$

$$\text{Donc : } N = \frac{m \times N_A}{M} \text{ et de la même façon } N_0 = \frac{m_0 \times N_A}{M}$$

$$\text{On remplace } N \text{ et } N_0 \text{ par sa formule il en résulte que : } m \times \frac{N_A}{M} = m_0 \times \frac{N_A}{M} e^{-\lambda t}$$

$$\text{Donc : } m_t = m_0 e^{-\lambda t} \text{ ou } n = n_0 e^{-\lambda t}$$

La figure 3.3 illustre la relation précédente (2)

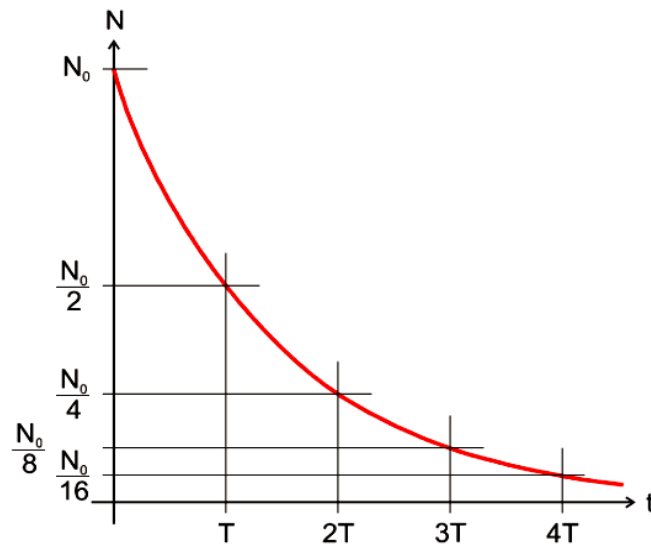


Figure 3.3. Courbe de décroissance radioactive.

✚ **Période radioactive (T) ou temps de demi-vie (\$t_{1/2}\$)** est le temps au bout duquel le nombre initial d'atomes radioactifs a été divisé par deux : le temps pour lequel \$N = N_0/2\$

Ainsi : $t = T \rightarrow N = \frac{N_0}{2} \Rightarrow \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T}$

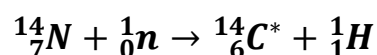
$$\Rightarrow \ln \frac{N_0/2}{N_0} = -\lambda T \Rightarrow \ln 2 = \lambda T \Rightarrow T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.69}{\lambda}$$

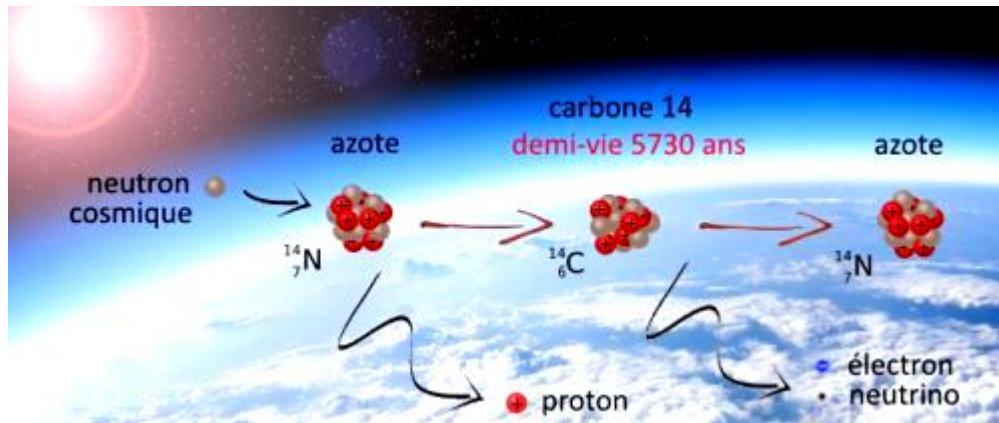
$$\begin{aligned} \text{À } t = T &\Rightarrow N = \frac{N_0}{2} \\ t = 2T &\Rightarrow N = \frac{N_0}{2^2} \\ t = 3T &\Rightarrow N = \frac{N_0}{2^3} \\ t = nT &\Rightarrow N = \frac{N_0}{2^n} \end{aligned}$$

La relation (2) précédente, devient donc : $\frac{Nt}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}}$

4. Datation au Carbone 14

Le carbone 14, produit dans l'atmosphère par l'action des neutrons des rayons cosmiques sur des noyaux d'azote suivant la réaction :





Ce dernier s'oxyde en CO_2 ; il est ensuite absorbé par les organismes végétaux qui sont à leur tour consommés par les animaux. Dans un organisme vivant l'absorption de ^{14}C et sa désintégration par radioactivité β s'équilibre naturellement : l'activité du carbone 14 est constante et égale à 15,3 désintégrations par minute et par gramme de carbone (dpm/g de ^{14}C total). Après leur mort, ^{14}C n'est plus assimilé ; il n'y a plus d'apport de ^{14}C , et l'activité décroît. La période de désintégration du carbone 14 est de 5668 ans (valeur moderne est de 5730 ans). En mesurant l'activité d'objets anciens : morceaux de bois, os, etc., on peut déterminer leur âge.

La réaction de désintégration du carbone-14 : $^{14}_6\text{C}^* \rightarrow ^{14}_7\text{N} + ^0_{-1}\text{e} + \gamma$

5. Activité d'une source radioactive

On mesure dans l'échantillon que l'on veut dater soit la proportion de carbone 14 par rapport au carbone total à l'aide d'un spectromètre de masse soit le nombre moyen de désintégration par unité de temps et de masse A qui est proportionnel au nombre de **nucléide** N . Elle peut également être perçue comme une vitesse de désintégration.

$$A = \frac{-dN}{dt} = \lambda N \leftrightarrow A = A_0 e^{-\lambda t}$$

On note A_0 l'activité de la source à $t=0$; $A_0 = \lambda N_0$

A peut s'exprimer en : **Becquerel (Bq)**, avec ; **1 Bq=1 dps** (désintégration par seconde), en **dpm** (désintégration par minute) ou bien en **curie** (1 curie= $3,7 \cdot 10^{10}$ dps)

Exemple : Quel est l'âge d'un échantillon de charbon de bois trouvé dans une grotte préhistorique, dont l'activité vaut 232 dpm sachant qu'un échantillon de charbon de bois de même masse fraîchement préparé, a une activité de 1500 dpm, et que la période de ^{14}C vaut 5730 années

Solution : $A = A_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow \ln \frac{A}{A_0} = -\lambda t$, avec $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$

$$\Rightarrow t = -\frac{T}{\ln 2} \ln \frac{A}{A_0} = -\frac{5730}{0.69} \ln \frac{232}{1500} \Rightarrow t = 15430 \text{ ans}$$

6. Domaines d'applications de la radioactivité

6.1. Applications industrielles

- Modification des propriétés mécaniques et chimiques des matériaux via irradiation, comme le durcissement de bois tendre en parquets résistants pour lieux publics.
- Industrie agroalimentaire : irradiation pour stérilisation, élimination des insectes, bactéries, ou parasites sur fruits et légumes.
- Radiographie industrielle pour inspection de structures et soudures en pétrochimie, métallurgie, construction.

6.2. Applications médicales

- Radiothérapie pour le traitement du cancer.
- Imagerie médicale (scintigraphie, tomographie, etc.) exploitant la radioactivité artificielle pour diagnostic précis.
- Stérilisation d'équipements médicaux.

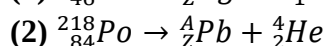
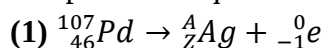
6.3. Applications énergétiques

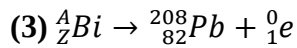
- Production d'électricité dans les centrales nucléaires, où la fission de l'uranium produit de la chaleur et de l'énergie via des réactions nucléaires contrôlées.
- Développement de réacteurs avancés, comme les surgénérateurs à neutrons rapides, pour améliorer l'efficacité énergétique et la gestion des déchets.

Exercices d'application

Exercice 1

1. Citer les lois de conservation mises en œuvre dans une réaction nucléaire.
2. Compléter les équations des réactions ci-dessous.



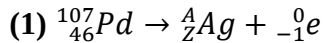


Solution :

1. Les lois de conservations :

- Conservation du nombre de masse
- Conservation du nombre de charge
- Conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie.

2. Compléter les équations des réactions :



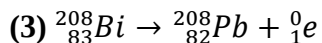
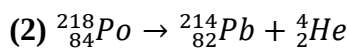
Selon les lois de conservation du nombre de masse et de charge :

$$107 = A + 0 \rightarrow A = 107$$

$$46 = Z - 1 \rightarrow Z = 47$$

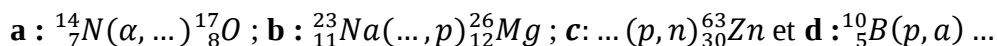
La réaction s'écrit alors : ${}^{107}_{46} Pd \rightarrow {}^{107}_{47} Ag + {}^0_{-1} e$

On utilise les mêmes lois de conservations pour équilibrer les autres réactions, nous aurons alors :



Exercice 2

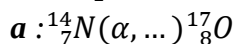
1. Compléter les notations suivantes et écrire les réactions nucléaires :



2. Quelle est le type de ces réactions ?

Solution :

1. Compléter les notations et écrire les réactions :



La réaction s'écrit : ${}^{14}_7 N + {}^4_2 He \rightarrow {}^{17}_8 O + {}^A_Z X$

Selon les lois de conservation du nombre de masse et de charge :

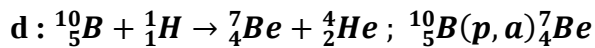
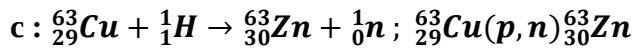
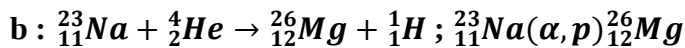
$$14 + 4 = 17 + A \rightarrow A = 18 - 17 = 1 \rightarrow A = 1$$

$$7 + 2 = 8 + Z \rightarrow Z = 9 - 8 = 1 \rightarrow Z = 1$$

Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires

La réaction s'écrit alors : ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$ d'où la notation abrégée : ${}^{14}_7\text{N}(\alpha, p){}^{17}_8\text{O}$

On procède de la même façon pour équilibrer les autres réactions, nous aurons alors :



2. Le type de ces réactions :

Ce sont des réactions de transmutation artificielles

Exercice 3

I- Par radioactivité naturelle, le radium ${}^{226}\text{Ra}$ se transforme en radon ${}^{222}\text{Rn}$. Une désintégration de 35,38% de radium a lieu tous les 1000 ans.

- Ecrire la réaction de désintégration du radium, en précisant les lois de conservation utilisées.
- Déterminer la constante radioactive de cette transformation et la période T.
- Quelle est la masse du radium dont l'activité est de 1Ci ?

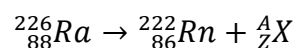
II- a) Quelle est l'activité, exprimée en curie d'une source radioactive constituée par 500 mg de Strontium (${}^{90}\text{Sr}$) si sa période est de 28 ans.

- Que devient cette activité un an plus tard.
- Au bout de combien de temps cette activité est réduite de 10%.

Donnée : 1 Ci = $3,7 \times 10^{10}$ dps.

Solution :

I) a. La réaction de désintégration du radium :



Selon les lois de conservation de masse et de charge :

$$226 = 222 + A \rightarrow A = 226 - 222 = 4 \rightarrow A = 4$$

$$88 = 86 + Z \rightarrow Z = 88 - 86 = 2 \rightarrow Z = 2$$

La réaction s'écrit alors : ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$

b. Déterminer la constante radioactive de cette transformation et la période T :

$$\text{Nous avons : } N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \rightarrow \lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N_t}$$

$$\text{Avec : } N_0 = N_{\text{désintégrés}} + N_{\text{restants}} \rightarrow N_t = N_0 - N_d = 100 - 35,5 = 64,5\% \text{ de noyaux restants}$$

$$\text{On aura donc : } \lambda = \frac{1}{1000} \ln \frac{100}{64,5} = 4,38 \cdot 10^{-4} \text{ ans}^{-1} \Rightarrow \lambda = 4,38 \cdot 10^{-4} \text{ ans}^{-1} = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires

Calculons la période T ($t_{1/2}$) : $t_{1/2} = T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{\ln 2}{1,39 \cdot 10^{-11}} = 4,98 \cdot 10^{10} \text{ s}$

$$\Rightarrow t_{1/2} = 4,98 \cdot 10^{10} \text{ s} = 1589,78 \text{ ans}$$

c. La masse du radium dont l'activité est de 1Ci :

Nous avons l'activité $A = \lambda \cdot N \Rightarrow N = \frac{A}{\lambda} = \frac{3,7 \cdot 10^{10}}{1,39 \cdot 10^{-11}} = 2,66 \cdot 10^{21} \text{ noyaux}$

$$\text{La masse } m = \frac{N \cdot M}{N_A} = \frac{2,66 \cdot 10^{21} \cdot 226}{6,23 \cdot 10^{23}} \approx 1 \text{ g}$$

II)

a) L'activité, exprimée en curie d'une source radioactive constituée par 500 mg de Strontium (^{90}Sr) :

Nous avons la période $T = 28 \text{ ans}$

et l'activité initiale est exprimée par la relation suivante : $A_0 = \lambda \cdot N_0$

Calculons la constante radioactive λ et N_0 :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,69}{28 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600} = 7,849 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1} = 0,0247 \text{ ans}^{-1}$$

$$\text{Avec : } N_0 = n \cdot N_A = \frac{m}{M} \cdot N_A = \frac{500 \cdot 10^{-3}}{90} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \Rightarrow N_0 = 3,346 \cdot 10^{21} \text{ noyaux}$$

L'activité est égale à : $A_0 = 7,849 \cdot 10^{-10} \cdot 3,346 \cdot 10^{21} = 2,626 \cdot 10^{12} \text{ dps}$

$$\Rightarrow A_0 = 70,80 \text{ Ci}$$

b) Un an plus tard, cette activité, devient :

L'activité à l'instant t est exprimée par : $A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$

$$\Rightarrow A = 70,80 \cdot e^{-0,0247 \cdot 1} \Rightarrow A = 69,1 \text{ Ci}$$

c) Au bout de combien de temps cette activité est réduite de 10% :

On cherche t tel que $A(t) = A_0 \cdot 0,9$

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \Rightarrow A_0 \cdot 0,9 = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \Rightarrow t = \frac{-\ln 0,9}{\lambda} = \frac{-\ln 0,9}{0,0247} = 4,26 \text{ ans} \Rightarrow t = 4,26 \text{ ans}$$

Exercice 4

L'isotope radioactif du cobalt $^{60}_{27}\text{Co}$ se désintègre en émettant un rayonnement β^- . A l'instant initial, son activité est de $7,805 \cdot 10^6 \text{ Ci}$. Au bout de deux années, elle est de $6 \cdot 10^6 \text{ Ci}$

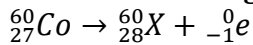
1. Ecrire la réaction de désintégration nucléaire, en précisant la constitution du noyau formé.
2. Déterminer la constante radioactive du cobalt.
3. Calculer la masse de cobalt, non désintégrée (restante), au bout de deux ans d'activité.

Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires

Données: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $M(^{60}_{27}\text{Co}) = 59,934 \text{ g. mol}^{-1}$; $1 \text{ Ci (curie)} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ dps}$.

Solution :

1. La réaction de désintégration :



Selon les lois de conservation de Soddy :

$$A = 60 - 0 = 60$$

$$Z = 27 + 1 = 28$$

Le noyau formé $^{60}_{28}\text{X}$ contient **28 protons** et **32 neutrons**

2. Détermination la constante radioactive du cobalt:

$$\text{Nous avons: } N_t = N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow A_t = A_0 e^{-\lambda t} \Leftrightarrow \lambda = \frac{1}{t} * \ln \frac{A_0}{A_t} = 4,17 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

$$\Rightarrow \lambda = 4,17 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

3. Calculer la masse de cobalt, non désintégrée (restante), au bout de deux ans d'activité :

Tout d'abord, nous déterminons le nombre de noyaux N_t :

$$A = \lambda N \Rightarrow N_t = \frac{A_t}{\lambda} = \frac{6 \cdot 10^{-6} * 3,7 \cdot 10^{10}}{4,17 \cdot 10^{-9}} = 5,32 \cdot 10^{13} \text{ noyaux}$$

La masse restante est donc :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} \Rightarrow m_{\text{resante}} = \frac{M * N_t}{N_A} = \frac{59,934 * 5,32 \cdot 10^{13}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 52,9 \cdot 10^{-10} \text{ g}$$

Exercice 5

Un noyau de radium $^{226}_{88}\text{Ra}$ se désintègre spontanément en émettant une particule α .

1- De quel type de radioactivité s'agit-il ?

2- Que représentent les nombres 88 et 226 pour le noyau de radium ?

3- Ecrire l'équation de désintégration, en précisant les lois de conservation utilisées. Identifier le nouveau nucléide formé.

4- Le nucléide X formé est lui aussi radioactif. Sa période radioactive est $T = 3,8$ jours. On considère une masse $m_0 = 1 \text{ mg}$ de ce nucléide à une date choisie comme origine des temps.

a) Quelle masse de ce nucléide reste-t-il aux instants T , $2T$, $3T$, nT ?

b) Donner l'allure de la courbe de décroissance.

c) A quelle date la masse de nucléide restante sera-t-elle égale à $m = 0,0325 \text{ mg}$?

Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires

Solution :

1. **Le type de radioactivité :** il s'agit de la radioactivité naturelle de type α
2. **Que représentent les nombres 88 et 226 pour le noyau de radium :**

Le nombre de protons= 88 et le nombre de nucléons=226

3. **l'équation de désintégration :** ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$

Nouveau nucléide est : Radon-222 ${}^{222}_{86}\text{Rn}$

4.

a) **Quelle masse de ce nucléide reste-t-il aux instants T, 2T, 3T, nT :**

La masse restante après un temps est : $m(t) = m_0 * \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T}$

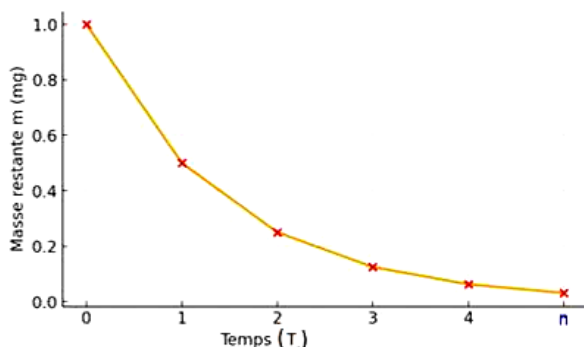
À $t=T \Rightarrow m(T) = m_0 * \left(\frac{1}{2}\right)^1 = \frac{m_0}{2} = 0,5mg$

À $t=2T \Rightarrow m(2T) = m_0 * \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{m_0}{4} = 0,25mg$

À $t=3T \Rightarrow m(3T) = m_0 * \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{m_0}{8} = 0,125mg$

À $t=nT \Rightarrow m(nT) = m_0 * \left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{m_0}{2^n} = \frac{1}{2^n} mg$

b) **Donner l'allure de la courbe de décroissance**



c) **A quelle date la masse de nucléide restante sera-t-elle égale à $m=0.0325$ mg ?**

Nous avons $m=0,0325$ mg

Nous avons aussi : $m(nT) = \frac{1}{2^n} \Rightarrow 0,0325 = \frac{1}{2^n}$

$$\Rightarrow \log(0,0325) = n \log(0,5)$$

$$\Rightarrow n = \frac{\log(0,0325)}{\log(0,5)} = \frac{-1,487}{-0,301} = 4,94$$

Sachant que $n = \frac{t}{T} = 4,94 \Rightarrow t = T * 4,94 = 3,8 * 4,94 \approx 19$ jours

$$\Rightarrow t = 19 \text{ jours}$$

CHAPITRE 4

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE
L'ATOME

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

La compréhension des propriétés chimiques des atomes repose principalement sur la distribution des électrons autour du noyau. Cette approche s'appuie sur l'étude du rayonnement électromagnétique et sur l'évolution des modèles atomiques, depuis la théorie électromagnétique de la lumière jusqu'à la mécanique quantique. Les travaux de Planck, Bohr, de Broglie et Schrödinger ont permis de mettre en évidence la quantification de l'énergie et le caractère ondulatoire de l'électron, conduisant au concept d'orbitales atomiques. L'introduction des nombres quantiques et des configurations électroniques constitue ainsi une base essentielle pour interpréter et prédire les propriétés chimiques des éléments.

1. Dualité onde - corpuscule de la lumière

1.1. Rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique, dont la lumière est un exemple, est le véhicule de **l'énergie**. C'est une onde, c'est-à-dire un phénomène ondulatoire. Une onde se propage dans l'espace avec deux champs : le champ électrique ($\vec{E}$) et le champ magnétique ($\vec{B}$). Ces deux champs oscillent (variant en amplitude) en même temps, mais perpendiculairement l'un à l'autre.

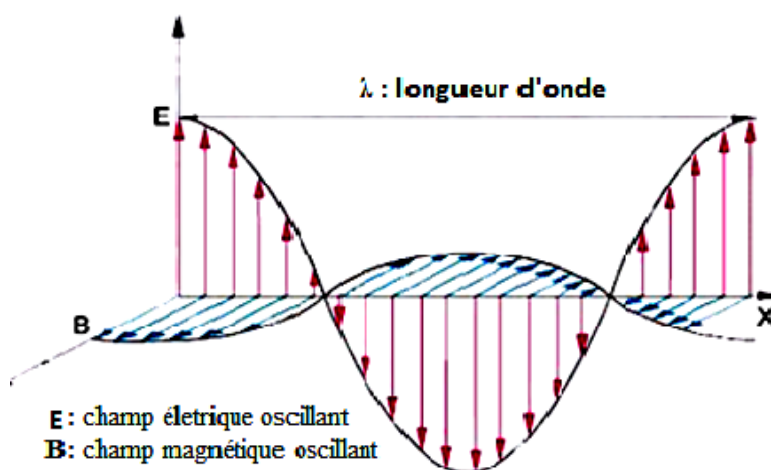


Figure 4.1. Onde électromagnétique ou lumineuse.

Une onde électromagnétique est caractérisée par plusieurs grandeurs physiques :

✚ **La longueur d'onde (λ)** : c'est la distance entre deux crêtes successives d'une onde, c'est-à-dire la longueur d'un cycle complet de l'onde. Elle se mesure en mètres ou en sous-unités telles que :

- 1 nanomètre (1 nm) = 10^{-9} mètre
- 1 micromètre (1 μ m) = 10^{-6} mètre
- 1 centimètre (1 cm) = 10^{-2} mètre

✚ **La période (T)** : elle représente le temps nécessaire pour que l'onde effectue un cycle. L'unité est la seconde.

✚ **La fréquence (ν)** : elle traduit le nombre de cycles (oscillations) de l'onde par unité de temps. Elle s'exprime en hertz (Hz), où 1 Hz correspond à une oscillation par seconde.

✚ **La vitesse de propagation c** : une onde se déplace à la vitesse de la lumière soit $3 \cdot 10^8$ m/s

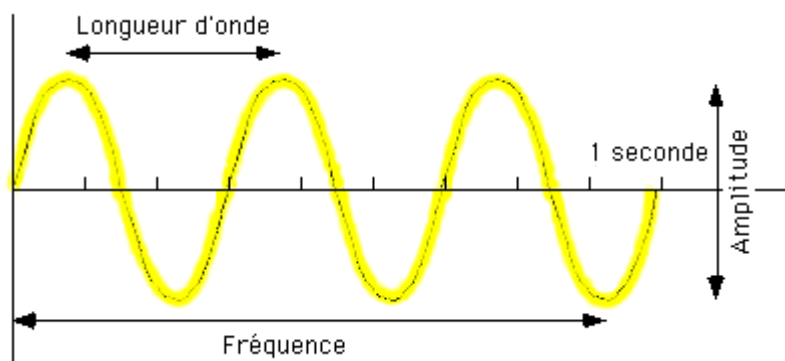


Figure 4.2. Caractérisation d'une onde électromagnétique.

La fréquence et la longueur d'onde sont reliées à la vitesse de déplacement de l'onde électromagnétique par l'expression suivante :

$$\lambda = c \cdot T ; \text{ avec : } \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{T} \Rightarrow \lambda = c \cdot T = \frac{c}{\nu}$$

Le spectre électromagnétique (figure 4.3) est composé de l'ensemble des ondes lumineuses ou la fréquence ν peut prendre toutes les valeurs de façon continue.

Le spectre visible représente une partie du spectre complet des radiations électromagnétiques à laquelle l'œil humain est sensible. Il s'étend du violet au rouge.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

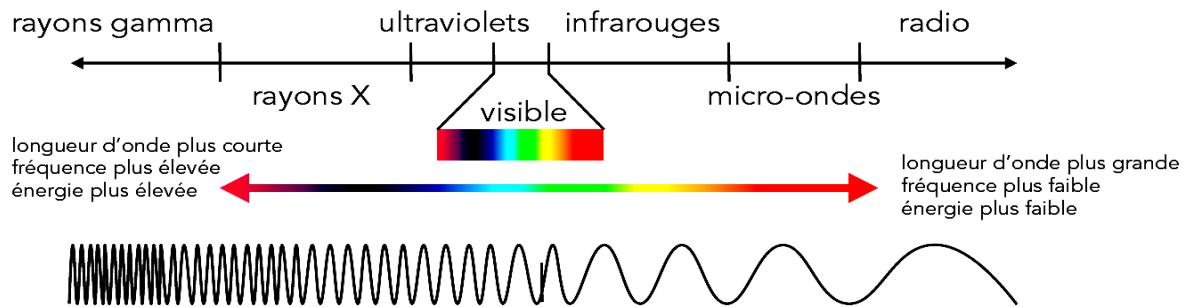


Figure 4.3. Spectre électromagnétique.

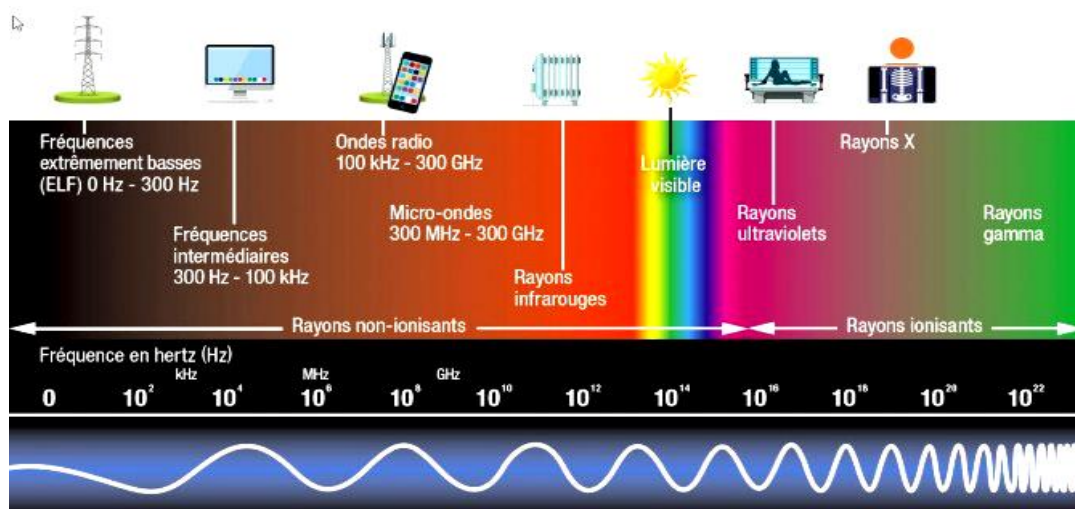


Figure 4.4. Illustration de différents rayonnements.

1.2. Aspect corpusculaire : effet photoélectrique ou photoémission

L'effet photoélectrique a été découvert par Hertz vers 1885 lors d'expériences où il a irradié une plaque métallique par une lumière monochromatique de fréquence croissante. Il a observé que l'électromètre relié à la plaque se chargeait uniquement lorsque la fréquence de la lumière dépassait une certaine valeur seuil ν_0 , **spécifique** au **métal utilisé**. Cela signifie qu'une **émission d'électrons** se produit à partir de **cette fréquence de seuil**. Albert Einstein a ensuite expliqué ce phénomène en proposant que **la lumière** soit composée de **quanta d'énergie (photons)**, ce qui apportait une compréhension fondamentale à l'expérience d'Hertz.

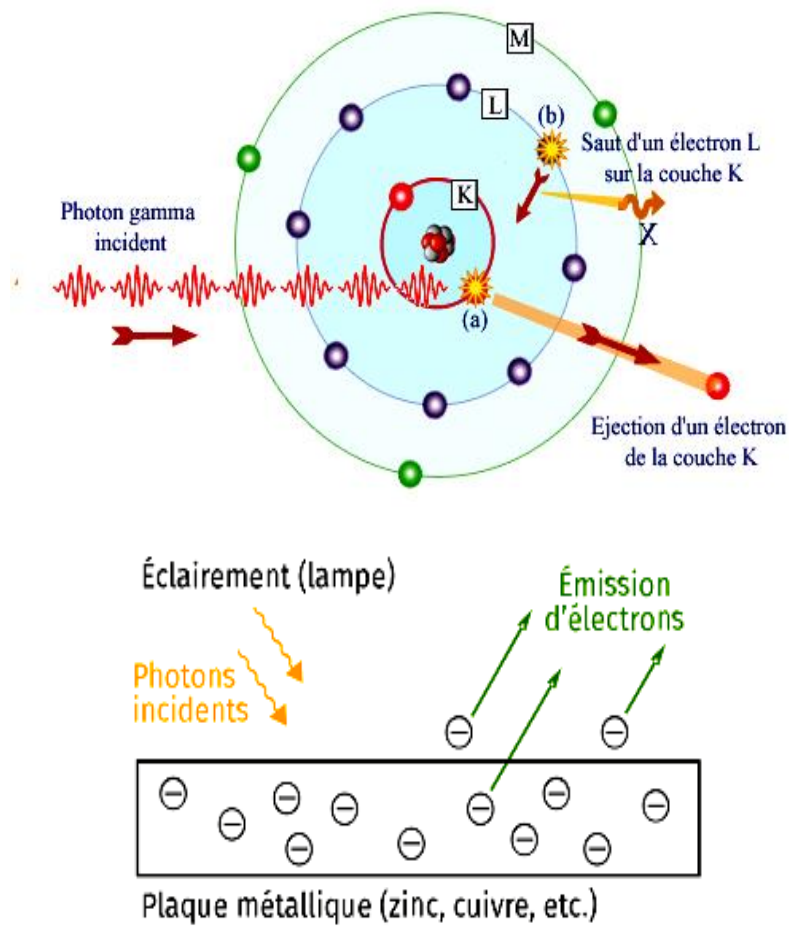


Figure 4.5. L'effet photoélectrique.

Pour arracher les électrons d'une surface métallique soumise à un rayonnement électromagnétique d'énergie E , il faut fournir une énergie minimale appelée **énergie d'extraction** E_0 , ou **travail d'extraction** W_0 , également appelé **énergie de seuil photoélectrique**. Cette énergie correspond à l'énergie que doit posséder un photon pour libérer un électron du métal.

$$E_0 = h \cdot \nu_0$$

Où ν_0 : est la fréquence seuil caractéristique du métal

h : la constante de Planck. $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

Pour que l'effet photoélectrique se produise, il faut que :

$$E > E_0 \Rightarrow h \nu > h \nu_0 \Rightarrow \frac{c}{\lambda} > \frac{c}{\lambda_0} \Rightarrow \lambda < \lambda_0$$

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Le **surplus d'énergie** est transmis à l'électron sous forme **d'énergie cinétique**, c'est-à-dire l'énergie de son mouvement.

On peut l'exprimer par la relation d'Einstein pour l'effet photoélectrique :

$$E_{\text{photon}} = E_0 + E_{\text{cinétique}}$$

$$E = E_0 (W_0) + \frac{1}{2} m v^2$$

Ainsi :

- une partie de l'énergie du photon sert à **arracher** l'électron du métal (E_0) ;
- le reste donne à l'électron une **vitesse** lorsqu'il quitte la surface ($E_{\text{cinétique}} : E_c$).

2. Interaction entre la lumière et la matière

En dessous du phénomène de photoémission, un atome ou une molécule n'absorbe que certaines fréquences lumineuses bien précises. L'ensemble de ces fréquences absorbées constitue le spectre d'absorption, qui permet d'identifier un atome ou une molécule donnée, car chaque espèce chimique possède un spectre unique, comme une véritable « empreinte lumineuse ».

Un atome est dit à l'**état fondamental** lorsqu'il **n'absorbe pas d'énergie** du milieu extérieur. Lorsqu'il **absorbe un photon**, l'un de ses **électrons** gagne de l'énergie et peut alors **passer sur un niveau d'énergie plus élevé**.

Ces niveaux d'énergie sont discrets et numérotés par le nombre quantique principal $n=1,2,3,4,\dots$

Cela signifie que **l'énergie de l'électron est quantifiée** : elle ne peut prendre que certaines valeurs bien définies, et ne peut varier que par **sauts d'énergie** correspondant à l'absorption ou à l'émission d'un **quantum d'énergie** ($E=h\nu$)

On distingue deux types de spectres : **l'absorption et l'émission**

➤ **Absorption lumineuse** : Lorsqu'un atome absorbe une radiation lumineuse, un de ses électrons passe d'une orbite d'énergie E_1 (**état fondamental**) vers une orbite **d'énergie** E_2 (**état excité**). L'énergie du photon absorbé est égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux tel que : $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

➤ **Emission lumineuse** : Lorsqu'un électron d'un atome **retombe d'une orbite d'énergie E_2** (état excité) vers une **orbite d'énergie E_1** (état fondamental), il **libère de l'énergie** sous forme d'un **photon**. L'énergie du photon émis est égale à la différence entre les deux niveaux tel que : $\Delta E = E_1 - E_2 = h \nu$

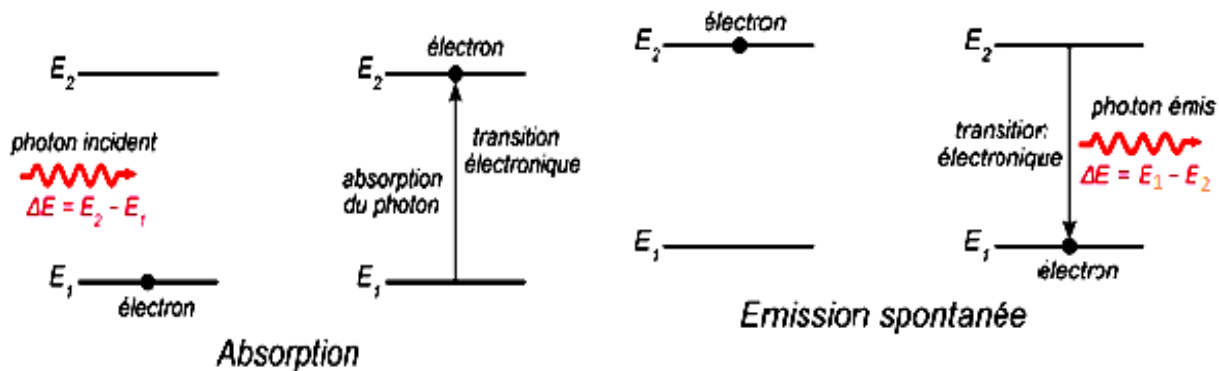


Figure 4.6. Schéma de l'absorption et de l'émission d'un photon.

2.1. Spectre de la lumière

Il existe une méthode simple pour analyser une source de rayonnement : on fait passer ce rayonnement à travers un prisme transparent, ce qui provoque la dispersion de la lumière et permet de séparer les différentes longueurs d'onde. On obtient ainsi un spectre caractéristique de la source.

2.1.1. Spectre continu (spectre d'émission continu)

Lorsque la source de rayonnement est de la lumière blanche, comme celle du **Soleil** ou émise par des corps à haute pression et haute température (par exemple, les ampoules à incandescence), la dispersion par un prisme produit un **spectre continu**. Ce spectre contient **toutes les fréquences ou longueurs d'onde** de la lumière visible, sans interruption.

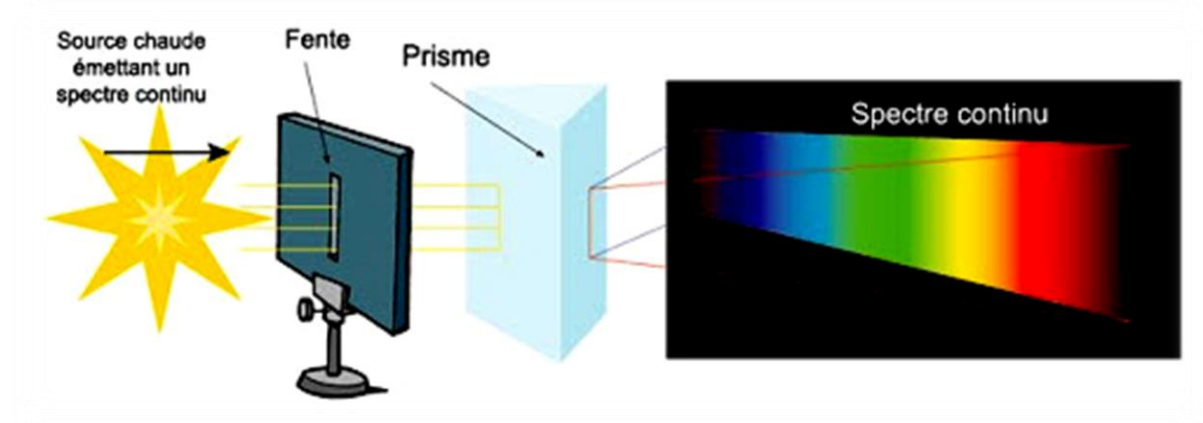


Figure 4.7. Spectre continu de la lumière blanche.

2.1.2. Spectre discontinu

Lorsqu'une source émet un rayonnement ne contenant que **certaines** fréquences spécifiques, on dit qu'elle **présente un** spectre discontinu, également appelé spectre de raies.

- Si le spectre ne comporte qu'une seule raie, la lumière analysée est dite monochromatique (par exemple, la lumière d'un laser).
- La lumière monochromatique ne peut pas être dispersée en différentes couleurs par un prisme, car elle ne contient qu'une seule longueur d'onde.

2.2. Spectre d'émission de l'hydrogène

Quand l'hydrogène gazeux est soumis à une décharge électrique intense, les électrons des atomes absorbent de l'énergie et passent à des niveaux d'énergie plus élevés : on dit que les atomes sont excités. Lorsqu'ils retournent à leur niveau d'énergie initial, les électrons libèrent cette énergie sous forme de lumière.

En faisant passer cette lumière à travers un prisme, on obtient des radiations monochromatiques, chacune correspondant à une longueur d'onde précise. Le spectre obtenu sur une plaque photographique se compose de raies fines de différentes couleurs, séparées par de larges zones sombres.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

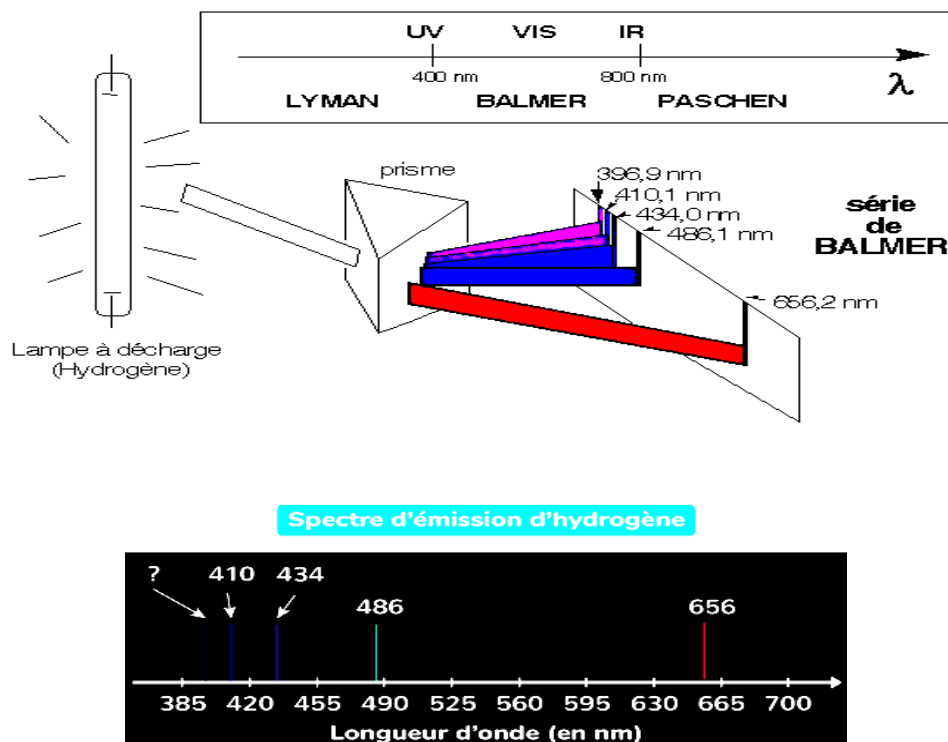


Figure 4.8. Spectre d'émission discontinu de l'atome d'hydrogène.

Les raies du spectre de l'hydrogène se regroupent en séries dans divers domaines de longueurs d'onde, chacune correspondant à des transitions électroniques particulières. Ces séries portent le nom des physiciens qui les ont étudiées : Lyman ($n=1$) ; Balmer ($n=2$) ; Paschen ($n=3$) ; Bracket ($n=4$), Pfund ($n=5$)

Pour déterminer la position de toutes les raies du spectre de l'hydrogène, la formule de Balmer a été généralisée par **Rydberg** :

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

Où :

- R_H est la **constante de Rydberg** pour l'hydrogène ($R_H = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$)
- n et m sont des nombres entiers représentant les niveaux d'énergie électroniques, avec $n < m$.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Série	n	m	Domaine
Lyman	1	2, 3, 4, 5, 6,..... ∞	UV
Balmer	2	3, 4, 5, 6, 7,..... ∞	Visible (400-750nm)
Paschen	3	4, 5, 6, 7, 8,..... ∞	IR ($\lambda > 750\text{nm}$)
Brackett	4	5, 6, 7, 8,..... ∞	
Pfund	5	6, 7, 8,..... ∞	

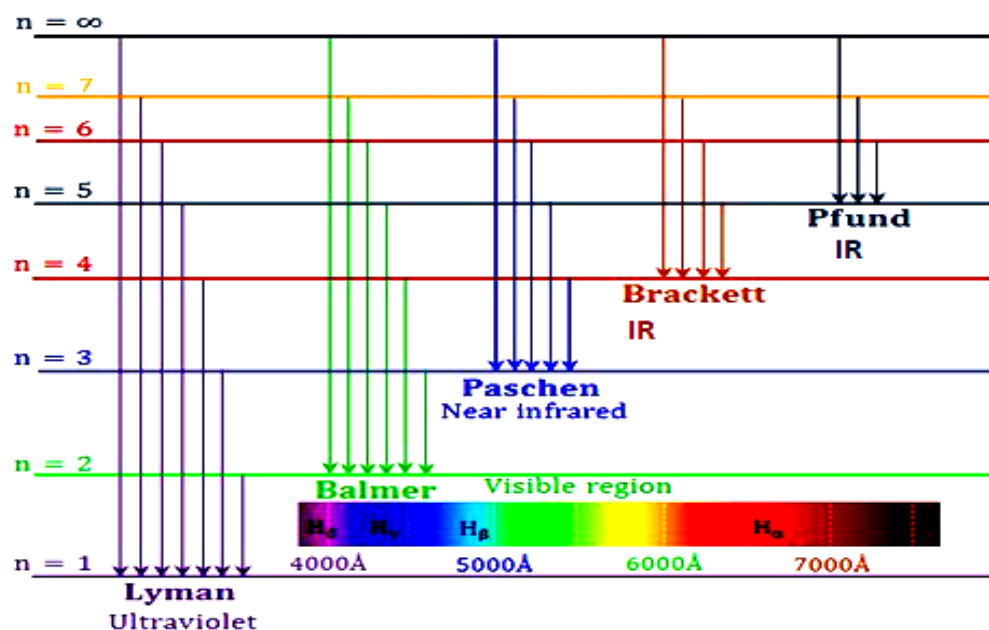


Figure 4.9. Séries de raies du spectre d'atome d'hydrogène.

3. Modèle atomique de Bohr (1913)

En 1913, Niels Bohr présenta un nouveau modèle de l'atome fondé sur la quantification de l'énergie, qui rendait compte de la structure de l'atome d'hydrogène et expliquait son spectre discontinu tout en apportant un fondement théorique à l'équation de Rydberg. Ce modèle ne s'applique qu'aux édifices atomiques simples ne possédant qu'un seul électron qu'on appelle hydrogénoïde, tels que : H, He^+ , Li^{2+} ...etc

Ce modèle est structuré selon **trois postulats fondamentaux** :

- **Premier postulat** : Bohr décrit l'atome d'hydrogène comme un noyau fixe autour duquel un électron tourne sur des orbites circulaires bien définies. L'énergie de l'électron est quantifiée, c'est-à-dire qu'elle ne peut prendre que certaines valeurs, appelées niveaux d'énergie. Chaque niveau d'énergie correspond à une orbite stable.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

- **Deuxième postulat** : Bohr admet que l'orbite de l'électron est circulaire et que le moment

cinétique de l'électron ($m \cdot v \cdot r$) était quantifié : $m \cdot v \cdot r = \frac{n \cdot h}{2\pi}$

h : constante de Planck

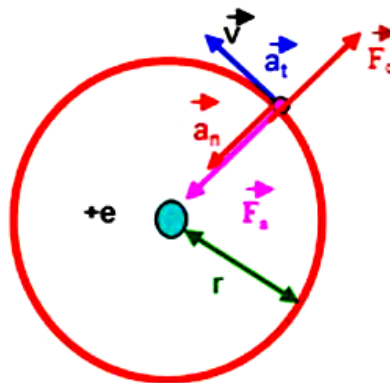
m : masse de l'électron

n : nombre entier naturel supérieur à zéro. À la valeur $n=1$ correspond l'état le plus stable et à $n=2,3,4,\dots$ Correspondent aux états excités.

- **Troisième postulat** : un atome n'émet ou n'absorbe des rayonnements lumineux que lorsque l'électron saute d'une orbite à une autre. L'énergie correspondante est la différence d'énergie ΔE entre le niveau de départ et d'arrivée de l'électron : $\Delta E = E_f - E_i$

Rayon et énergie de l'atome d'hydrogène

Selon le premier postulat de Bohr, le système est en équilibre :



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

Avec : $\|\vec{F}_a\| = \frac{ke^2}{r^2}$ ($k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$) et $\|\vec{F}_c\| = \frac{mv^2}{r}$

$$\|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \Rightarrow \frac{ke^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{ke^2}{m \cdot r} \quad (1)$$

Et d'après le deuxième postulat de Bohr : $m \cdot v \cdot r = \frac{n \cdot h}{2\pi}$

Soit : $m^2 v^2 r^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2} \Rightarrow v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \quad (2)$

(1)=(2) donne : $\frac{ke^2}{m \cdot r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m k e^2} \quad (3)$

Comme h , π , k , m et e sont des constantes alors r ne dépend que de la valeur du nombre positif n , soit : $r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 m k e^2} n^2 \quad (4)$

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Avec : $k=9.10^9 (\frac{Nm^2}{c^2})$; $m=9,109 .10^{-31} \text{ kg}$; $h=6,62.10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$

Pour $n=1$, 1^{er} rayon de Bohr $r_1=0,53\text{\AA}$, noté a_0 .

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

$$E_t = E_p + E_c \quad (5)$$

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (6)$$

$$E_p = E_{\text{électrostatique}} = \int_{\infty}^r |\vec{F}_a| dr = \frac{-ke^2}{r}$$
$$\Rightarrow E_p = \frac{-ke^2}{r} \quad (7)$$

On remplace l'expression v^2 (1) dans E_c , on obtient : $E_c = \frac{1}{2}m \frac{ke^2}{m.r} \quad (8)$

On combinant les équations 5, 7 et 8, on obtient l'expression de l'énergie totale :

$$E_t = E_p + E_c = \frac{-ke^2}{r} + \frac{1}{2}m \frac{ke^2}{m.r} \Rightarrow E_t = -\frac{ke^2}{2r} \quad (9)$$

Le remplacement du rayon r (3) dans l'équation (9) donne l'énergie E_n :

$$E_n = -\frac{k^2e^42\pi^2m}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Pour $n=1$, $E_n = E_1 = -\frac{k^2e^42\pi^2m}{h^2} = -21,8.10^{-19} = -13,6 \text{ eV}$ (l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène) qui correspond au niveau énergétique le plus stable.

$$\text{D'où : } E_n = E_1 \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2} \text{ (eV)}$$

D'après le 3^{ème} postulat de Bohr et le principe de conservation de l'énergie:

Quand l'électron de l'hydrogène passe d'un niveau d'énergie E_{ni} à un niveau d'énergie E_{nf} l'énergie mise en jeu a pour relation :

$$E = |\Delta E|_{n_i \rightarrow n_f} = |E_{nf} - E_{ni}| = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = (E_1) \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = \frac{k^2e^42\pi^2m}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} \frac{k^2e^42\pi^2m}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = \frac{k^2e^42\pi^2m}{c.h^3} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\text{On en déduit : } R_H = \frac{k^2e^42\pi^2m}{c.h^3} = 10973740 \text{ m}^{-1} = 1,097.10^7 \text{ m}^{-1}$$

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

La valeur théorique de **la constante de Rydberg** obtenue par les calculs est très proche de la valeur expérimentale déterminée empiriquement par Balmer

Ainsi, La théorie de Bohr explique d'une façon satisfaisante le spectre quantique de l'atome d'hydrogène et permet de calculer R_H .

✚ Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

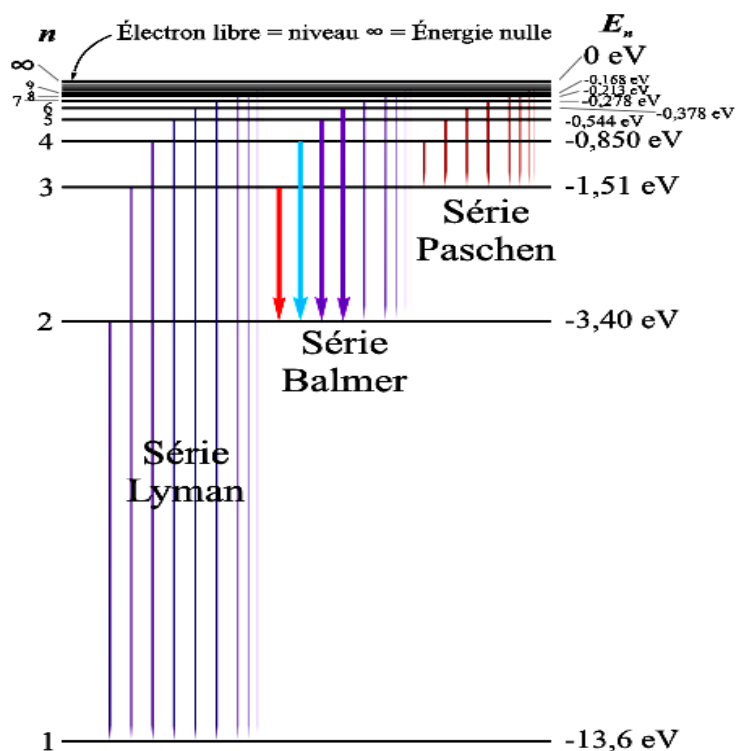


Figure 4.10. Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène.

Pour chaque série de raies, il existe une raie limite qui correspond à la transition électronique du **niveau n_i** au **niveau n_∞** de chaque série. La différence d'énergie qui accompagne cette transition est : $\Delta E_{n_i \rightarrow n_\infty} = E_{n_\infty} - E_{n_i} = h\nu_{limite}$

ν_{limite} : est la fréquence de la raie limite

Cette transition représente l'énergie nécessaire pour amener l'électron depuis son niveau initial jusqu'à l'**infini**, c'est-à-dire le détacher complètement du noyau c'est-à-

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

dire envoyé l'électron sur le niveau d'énergie $E_{n_\infty} = 0$. Cette énergie est appelée **énergie d'ionisation** E_i de l'atome hydrogène.

Exemple: Dans le cas de la série de Lyman :

$$\Delta E = E_{n_\infty} - E_{n_1} = 0 - (-13,6) = 13,6 \text{ eV}$$

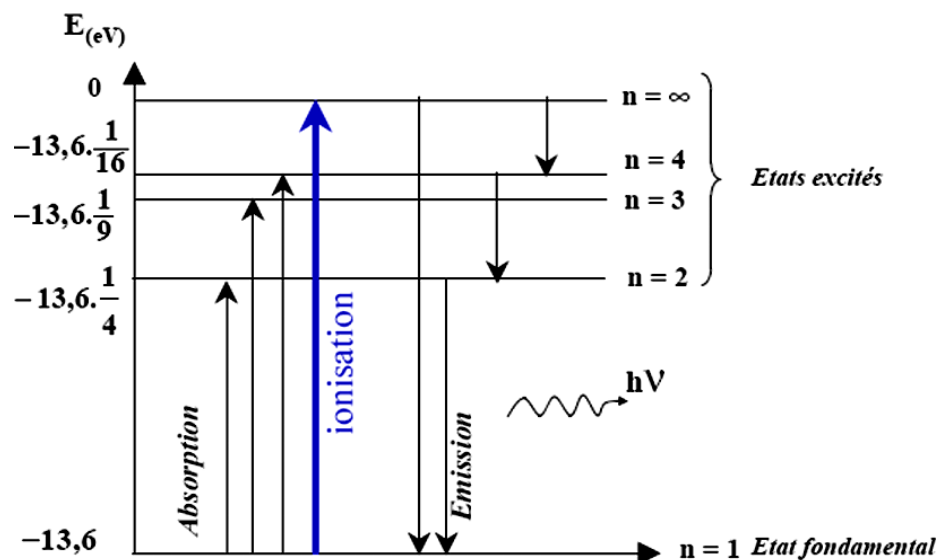


Figure 4.11. Energie d'ionisation E_i de l'atome d'hydrogène.

Les ions hydrogénoïdes

Définition : Les ions hydrogénoïdes sont des cations qui possèdent un seul électron et Z protons.

En reprenant le raisonnement de Bohr pour l'atome d'hydrogène, mais en remplaçant la charge du noyau $+e$ par $+Ze$ (où Z est le numéro atomique de l'ion hydrogénoïde), les grandeurs de l'électron deviennent :

1. Le rayon de l'orbite (r_n) :

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 m Z k e^2} n^2 = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,53 \frac{n^2}{Z} (\text{\AA})$$

2. Vitesse de l'électron (v_n) :

$$v_n = \frac{kZ2\pi e^2}{h} \frac{1}{n} = v_0 \frac{Z}{n} = 2,19 \cdot 10^6 \frac{Z}{n} (\text{m/s})$$

3. Énergie de l'électron (E_n) :

$$E_n = -\frac{k^2 e^4 Z^2 2\pi^2 m}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_1 \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

4. Modèle quantique de l'atome

Le modèle de Bohr, fondé sur la mécanique classique, ne suffit pas à décrire correctement le comportement des atomes. La physique classique rend bien compte des phénomènes à notre échelle, mais elle montre rapidement ses limites lorsqu'on s'intéresse au monde atomique. Si le modèle fonctionne pour l'atome d'hydrogène, il ne permet pas de décrire correctement les atomes polyélectroniques. C'est pour cette raison qu'une nouvelle théorie, la mécanique quantique, a été développée par des physiciens tels que Louis de Broglie, Werner Heisenberg et Erwin Schrödinger, offrant les outils nécessaires pour comprendre les phénomènes à l'échelle microscopique.

4.1. Dualité onde-corpuscule, Hypothèse de De Broglie

Louis de Broglie postule que la matière, tout comme la lumière, a un double aspect : ondulatoire et corpusculaire. Ainsi, toute particule en mouvement, comme un électron, peut être associée à une onde dont la longueur d'onde λ est donnée par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

Où m_e est la masse de la particule ; v sa vitesse et h la constante de Planck.

Selon lui, ce phénomène est observable uniquement à l'échelle microscopique, car pour les objets macroscopiques la longueur d'onde est trop petite pour être détectée.

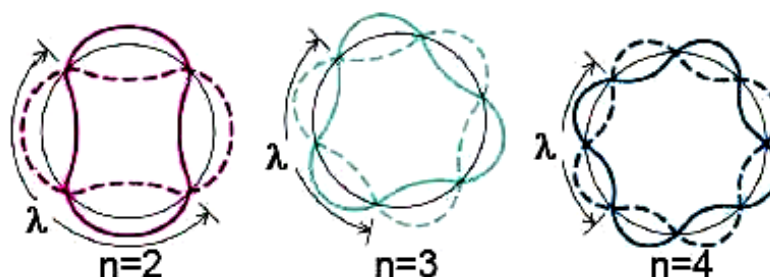


Figure 4.12. Représentation de l'électron comme une onde stationnaire.

Exemple 1 : Cas d'une particule macroscopique

Une balle de tennis de masse 0,05 Kg et de vitesse 40 m/s

$$\text{Solution : } \lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{0,05 \cdot 40} = 3,31 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

Cette longueur d'onde est très petite qu'elle ne peut être mesurée par aucun instrument existant. Elle n'a aucun sens.

Exemple 2 : Cas d'une particule microscopique

Un électron de masse $m = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg et de vitesse $v = 10^6$ m/s

$$\text{Solution : } \lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 10^6} = 7,29 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Cette longueur d'onde est tout à fait mesurable.

4.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

Selon ce principe : si une masse m est en mouvement sur une trajectoire avec une vitesse v , il est impossible de mesurer simultanément et avec précision sa position x et sa quantité de mouvement $p = m \cdot v$

La relation d'incertitude obéit à la relation : $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2\pi} = \frac{h}{4\pi}$

Δx : Incertitude sur la position

Δp : Incertitude sur la quantité de mouvement

h : Constante de Planck

Cette relation indique que le produit de l'incertitude sur la position et l'incertitude sur la quantité de mouvement d'une particule est supérieur ou égal à une constante fondamentale, déterminée par la constante de Planck.

Exemple : Si l'on considère un atome classique, pour dire que l'électron appartient à l'atome, il faut que son incertitude sur la position soit au maximum égale au diamètre de l'atome, environ 1 Å (10^{-10} m). Appliquant le principe d'Heisenberg, si on connaît la position de l'électron avec une précision de 1 Å.

Solution : $\Delta x = 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$ et $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

$$\Delta v \geq h / 4\pi \cdot m \Delta x \Rightarrow \Delta v \geq (6,62 \cdot 10^{-34} / 4\pi \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-10}) \Leftrightarrow \Delta v \geq 5,78 \cdot 10^5 \text{ m/s.}$$

L'incertitude sur la vitesse de l'électron est très grande, donc plus on connaît précisément la position de l'électron (par exemple à 1 Å près), plus l'incertitude sur sa vitesse devient grande, et inversement.

Le principe d'incertitude montre que plus on mesure précisément la position d'une particule, plus l'incertitude sur sa quantité de mouvement est grande, et inversement. En d'autres termes, plus on connaît précisément la position d'une particule, moins on peut connaître précisément sa quantité de mouvement, et vice versa. On passe alors de la notion de trajectoire à la notion de domaine de probabilité de présence que l'on appelle orbitale (l'orbitale atomique).

4.3. Fonction d'onde et équation de SCHRÖDINGER

Le modèle quantique de l'atome, également appelé pour cette raison modèle ondulatoire, ne considère plus l'électron comme une particule mais lui associe une onde. L'électron obéit alors à des lois qui ne sont plus celles de la mécanique classique (utilisé par Bohr dans son modèle), mais celles de la mécanique ondulatoire. L'atome étant dans un état d'énergie constante (par exemple, l'état fondamental de l'atome d'hydrogène). L'onde associée à un électron est une onde stationnaire. Son amplitude en chaque point de l'espace est indépendante du temps ; elle est donnée par une fonction mathématique, appelée **fonction d'onde**, ou **orbitale**, et symbolisée généralement par la lettre grecque Ψ (psi). C'est une fonction des coordonnées spatiales exprimées dans un référentiel centré sur le noyau.

4.3.1. Densité de probabilité de présence

La fonction d'onde n'a pas de signification physique, sa seule signification est mathématique. Par contre la valeur en un point de son carré Ψ^2 (ou du carré de son module Ψ^2 si c'est une fonction complexe) détermine la probabilité dP de trouver l'électron dans un volume dv autour de ce point :

$$dP = \Psi^2 dv$$

Le rapport $\frac{dP}{dv} = \Psi^2$ est appelé **densité de probabilité de présence** au point considéré.

La façon dont Ψ^2 varie dans l'espace entourant le noyau n'est pas la même selon le type d'orbitale, mais deux propriétés de Ψ^2 sont toujours vérifiées :

1. Plus on s'éloigne du noyau, moins il y a de chances de trouver l'électron. Cette probabilité ne devient vraiment nulle qu'à une distance infinie, donc l'atome n'a pas de limite précise ; on définit son espace par la zone où cette probabilité est suffisamment grande pour que l'électron soit présent.
2. Si le volume dans lequel on cherche l'électron est l'espace entier, on est certain de toujours l'y trouver, ou encore la probabilité de l'y trouver vaut **1** (= certitude). L'intégrale de Ψ^2 pour l'espace entier satisfait donc à la relation (condition de normalisation) :

$$\int \Psi^2 . dv = 1$$

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.

4.3.2. Equation de SCHRÖDINGER

Les fonctions d'onde ne sont accessibles par aucune détermination expérimentale : elles ne peuvent qu'être calculées a priori. On les obtient comme solutions d'une équation appelée **équation de Schrödinger** (physicien autrichien):

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_t - V) . \Psi = 0$$

$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$: signifie la dérivée seconde partielle de Ψ par rapport à la variable x , etc ;

E_t : énergie totale de l'électron ;

V : énergie potentielle de l'électron ;

m : masse de l'électron ;

h : constante de Planck.

L'équation de Schrödinger ne peut en général être résolue analytiquement que pour les systèmes à un seul électron, comme l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénoïdes (He^+ , Li^{2+} , etc.). Pour les autres atomes, il faut utiliser des approximations à cause des interactions entre électrons.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Les solutions de cette équation doivent satisfaire à un certain nombre de condition :

$\Psi(x,y,z)$ doit être continue en tout point

$\Psi(x,y,z)$ doit être finie en tout point

$\Psi(x,y,z) \rightarrow 0$ quand x ou y ou $z \rightarrow \infty$

Et doit en outre satisfaire à la condition de normalisation exprimée plus haut. Il en résulte que l'équation de Schrödinger n'a de solution que pour certaines valeurs de l'énergie appelée valeurs propres.

On retrouve donc, par une voie totalement différente, le principe de quantification de l'énergie de l'électron. Ces valeurs propres de l'énergie sont données par la relation :

$$E_n = -A \frac{Z^2}{n^2} \text{ avec } A = \frac{me^4}{8\varepsilon^2 h^2} \quad m \text{ et } e : \text{masse et charge de l'électron}$$

ε : permittivité du vide

h : constante de Planck

Z=1 pour l'atome d'hydrogène, **2** pour l'ion **He⁺**, **3** pour le **Li²⁺**

Soit exactement la même expression que celle qui a été déterminée par Bohr, n étant le nombre quantique principal

Pour **n=1**, on retrouve exactement la valeur du niveau fondamental de l'hydrogène telle que **E₁ = -13,6 eV**

➤ Expression générale des fonctions d'onde pour systèmes hydrogénoïdes

Comme l'atome possède une symétrie sphérique, la résolution de l'équation de Schrödinger ne peut se faire qu'en coordonnées sphériques, en fonction des trois variables r , θ et φ car dans ce système les variables se séparent

$$z = r \cos \theta$$

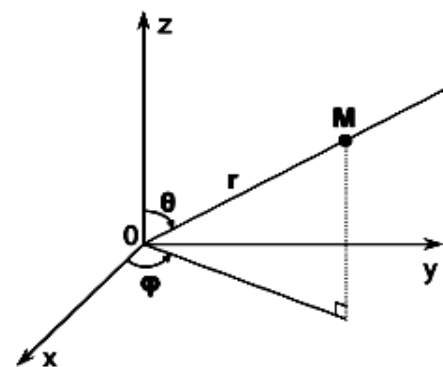
$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

r : distance à l'origine (longueur de **OM**, de 0 à l'infini)

θ : angle de **OM** avec l'axe **Oz** (de 0 à π) ;

φ : angle de projection de **OM** dans le plan **xOz** avec l'axe **Ox** (de 0 à 2π)



Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Dans ce système de coordonnées, la fonction Ψ s'écrit comme le simple produit de trois fonctions respectivement de r , θ et φ :

$$\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta, \varphi) = N R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\varphi)$$

qui dépendent de trois nombres quantiques entiers, soumis aux conditions issues de la résolution rigoureuse de l'équation :

$$n > 0 ; 0 \leq l \leq n - 1 ; -l \leq m \leq l$$

N est la constante de normalisation telle que l'intégrale sur tout l'espace du carré de la fonction soit égale à 1 selon la condition de normalisation.

La solution en φ a pour expression simple : $\Phi_{m_l}(\varphi) = \exp(i m_l \varphi)$

où m_l est un nombre entier, ce qui implique que les fonctions d'onde sont généralement complexes.

Par ailleurs La fonction d'onde Ψ des systèmes hydrogénoïdes s'exprime comme le produit d'une partie radiale, dépendant uniquement de la distance au noyau r , et d'une partie angulaire, fonction des angles θ et φ : $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

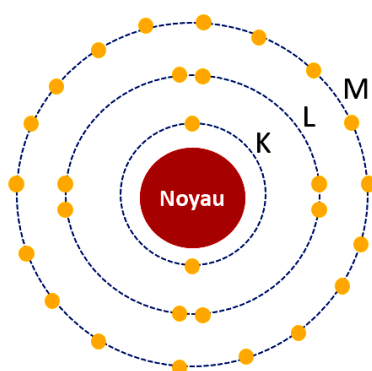
5. Les nombres quantiques

L'état quantique d'un électron dans un atome (son énergie, la forme de l'orbite, ses mouvements autour du noyau) est défini par quatre paramètres appelés **nombre quantiques**

5.1. Le nombre quantique principal « n »

Il caractérise le niveau occupé par l'électron ou la couche qu'il occupe. Ces couches sont désignées par une lettre majuscule : **K, L, M...**

Chaque niveau ou couche lui correspond un maximum de **$2n^2$** électrons.



Nom de la couche	Nombre d'électron
K	2
L	8
M	18
N	32
O	50
P	72

Les différentes couches électroniques

5.2. Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) « ℓ »

Le nombre quantique secondaire, noté ℓ (lettre L minuscule (ℓ)), définit la notion de sous-couches. Il peut prendre n valeurs, de 0 à $n-1$, et détermine la géométrie des orbitales atomiques.

$$0 \leq \ell \leq n - 1$$

ℓ	0	1	2	3
Sous couche	<i>s</i> (sharp)	<i>p</i> (principal)	<i>d</i> (diffuse)	<i>f</i> (fondamental)
Nombre d'électron max :	2	6	10	14
	$2(2\ell + 1)$			

5.3. Le nombre quantique magnétique m ou m_ℓ

Le nombre quantique magnétique « m » caractérise les différentes possibilités d'orientation spatiale des orbitales d'une même sous couche. Il caractérise la case quantique de l'électron.

Il prend $2\ell + 1$ valeurs différentes, soit $-\ell \leq m \leq +\ell$

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique, on utilise un rectangle qui peut être associée à 0, 1 ou 2 électrons : 

On représentera autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de m .

Tableau 4.1. Valeurs de m et les cases quantique correspondantes.

Valeur de m	0	-1, 0, 1	-2, -1, 0, 1, 2	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3
Présentation des cases				

5.4. Le nombre quantique de spin m_s ou s

Diverses expériences montrent que l'électron possède un moment magnétique intrinsèque, et donc un moment cinétique propre appelé **spin**, ou **nombre quantique de spin m_s** de valeur $s=1/2$, qui ne peut prendre que deux valeurs : $+1/2$ et $-1/2$. Ces deux valeurs correspondent aux deux orientations possibles du spin de l'électron par rapport à l'axe Oz, souvent qualifiées de “**spin up**” ($+1/2$) et “**spin down**” ($-1/2$).

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise : une flèche vers le haut ($\uparrow$) pour $S = +1/2$ et l'électron est placé à gauche dans la case quantique; ou une flèche vers le bas ($\downarrow$) pour $S = -1/2$ et l'électron est placé à droite dans la case quantique :

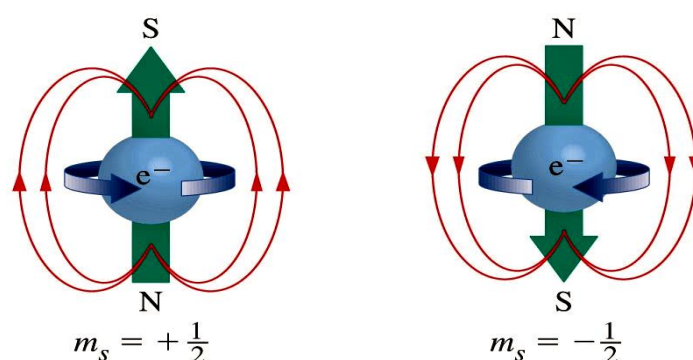
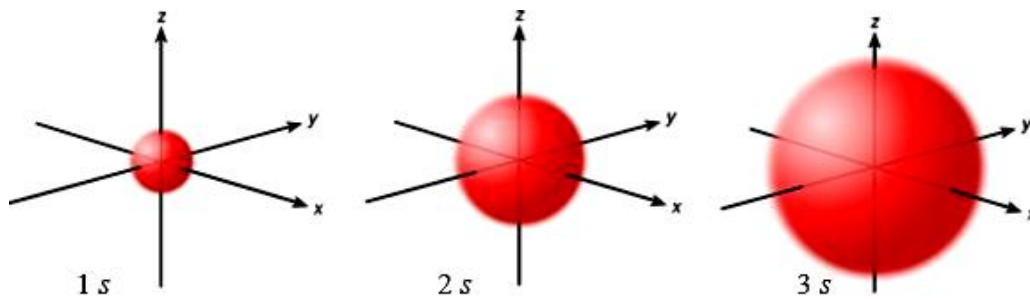


Figure 4.13. Mouvements de l'électron sur lui-même.

6. Forme géométrique des différentes orbitales atomiques

Les orbitales atomiques sont représentées par des formes géométriques à trois dimensions indiquant la région de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est de 95 %, où la densité du nuage électronique est la plus élevée.

- ✚ **Orbitales s ($\ell = m = 0$):** elles ont une **forme sphérique**, et leur taille augmente avec la valeur du nombre quantique principal n .



- ✚ **Orbitales p ($\ell = 1, m = -1, 0, +1$) :** elles sont constituées de **deux lobes** séparés par une zone de probabilité nulle appelée nœud. Elles sont identifiées en fonction de l'axe du système de coordonnées (x, y, z) selon lequel l'orbitale est orientée.
- ✚ **Orbitales d ($\ell = 2, m = -2, -1, 0, +1, +2$):** les cinq orbitales de cette sous-couche présentent des **formes géométriques plus complexes**, généralement composées de **lobes multiples**. on trouve ces orbitales à partir de $n = 3$

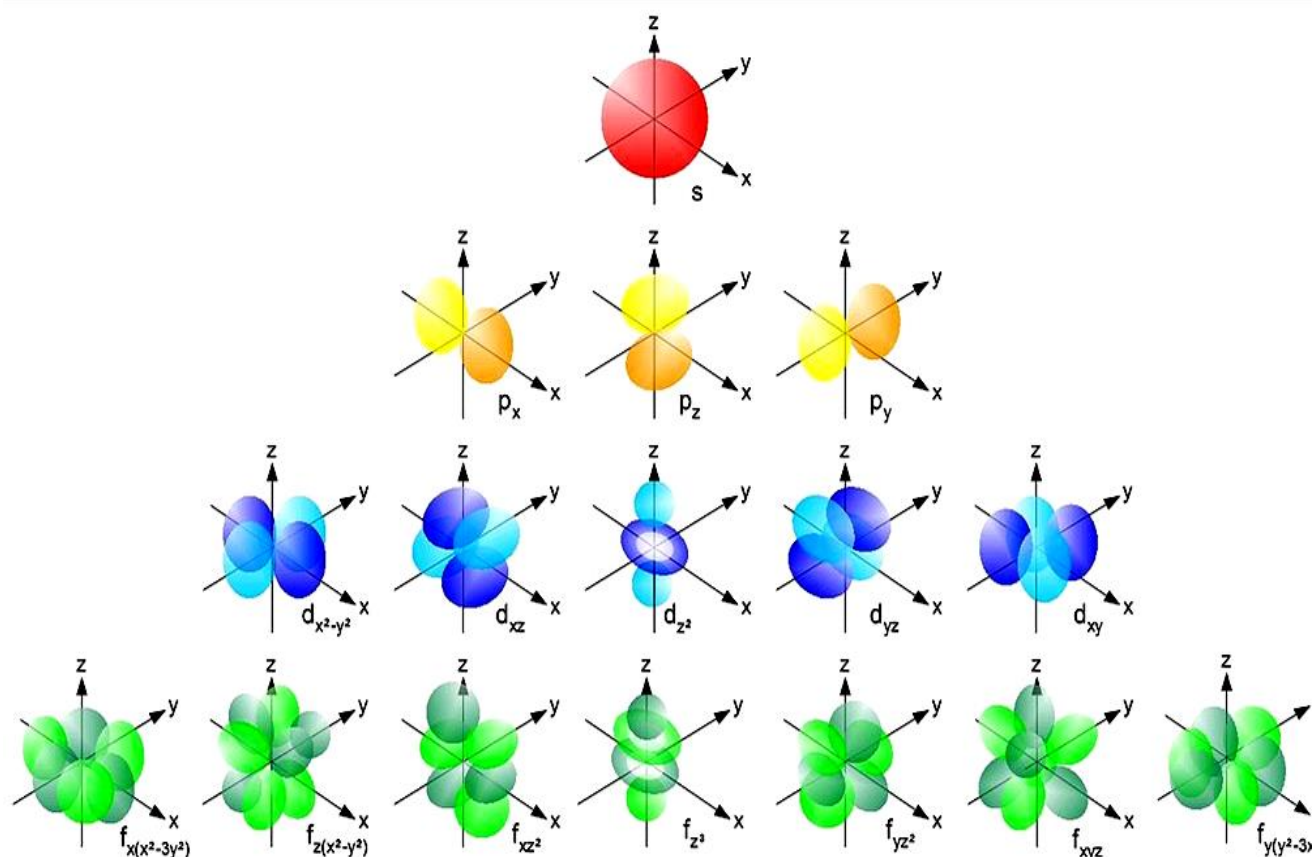


Figure 4.14. Représentation des orbitales atomiques.

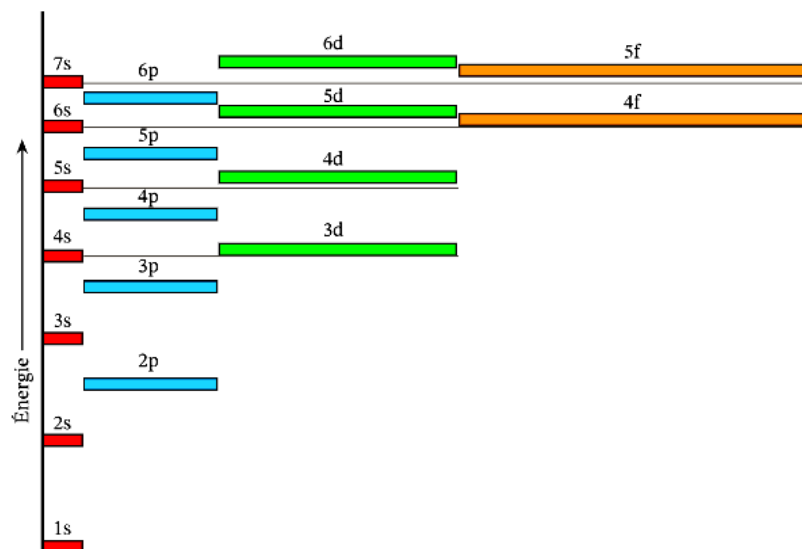
7. Configuration électronique des atomes et ions

La configuration électronique d'un atome décrit comment les électrons sont répartis dans les différentes orbitales atomiques de l'atome. Elle est déterminée par le nombre d'électrons (Z) de l'atome et la façon dont ils sont répartis dans les différentes couches électroniques. L'ordre de remplissage des électrons sur les orbitales atomiques obéit à trois règles : le **principe de stabilité**, le **principe d'exclusion de Pauli**, et la **règle de Hund**.

7.1. Principe de stabilité (Règle de Klechkowski)

Le principe stipule que dans tout atome, les électrons doivent remplir les orbitales atomiques de plus faible énergie avant de pouvoir remplir les orbitales atomiques de plus haute énergie. Le diagramme ci-dessous montre les niveaux d'énergie relatifs des dix-huit premières sous-couches d'électrons.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

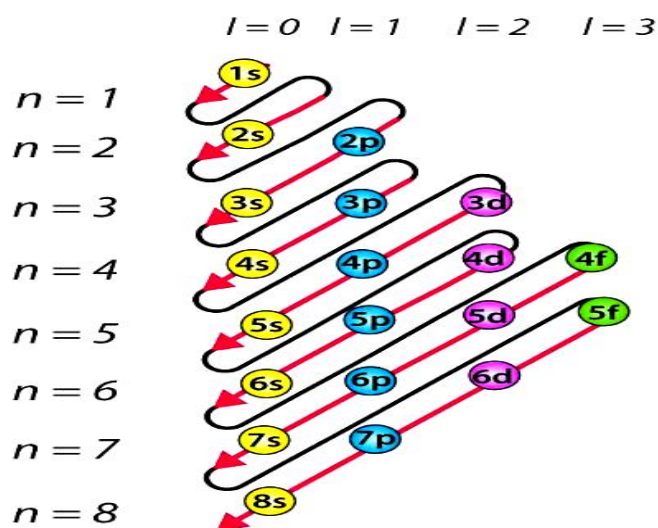


L'ordre de remplissage des orbitales se fait suivant les valeurs croissantes de $n + l$. A égalité, on remplit les orbitales du n le plus faible en premier. Donc, on aura : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p,

Exemple :

4d ($n=4, l=2$) $\Rightarrow n+l=5$

5s ($n=5, l=0$) $\Rightarrow n+l=5 \Rightarrow$ On remplit la 5s avant la 4d



Cette approche garantit que les électrons sont répartis de manière équilibrée dans les différentes couches et sous-couches électroniques, ce qui minimise l'énergie totale de l'atome.

Simplification d'écriture de la structure électronique

Pour simplifier l'écriture de la configuration électronique, on remplace toutes les couches internes par le symbole du gaz rare qui les contient déjà. Ensuite, on ajoute uniquement les électrons de la couche externe.

Configuration du gaz rare + couche externe

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Avec : gaz rare : le gaz dont le numéro atomique est le plus proche possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur.

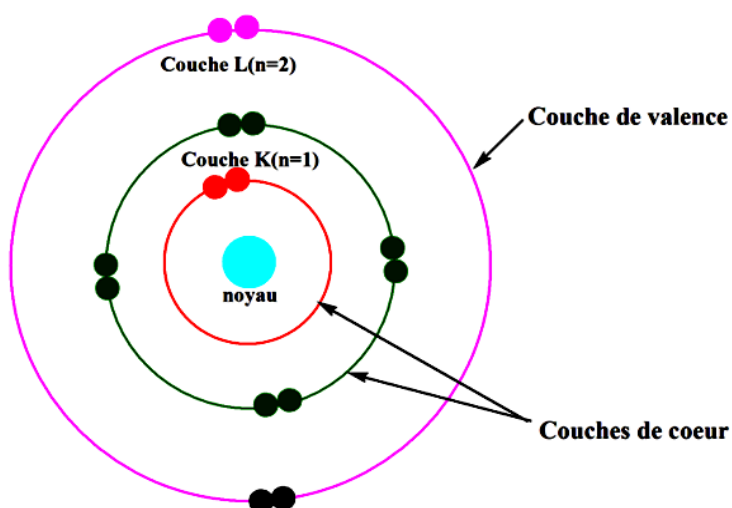
Gaz rare	Symbole	Z
Hélium	He	2
Néon	Ne	10
Argon	Ar	18
Krypton	Kr	36
Xénon	Xe	54
Radon	Rn	86

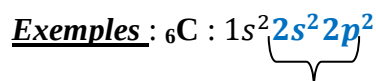
Exemple : ${}_{53}\text{I} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

On écrira simplement : $[\text{Kr}]_{36} 4d^{10} 5s^2 5p^5$

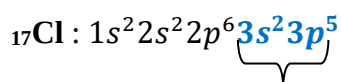
Couche de valence

Elle correspond à la couche la plus externe occupée par les électrons. C'est-à-dire celle dont le nombre quantique principal n est le plus élevé. Ce sont les électrons de cette couche qui déterminent les propriétés chimiques de l'élément. Les couches plus internes sont appelées : couches de cœur.

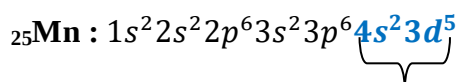




Couche de valence



Couche de valence

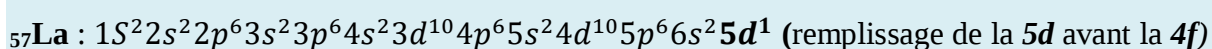
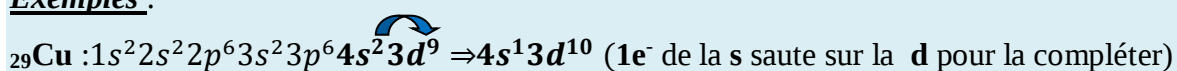


Couche de valence

✚ **Exceptions à la règle de Klechkowski concernant le remplissage des orbitales « d » et « f » :**

Ces exceptions concernent les éléments possédant une sous-couche **d** ou **f** incomplète, car une sous-couche totalement remplie ou à 1/2 remplie confère une plus grande stabilité aux atomes. Ce principe s'applique particulièrement aux configurations du type **d⁹ s²** (Cu, Ag et Au) et **d⁴ s²** (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en **d¹⁰ s¹** et **d⁵ s¹**. On peut considérer qu'un électron de la sous-couche **s** saute sur la sous-couche **d** pour la compléter à 5 ou 10 électrons. La configuration obtenue est alors 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.

Exemples :



✚ **Configuration électronique des ions**

Pour établir la configuration électronique d'un ion, s'il s'agit d'un cation enlever un ou plusieurs électrons, s'il s'agit d'un anion ajouter un ou plusieurs électrons. Dans ce cas chaque élément va essayer d'obtenir la configuration électronique du **gaz rare (très stable)** qui lui est le **plus proche**.

Ce sont les ions les plus stables susceptibles de se former dans le but d'acquérir la structure stable du gaz noble le plus proche.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Exemple :

L'ion F^- possède un électron de plus que l'atome de fluor F , soit $Z+1=9+1=10$: sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 = [Ne]$, alors que celle de F est $1s^2 2s^2 2p^5$.

L'ion Ca^{2+} possède deux électrons de moins que l'atome de calcium Ca , soit $Z-2=20-2=18$: sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 = [Ar]$, alors que celle de Ca est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

7.2. Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir les quatre nombres quantiques identiques (n , ℓ , m , s). Autrement dit, dans une case quantique, les électrons doivent avoir des spins anti parallèles.

Exemple :

${}_2He : 1S^2$ électron (1) $\rightarrow$  $\leftarrow$ électron (2)

Electron (1) : $n=1$; $\ell=m=0$, $s= +1/2$

Electron (2) : $n=1$; $\ell=m=0$, $s= -1/2$

Remarque :

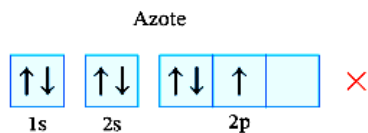
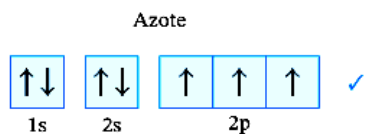
1. A une couche donnée, correspond n^2 orbitales atomiques et $2n^2$ électrons.
2. Une orbitale atomique se sature à 2 électrons.
3. Si l'orbitale ne contient qu'un seul électron, celui-ci est dit non apparié ou célibataire 
4. Une orbital vide constitue une lacune électronique 

7.3. Règle de Hund

Les électrons d'un même niveau quantique [n , ℓ] se répartissent dans le maximum des cases quantiques de ce niveau ou encore les électrons ne se regroupent en doublets que lorsque toutes les cases ont accueilli un électron.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Exemple : ${}^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$

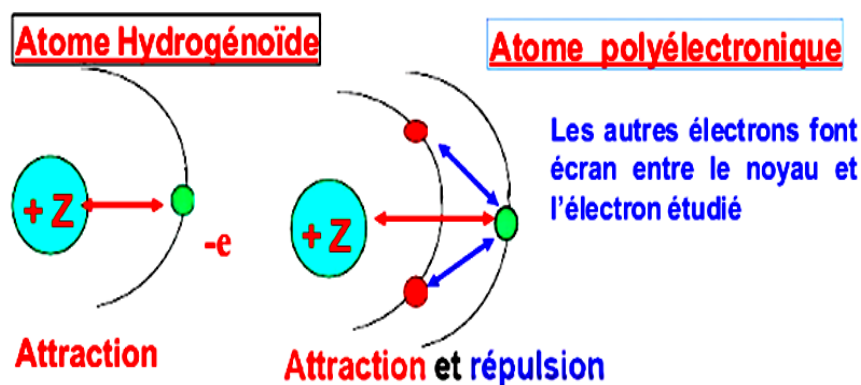


Propriétés magnétiques :

- **Diamagnétisme** : Les atomes ne possédant pas d'électrons célibataires sont dit diamagnétiques (*Exemple*: ${}_{10}\text{Ne} : 1s^2 2s^2 2p^6$).
- **Paramagnétisme** : Les atomes possédant des électrons célibataires sont dit paramagnétiques (*Exemple*: ${}^8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$).

8. Effet d'écran : approximation de SLATER

Dans un atome polyélectronique (plusieurs électrons), l'attraction du noyau sur un électron est diminuée du fait de la répulsion entre électrons : on dit que les électrons internes (plus proche du noyau que l'électron considéré) font écran sur l'électron externe. Les électrons 2s et 2p subissent l'écrantage des électrons 1s. L'écrantage pour un électron sur l'orbitale 2p est plus fort que celui d'un électron sur une orbitale 2s du fait de la forme des orbitales.



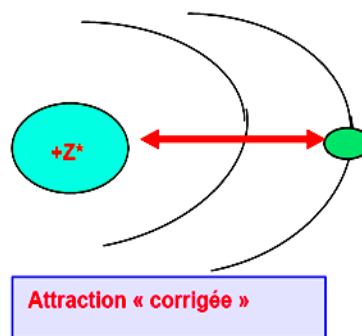
Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

La charge Z du noyau de l'atome devient alors une charge effective Z^* . Cette charge tient compte à la fois de l'attraction **noyau-électron** et des répulsions **électrons-électron** (effet d'écran)

$$Z^* = Z - \sum \sigma$$

σ : Constante d'écran

Modèle de SLATER :



8.1. Règles de SLATER (calcul de la charge effective Z^*)

1. Ecrire la configuration électronique de l'élément en utilisant les groupes suivants et dans l'ordre suivant :

Groupes de Slater : [1s] ; [2s , 2p] ; [3s , 3p] [3d] ; [4s , 4p] [4d] [4f] ; [5s , 5p] [5d] ; [5f]..

2. Valeur de la constante d'écran

- ✚ **Électrons du même groupe** : $\sigma = 0,35$ (sauf pour 1s ou $\sigma = 0,3$)
- ✚ **Électrons d'un groupe plus externe** (situé à droite du groupe étudié) : $\sigma = 0$
- ✚ **l'électron considéré appartient à un groupe [ns ; np] :**

Deux cas à distinguer :

- Les électrons du groupe immédiatement inférieur (**n-1**) ont un effet d'écran de $\sigma = 0,85$
- Les électrons des **groupes plus internes** (**n-2**) ; (**n-3**) ; **etc.** ont un effet d'écran $\sigma = 1$

✚ **l'électron considéré appartient à un groupe [n d] ou [n f]**

Les électrons de tous les groupes plus internes (**n-1**) ; (**n-2**) ; (**n-3**) ; **etc.** ont un effet d'écran $\sigma = 1$.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

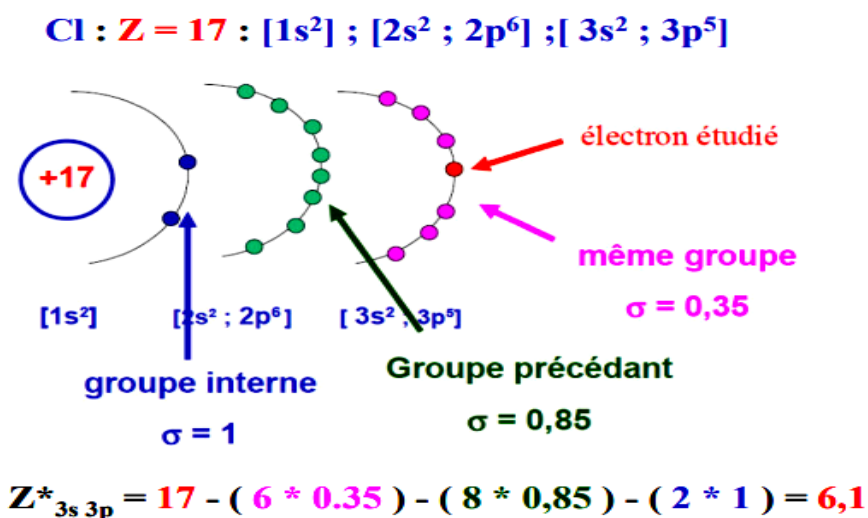
Le tableau suivant résume ces règles :

Groupe d'origine de l'électron considéré	Contribution des autres électrons			
	électrons des couches n-2, n-3,...	électrons de la couche n-1	Autres électrons du même groupe ^a	électrons des couches n+1, n+2,...
S,p	1	0,85	0,35	0
d	1	1	0,35	0
f	1	1	0,35	0

^a sauf pour le groupe (1s), la contribution de l'autre électron est de 0,3.

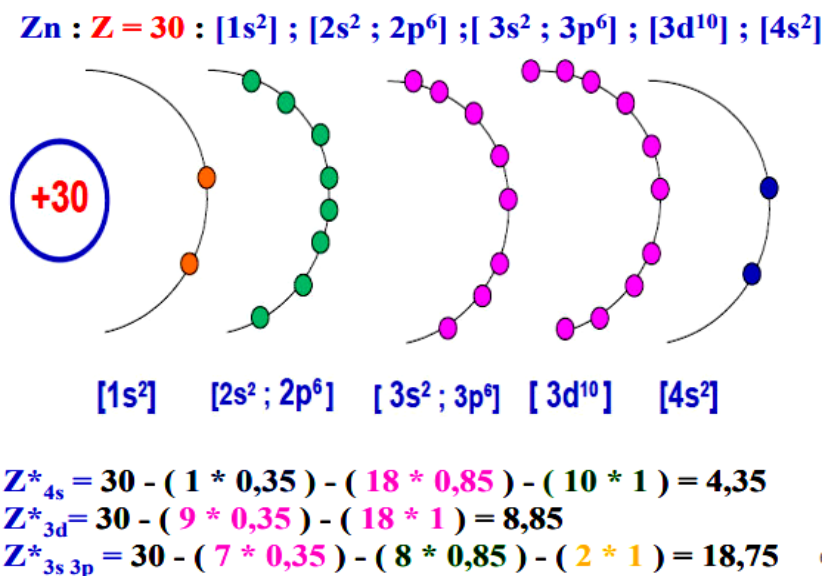
Exemples

Exemple 1 : électron étudié est situé dans la dernière couche du **Chlore (Cl (Z=17))**



Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Exemple 2 : atome de Zinc (Zn (Z=30)): électron étudié sur les couches : 4s ; 3d et 3s3p.



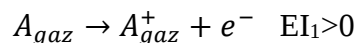
Pour un meilleur accord avec l'expérience, Slater propose la valeur de n^* à partir de la 4ème période.

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3,7	4	4,2

8.2. Calcul des énergies d'ionisation

Par définition ioniser un atome c'est lui enlever un ou plusieurs électrons

✚ l'énergie de première ionisation d'un atome est l'énergie nécessaire pour extraire un électron de l'atome à l'état gazeux.



$$EI_1 = E_{A^+} + E_{e^-} - E_A$$

$E_{e^-} = 0$ car l'électron est à l'infini et donc il n'y a plus d'interactions avec le noyau

$$\Rightarrow EI_1 = E_{A^+} - E_A$$

En évaluant l'énergie de A et de A⁺ on pourra évaluer l'énergie d'ionisation par différence entre les deux. L'énergie totale va être évaluée par la somme des énergies individuelles de tous ses électrons.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

✚ l'énergie de la seconde ionisation est l'énergie nécessaire pour extraire un second électron $A_{gaz} \rightarrow A_{gaz}^{2+} + e^-$

8.3. Calcul du rayon et de l'énergie d'une orbite d'un atome

✚ Pour les ions hydrogénoïde (Bohr): $r = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,53 \frac{n^2}{Z} (\text{\AA})$; $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$

✚ Pour les atomes polyélectroniques (Slater): $r = 0,53 \frac{n^{*2}}{Z^*} (\text{\AA})$; $E_i = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n_i^{*2}} (\text{eV})$

L'énergie de l'atome = somme des énergies orbitales de tous ses électrons $E_T = \sum E_{n,l}$

Exercices d'application

Exercice 1

La longueur d'onde seuil d'une photocathode au césium est $\lambda_0 = 660 \text{ nm}$.

Si on éclaire cette photocathode avec une lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 440 \text{ nm}$.

1. Quel est le phénomène observé ?
2. Déterminer l'énergie cinétique maximale d'un électron émis par la cathode.
3. Déterminer la vitesse de cet électron.

Données : $h : 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$.

Solution :

1. Pour qu'il y ait effet photoélectrique il faut que :

$$h\nu > h\nu_0 \Rightarrow \nu > \nu_0 \Rightarrow \frac{c}{\lambda} > \frac{c}{\lambda_0} \Rightarrow \lambda < \lambda_0$$

Nous avons $\lambda(440 \text{ nm}) < \lambda_0(660 \text{ nm}) \Rightarrow$ on aura donc une émission d'électron du métal sous l'effet de la lumière « effet photoélectrique »

2. Nous avons : $E = E_0 + E_c \Rightarrow E_c = E - E_0 = \frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda_0} = hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)$

$$\text{AN : } E_c = 6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \left(\frac{1}{440 \cdot 10^{-9}} - \frac{1}{660 \cdot 10^{-9}} \right) = 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

L'énergie cinétique est de $E_c = 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

3. La vitesse de l'électron : $E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_c}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-19}}{9,1 \cdot 10^{-31}}} = 5,75 \cdot 10^5 \text{ m/s}$

La vitesse de l'électron vaut : $5,75 \cdot 10^5 \text{ m/s}$

Exercice 2

1. Donner la définition d'un hydrogénoïde
2. Les ions ${}^1_1\text{H}^+$, ${}^3_3\text{Li}^{2+}$, ${}^4_4\text{Be}^{2+}$ et ${}^8_8\text{O}^{2-}$ sont-ils des hydrogénoïdes ?
3. Quelle énergie doit absorber l'ion Li^{2+} pour que l'électron passe du niveau fondamental au deuxième niveau excité ? Quelle est la longueur d'onde du rayonnement capable de provoquer cette transition ?
4. Calculer en eV et en Joule, l'énergie d'ionisation de l'ion ${}^3_3\text{Li}^{2+}$. A quoi correspond cette énergie ?
5. Calculer le rayon de l'orbitale de l'électron à l'état fondamental pour l'hydrogénoïde et donner celui de l'hydrogène.

Données: $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Solution:

1. Un hydrogénoïde est un ion mono atomique ne possédant qu'un seul électron tournant autour du noyau.
2. En calculons $Z-q$ on trouve que l'ion ${}^3_3\text{Li}^{2+}$ est le seul hydrogénoïde parmi les ions donnés car c'est le seul qui correspond à $Z-q=1$.
3. a. L'énergie absorbée pour que l'électron passe du niveau fondamental au deuxième niveau excité :

Transition 1 $\rightarrow$ 3

$$E_n = \frac{-13,6 Z^2}{n^2}, \quad Z = 3$$

$$\Delta E = -13,6 Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \Rightarrow \Delta E = -13,6 \cdot 3^2 \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{1^2} \right) \Rightarrow \Delta E = 108,8 \text{ eV} = 1,74 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

3. b. Calcul de la longueur d'onde λ :

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h c}{|\Delta E|} \Rightarrow \lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1,74 \cdot 10^{-17}} \Rightarrow \lambda = 11,4 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 11,4 \text{ nm}$$

4. Calcul de l'énergie d'ionisation E_i :

$$E_i = E_{\infty} - E_1 \Rightarrow E_i = \frac{-13,6 \cdot 3^2}{\infty} + \frac{13,6 \cdot 3^2}{1^2} = 122,4 \text{ eV}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \Rightarrow E_i = 1,95 \cdot 10^{-17} \text{ J}$$

Cette énergie correspond à l'énergie nécessaire pour arracher l'électron de son atome

5. Calcul du rayon de l'hydrogénoïde :

❖ L'expression du rayon pour un hydrogénoïde est : $r = \frac{0,53 \cdot n^2}{Z}$

à l'état fondamental $n = 1 \Rightarrow r = \frac{0,53 \cdot 1}{3} = 0,1766 \text{ \AA}$

❖ Le rayon de l'hydrogène : $r = a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ (rayon de Bohr)

Exercice 3

Une radiation, de longueur d'onde $\lambda = 5,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, provoque l'ionisation d'un ion hydrogénoïde initialement à l'état fondamental.

1. Calculer l'énergie d'ionisation de cet ion (en joules et en eV).
2. Déduire la valeur de son numéro atomique Z ainsi que la charge portée par cet ion.
3. Calculer la valeur du rayon de l'orbite électronique de cet ion pris dans son premier état excité.
4. Calculer la vitesse de l'électron sur cette même orbite.
5. Calculer l'incertitude sur la valeur du rayon (position Δx) sachant que l'incertitude relative sur la vitesse ($\frac{\Delta v}{v} = 10^{-3}$) ; commenter le résultat.

Données : $h : 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$; $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$

Solution :

1. Energie d'ionisation $E_i : = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{5,7 \cdot 10^{-9}} = 3,4842 \cdot 10^{-17} \text{ J} = 217,76 \text{ eV}$

2. $E_i = E_\infty - E_1 = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} = 13,6 Z^2 = 217,76 \Rightarrow Z = 4$

$Z - (n^+) = 1 \Rightarrow (n^+) = 3^+ ; \text{ d'où : } {}_4\text{X}^{3+}$

3. Premier état excité : $n = n_1 + 1 = 1 + 1 = 2$

$$r = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,53 \cdot \frac{2^2}{4} = 0,53 \text{ \AA}$$

4. D'après les Postulats de Bohr : $mvr = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow v = 4,37 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$

5. $\Delta p * \Delta x \geq \frac{h}{4\pi} \Rightarrow \Delta (m_e v) * \Delta x \geq \frac{h}{4\pi} \Leftrightarrow \Delta x \geq \frac{h}{4\pi * m_e * \Delta v} \Rightarrow \Delta x \approx 1,3 \times 10^{-8} \text{ m} \Rightarrow \Delta x \approx 130 \text{ \AA}$

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Exercice 4

La résolution de l'équation de Schrödinger donne des fonctions d'onde $\Psi_{n,\ell,m}$ traduisant le mouvement de l'électron dans son orbitale. Certaines de ses solutions sont :

$$\Psi_{000}, \Psi_{210}, \Psi_{100}, \Psi_{110}, \Psi_{311}, \Psi_{111}, \Psi_{210}, \Psi_{322}$$

1. Parmi ces solutions, quelles sont celles qui ne sont pas permises ? Expliquer
2. Pour les solutions permises, donner les orbitales atomiques correspondantes

Solution

1. Les solutions qui ne sont pas permises :

Ψ_{000} : n toujours supérieur à 0 ($n > 0$).

Ψ_{210} : si $n=2 \rightarrow \ell = 0, 1 (\ell \geq 0)$.

Ψ_{110} : si $n=1 \rightarrow \ell$ peut prendre uniquement la valeur de 0 ($0 \leq \ell \leq n - 1$).

Ψ_{111} : si $n=1 \rightarrow \ell$ peut prendre uniquement la valeur de 0.

2. Les orbitales atomiques correspondantes aux solutions permises :

$\Psi_{100} \rightarrow$ Correspond à l'orbitale atomiques 1s.

Ψ_{311} : Correspond à l'orbitale atomique $3p_z$.

Ψ_{210} : Correspond à l'orbitale atomique $2p_y$.

Ψ_{322} : Correspond à l'orbitale atomique $3d_{xy}$.

Exercice 5

Le numéro atomique du bismuth est $Z = 83$.

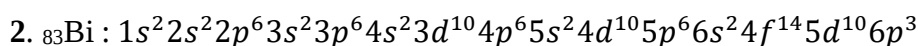
1. À quel nombre quantique correspond la lettre f ? À partir de quelle valeur de n , y a-t-il des orbitales nf ? Combien y a-t-il d'orbitales nf dans un même niveau n ? Combien d'électrons peuvent-elles accueillir au maximum ?
2. Ecrire la configuration électronique complète du bismuth à l'état fondamental. Le xénon a pour numéro atomique 54. Ecrire la configuration électronique du bismuth en notation condensée.
3. Justifier l'existence des ions Bi^{3+} et Bi^{5+} .

Solution

1. La lettre f désigne l'état caractérisé par la valeur du nombre quantique secondaire $l=3$. Comme l est au maximum égal à $n-1$, il ne peut y avoir d'orbitale f qu'à partir de $n=4$. Le nombre d'orbitale nf est donné par l'ensemble des valeurs possibles de m , soit -3, -2, -1, 0,

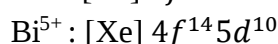
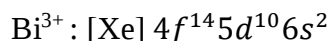
Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

+1, +2, +3 : il ya sept orbitales nf dans un même niveau n ; elles peuvent accueillir deux électrons chacune, soit quatorze électrons au total.



ou encore $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$

3. L'ion Bi^{3+} résulte de l'ionisation des trois électrons $6p$. Pour l'ion Bi^{5+} , il faut encore enlever les deux électrons de $6s$.



Dans les deux cas, les structures obtenues sont relativement stables car elles se terminent avec des sous couches pleines.

Exercice 6

I) Calculer le numéro atomique effectif Z^* pour :

1. Chaque électron de l'atome du néon ($Z=10$)
2. L'électron le plus externe de l'élément Si ($Z=14$)

II) En utilisant l'approximation de Slater, calculer l'énergie totale de l'atome du phosphore ($Z=15$)

Solution :

1. Ne ($Z=10$) : les 10 électrons de l'atome du néon sont répartis en 2 groupes de Slater tel que : Ne : $(1s^2) (2s^2 2p^6)$

- Groupe : $1s^2$

$$\text{Nous avons : } Z_{1s}^* = Z - \sigma_{ij} \text{ avec } i=j=1 \Rightarrow Z_{1s}^* = Z - \sigma_{1s-1s} \Rightarrow Z_{1s}^* = 10 - 0,30 = 9,70$$

- Groupe : $2s^2 2p^6$

$$\text{Nous avons : } Z_{2s\,sp}^* = Z - \sum \sigma_{ij} = Z - (2\sigma_{2s2p-1s} + 7\sigma_{2s2p-2s2p})$$

$$\Rightarrow Z_{2s\,sp}^* = 10 - [(2 * 0,85) + (7 * 0,35)] = 5,85$$

2. L'électron le plus externe de l'élément Si ($Z=14$) :

Si ($Z=14$) : $(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^2)$; trois groupes de Slater : groupe 1 ($1s^2$), groupe 2 ($2s^2 2p^6$), groupe 3 ($3s^2 3p^2$)

L'électron le plus externe est l'un des électrons du **groupe 3** puisque les électrons d'un même groupe sont identiques.

$$\text{Nous avons : } Z_{3s3p}^* = Z - (2\sigma_{3s3p-1s} + 8\sigma_{3s3p-2s2p} + 3\sigma_{3s3p-3s3p})$$

$$\Rightarrow Z_{3s3p}^* = 14 - [(2*1) + (8*0,85) + (3*0,35)] = 4,15$$

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

II) Calcul de l'énergie totale de l'atome du phosphore ($Z=15$).

L'énergie d'un atome polyélectronique est la somme des énergies de ses électrons :

$$E_{\text{tot}} = \sum E_{n,l} \text{ avec : } E_{n,l} = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

Calculons d'abord les énergies des électrons de l'atome de phosphore.

Nous avons : P ($Z=15$) ($1s^2$)($2s^22p^6$)($3s^23p^3$) trois groupes de Slater : groupe 1 ($1s^2$), groupe 2 ($2s^22p^6$), groupe 3 ($3s^23p^3$)

- **Groupe 1 ($1s^2$) :**

$$\text{Calculons } Z_{1s}^* : Z_{1s}^* = Z - \sigma_{1s-1s} = 15 - 0,30 = 14,70$$

$$\text{L'énergie } E_{1s} = -13,6 \frac{Z_{1s}^{*2}}{n^{*2}} \text{ avec } n^* = 1 \Rightarrow E_{1s} = -13,6 \frac{(14,70)^2}{(1)^2} = -2938,824 \text{ eV}$$

- **Groupe 2 ($2s^22p^6$) :**

$$\begin{aligned} \text{Calculons } Z_{2s2p}^* : Z_{2s2p}^* &= Z - (2\sigma_{2s2p-1s} + 7\sigma_{2s2p-2s2p}) \\ \Rightarrow Z_{2s2p}^* &= 15 - [(2 * 0,85) + (7 * 0,35)] = 10,85 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{L'énergie } E_{2s2p} &= -13,6 \frac{Z_{2s2p}^{*2}}{n^{*2}} \text{ avec } n^* = 2 \\ \Rightarrow E_{2s2p} &= -13,6 \left(\frac{(10,85)^2}{(2)^2} \right) = -400,25 \text{ eV} \end{aligned}$$

- **Groupe 3 ($3s^23p^3$) :**

$$\begin{aligned} \text{Calculons } Z_{3s3p}^* : Z_{3s3p}^* &= Z - (2 * \sigma_{3s3p-1s} + 8 * \sigma_{3s3p-2s2p} + 4 * \sigma_{3s3p-3s3p}) \\ \Rightarrow Z_{3s3p}^* &= 15 - [(2 * 1) + (8 * 0,85) + (4 * 0,35)] = 4,8 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{L'énergie } E_{3s3p} &= -13,6 \frac{Z_{3s3p}^{*2}}{n^{*2}} \text{ avec } n^* = 3 \\ \Rightarrow E_{3s3p} &= -13,6 \left(\frac{(4,8)^2}{(3)^2} \right) = -34,81 \text{ eV} \end{aligned}$$

L'énergie totale de l'atome de phosphore est donc :

$$E_{\text{tot}} = -(2 * 2938,824 + 8 * 400,25 + 5 * 34,81) = -9253,698 \text{ eV}$$

$$E_{\text{tot}} (\text{P}) = -9253,698 \text{ eV}$$

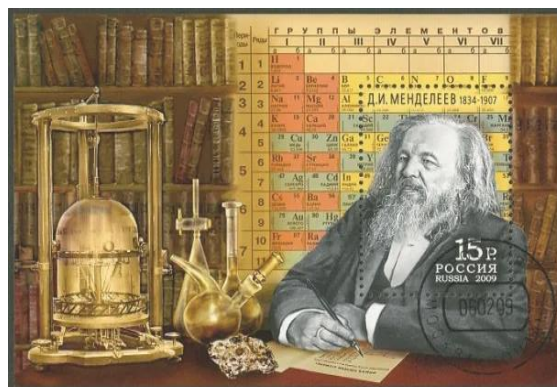
CHAPITRE 5

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES
ÉLÉMENTS

Chapitre 5 : Classification périodique des éléments

1. Historique de la classification des éléments chimiques

La multiplication des découvertes d'éléments chimiques au XIX^{ème} siècle a conduit inévitablement les chimistes à chercher à les classer. Les premières tentatives de classification datent du début du XIX^{ème} siècle. En 1864, Olding eut l'idée de fonder un classement basé sur les "poids atomiques", que nous appelons actuellement masses atomiques molaires. En 1869, Dimitri Ivanov Mendeleïev reprend ce classement en privilégiant les analogies structurales et chimiques des corps simples ou composés: l'état physique, les températures de fusion et d'ébullition et les réactions avec l'oxygène, l'hydrogène et le chlore. Le tableau obtenu présentait des cases vides correspondant à des éléments inconnus. Cela lui permit des prévisions valables sur les éléments à découvrir. Mendeleïev put prévoir par exemple l'existence et les propriétés d'éléments absents de son tableau : le scandium (découvert en 1879 par L.F. Nilson), le gallium (par P.E Lecoq de Boisbaudran en 1875) et le germanium (par C.A. Winkler en 1886).



2. Classification périodique actuelle ou moderne

La classification périodique actuelle est fondée sur les configurations électroniques des atomes, tout en conservant l'objectif initial de regrouper les éléments présentant des propriétés physiques et chimiques voisines. Les éléments y sont classés par **ordre croissant du numéro atomique Z**.

- Les éléments dont les atomes ont la **même couche externe (même n)** sont rangés dans une **période (ligne)**.
- Les éléments de même **structure électronique externe** possèdent des propriétés chimiques similaires et de ce fait, ils sont rangés dans la **même colonne**.
- Le tableau périodique comporte environ 118 éléments y compris les éléments artificiels, et se compose de **4 blocs (s, p, d et f)**

Chapitre 5: Classification périodique des éléments

- Les colonnes **1** et **2** correspondent au remplissage des électrons **ns** : *c'est le bloc s.*
- Les colonnes **3** à **12** correspondent au remplissage des électrons **$(n-1)d$** : *c'est le bloc d.*
- Les colonnes **13** à **18** correspondent au remplissage des électrons **np** : *c'est le bloc p.*
- Les **lanthanides** et les **actinides** correspondent au remplissage des orbitales **$(n-2)f$** : *c'est le bloc f.*

Bloc s		Bloc d										Bloc p					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							

Bloc f													
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figure 5.1. Les différents blocs de la classification périodique.

- Il comporte **7 périodes** (lignes horizontales) et **18 colonnes** (lignes verticales)

2.1. Groupes et sous groupes chimiques

Chaque **colonne verticale** représente un **groupe chimique** aux propriétés analogues. Le groupe est caractérisé par le nombre d'électron de valence, numéroté par un chiffre romain de **I** à **VIII**. De plus dans chaque groupe on distingue les sous groupes ou les familles.

Les sous groupes sont désigné par la lettre **A** ou **B**

Chapitre 5: Classification périodique des éléments

- ✚ **Sous groupe A** (I_A jusqu'à $VIII_A$) : Il contient les éléments dont la sous-couche externe est de type ns ou np . Le **groupe VIIIA**, également noté **0**, regroupe les éléments dont la couche externe est **saturée** (ns^2np^6), ce qui leur confère une **grande stabilité**. Ces éléments sont caractérisés par un **degré d'oxydation nul**, ce qui explique leur **absence quasi totale de réactivité chimique**. Ils constituent la famille des **gaz rares** (ou **gaz nobles**).
- ✚ **Sous groupe B** : Contient les éléments dont la couche externe contient la sous couche d le numéro de groupe correspond au nombre d'électrons de la couche externe soit, $(ns+(n-1)d)$. Toutefois, lorsque ce total est égal à **8, 9 ou 10**, les éléments appartiennent au **groupe VIIIB**, constitué de trois colonnes.
Lorsque le total est **11 ou 12**, les éléments relèvent respectivement **des groupes IB et IIB**.
Les indices **I, II, III,...** indiquent le nombre d'électron de la couche de valence

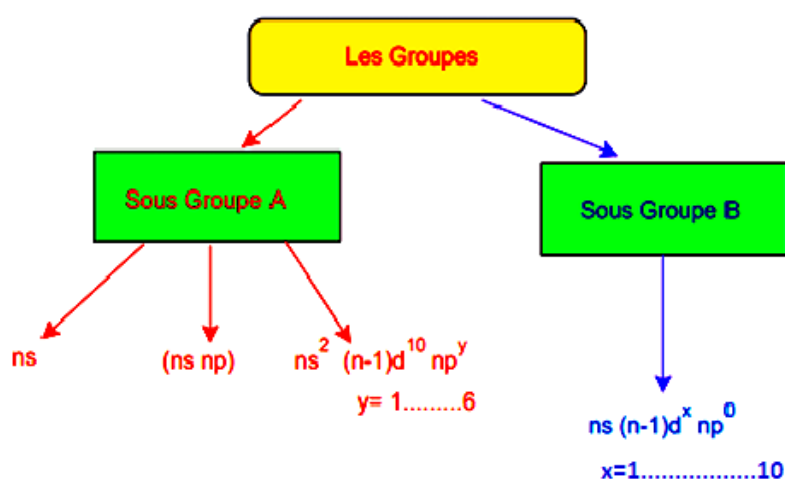


Figure 5.2. Sous-groupes A et B selon la configuration électronique de valence.

Tableau 5.1. Correspondance entre groupes, sous-groupes et colonnes du tableau périodique

Groupe	<i>I</i>		<i>II</i>		<i>III</i>		<i>IV</i>		<i>V</i>		<i>VI</i>		<i>VII</i>		<i>VIII</i>			<i>0</i>
Sous groupe	I_A	I_B	II_A	II_B	III_A	III_B	IV_A	IV_B	V_A	V_B	VI_A	VI_B	VII_A	VII_B	<i>VIII_B</i>			$VIII_A$
colonne	1	11	2	12	13	3	14	4	15	5	16	6	17	7	8	9	10	18

Chapitre 5: Classification périodique des éléments

Remarque: Le groupe VIII_B est formé de 03 colonnes 8, 9 et 10 dont les éléments présentent des analogies dans le sens horizontal et vertical. Ce sont la triade.

Exemple d'application: Situer les éléments suivant : ${}_6\text{C}$, ${}_3\text{Li}$; ${}_{18}\text{Ar}$ dans le tableau (trouver la période, groupe, sous groupe et bloc).

Solution:

Élément	configuration	période	groupe	sous groupe	bloc
${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	2	II	A	p
${}_3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	2	I	A	s
${}_{18}\text{Ar}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	3	VIII	A	p

2.2. Familles des Groupes

Les éléments d'une même colonne sont classés par familles (ou groupe), ils ont des propriétés physiques et chimiques voisines. On distingue :

- **Les métaux alcalins (colonne 1)** : Ils n'ont qu'un électron de valence et ont une configuration externe ns^1 (groupe I_A). auront donc tendance à donner facilement cet électron (Li^+ , Na^+ , K^+ , ...) L'hydrogène (H) n'est pas considéré comme un alcalin.
- **Les alcalino-terreux (colonne 2)** : Possèdent deux électrons de valence et ont une configuration externe ns^2 (groupe II_A). Ils ont donc tendance à donner facilement deux électrons pour former des cations de charge +2 (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , ...)
- **Les métaux de transition (colonnes de 3 à 12)** : Situés dans la partie centrale du tableau. Ils possèdent une couche externe en $ns^2(n-1)d^x$ (sous-groupe B) avec $n > 3$ et $1 \leq x \leq 10$. Ils ont des degrés d'oxydation variables.
- **Les terreux ou bores (colonne 13)** : regroupent les éléments B, Al, Ga, In et Tl. Ces éléments possèdent trois électrons de valence et une configuration externe $ns^2 np^1$ (groupe III_A). Leur état d'oxydation principal est +3, avec parfois +1 pour les éléments lourds.
- **Les carbonides (colonne 14)** : regroupent les éléments C, Si, Ge, Sn et Pb. Ils possèdent quatre électrons de valence et une structure électronique externe de type $ns^2 np^2$ (groupe IV_A). Ils ont une valence généralement égale à 4. Pour Sn et Pb, la valence 2 est aussi fréquente. Les états d'oxydation courants sont -4, +4 et +2.

Chapitre 5: Classification périodique des éléments

- **Les azotides (colonne 15)** : possèdent 5 électrons de valence, avec une configuration externe ns^2np^3 (groupe V_A). Leur valence de 3 leur permet de gagner ou partager trois électrons pour compléter leur couche externe.
- **Les chalcogènes (colonne 16)** : possèdent une configuration externe ns^2np^4 (groupes VI_A). Ils ont donc tendance à capter facilement deux électrons pour former des anions de charge -2 (O⁻², S⁻², ...).
- **Les halogènes (colonne 17)** : possèdent une configuration externe ns^2np^5 (groupes VII_A). Leur valence de 1 leur permet de capter facilement un électron pour former des anions (-1) (F⁻, Cl⁻, Br⁻ ...).
- **Les gaz inertes ou gaz nobles (colonne 18)** : les gaz rares (He, Ne, Ar ...) ont une configuration externe ns^2np^6 (groupe VIII_A), **sauf l'hélium** qui a seulement **2 électrons**. Ils possèdent une couche de valence complète, ce qui les rend très stables et leur confère un degré d'oxydation nul.
- **Les terres rares** : sont des éléments appartenant aux lanthanides (niveau n=6) et aux actinides (niveau n=7). Ils sont caractérisés par le remplissage progressif des orbitales **4f** pour les **lanthanides** et **5f** pour les **actinides**.

3. Métaux et non métaux

Sur la gauche et au centre du tableau, on trouve les métaux, de loin les plus nombreux. Ils sont tous solides à la température ambiante, sauf le mercure (mais le gallium et le césium ont des points de fusion très bas, respectivement 29°C et 28°C). Ils présentent un certain nombre de caractères communs, soit physiques (par exemple, ils conduisent le courant électrique), soit chimiques (ils ont tendance à donner des ions positifs). L'hydrogène H (Z=1) constitue un cas particulier.

Sur la droite (sauf colonne 18), on trouve les non métaux. Certains sont solides (soufre, phosphore, iode), d'autre gazeux (diazote, dichlore), un seul est liquide (dibrome). Comme leur nom l'indique, les non-métaux présentent des caractères opposés à ceux des métaux (ils sont isolants et ont tendance à donner des ions négatifs). La limite entre les deux familles n'est pas vraiment nette. Le caractère métallique diminue quand on progresse de gauche à droite, les métaux alcalins étant ceux qui présentent le plus fortement les caractères chimiques des métaux.

Il existe des semi-métaux (ou semi-conducteurs), comme Si, Ge, As et Sb, qui présentent des propriétés intermédiaires entre les métaux et les non-métaux et sont largement utilisés en électronique.

Chapitre 5: Classification périodique des éléments

I 1	II 2											III 13	IV 14	V 15	VI 16	VII 17	VIII 18
H	He											B	C	N	O	F	Ne
Li	Be	III 3	IV 4	V 5	VI 6	VII 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	I 11	II 12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	Métaux
	Non-métaux
	Métalloïdes

Figure 5.3. Classification des éléments selon leur caractère métallique.

3.1. Règle de Sanderson

La règle de Sanderson donne un moyen mnémotechnique pour déterminer si un élément appartient à la famille des métaux : Un élément est **métallique** si le **nombre d'électrons sur sa couche externe** est **inférieur ou égal au numéro de sa période** dans le tableau périodique.

Exemple :

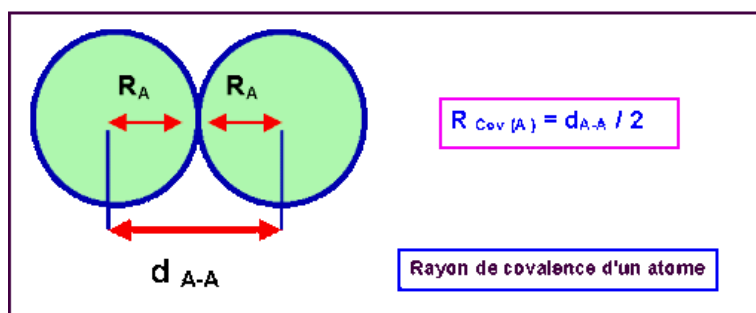
$_{30}\text{Zn} : [\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ (2 électron de valence) < 4 (la plus grande valeur de n) $\Rightarrow$ Zn est un métal

$_{52}\text{Te} : [\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$ (4+2= 6 électron de valence) > 5 $\Rightarrow$ Te est un non-métal

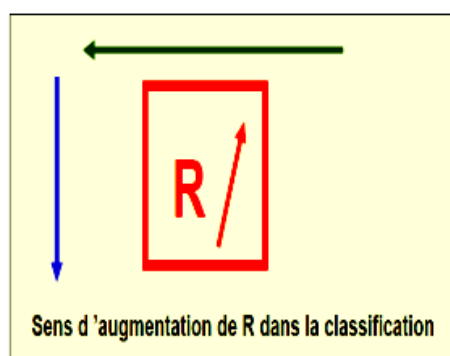
4. Les propriétés périodiques des éléments

4.1. Le rayon atomique

Lorsqu'on évoque la taille des atomes et son évolution en fonction du numéro atomique Z, on admet implicitement que les atomes ont une forme sphérique. Leur taille est alors caractérisée par le **rayon atomique**, noté r_a . Il convient de noter que le rayon atomique r_a d'un élément correspond à la moitié de la distance séparant deux atomes voisins de cet élément, considérés dans des conditions standards.



- ☞ Dans **une période** donnée, le rayon atomique diminue de gauche à droite (excepté quelques irrégularités pour les éléments des bloc d et f). Cela vient du fait que l'augmentation systématique de la charge nucléaire Z en traversant la période contracte les orbitales électroniques. Le noyau, pour un nombre de couches égal, exerce une attraction d'autant plus forte qu'il y a d'électrons.
- ☞ 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-électrons plus faible avec l'augmentation du rayon atomique.

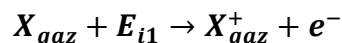


4.2. Energie d'ionisation « E_i ou I »

L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à un atome ou à une molécule à l'état gazeux afin de former un ion positif. Ce processus est appelé ionisation, et l'électron arraché est appelé électron ionisé. Il faut en effet arracher l'électron à

Chapitre 5: Classification périodique des éléments

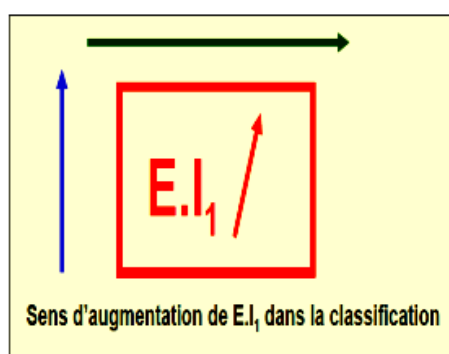
la force d'attraction qu'exerce sur lui le noyau. Cette quantité d'énergie est l'énergie de première ionisation E_{i1} de l'atome.



L'ionisation peut être provoquée par l'action du rayonnement (effet photoélectrique) ou, à température élevée, par chocs entre les atomes qui apportent l'énergie nécessaire. Elle peut aussi se produire au cours des réactions chimiques, l'électron étant alors récupérée par un autre partenaire (réaction d'oxydoréduction).

Remarque : Les potentiels d'ionisation des atomes sont liés aux rayons atomiques effectifs. Plus le rayon atomique est faible, plus l'énergie nécessaire pour arracher un électron de la couche externe est élevée.

- ➡ Dans **une période**, le rayon atomique diminue quand Z augmente, par conséquent la force d'attraction entre le noyau et les électrons de valence augment et l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite.
- ➡ Suivant **une colonne**, le rayon atomique augmente quand Z augmente, par conséquent la force d'attraction entre le noyau et les électrons de valence diminue et l'énergie d'ionisation décroît de haut en bas.



4.2.1. Ionisations successives

L'ionisation peut concerner plusieurs électrons d'un atome. Il se forme alors des ions portant des charges positives de plus en plus grande (X^{2+} , X^{3+} , ...), donnant lieu à des énergies

d'ionisation successives. Ces énergies augmentent à mesure que l'on enlève des électrons, car ceux qui sont les plus proches du noyau sont plus fortement liés.

➤ Ordre de départ des électrons

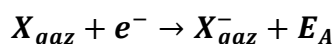
La règle générale est que les électrons de la couche externe partent en premier. Pour les éléments du bloc *s*, ce sont donc les électrons *s* de la couche externe qui partent en premier. Pour les éléments du bloc *p*, ce sont les électrons *p* de cette même couche.

Pour les électrons du bloc *d*, les électrons *ns* partent en premier, bien que les sous couches *ns* soit remplies avant les sous-couches $(n-1)d$. Leur niveau est en effet plus élevé que celui des électrons $(n-1)d$, et en outre ils subissent un effet d'écran plus fort.

Après le départ de ces électrons *s*, les éléments des colonnes 3 à 11 (éléments de transition) peuvent perdre un électron *d*, de sorte qu'ils donnent plusieurs ions présentant des charges différentes.

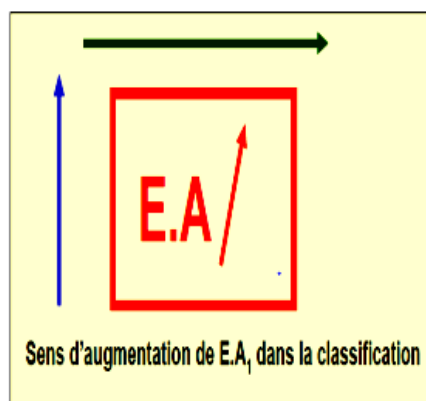
4.3. Affinité électronique « E_A »

Les atomes peuvent aussi gagner des électrons. Ils deviennent alors des ions négatifs, ou anions. L'affinité électronique E_A correspond à l'énergie mise en jeu lors de la capture d'un électron par un élément *X* à l'état gazeux, conduisant à la formation de l'anion correspondant.



L'affinité électronique varie, selon les périodes et les colonnes du tableau périodique, approximativement dans le même sens que l'énergie d'ionisation. Cela s'explique par le fait que les atomes qui retiennent fortement leurs électrons, et présentent donc une énergie d'ionisation élevée, ont également tendance à capter plus facilement un ou plusieurs électrons, ce qui correspond à une forte affinité électronique, et inversement.

Elle s'exprime en électrons-volts (eV) ou en kilo-calories par mole (kcal.mol⁻¹)

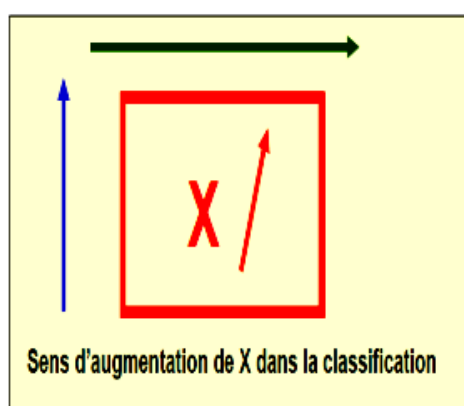


4.5. L'électronégativité (χ)

L'électronégativité d'un élément mesure la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons de liaison dans une molécule. Contrairement à l'électronégativité, les notions de potentiel d'ionisation et d'affinité électronique concernent un atome isolé, à l'état gazeux. L'atome qui capte des électrons est dit électronégatif, tandis que celui qui les cède est dit électropositif. Plusieurs définitions ont été proposées pour quantifier l'électronégativité, parmi lesquelles celle de **Mulliken** est la plus fondamentale et la plus utilisée : il la définit comme la moyenne algébrique de l'énergie de première ionisation et de l'affinité électronique de l'atome:

$$\chi = \frac{1}{2}(E_{i1} + E_A)$$

De ce fait l'électronégativité χ d'un élément évolue dans le même sens que E_i et/ou E_A dans le tableau périodique.



Exercices d'application

Exercice 1

Soit les éléments : $_{17}\text{Cl}$, $_{16}\text{S}$, $_{34}\text{Se}$, $_{24}\text{Cr}$, $_{19}\text{K}$ et $_{30}\text{Zn}$

- Donner la configuration électronique de chaque atome. Déduire leur nombre d'électrons de valence.
- Déduire leur position dans le tableau périodique.

Solution :

1.

$_{17}\text{Cl}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, il possède 7 électrons de valence (2 électrons 3s et 5 électrons 3p)

$_{16}\text{S}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, il possède 6 électrons de valence

$_{34}\text{Se}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$, il possède 6 électrons de valence

$_{24}\text{Cr}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ devient : $3d^5 4s^1$, il possède 6 électrons de valence

$_{19}\text{K}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, il possède 1 électron de valence

$_{30}\text{Zn}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$, il possède 2 électrons de valence

2.

<i>L'élément</i>	<i>Electrons de valence</i>	<i>Période</i>	<i>Groupe/sous-groupe</i>	<i>Bloc</i>	<i>Colonne</i>
$_{17}\text{Cl}$	$3s^2 3p^5$	3	VII _A	p	17
$_{16}\text{S}$	$3s^2 3p^4$	3	VI _A	P	16
$_{34}\text{Se}$	$4s^2 4p^4$	4	VI _A	p	16
$_{24}\text{Cr}$	$3d^5 4s^1$	4	VI _B	d	6
$_{19}\text{K}$	$4s^1$	4	I _A	S	1
$_{30}\text{Zn}$	$3d^{10} 4s^2$	4	II _B	d	12

Exercice 2

La dernière couche électronique occupée d'un atome A est la couche M. Elle comporte 3 électrons.

1- Dans quelle ligne et dans quelle colonne se trouve cet élément. Donner son numéro atomique Z.

2- Quel ion monoatomique stable est susceptible de se former à partir de l'atome A ?

3- Donner le numéro atomique de l'élément X qui se situe juste au-dessous de l'élément A.

Solution

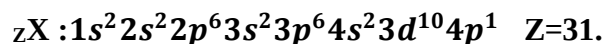
1- La couche de valence de l'élément ${}_Z\text{A}$ est **M(n=3)**, sa configuration électronique est la suivante :

${}_Z\text{A} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, il appartient à la 3^{ème} ligne, le groupe III_A et au bloc p. Z= 13.

2- L'ion monoatomique susceptible de se former est le cation **A³⁺**. L'atome ${}_Z\text{A}$ doit céder les 3 électrons de valence pour acquérir la structure électronique du gaz rare qui le précède.

3- L'élément X qui se situe au dessous de l'élément ${}_Z\text{A}$ possède le même nombre d'électrons de valence que celui-ci, car ils appartiennent au même groupe.

L'élément ${}_Z\text{A}$ se trouve dans la 3^{ème} période, donc X se trouvera dans la 4^{ème} ligne.



Exercice 3

Considérons les éléments suivant : O(8) ; F(9) ; S(16), Zn(30), Se (34)

1. Donner la configuration électronique de ces atomes dans leur état fondamental puis en déduire la position de chacun dans le tableau périodique (période, groupe et sous-groupe, bloc)

2. Y a-t-il parmi eux des éléments de transition et des halogènes ?

3. Classer ces éléments par ordre croissant ou décroissant de rayon et d'énergie d'ionisation.

4. Quel ion formera préférentiellement chacun des éléments ${}_9\text{F}$ et ${}_{30}\text{Zn}$

Chapitre 5: Classification périodique des éléments

Solution :

1) Configurations électroniques et position des éléments

Élément	Z	Configuration électronique	Période	Groupe/Sous-groupe	Bloc
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$ / [He] $2s^2 2p^4$	2	VI _A	p
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$ / [He] $2s^2 2p^5$	2	VII _A	p
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ / [Ne] $3s^2 3p^4$	3	VI _A	p
Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ / [Ar] $3d^{10} 4s^2$	4	II _B	d
Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$ / [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	4	VI _A	p

2) Éléments de transition et halogènes

- Élément de transition : Zn.
- Halogène : F.

3) Classement des rayons et des énergies d'ionisation des électronégativités

- Dans une **période**, l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite ($Zn < Se$).
- Dans une **période**, l'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite ($O < F$).
- Dans un même **groupe**, elle diminue du haut vers le bas ($O > S > Se$).

$$\Rightarrow E_i(F) > E_i(O) > E_i(S) > E_i(Se) > E_i(Zn)$$

Le rayon évolue dans le sens inverse que l'énergie d'ionisation $\Rightarrow$

$$R(Zn) > R(Se) > R(S) > R(O) > R(F)$$

4) Ions formés préférentiellement par F et Zn

- ${}^{19}_9F$: $1s^2 2s^2 2p^5$. Il lui manque 1 électron pour atteindre la structure de Ne, donc il forme l'ion F^- .

${}^{65}_{30}Zn$: $[Ar]3d^{10}4s^2$. Il perd facilement les 2 électrons 4s pour donner Zn^{2+} .

Chapitre 5: Classification périodique des éléments

Exercice 4

On donne les éléments chimiques suivants : $_{35}\text{Br}$, $_{47}\text{Ag}$ et $_{28}\text{Ni}$

1- Donner la configuration électronique et la position de chaque élément dans le tableau périodique (période, groupe/sous groupe, colonne et famille).

2- Donner les quatre nombres quantiques des électrons célibataires de Ni.

3- Classer le rayon atomique et l'énergie d'ionisation de ces éléments par ordre décroissant.

Solution :

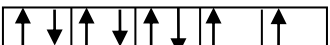
1)

Eléments	Configuration électronique	période	Groupe /SG	colonne	famille
$_{35}\text{Br}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$ Ou : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	4	VII _A	17	Halogènes
$_{47}\text{Ag}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^9$ ↓ $4d^{10} 5s^1$ Ou : $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$	5	I _B	11	Métaux de transition
$_{28}\text{Ni}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ Ou : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$	4	VIII _B	10	Métaux de transition

2) Les quatre nombres quantiques des électrons célibataires de Ni :

Ni : $4s^2 3d^8$

$4s^2$: 

$3d^8$:  (2 électrons célibataires)

$n=3$
 $l=2$
 $m=+1$
 $s=+1/2$

$n=3$
 $l=2$
 $m=+2$
 $s=+1/2$

3) Classement du rayon atomique et l'énergie d'ionisation par ordre décroissant:

Dans une même période, lorsque le numéro atomique Z augmente, le rayon atomique diminue.

Dans une même famille, lorsque Z augmente, le rayon atomique augmente du fait de l'augmentation du nombre quantique principal n .

Chapitre 5: Classification périodique des éléments

Les éléments de la même période sont : Br et Ni

$$r(\text{Ni}) > r(\text{Br})$$

Les éléments de la même famille sont : Ag et Ni

$$r(\text{Ag}) > r(\text{Ni})$$

Le classement final : $r(\text{Ag}) > r(\text{Ni}) > r(\text{Br})$

L'énergie d'ionisation évolue inversement au rayon atomique : plus le rayon atomique est petit, plus l'énergie d'ionisation est élevée, et inversement.

$$E_i(\text{Br}) > E_i(\text{Ni}) > E_i(\text{Ag})$$

Exercice 5

Quel est le numéro atomique de chacun des éléments A, B et C sachant que :

1. A appartient à la même période que le brome ${}_{35}\text{Br}$ et au groupe III_B (bloc d)
2. B appartient à la même période que le cuivre ${}_{29}\text{Cu}$ et au groupe du soufre ${}_{16}\text{S}$.
3. C^{3+} a la configuration électronique du gaz rare X qui appartient à la même période que B.

Solution :

1. A appartient à la même période que le brome ${}_{35}\text{Br}$, leurs couches externes sont caractérisées par le nombre quantique n.

${}_{35}\text{Br} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$, sa couche de valence est : $4s^2 4p^5$, **sa période est donc n=4**

L'élément A se situe dans la 4^{ème} période et le groupe III_B, sa configuration électronique peut être donc la suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underbrace{4s^2 3d^1}_{\text{CV}} ; Z=21$

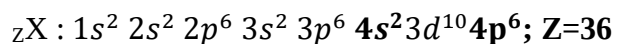
2. B appartient à la même période que le cuivre (${}_{29}\text{Cu}$) dont la configuration électronique est la suivante : ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$, la couche de valence, devient $3d^{10} 4s^1$. **La période de B est n=4**

B appartient au groupe du soufre (${}_{16}\text{S}$), avec ; ${}_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 \underbrace{3s^2 3p^4}_{\text{Cv}}$. **B est du groupe VI_A.**

L'élément B se situe dans la 4^{ème} période et le groupe VIA, sa configuration électronique est la suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4 ; Z=34$.

Chapitre 5: Classification périodique des éléments

3. C^{3+} a la configuration électronique du gaz rare X qui appartient à la même période que B ($n=4$), écrivant alors la structure électronique de ce gaz rare :



Donc l'ion C^{3+} possède 36 électrons. Cet ion est obtenu à partir de l'ionisation (perte de $3 e^-$) de l'élément C. On déduit alors que le nombre d'électrons de l'élément C est égal à $36+3=39$ ($Z=39$).

CHAPITRE 6

LIAISONS CHIMIQUES

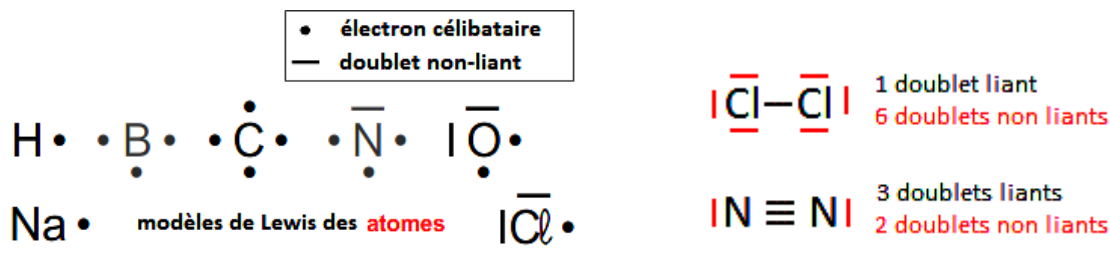
Chapitre 6 : Liaisons chimiques

Lewis et Langmuir ont proposé en 1916 un modèle de liaison chimique basé sur le partage de paires d'électrons, illustré par les structures de Lewis pour des molécules comme H_2 ou CH_4 . Ce modèle simplifie la représentation des molécules et prédit leurs comportements chimiques, tandis que la méthode VSEPR de Gillespie (1957) en déduit la géométrie en considérant la répulsion des paires d'électrons de valence.

Ulérieurement, l'étude de la liaison chimique entre les atomes sera reprise dans le cadre de la mécanique quantique et ondulatoire.

1. Représentation de Lewis

Dans la représentation de Lewis, seuls les électrons de valence interviennent dans la formation des liaisons covalentes. Ces électrons sont représentés par des **points** autour du symbole de l'atome. Lorsqu'ils sont partagés entre deux atomes, ils forment des paires d'électrons appelées **doublets liants**, généralement représentés par des **traits**.



 **Règle de l'octet :** Elle repose sur l'hypothèse selon laquelle les atomes qui s'associent pour former des molécules tendent à être entourés d'un **octet d'électrons** au maximum, soit **8 électrons correspondant à 4 doublets d'électrons**, liants (DL) ou non liants (DNL). Cette disposition leur permet d'acquérir une configuration électronique stable, analogue à celle du gaz rare le plus proche dans la classification périodique.

Cette règle concerne principalement les **non-métaux** de la **deuxième période du tableau périodique** (C, N, O et F).

L'**hydrogène** n'a besoin que de deux électrons pour remplir sa couche de valence, il constitue une **exception à la règle de l'octet**. Les **éléments de transition**, les **lanthanides** et les **actinides** ne respectent généralement pas non plus la règle de l'octet.

Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

Pour acquérir une structure électronique stable, les atomes peuvent soit :

- Gagner ou perdre des électrons pour former des ions.
- Partager une ou plusieurs paires d'électrons, conduisant à la formation de liaisons covalentes.

✚ **Règle de duet** : Elle concerne les trois premiers éléments : **hydrogène**, **hélium** (gaz noble) et **lithium**. Ces éléments sont plus stables lorsqu'ils possèdent deux électrons dans leur couche de valence. L'hydrogène H, qui ne possède qu'un seul électron, cherchera donc à **gagner un électron** pour former l'ion H^- , tandis que le **lithium Li**, qui possède trois électrons, cherchera à **perdre un électron** pour former l'ion Li^+ .

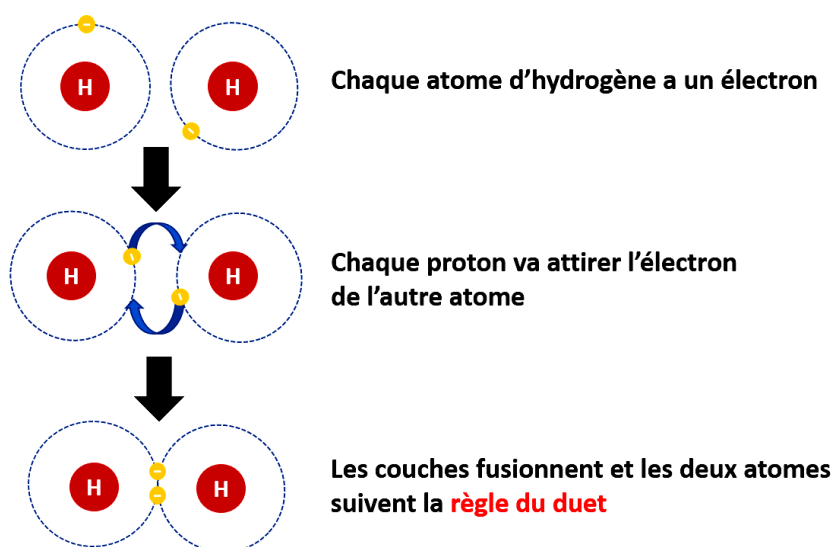


Figure 6.2. Formation de la molécule de dihydrogène selon la règle du duet.

Exemple : la figure 6.1 montre la formation du méthane (CH_4) selon la **règle de l'octet**. Le carbone, qui possède 4 électrons de valence, partage un électron avec chacun des **4 hydrogènes** : il complète ainsi son **octet**, tandis que chaque hydrogène atteint le **duet**, ce qui rend la molécule stable.

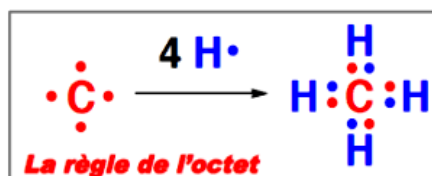


Figure 6.1. Formation de CH_4 selon la règle de l'octet.

1.1. Méthode générale de la construction du Modèle de Lewis

Le schéma de Lewis est une représentation qui permet de voir clairement tous les doublets d'électrons d'une molécule, qu'ils participent aux liaisons ou qu'ils restent non liants. Il aide à comprendre comment les atomes sont reliés entre eux.

À partir de la composition d'une molécule, on peut arriver à son schéma de Lewis de différentes manières, mais en suivant soigneusement quelques règles simples, il est possible de représenter correctement aussi bien les molécules simples que les plus complexes.

1. Commencer par déterminer le nombre d'électrons de valence de chaque atome à partir de sa configuration électronique, puis les représenter dans des cases quantiques ;

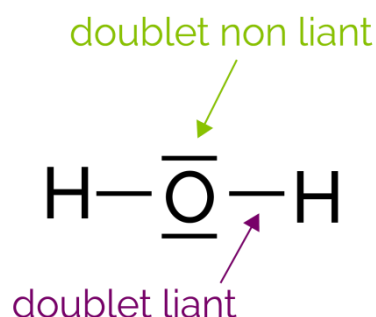
2. Identifier l'atome central, qui correspond à :

- L'atome qui possède un plus grand nombre d'électrons célibataires dans sa couche de valence ;
- L'atome dont le coefficient stœchiométrique est le plus petit ;
- L'atome le moins électronégatif (sauf l'hydrogène toujours en bout de chaîne).

3. Répartir les électrons de la molécule en doublets liants, qui assurent la formation des liaisons covalentes, et en doublets non liants, en respectant la règle du duet pour l'hydrogène et la règle de l'octet pour les autres atomes.

4. Dans le cas des ions moléculaires, attribuer la charge négative (-) à l'atome le plus électronégatif et la charge positive (+) à l'atome le moins électronégatif.

Exemple : établir le schéma de Lewis de la molécule H_2O



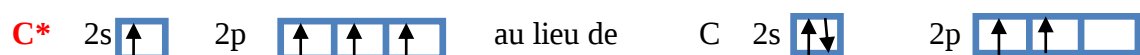
Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

La molécule d'eau H_2O possède 8 électrons de valence. L'oxygène, choisi comme atome central, forme deux liaisons covalentes simples avec les deux atomes d'hydrogène. Les électrons restants constituent deux doublets non liants autour de l'oxygène, ce qui permet de respecter la règle du duet pour l'hydrogène et celle de l'octet pour l'oxygène

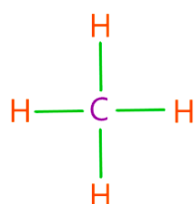
Etat de valence

Le carbone a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Il possède deux électrons célibataires (2p) et devrait donc former deux liaisons covalentes. Or le composé le plus simple de C et H est CH_4 (méthane) et non CH_2 et dans la quasi-totalité de ses composés, le carbone forme de même quatre liaisons.

Pour pouvoir former quatre liaisons covalentes, il faut disposer de quatre électrons célibataires et ce résultat peut être obtenu si l'un des deux électrons 2s passe dans la troisième case 2p :



Il n'y a plus alors de difficulté conceptuelle pour former le méthane :



La configuration $1s^2 2s^2 2p^2$ est celle de l'état **fondamental** : la configuration $1s^2 2s^1 2p^3$, obtenue lorsque un électron du 2s est promu dans une orbitale 2p vide correspond à l'**état de valence du carbone (ou état excité)**.

2. Les différents types de liaisons

2.1. Liaisons fortes

Les liaisons fortes, appelées aussi liaisons intramoléculaires, assurent la cohésion des atomes au sein d'une molécule. Elles dépendent principalement de la différence d'électronégativité entre les atomes liés. Plus cette différence est grande, plus l'électron est attiré par l'un des atomes et plus la liaison présente un caractère ionique. Lorsque la différence d'électronégativité est **faible**, la liaison est de nature **covalente**.

On distingue trois types limites de liaisons fortes :

- La liaison covalente.
- La liaison ionique

- La liaison métallique

2.1.1. La liaison covalente

Chacun des deux atomes **A** et **B** non métalliques fournissent un des électrons de sa couche externe occupant seul une case quantique (électron célibataire). Ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun aux deux atomes. Dans ce type de liaison (liaison forte), les atomes ont une **électronégativité χ voisines**.

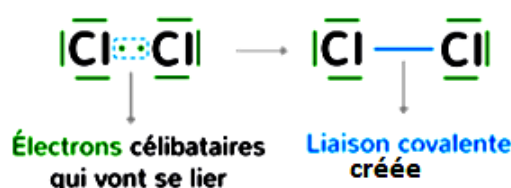


Figure 6.3. Exemple de liaison covalente simple.

Important à retenir

1. Lorsqu'un seul doublet d'électrons est partagé entre deux atomes différents, on parle de **liaison covalente simple**, notée σ . **Exemple** : la molécule de méthane CH_4 , qui possède quatre liaisons covalentes simples C–H.
2. Lorsqu'un seul doublet d'électrons est partagé entre deux atomes identiques, on parle de **liaison covalente simple et pure (ou parfaite)**, car la différence d'électronégativité est nulle. **Exemples** : H_2 , Cl_2 .
3. Lorsque plusieurs doublets d'électrons sont partagés entre deux atomes, on parle de **liaison covalente multiple** (double ou triple).
 - Une **liaison double** est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π . **Exemple**: O_2 :
 $\text{O}=\text{O}$.
 - Une **liaison triple** est constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π . **Exemple** : N_2 :
 $\text{N} \equiv \text{N}$

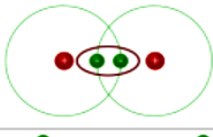
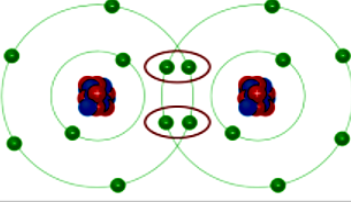
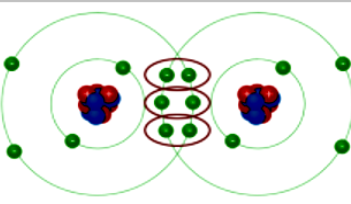
Liaison	Représentation	Lewis
Simple		$\text{H} \text{---} \text{H}$
Double		$\text{O}=\text{O}$
Triple		$\text{N}\equiv\text{N}$

Figure 6.4. Exemple de liaison covalente simple, double et triple.

✚ La force de la liaison covalente

La stabilité d'une molécule peut être reliée à la force des liaisons covalentes qu'elle contient. Cette force est évaluée par la variation d'enthalpie associée à la rupture de la liaison. L'enthalpie de liaison correspond à la quantité de chaleur, à pression constante, qu'il faut fournir pour rompre une liaison covalente et dissocier la molécule.

Exemple : $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = +436 \text{ KJ/mol}$

L'enthalpie moyenne de liaison est positive lors de la rupture d'une liaison et négative lors de sa formation. Une liaison est d'autant plus forte que son énergie de liaison est élevée. Ainsi, une liaison carbone-carbone simple possède une énergie inférieure à celle d'une double ou d'une triple liaison. Une molécule comportant des liaisons fortes est donc plus stable qu'une molécule constituée de liaisons faibles.

- *Liaison faibles* : $\Delta H^\circ < 200 \text{ KJ/mol}$
- *Liaison moyenne* : $\Delta H^\circ \sim 500 \text{ KJ/mol}$
- *Liaison fortes* : $\Delta H^\circ > 800 \text{ KJ/mol}$

Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

La longueur de liaison covalente

La longueur de liaison est la distance qui sépare deux atomes liés. Elle dépend de la taille des atomes et de la force de la liaison. Plus une liaison est forte, plus sa longueur est faible, comme le montre le tableau 1.6.

Tableau 1.6. Longueurs et enthalpies de liaison de quelques liaisons covalentes.

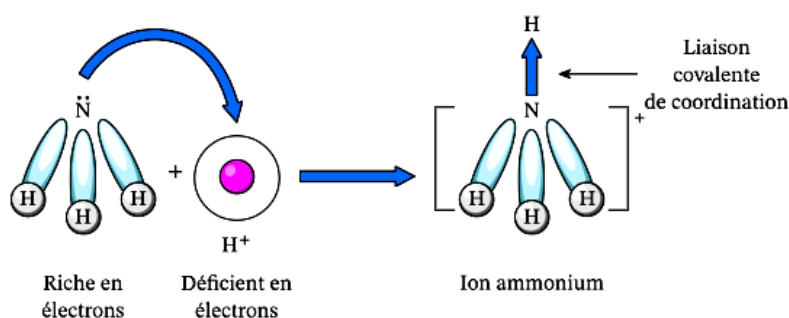
Liaison	C – H	C – C	C = C	C ≡ C	C – O	O – H	N – H
Longueur (pm)	109	154	134	120	143	96	101
ΔH (KJ/mol)	413	347	614	839	358	463	391

2.1.2. Liaison dative (ou liaison covalente de coordination)

La liaison dative est une liaison où les deux électrons partagés viennent d'un seul atome. L'atome qui donne le doublet d'électrons est appelé **donneur**, et celui qui le reçoit est l'**accepteur**. On la représente par une flèche (→) allant du donneur vers l'accepteur. Ce type de liaison est très courant dans les **complexes de coordination** (un métal central lié à des ligands donneurs de doublets), mais aussi dans certaines molécules comme NH_4^+ .



Exemple: Dans la formation de l'ion ammonium NH_4^+ , la molécule d'ammoniac NH_3 donne son doublet libre de l'azote à un proton H^+ , formant ainsi une **liaison dative N→H**. Une fois formée, cette liaison devient indiscernable d'une liaison covalente simple.



NH_3 est appelé **base de Lewis** (donneur de doublet), et H^+ est appelé **acide de Lewis** (accepteur de doublet).

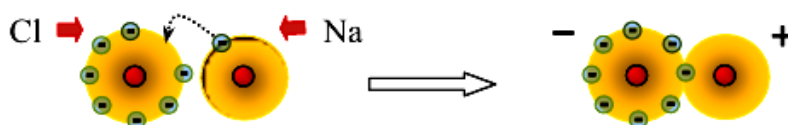
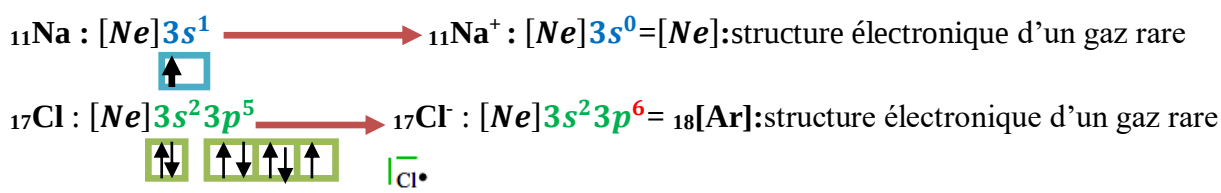
Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

2.1.3. La liaison ionique

Une liaison ionique est un type de liaison chimique qui peut être formé entre deux atomes **A** et **B** possédant une grande différence d'électronégativité ($\chi_B - \chi_A = \Delta\chi > 1,7$)

Il ya un transfert total d'un électron de l'atome le moins électronégatif **A** vers l'atome le plus électronégatif **B** ($\chi_B > \chi_A$).

Exemple : Dans la molécule NaCl, l'atome de sodium, moins électronégatif, cède un électron à l'atome de chlore, plus électronégatif. Cette perte et ce gain d'électron conduisent à la formation des ions Na^+ et Cl^- , dont l'attraction électrostatique assure la liaison ionique



Remarque :

La liaison ionique pure n'existe pas. L'ensemble des composés présentent un degré de liaison covalent. Plus la différence d'électronégativité entre deux atomes est importante, plus la liaison présente un caractère ionique.

2.1.4. Liaison métallique

La liaison métallique est ce qui permet aux atomes d'un métal de rester liés les uns aux autres. Dans un métal, les atomes libèrent une partie de leurs électrons de valence, qui deviennent communs à l'ensemble du solide. Ces électrons ne sont pas attachés à un atome précis : ils circulent librement entre les noyaux positifs. Cette liberté de mouvement des électrons explique pourquoi les métaux conduisent très bien l'électricité et la chaleur. Plus un métal met d'électrons en commun, plus l'attraction entre les ions positifs et le nuage électronique est forte. Le métal est alors plus dur et résiste à des températures de fusion et d'ébullition plus élevées.

Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

On peut donc décrire le métal comme un assemblage d'ions positifs baignant dans un nuage électronique faible et dont les électrons sont facilement mobiles.

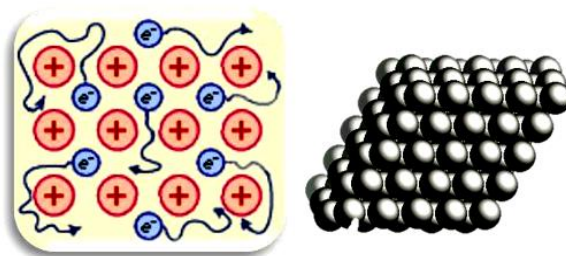


Figure 6.5. Liaison métallique.

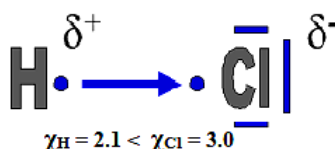
2.1.5. Polarisation des liaisons et Moment dipolaire

La polarisation d'une liaison est étroitement liée à la différence d'électronégativité des atomes liés entre eux. Plus la différence est importante, plus la liaison est polarisée.

a) Liaison polaire et apolaire

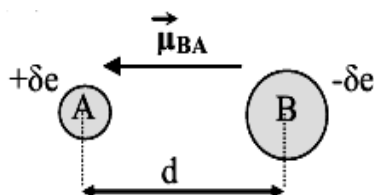
- Une liaison est **apolaire** lorsque la différence d'électronégativité entre les atomes qui la forment est **nulle** ou **très faible**, notamment lorsque deux atomes liés par covalence sont identiques. Cela entraîne une répartition symétrique des électrons dans la liaison. Dans ce cas, la liaison est dite **covalente pure**. *Exemples : $H - H$; $Cl - Cl$.*
- Si les **deux atomes ne sont pas identiques** (cas d'une liaison $H-Cl$), l'un des atomes est plus électronégatif que l'autre et attire plus fortement le doublet liant. Le nuage électronique n'est alors plus symétriquement réparti. On dit, dans ce cas, que la **liaison covalente** est **polarisée** (ou liaison covalente polaire).

Cela a pour conséquence l'apparition de **charges partielles δ sur chaque atome ($\delta < 1$)**. En effet, l'atome le plus électronégatif reçoit un excès d'électrons et **acquiert une charge partielle négative $-\delta$** , tandis que l'autre atome, appauvri en électrons, **acquiert une charge partielle positive $+\delta$** .



b) Le moment dipolaire électrique

Lorsqu'une liaison chimique est polarisée, les électrons se rapprochent de l'atome le plus électronégatif, ce qui crée un **dipôle électrique**. Cette polarisation est caractérisée par le **moment dipolaire μ** , qui représente la séparation de charges opposées distantes de **d** . Par convention, le vecteur du moment dipolaire est orienté du **pôle négatif vers le pôle positif**, c'est-à-dire de l'atome le plus électronégatif vers le plus électropositif.



Le moment dipolaire est caractérisé par :

$$\vec{\mu} = q \cdot d = \delta \cdot \vec{d}$$

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 (en m).

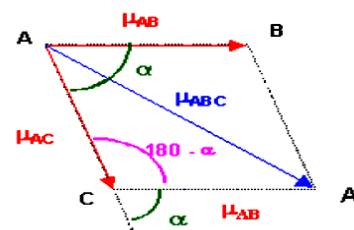
L'unité de μ dans le système international (SI) est le Coulomb-mètre (C.m). En pratique, on utilise le Debye (D), avec $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m

Dans le cas des molécules polyatomiques, les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement :

D'après le théorème de Pythagore généralisé pour le triangle ACA' :

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2\mu_{AB}\mu_{AC} \cos(180 - \alpha)$$

$$\Rightarrow \mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2\mu_{AB}\mu_{AC} \cos(\alpha)$$



On peut ainsi déterminer le **moment dipolaire global** d'une molécule si l'on connaît les moments dipolaires partiels de ses liaisons, ou calculer les moments dipolaires des liaisons si le moment dipolaire global de la molécule est connu.

Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

La mesure des moments dipolaires et des distances internucléaires permet de déterminer le **pourcentage ionique** d'une liaison. Il est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$C_i(\%) = \frac{\mu_{théo}}{\mu_{exp}} * 100$$

$$\text{Avec : } \mu_{théo} = e \cdot d \text{ et } \mu_{exp} = \delta \cdot d \Rightarrow C_i(\%) = \frac{\delta \cdot d}{e \cdot d} * 100 \Rightarrow C_i(\%) = \frac{\mu}{e \cdot d} * 100$$

Exemple : La molécule HCl a un moment dipolaire de 1,03 D et la distance d'équilibre entre les noyaux (longueur de liaison) est $d=127\text{pm}$.

Solution : $d=127 \text{ pm}= 127 \cdot 10^{-12}\text{m}$ et $1,03 \text{ D}=3,43 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

$$\% \text{ionique de la liaison} = \frac{3,34 \cdot 10^{-30}}{127 \cdot 10^{-12} * 1,6 \cdot 10^{-19}} * 100 = 17\%$$

La liaison dans la molécule HCl est à 17% ionique et à $(100 - 17 = 83\%)$ covalente.

2.2. Liaisons faibles

La liaison intermoléculaire relie les molécules entre elles grâce à une force électrostatique faible résultant de l'interaction entre leurs dipôles. Cette force est généralement appelée **force de Van der Waals (F.V.W)**, en hommage au physicien néerlandais Johannes Diderik Van der Waals, lauréat du prix Nobel de physique en 1910. On distingue, à partir de cette force, trois principaux types d'interactions moléculaires :

- Dipôle-dipôle ou Force de Keesom
- Dipôle-dipôle induit ou force de Debye
- Dispersion ou forces de London

a. Interaction dipôle-dipôle ou Force de Keesom

Il existe entre deux molécules polaires des forces d'attraction électrostatique, le pôle positif de l'une attirant le pôle négatif d'une autre, de proche en proche. Les interactions de ce type sont appelées forces de Keesom.



Figure 6.6. Les forces de Keesom.

b. Les forces de Debye

Une molécule polaire crée autour d'elle un champ électrique. Lorsqu'une molécule non polaire se trouve à proximité, elle est influencée par ce champ et se polarise de manière induite. Cette polarisation disparaît dès que la molécule s'éloigne. Cette interaction entraîne une force d'attraction entre les deux molécules. De façon similaire, deux dipôles permanents peuvent s'attirer, et si l'un des dipôles induit un autre, cette attraction est appelée **force de Debye**.

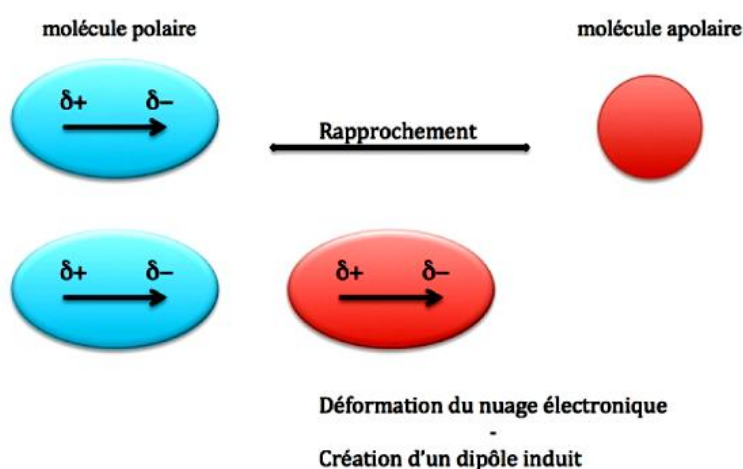


Figure 6.7. Les forces de Debye.

c. Dispersion ou forces de London

Ce type d'interaction se produit entre molécules non polaires. Bien que ces molécules soient globalement électriquement neutres, leurs électrons se déplacent en permanence, ce qui crée à un instant donné un petit dipôle temporaire (dipôle instantané). L'attraction entre ces dipôles instantanés est appelée force de London. Bien que faible, cette force est suffisante pour maintenir les molécules liées.

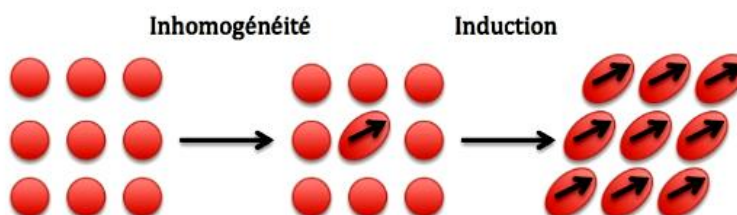


Figure 6.8. Les forces de London.

2.2.1. Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène sont des interactions de **type dipôle-dipôle** entre un atome hydrogène et un atome possédant un doublet électronique non liant. Il faut que l'atome d'hydrogène soit lié à un atome suffisamment électronégatif (O, N, halogène).

On peut observer des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Chaque molécule d'eau peut même établir jusqu'à quatre liaisons hydrogène.

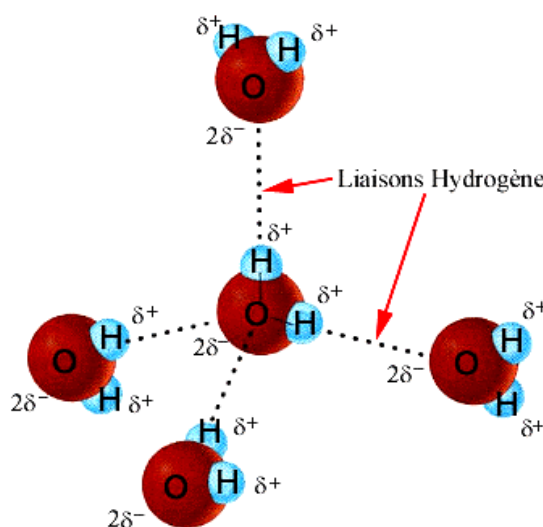


Figure 6.9. Liaisons hydrogène entre les molécules d'eau.

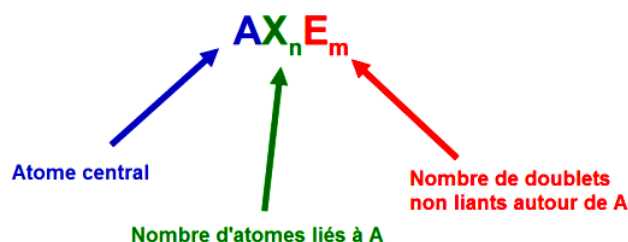
3. Géométrie des molécules et des ions : la théorie V.S.E.P.R (valence shell electron pair repulsion)

3.1. Principe de la méthode V.S.E.P.R

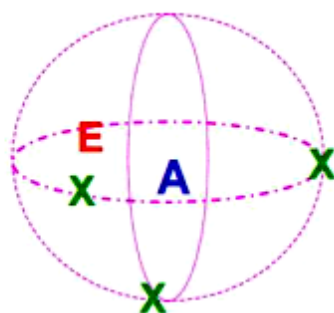
Le modèle de Lewis ne permet pas de prévoir la géométrie moléculaire. Afin de pallier cette limitation, Gillespie proposa en 1957 une méthode simple permettant de déterminer la géométrie des édifices moléculaires et ioniques. Cette méthode considère un atome central **A** entouré de **n atomes ou groupes d'atomes périphériques X**, ainsi que de **m doublets non liants E**. Chaque liaison, qu'elle soit simple ou multiple, et chaque doublet non liant occupent un certain volume dans l'espace et exercent des répulsions électrostatiques. L'édifice adopte alors une géométrie telle que les paires d'électrons soient les plus éloignées que possible les

Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

unes des autres. Cette approche est appelée théorie de la répulsion des paires d'électrons de la couche de valence (V.S.E.P.R).



Pour prévoir la géométrie moléculaire, la méthode V.S.E.P.R considère chaque **liaison covalente comme un volume électronique**. Une liaison simple correspond à un volume électronique, une liaison double à deux volumes électroniques et une liaison triple à trois volumes électroniques. L'**atome central A** est ainsi entouré de volumes électroniques **liants X** et de volumes électroniques **non liants E**. L'édifice est noté AX_nE_m et sa représentation géométrique dépend des valeurs de **n** et **m**. Sous l'effet des répulsions électrostatiques, ces volumes électroniques se disposent le plus loin possible les uns des autres sur une sphère centrée sur l'atome central.



En résumé, dans la méthode V.S.E.P.R, la géométrie moléculaire dépend uniquement du nombre de volumes électroniques autour de l'atome central. Les doublets des atomes périphériques ne sont pas pris en compte et les liaisons multiples sont assimilées à des liaisons simples ; seul le nombre d'atomes liés à l'atome central détermine le modèle AX_nE_m .

Exemple: La molécule BeCl_2

On détermine la géométrie moléculaire en comptant le nombre de volumes électroniques (NVE), correspondant aux doublets électroniques liants et non liants, **autour de l'atome central**.

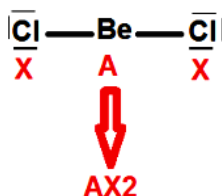
$$NVE = \frac{\text{nombre d'électrons de valence} + \text{nombre de liaisons}}{2}$$

Configuration électronique du ${}_4\text{Be}$: $[\text{He}]2s^2$ (2 e^- de valence)

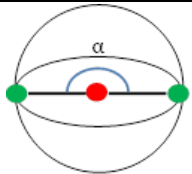
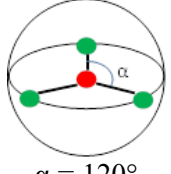
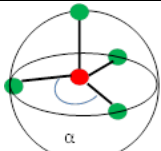
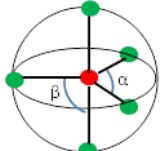
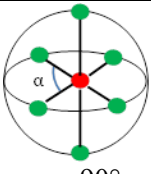
Configuration électronique du ${}_{17}\text{Cl}$: $[\text{Ne}]3s^23p^5$ (7 électrons de valence)

Dans la molécule BeCl_2 (le béryllium est l'atome central car il est le moins électronégatif et forme deux liaisons covalentes avec les deux chlores, utilisant tous ses 2 électrons de valence, malgré l'absence d'électrons célibataires dans sa configuration isolée ($2s^2$))

Calcul du NVE du béryllium : $NVE = \frac{2+2}{2} = 2$ volumes électroniques ou $n=2 \Rightarrow$ **structure de type AX_2 (géométrie linéaire (angle 180°))**



3.2. Principaux types de géométries moléculaires

AX_nE_m	$n+m$	Nombre de Volumes électroniques (n)	Géométrie	Exemple	Figure de répulsion
AX_2	2	2	Linéaire	$BeCl_2$, CO_2	 $\alpha = 180^\circ$
AX_3 AX_2E_1	3	3	Triangulaire plane	BF_3 , $AlCl_3$, CH_3^+	 $\alpha = 120^\circ$
		2	Coudée ou forme en V	$SnCl_2$, SO_2	
AX_4 AX_3E_1 AX_2E_2	4	4	Tétraèdre	CH_4 , $SiCl_4$	 $\alpha = 109^\circ 28'$
		3	Pyramide	NH_3 , PCl_3	
		2	Coudée en forme de V ou angulaire	H_2O , H_2S	
AX_5 AX_4E_1 AX_3E_2 AX_2E_3	5	5	Bipyramide trigonale	PCl_5 , PF_5	 $\alpha = 120^\circ$ et $\beta = 90^\circ$
		4	Bipyramide	SF_4 , TeF_4	
		3	Forme en T	ICl_3 , ClF_3	
		2	Linéaire	XeF_2 , I_3^-	
AX_6 AX_5E_1 AX_4E_2	6	6	Octaèdre	SF_6 , TeF_6	 $\alpha = 90^\circ$
		5	Pyramide	BrF_5 , IF_5	
		4	Carré	XeF_4 , ICl_4^-	

Exercices d'application

Exercice 1

Donner le schéma de Lewis des molécules et ions moléculaires suivantes : CO_2 , HCN , $HClO_4$, SCN^- , NO_2^+ .

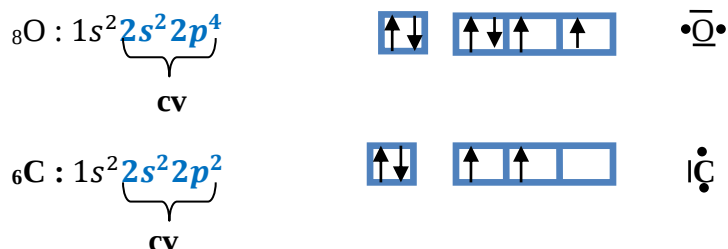
Données : $C(Z=6)$, $O(Z=8)$, $H(Z=1)$, $N(Z=7)$, $S(Z=16)$, $Cl(Z=17)$.

Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

Solution :

Pour établir le schéma de Lewis d'une molécule il faut d'abord écrire les configurations électroniques de ses atomes constitutifs

1. La molécule CO_2 :



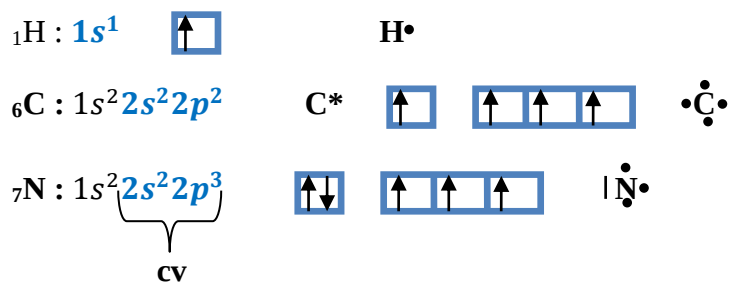
Dans la molécule de CO_2 l'atome de carbone est lié à 2 atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène possède 2 électrons célibataires. En effet, l'atome de carbone doit avoir 4 électrons célibataires. Donc un électron de la sous couche 2s passe dans la sous couche 2p (état excité *). La structure de la couche de valence devient alors (même raisonnement pour tous les autres) :



- Le schéma de la molécule de Lewis est : $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

L'atome central est entouré de 8 électrons, il vérifie la règle de l'octet

2. la molécule HCN :

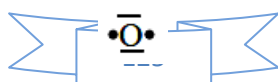


L'atome de carbone est l'atome central (plus électropositif que l'azote). Il possède 4 électrons célibataires, il forme une triple liaison avec l'atome d'azote et une liaison simple avec l'atome d'hydrogène.

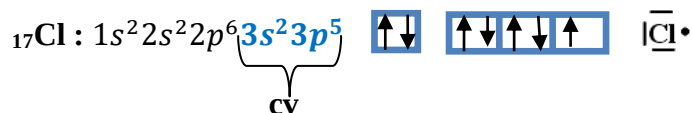
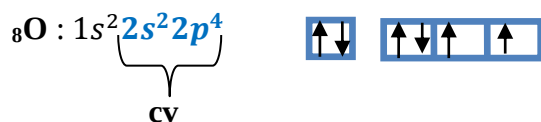
Le schéma de Lewis de la molécule HCN est : $H-C \equiv N$

L'atome central est entouré de 8 électrons, il vérifie la règle de l'octet

3. La molécule $HClO_4$:



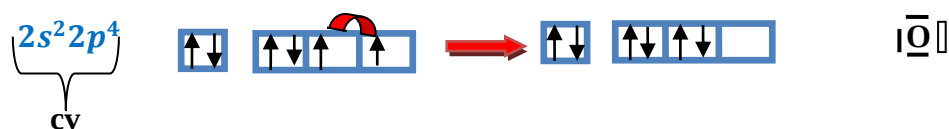
Chapitre 6 : Liaisons Chimiques



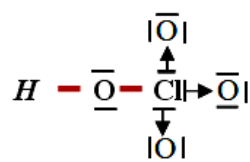
Le chlore est l'atome central, car son coefficient stœchiométrique est plus petit que celui de l'oxygène, et l'hydrogène ne peut pas être atome central puisqu'il ne peut former qu'une seule liaison.

Le chlore forme une liaison covalente simple avec un atome d'oxygène. Cet atome d'oxygène complète ensuite son octet électronique en se liant à l'hydrogène.

Il reste alors trois atomes d'oxygène qui se lient au chlore par des liaisons covalentes datives. Pour cela, les électrons de la couche de valence de chaque atome d'oxygène se réarrangent : deux électrons s'apparient afin de libérer une case quantique, qui pourra participer à la formation de la liaison covalente dative. La couche de valence devient :



La structure de Lewis de HClO_4 est :



4. L'ion moléculaire SCN^-

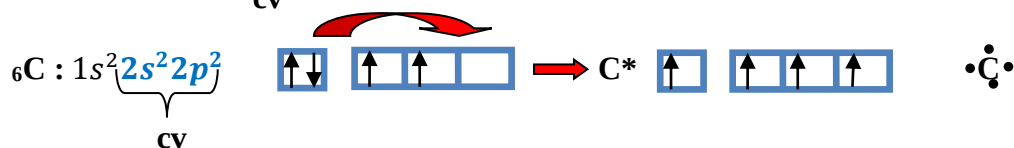
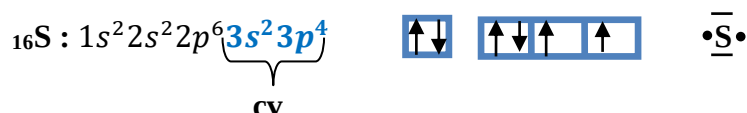
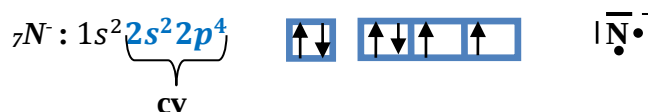
Le carbone est moins électronégatif que le soufre et l'azote ; il est donc choisi comme atome central dans l'ion thiocyanate SCN^- .

Parmi les différentes structures de Lewis possibles, on retient comme structure la plus probable celle qui respecte l'octet et place la charge négative sur l'atome le plus électronégatif, à savoir l'azote.

Dans cette structure, l'atome d'azote porte la charge négative et possède 8 électrons sur sa couche de valence.

Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

On reconnaît toutefois l'existence d'une autre structure mésomère, dans laquelle la charge négative est portée par l'atome de soufre.

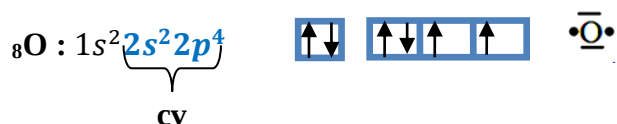


L'atome de carbone engage ses 4 électrons dans deux doubles liaisons, une avec l'atome de soufre et une autre avec l'ion d'azote.

La structure de Lewis de SCN^- est : $\text{S} = \text{C} = \text{N}^-$

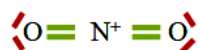
5. L'ion moléculaire NO_2^+ :

La charge positive est portée par l'atome d'azote (plus électropositif que l'oxygène). Le nombre d'électrons dans sa couche de valence est de 4.

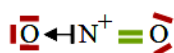


-D'après ces configuration électroniques on peut envisager deux notations de Lewis :

1- Le cation N^+ s'excite (1 électron de la 2s passe dans la sous couche 2p) pour avoir les 4 électrons célibataires qui vont se lier à ceux des 2 atomes d'oxygène et la structure est la suivante :



2- Le cation N^+ utilise ces deux électrons célibataires dans une double liaison avec un atome d'oxygène et engage le doublet de la sous couche 2s dans une liaison covalente dative avec l'autre oxygène (après réarrangement des électrons de la sous couche 2p) ; la structure de Lewis est la suivante :



Exercice 2

Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

1. Calculer la longueur de la liaison $H - Br$, sachant qu'elle est covalente à 88% et que son moment dipolaire est de 0.79D.
2. Calculer le moment dipolaire de la molécule HI sachant que son pourcentage ionique partiel est égal à 5%. On donne $d(H - I) = 1,61 \text{ \AA}$

Donnée : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Solution

1. Calcul de la longueur de la liaison $H - Br$: $d(H - Br)$

La liaison est covalente à 88%, donc elle est ionique à 12% ($100\% - 88\%$) = 12%

$$\mu_{HBr} = \delta \times d_{H-Br} \rightarrow d_{H-Br} = \frac{\mu_{H-Br}}{\delta}$$

On doit d'abord calculer δ

$$C(\%) = \frac{\delta}{e} \times 100 \rightarrow \delta = \frac{C(\%) \times e}{100} = \frac{12 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{100} = 1,9 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

$$\text{D'où : } d_{H-Br} = \frac{\mu_{H-Br}}{\delta} = \frac{0,79 \times 3,34 \cdot 10^{-30}}{1,9 \cdot 10^{-20}} = 1,38 \cdot 10^{-10} \text{ C.m} = 1,38 \text{ \AA}$$

2. Calculer le moment dipolaire de la molécule HI :

$$\mu_{HI} = \delta \times d_{H-I}$$

Calculons d'abord δ sachant que $C(\%) = 5$

$$C(\%) = \frac{\delta}{e} \times 100 \rightarrow \delta = \frac{C(\%) \times e}{100} = \frac{5 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{100} = 8 \cdot 10^{-21} \text{ C}$$

$$\text{D'où : } \mu_{HI} = \delta \times d_{H-I} = 8 \cdot 10^{-21} \times 1,61 \cdot 10^{-10} = 1,28 \cdot 10^{-30} \text{ C.m} = 0,38 \text{ D}$$

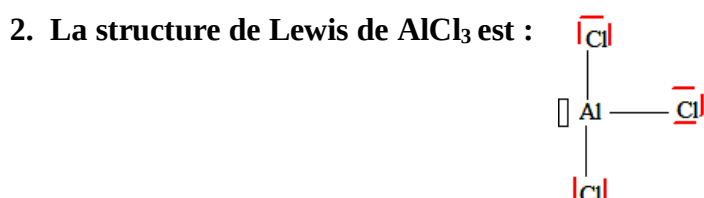
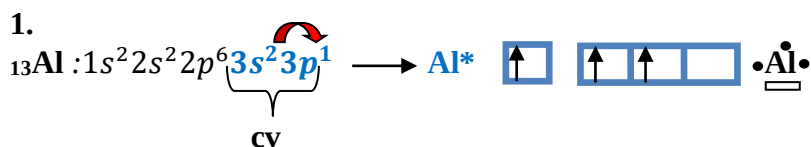
Exercice 3

L'aluminium Al réagit avec le chlore Cl et forme le trichlorure d'aluminium $AlCl_3$, et l'ion $AlCl_4^-$.

1. Donner pour chaque élément sa configuration électronique ainsi que la répartition de ses électrons de la couche externe dans des cases quantiques.
2. En déduire les représentations de Lewis de $AlCl_3$ et $AlCl_4^-$.
3. Pour chacun des deux éléments $AlCl_3$ et $AlCl_4^-$.
 - a- Indiquer sa géométrie en utilisant le modèle V.S.P.E.R.
 - b- Quelle est la valeur des angles de liaisons

Données : Al ($Z=13$), Cl ($Z=17$)

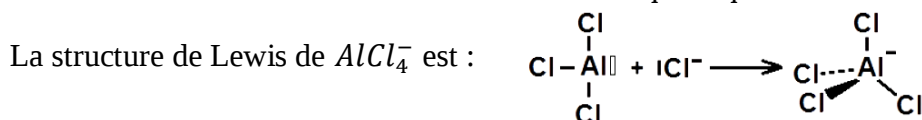
Solution :



La structure de Lewis de AlCl_4^- : cet ion moléculaire contient une charge négative sur un atome de chlore (plus électronégatif que Al). On aura alors :



L'ion ${}_{17}\text{Cl}^-$ forme une liaison dative avec la case quantique vacante de Al



3. a- AlCl_3 a une géométrie triangulaire car son type VSPER est AX_3E_0 et AlCl_4^- a une géométrie tétraédrique car son type VSEPR est AX_4E_0

b- La valeur de l'angle est de 120° pour AlCl_3 et de 109.28° pour AlCl_4^- .

Exercice 4

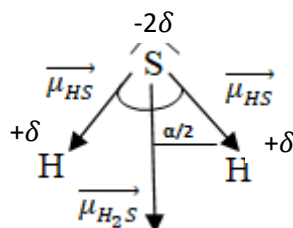
Le moment dipolaire de la molécule de sulfure d'hydrogène H_2S est égal à 0,95D. Celui de la liaison S-H est égale à 0,67D.

1. Calculer la valeur de l'angle H-S-H
2. Calculer les charges portées par les atomes de soufre et d'hydrogène, sachant que la longueur de la liaison S-H est de 1,33 Å
3. Calculer le pourcentage ionique partiel de la liaison S-H.

Données : H(Z=1), S(Z=16), $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ C

Solution :

1.



$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{\mu_{H_2S}}{2\mu_{HS}}$$

Donc :

$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{0,95}{2 \times 0,67} = 0,7089 \rightarrow \frac{\alpha}{2} = 44,85^\circ \text{ d'où : } \alpha = 89,71^\circ$$

2. Calcul des charges portées par le soufre (δ^-) et par l'hydrogène (δ^+) :

Sachant que $d_{H-S} = 1,33 \text{ \AA}$.

$$\mu_{HS} = \delta \cdot d_{H-S} \rightarrow \delta = \frac{\mu_{HS}}{d_{H-S}} = \frac{0,67 \cdot 3,34 \cdot 10^{-30}}{1,33 \cdot 10^{-10}} = 1,68 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

La charge portée par S est : $-2\delta = -3,36 \cdot 10^{-20} \text{ C}$

La charge portée par H est : $+\delta = 1,68 \cdot 10^{-20} \text{ C}$

3. Calcul de pourcentage ionique partiel (C%) de la liaison S-H

$$C_i(\%) = \frac{\mu_{théo}}{\mu_{exp}} \cdot 100 = \frac{\delta}{e} \cdot 100 = \frac{1,68 \cdot 10^{-20}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \cdot 100 = 10,5\%$$

La liaison S-H est ionique à 10,5%

Exercice 5:

Pour les molécules ou ions suivants : AlCl_3 ; SO_2 ; PO_4^{3-}

a) Proposer une structure de Lewis.

b) Par application de la Méthode V.S.E.P.R déterminer la géométrie de chaque molécules et ions.

Données : S(Z=16) , O(Z=8) , Al (Z=13) , Cl(Z=17) , P(Z=15).

Sur l'échelle de Pauling : $X_O = 3,44$ et $X_P = 2,12$

Chapitre 6 : Liaisons Chimiques

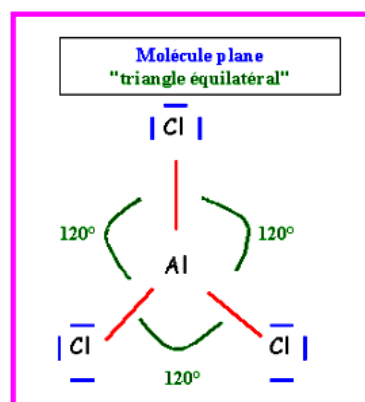
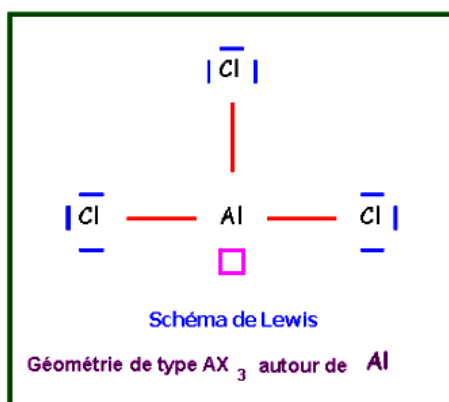
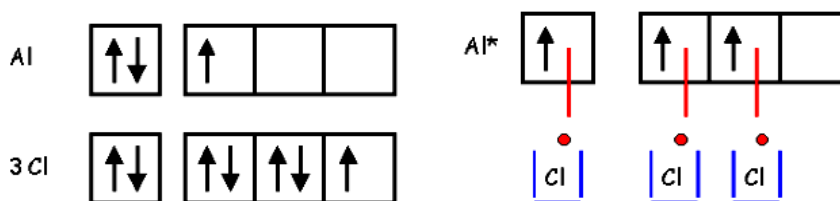
Solution :

1. Déterminer le nombre d'électrons de valence de chaque atome à partir de sa configuration électronique :

→ La molécule : AlCl_3

Configuration électronique du $_{13}\text{Al}$: $1s^2 2s^2 2p^6 \underbrace{3s^2 3p^1}_{\text{CV}}$

Configuration électronique du $_{17}\text{Cl}$: $1s^2 2s^2 2p^6 \underbrace{3s^2 3p^5}_{\text{CV}}$

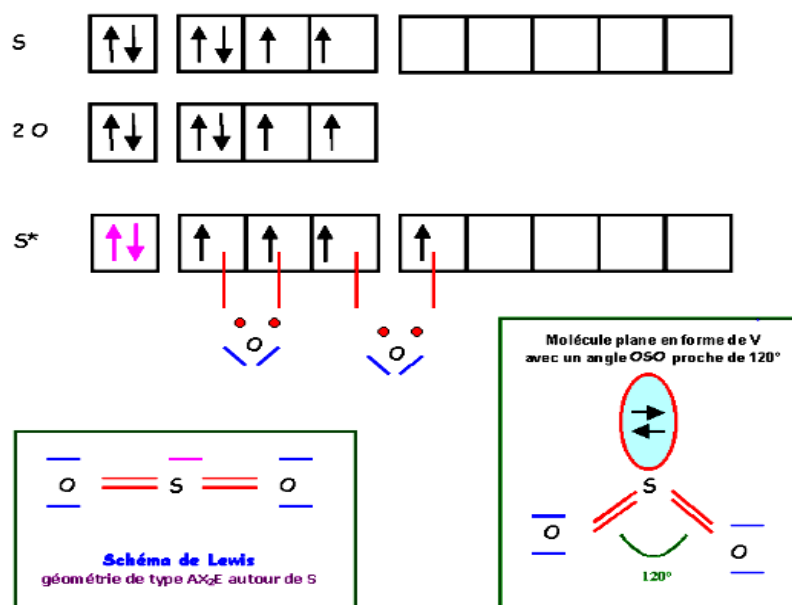


→ La molécule : SO_2

Configuration électronique de $_{16}\text{S}$: $1s^2 2s^2 2p^6 \underbrace{3s^2 3p^4}_{\text{CV}}$

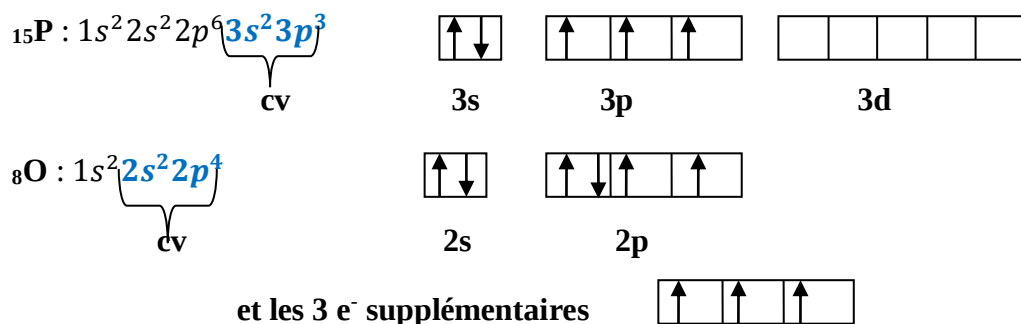
Configuration électronique de $_{8}\text{O}$: $1s^2 \underbrace{2s^2 2p^4}_{\text{CV}}$

Chapitre 6 : Liaisons Chimiques



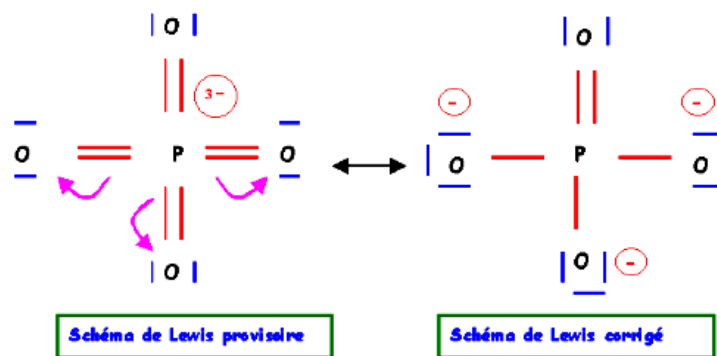
→ La molécule : PO_4^{3-}

La configuration électronique de chaque atome :



Les atomes latéraux O sont supposés faire des doubles liaisons puisqu'ils possèdent 2 électrons célibataires.

L'atome central P possède 5 électrons et on lui attribue de plus les 3 électrons supplémentaires soit 8 électrons au total. Il utilise ses 8 électrons pour faire 4 doubles liaisons avec les 4 atomes d'oxygène et ne possèdera donc pas de doublets libres. On peut donc déduire un schéma de Lewis provisoire.

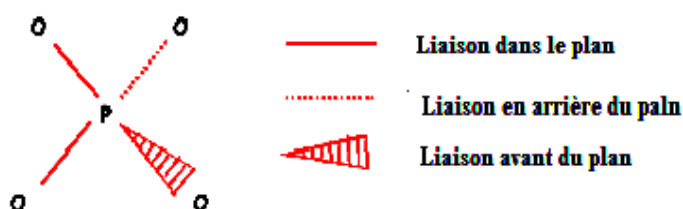


Sur le schéma provisoire, la structure présente deux défauts majeurs qu'il convient de corriger :

- La présence de trois charges sur un même atome;
- Le non-respect de l'électronégativité, l'oxygène étant plus électronégatif que le phosphore.

La correction consiste à « rabattre » les doublets électroniques vers l'atome d'oxygène, comme illustré sur la figure.

b. La molécule réelle est parfaitement symétrique avec une géométrie de **type AX₄** autour de l'atome de Phosphore central. La molécule est donc de forme tétraédrique avec des angles OPO de 109,5°



BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

Ouahes R. et Dévallez B., Chimie générale, Editions OPU- Alger, 04-1993.

Arnaud P., Rouquérol F., Chambaud G., Lissillour R., Chimie générale : Les cours de Paul Arnaud (7^e éd.), Dunod, 2013.

Arnaud P., Rouquérol F., Chambaud G. et Lissillour R., Les cours de Paul Arnaud – Chimie générale (8^e édition), Dunod, 2016

Moussaoui Y., Chimie 1 : Structure de la matière : examens corrigés, Pages bleues-Alger, 2020.

Douani R. et Amar A., Chimie 1 : Structure de la matière, Pages bleues-Alger, 2022.

Bouaifel F.B et Bezzi N., Chimie générale: structure de la matière : cours et exercices corrigés, Ellipses -France, 2021.

Balou D., Fabritius E. et Gilles A., Toute la chimie, Ellipses-France, 2004.

Flamand E et Allard J.L., Chimie générale, Modulo, Canada, 2010.