

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Structure de la matière Cours et Exercices

Présenté par :

Dr. Mohammed El-Amine Nouairi

A l'usage des étudiants du Tronc Commun Sciences et Technologie

Algérie
2024

Avant –propos

Conforme aux programmes LMD (Licence-Master-Doctorat) défini par arrêté ministériel du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique, ce fascicule s'adresse aux étudiants de la première année du tronc commun sciences et technologie (T.C.S.T).

Cet ouvrage présente un cours contenant des exercices corrigés de l'ensemble des notions et des bases abordées en structure de la matière (Chimie 1) durant la première année du tronc commun sciences et technologie. Ainsi également, des exercices supplémentaires sont suggérés en fin du fascicule permettent à l'étudiant de tester ses connaissances et de se préparer aux partiels et aux examens.

Table des matières

Partie Cours

Chapitre I. Notions fondamentales

1. Aspects de la matière.....	8
2. Mélange homogène et hétérogène.....	9
3. Corps pur simple et composé.....	10
4. Molécule et atome.....	10

Chapitre II. Les principaux constituants de la matière

1. Constituants de l'atome.....	11
a. L'électron.....	11
b. Le noyau.....	16
c. Le proton.....	17
d. Le neutron.....	18
2. Les caractéristiques de l'atome.....	19
a. Le numéro atomique.....	19
b. Le nombre de masse.....	19
c. Les isotopes : définition, masse atomique moyenne, abondance isotopique.....	20
d. Séparation des isotopes : Spectrométrie de Bainbridge et Dempster.....	20

Chapitre III. Radioactivité – Réactions nucléaires

1. Introduction.....	23
a. Stabilité du noyau.....	23
b. Stabilité et énergie de liaison.....	23
c. Stabilité et nombre de nucléons.....	23
d. Stabilité et parité des nombres Z et N.....	24
e. Nombres magiques.....	24

Table des matières

2. Radioactivité naturelle.....	24
a. Rayonnement α (hélium) ou émission α	24
b. Rayonnement β^- (négaton).....	25
c. Rayonnement γ	25
d. Les familles radioactives naturelles.....	26
3. Radioactivité artificielle.....	26
a. Radioactivité α (hélogène).....	27
b. Radioactivité β^- (négaton).....	27
c. Radioactivité β^+ (positon).....	27
d. Radioactivité neutronique.....	27
e. Capture d'électrons ou capture K.....	27
4. Loi de désintégration radioactive.....	28
5. Période radioactive.....	29
a. Réactions nucléaires artificielles.....	29
b. Réaction de fission.....	29
c. Réaction de fusion.....	30
d. Transmutations nucléaires.....	30
6. Energie et défaut de masse.....	30
7. Prévion « a priori » du type de radioactivité d'un isotope instable.....	30
8. Applications de la radioactivité.....	32
1) En chimie.....	32
2) En médecine et biologie.....	32
3) Datation des roches.....	32
4) Datation des pièces archéologiques.....	32
9. Dangers de la radioactivité.....	32

Table des matières

Chapitre IV. Structure électronique de l'atome

1. Rayonnement électromagnétique et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....	33
<i>a.</i> Domaines du rayonnement électromagnétique.....	33
<i>b.</i> Théorie des quantas et dualité onde-corpuscule.....	33
<i>c.</i> Effet photoélectrique.....	34
<i>d.</i> Spectre continu et discontinu.....	35
2. Modèle atomique de Bohr.....	36
<i>a.</i> Description.....	36
<i>b.</i> Postulats.....	37
<i>c.</i> Calculs dans le cas de l'atome d'hydrogène.....	38
<i>d.</i> Conséquences du modèle de Bohr.....	40
<i>e.</i> Absorption et émission.....	40
<i>f.</i> Série spectrales.....	42
<i>g.</i> Calcul dans le cas des hydrogènoïdes et insuffisances du modèle de Bohr.....	43
<i>h.</i> Insuffisances du modèle de Bohr.....	43
3. Modèle atomique en mécanique ondulatoire.....	44
<i>a.</i> Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie.....	44
<i>b.</i> Principe d'incertitude d'Heisenberg.....	44
<i>c.</i> Equation de Schrödinger.....	44
4. L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes en mécanique ondulatoire.....	46
<i>a.</i> Equation de Schrödinger en fonction des coordonnées sphériques.....	46
<i>b.</i> Notion d'orbitales atomiques (O.A.).....	46
<i>c.</i> Les nombres quantiques.....	47
5. Configuration électronique des atomes.....	51
<i>a.</i> Energie des orbitales.....	51

Table des matières

6. Généralisation aux atomes polyélectroniques.....	52
<i>a.</i> Configuration électronique.....	52
<i>b.</i> Règles de remplissage des orbitales atomiques.....	53
<i>c.</i> Exceptions à la règle de Klechkovsky.....	54
<i>d.</i> Electrons de cœur et électron de valence.....	54
7. Structures électroniques des gaz rares.....	55
8. Propriétés magnétiques.....	56
9. Structure électronique des ions polyélectroniques.....	56
10. Généralisation aux atomes polyélectroniques : Approximation hydrogénoïde de J.C. Slater.....	56

Chapitre V. Classification périodique des éléments

1. Introduction.....	58
2. Classification périodique de D. Mendeleïev (1869).....	60
3. Classification périodique moderne.....	60
3.1 Description du tableau périodique : groupes et périodes.....	60
<i>a.</i> Périodes.....	60
<i>b.</i> Groupes.....	61
3.2 Familles principales du tableau périodique.....	63
3.3 Positionnement de l'élément dans le tableau périodique.....	64
4. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments.....	65
<i>a.</i> Rayon atomique r_a	65
<i>b.</i> Rayon ionique r_i	66
<i>c.</i> Energie d'ionisation E_I	66
<i>d.</i> Energie d'ionisation successive.....	67

Table des matières

<i>e.</i> Affinité électronique AE.....	67
<i>f.</i> Electronegativité EN.....	67
1. Echelle de Mulliken.....	68
2. Echelle de Pauling.....	68

Chapitre VI. Structure électronique de la molécule-liaison chimique

1. La théorie classique.....	69
<i>a.</i> Définition.....	69
<i>b.</i> Règle de l'octet.....	69
<i>c.</i> Représentation de Lewis.....	69
<i>d.</i> Ecriture de la structure de Lewis.....	70
<i>e.</i> Liaison covalente.....	71
<i>f.</i> Liaison de coordination ou dative.....	72
<i>g.</i> Liaison double ou triple.....	73
<i>h.</i> Liaison ionique.....	73
<i>i.</i> Liaison métallique.....	73
<i>j.</i> La charge formelle.....	74
2. La théorie V.S.E.P.R (répulsion des paires électroniques de la couche de valence).....	75
<i>a.</i> Méthode V.S.E.P.R.....	75
<i>b.</i> Facteurs qui influencent la géométrie moléculaire.....	77
3. La théorie quantique.....	79
<i>a.</i> Méthode L.C.A.O (combinaison linéaire des orbitales atomiques).....	79
<i>b.</i> Une orbitale liante.....	80
<i>c.</i> Une orbitale antiliante.....	80
<i>d.</i> Recouvrement axial.....	81
<i>e.</i> Recouvrement latéral.....	82

Table des matières

f. Diagramme énergétique.....	82
g. Hybridation.....	86

Partie Exercices

Généralités

Exercice 1.....	89
Exercice 2.....	89
Exercice 3.....	89
Exercice 4.....	90
Exercice 5.....	90

Les principaux constituants de la matière

Exercice 1.....	93
Exercice 2.....	96
Exercice 3.....	99
Exercice 4.....	101

Structure électronique de l'atome

Exercice 1.....	103
Exercice 2.....	104
Exercice 3.....	105
Exercice 4.....	106
Exercice 5.....	107
Exercice 6.....	107

Liaisons chimiques - Structure électronique de la molécule

Exercice 1.....	109
-----------------	-----

Table des matières

Exercice 2.....	111
Exercice 3.....	113
Exercice 4.....	114
Exercice 5.....	116

Exercices proposés

Exercice 1.....	121
Exercice 2.....	121
Exercice 3.....	122
Exercice 4.....	122
Exercice 5.....	122
Exercice 6.....	123
Exercice 7.....	123
Exercice 8.....	124
Exercice 9.....	124
Exercice 10.....	124
Exercice 11.....	125
Exercice 12.....	125
Exercice 13.....	125
Exercice 14.....	126
Exercice 15.....	126
Exercice 16.....	127

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques.....	128
----------------------------------	-----

Partie

Cours

Chapitre I

Notions fondamentales

1. Aspect de la matière :

La matière est la substance qui compose tout corps ayant une réalité tangible. Elle existe selon trois états principaux (solide, liquide et gazeux) et possède de nombreux niveaux d'organisation.

- i. Etat solide : un solide se distingue par sa forme et son volume ; il est incompressible.
- ii. Etat liquide : un liquide est déformable mais possède un volume propre, il est incompressible. les atomes restent proches les uns aux autres ; la structure générale est désordonnée.
- iii. Etat gazeux : un gaz ne possède ni forme propre, ni volume propre ; les molécules sont éloignées les uns des autres ; les interactions sont faibles.
- iv. Les changements d'états : Une même substance présentera un état différent selon les conditions de température et de pression.

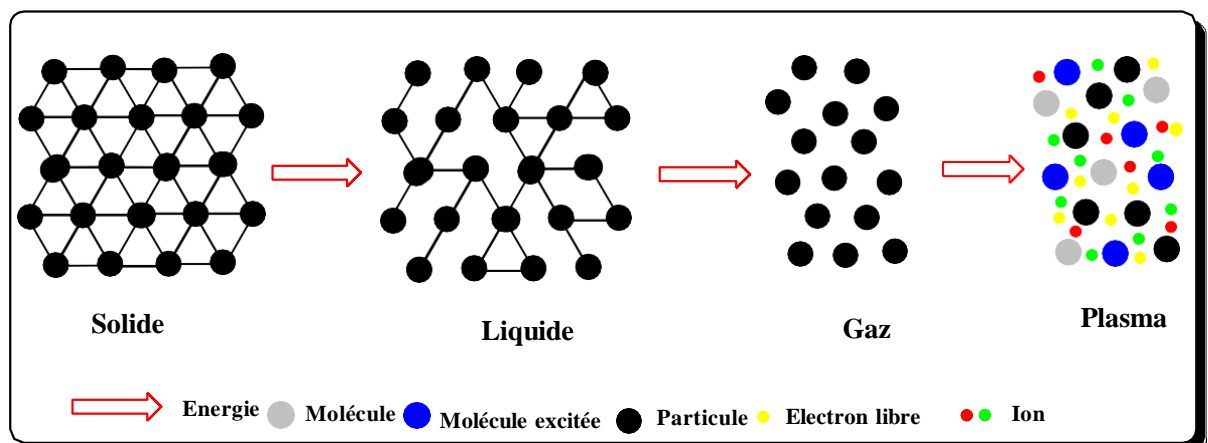


Figure 1. Etats de la matière

On peut séparer les constituants d'un mélange en utilisant des méthodes qui font appel qu'à des modifications physiques (distillation, filtration et divers types de chromatographie). D'autre part, on peut décomposer un produit en ses éléments par des méthodes chimiques.

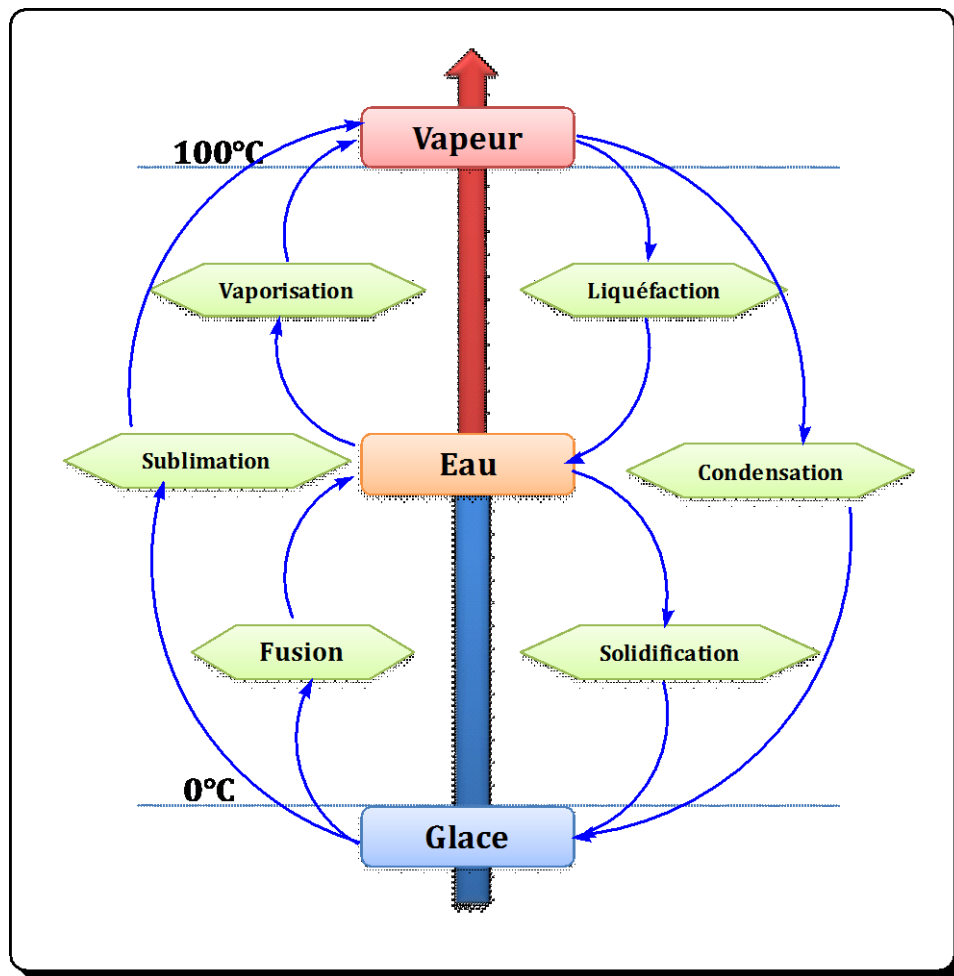


Figure 2. États de l'eau

2. Mélange homogène et hétérogène :

On appelle phase une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique.

- a. *Mélange hétérogène* : Un mélange est dit hétérogène s'il est constitué de différentes parties que l'on peut facilement distinguer.

Exemple : mélange d'eau et d'huile ; simplement séparé par différence de densités.




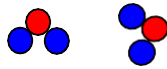

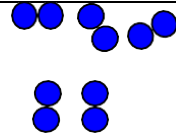
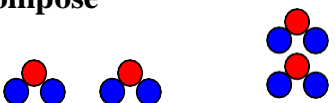
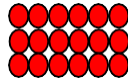
- b. *Mélange homogène* : Un mélange est dit homogène lorsque les propriétés physico-chimiques sont les mêmes en tout point de la substance

Exemple : Eau salée on peut séparer par distillation pour obtenir sel et l'eau.

3. Corps pur simple et composé :

En chimie, un corps pur est composé d'un seul type de constituant ; contrairement au mélange.

- a. *Corps pur simple* : constitué d'un seul type d'atomes, associés ou non en molécules (exemple : Cu, H₂(g)).
- b. *Corps pur composé* : corps formé à partir d'atomes de nature différentes (exemple : H₂O, NaCl).

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

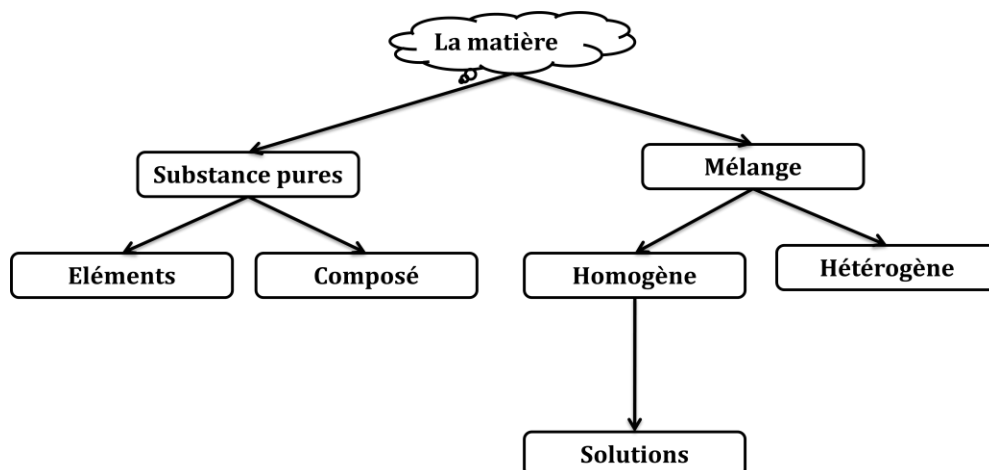
4. Molécules et atomes :

- ✓ La matière est formée à partir de grains élémentaires : les atomes.
- ✓ L'atome est une quantité de matière infiniment petite ($m \approx 10^{-26}$ Kg ; $r \approx$ quelques angströms).
- ✓ On connaît actuellement 118 atomes ; chaque élément chimique est symbolisé par :



A : nombre de masse ; Z : nombre de charge.

Résumé :



Chapitre II

Les principaux constituants de la matière

1. Constituant de l'atome :*a. L'électron :**i. Expérience de Franklin (XIX^e siècle) :*

En frottant avec un chiffon de soie des barreaux de cire ou de verre Franklin observait des phénomènes de répulsion ou d'attraction entre les barreaux qu'il interpréta par l'existence d'un « fluide électrique » de signe positif ou négatif.

ii. Lois de Faraday (1833) :

Faraday, en travaillant sur l'électrolyse, a établi un lien quantitatif entre matière et électricité. 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 a chaque électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit ;
- ✓ Les masses des substances produites sont proportionnelles aux masses atomiques des éléments.
- ✓ Quand $2N$ électrons traversent le circuit, N moles de H_2 se dégagent et $N/2$ moles d'oxygène se dégagent. N électrons constituent une mole d'électrons et la quantité d'électricité équivalente est 96 500 coulombs.

iii. Tube de William Crooks :

W. Crooks a montré en utilisant le montage présenté dans la figure 1 qu'à faible pression (10^{-6} atm) et une tension qui atteint 15 000 volts, un rayonnement issu de la cathode provoque une luminescence sur les parois du tube (c'est le principe du tube cathodique utilisé pour la télévision).

On met en évidence le fait que la fluorescence est due à un rayonnement cathodique; qui est constitué de particules chargées électriquement : les électrons.

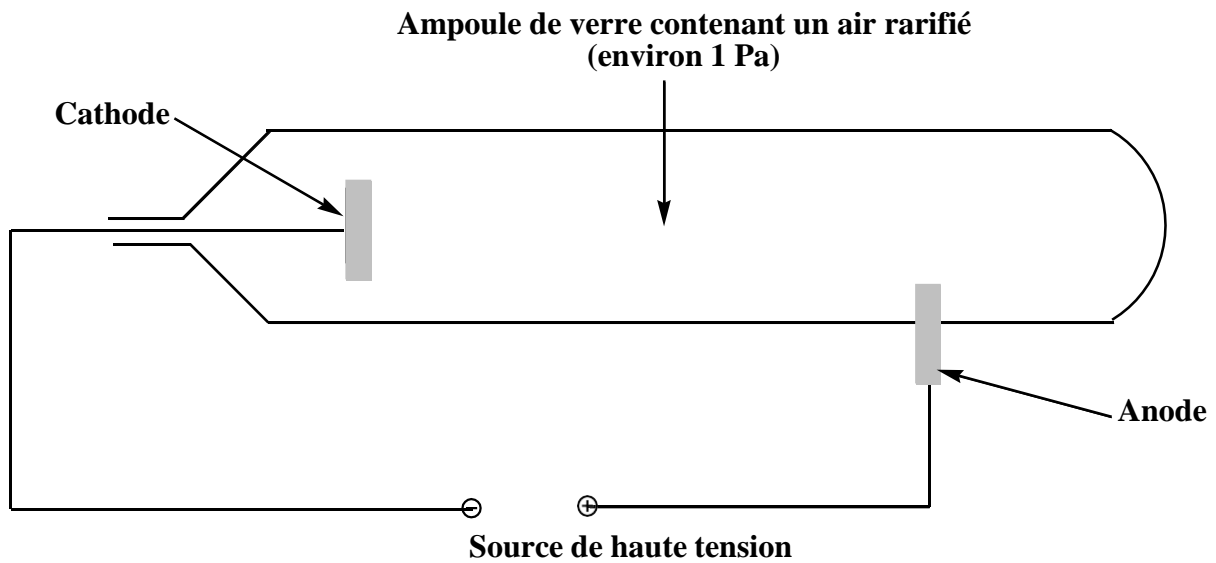


Figure 1. Montage servant pour l'expérience de William Crooks.

- a) Un objet placé sur le trajet projette un ombre sur l'écran : le rayonnement, issu de la cathode, se propage en ligne droite :

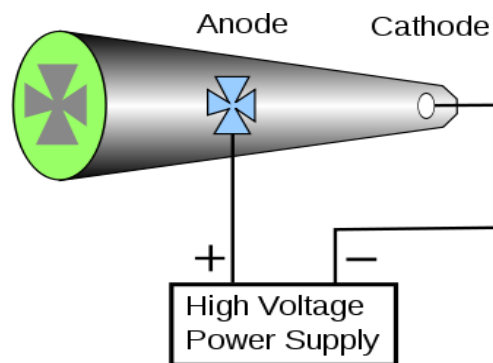


Figure 2. Montage de William Crooks : trajectoire droite des électrons.

- b) Un moulin léger, placé sur la trajectoire, se met en mouvement : le rayonnement est constitué de particules ayant une énergie cinétique, donc une masse.

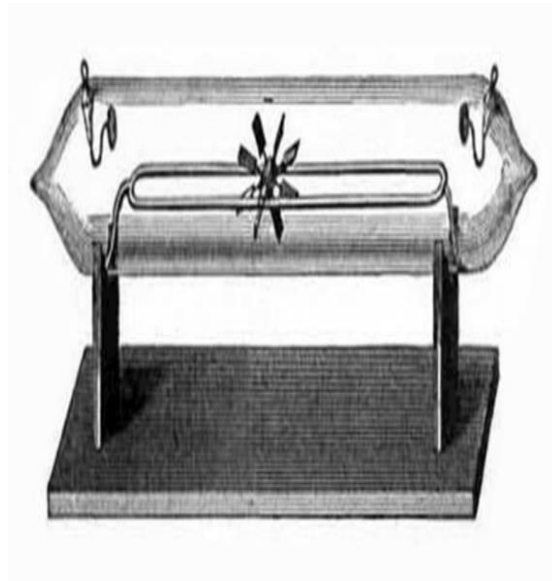


Figure 3. Montage de William Crooks : les électrons ont une énergie cinétique.

- c) Le rayonnement est dévié par un champ magnétique : les particules sont chargées électriquement (le signe de leur charge est négatif ; ce sont des électrons arrachés à la cathode).

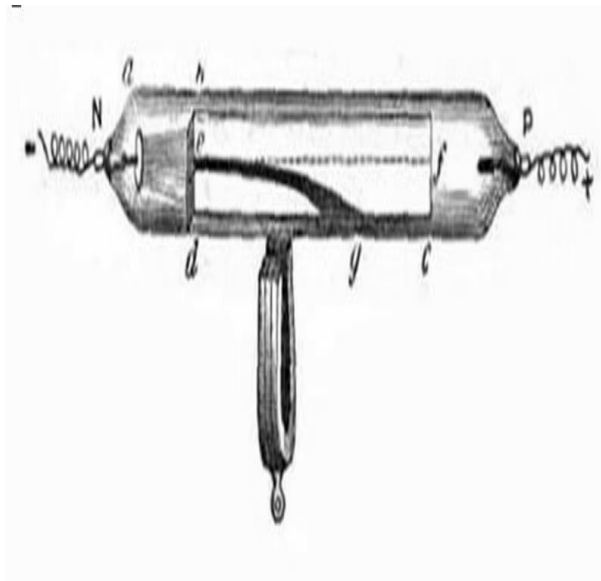


Figure 4. Montage de William Crooks : les électrons sont chargés.

iv. Expérience de J.J. Thomson : Mesure de « e/m »

Les premières expériences importantes menant à la compréhension de la composition de l'atome furent réalisées par le physicien anglais J.J. Thomson entre 1898 et 1903. Il étudiait le comportement des décharges électriques dans des tubes partiellement sous vide, appelées tubes à rayons cathodiques (**Fig. 5**). Thomson découvrit que lorsqu'on appliquait un potentiel élevé à un tel tube, un « rayon », qu'il a appelé rayon cathodique (parce qu'il était émis par l'électrode négative ou cathode), était produit.

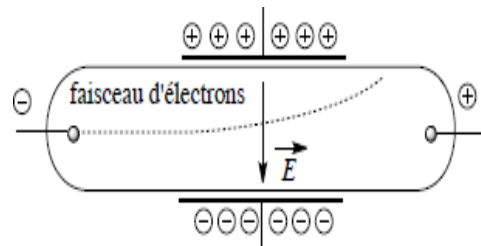


Figure 5. Déviation des rayons cathodiques sous l'influence d'un champ électrique

Vu que ce rayon provenait de l'électrode négative et était repoussé par le pôle négatif d'un champ électrique extérieur (**Fig. 5**). Thomson a émis l'hypothèse que ce rayon était composé de particules négatives, appelées aujourd'hui **électrons**.

Il a déterminé le rapport charge/masse d'un électron : $e/m = - 1,76 \cdot 10^8 \text{ C/g}$ ou e représente la charge d'un électron (en coulombs) et m , la masse de l'électron (en grammes).

v. Millikan : mesure de « e »

En 1909, Robert Millikan (1868-1953) a déterminé avec précision la charge de l'électron.

Principe : on injecte de petites gouttelettes d'huile dans une chambre remplie d'air. Ces gouttelettes sont chargées électriquement quand on ionise le gaz par l'action d'un rayonnement X. L'étude du mouvement des gouttelettes dans un champ électrique permet de déterminer la charge portée par chaque gouttelette.

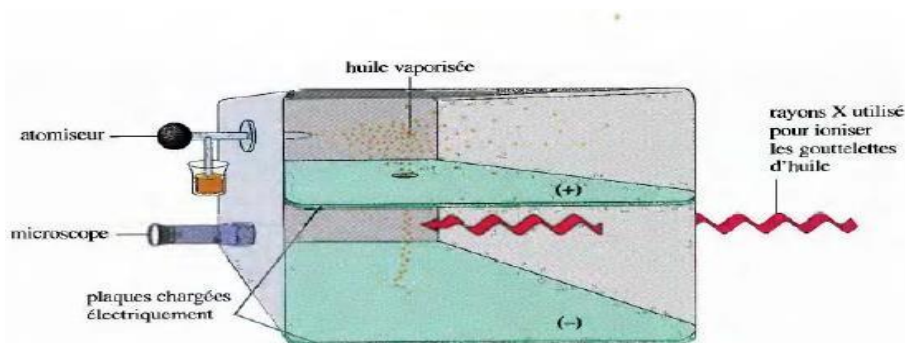


Figure 6. Représentation schématique de l'appareil utilisé par Millikan pour déterminer la charge électrique de l'électron.

Les forces appliquées sur la gouttelette avant ionisation (pas de rayonnement X):

$$P=mg= \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g,$$

$$F_a= \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_0 g,$$

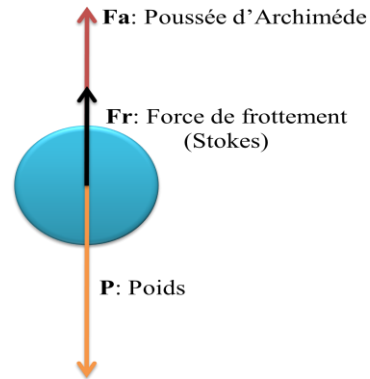
$$F_r=6\pi\eta r v,$$

Avec:

ρ : Masse volumique de la gouttelette, ρ_0 : masse volumique de l'air,

η : Coefficient de viscosité de l'air,

r : rayon de la gouttelette, v : vitesse de la gouttelette.



Les gouttelettes atteignent rapidement une vitesse limite, l'accélération est alors nulle : $P - F_r - F_a = 0$

$$\text{Soit : } \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho_0) - 6\pi\eta r v = 0 \quad \Rightarrow \quad r^2 = \frac{9\eta v}{2g(\rho - \rho_0)}$$

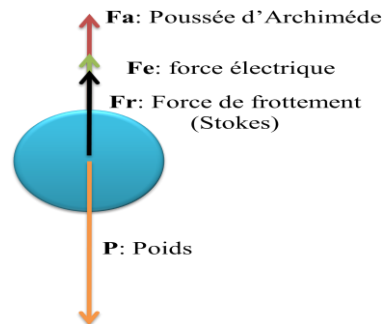
Les forces appliquées sur la gouttelette après ionisation (pas de rayonnement X):

$$P=mg= \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g,$$

$$F_a= \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_0 g,$$

$$F_r=6\pi\eta r v,$$

$$F_e=qE$$



Le rayonnement X ionise les molécules de gaz, les gouttelettes se chargent alors électriquement en captant des électrons. Elles sont soumises dans le champ électrique E à une force $\vec{F}_e = q\vec{E}$

On peut, par exemple, régler le champ électrique E de manière à ce qu'une gouttelette soit immobile, alors $F_r=0$, et

$$qE = P - F_a = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \quad \Rightarrow \quad q = \frac{1}{E} \left[\frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho_0) \right]$$

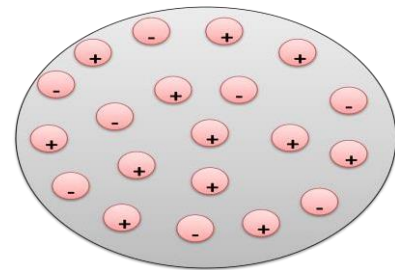
Les expériences de Millikan ont montré que la charge d'une gouttelette d'huile était toujours un multiple entier de la charge électrique d'un électron : $q = n \cdot e$

Avec $n=1,2,3,\dots$ et e : la charge de l'électron.

A partir de cette valeur de la charge de l'électron ($1,60 \cdot 10^{-19}$ C) et du rapport charge/masse déterminé par Thomson, Millikan put calculer la masse de l'électron, qu'il évalua à $9,11 \cdot 10^{-28}$ g.

b. Le noyau :

L'expérience de Rutherford a pour but de vérifier le modèle de pain de raisin proposé par Thomson, qui proposa que l'atome est sous forme de sphère de charge positive à l'intérieur de laquelle se trouvent les électrons négatifs



dispersés au hasard ; ce qui donne conduit à obtenir un atome neutre électriquement.

Figure 7. Modèle atomique de Thomson (modèle de pain de raisin).

➤ *Expérience d'Ernest Rutherford :*

- Il bombarde une feuille mince de métal par des particules α (chargées positivement) ; l'expérience est réalisée sous vide.
- Il remarque que la plupart des particules α traversent la feuille,
- Une faible partie d'entre elles sont déviées ; et certains sont même réfléchies et n'atteignent jamais le détecteur (0,1%).

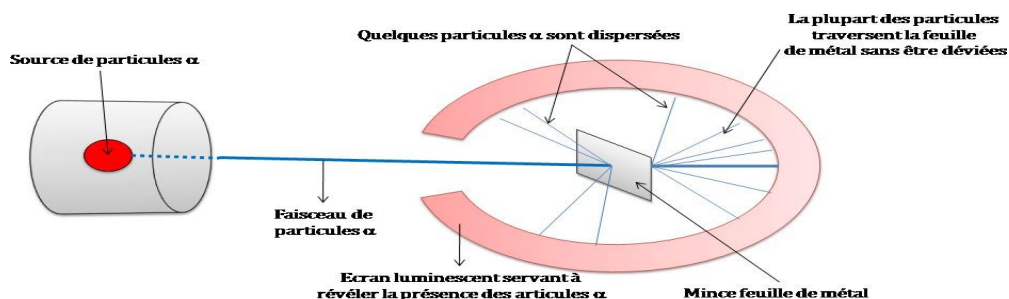


Figure 8. Expérience de Rutherford sur le bombardement d'une feuille de métal par des particules α .

➤ *Conclusions d'Ernest Rutherford :*

- La matière est une structure lacunaire constituée essentiellement du vide.
- Il existe des ilots de charge positive qui repoussent les particules α ; ces ilots sont infiniment petits par rapport à l'atome.

➤ *Modèle atomique de Rutherford :*

- L'atome est constitué d'un petit noyau chargé positivement autour duquel gravitent des électrons,
- Entre le noyau et les électrons il y a beaucoup de vide.

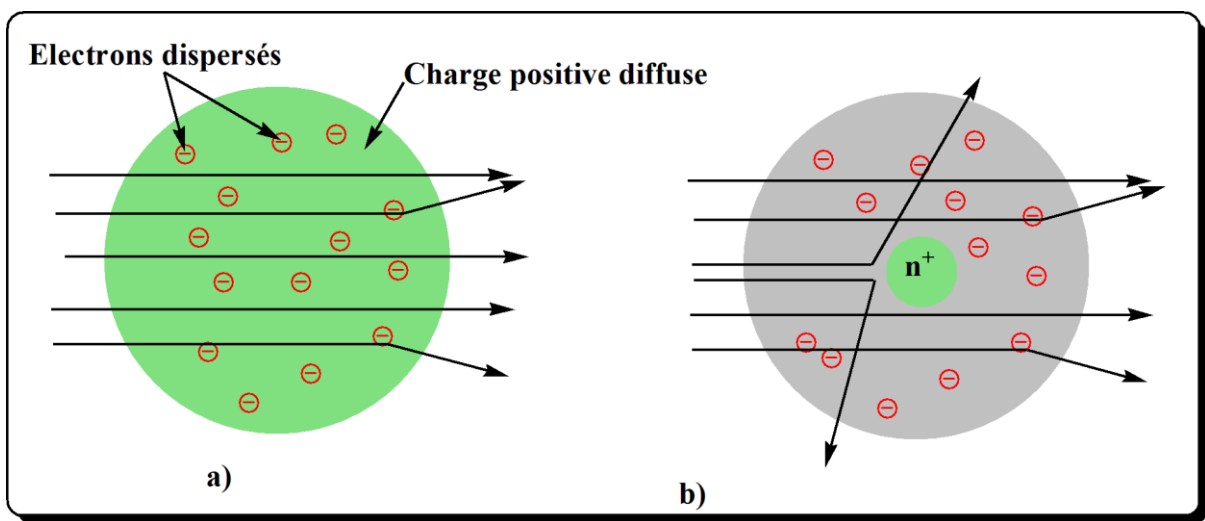


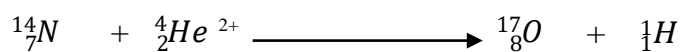
Figure 9. Modèle atomique de Rutherford

c. *Le proton :*

L'étude des particules positives ainsi mises en évidence montre qu'il existe une particule positive plus légère que toutes les autres et dont la masse est égale 1836 fois la masse de l'électron, sa charge étant égale en valeur absolue à celle de l'électron : cette particule est le proton.

En bombardant de l'azote par des particules α (émises par le radium) ; Rutherford a montré l'émission de protons :

Azote + α \longrightarrow Oxygène + proton



Cette expérience montre que le proton est un constituant du noyau de l'atome d'azote. Ceci est vrai pour tous les noyaux de tous les éléments qui possèdent autant de protons que de charges positives.

Pour l'hydrogène, l'élément le plus léger, a pour noyau un simple proton que l'on notera H^+ .

Symbole : 1_1P

Charge : $+e=1.60219 \cdot 10^{-19}C$

Masse : $m_p=1.673 \cdot 10^{-27}Kg$

d. Le neutron :

Il existe d'autres particules neutres électriquement qui entre dans la composition du noyau appelées : **neutrons**.

L'expérience de Chadwick en 1932, a mis en évidence le neutron et a montré que cette particule entre dans la composition des noyaux des atomes.

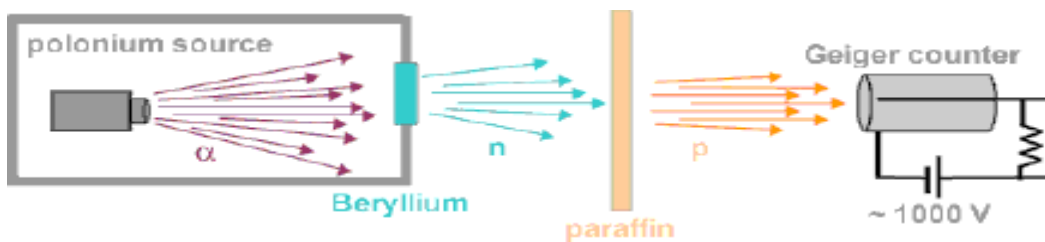


Figure 10. Schéma du montage de J. Chadwick.

La masse du neutron est égale à 1839 fois la masse de l'électron. Nous utilisons une unité de masse atomique appelée « unité de masse atomique » ou « u.m.a ».

1 u.m.a=masse d'atome de ${}^{12}C/12$, et 1 u.m.a= $1,66037 \cdot 10^{-27} Kg$

Tableau récapitulatif

<i>Particules</i>	<i>Auteurs des premières mesures</i>	<i>Masse (Kg)</i>	<i>Masse (u.m.a)</i>	<i>Charge (C)</i>
Electron (0_1e)	J.J.Thomson (1897) R.A.Millikan (1911)	$9,1094.10^{-31}$	$5,4858.10^{-4}$	$-1,602.10^{-19}$
Proton (1_1p)	E.Rutherford (1910)	$1,6726.10^{-27}$	1,0073	$+1,602.10^{-19}$
Neutron (1_0n)	J. Chadwick (1932)	$1,6749.10^{-27}$	1,0087	0

2. Les caractéristiques de l'atome :

a. Le numéro atomique (Z):

Le **numéro atomique** Z correspond au nombre de protons situs dans le noyau et c'est lui qui confère son identité a tel ou tel type d'atome.

$$\text{Nombre de protons} = \text{Nombre d'électron} = Z$$

b. Le nombre de masse (A) :

Le nombre global de protons et de neutrons situs dans le noyau d'un atome particulier est son **nombre de masse** A.



$$\underline{A=Z+N}$$

Exemple :

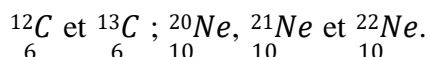
<i>Eléments</i>	<i>A</i>	<i>Z</i>	<i>N</i>
He	4	2	2
Co	59	27	32
Pu	238	94	144

c. *Les isotopes :*

i. Définition

On appelle isotopes des atomes qui possèdent le même numéro atomique Z mais un nombre de masse A différent. Dans la nature, les éléments existent sous forme de mélanges d'isotopes.

Exemples :



On note un isotope en indiquant son nombre de masse après le nom de l'élément.

ii. Masse atomique moyenne :

La masse molaire moyenne est définie comme suit :

$$M = \sum X_i \cdot M_i$$

X_i : désignant l'abondance naturelle de l'isotope i de la masse molaire M_i .

$$M_c = 0,9889 \cdot M({}^{12}\text{C}) + 0,011 \cdot M({}^{13}\text{C})$$

Remarque :

Si on n'a pas besoin d'extrême précision on pourra assimiler les masses molaires de chacun des isotopes à leurs nombre de masse ; $M_c = 0,9889 \cdot 12 + 0,011 \cdot 13 = 12,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

iii. Abondance isotopique :

On désigne par abondance naturelle (isotopique) le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes présents dans le mélange naturel ; elle est toujours la même quelque soit la provenance de l'échantillon.

Elle est peut être mesurée et est classée dans des tables.

d. *Séparation des isotopes : Spectrométrie de Bainbridge et de Dempster.*

Les spectromètres de masse permettent de mesurer les masses des atomes ; ils mesurent le rapport q/M (q étant la charge de l'ion).

L'un des premiers spectromètres connu est celui de Bainbridge (**Fig. 11**) ; qui a permis de trouver qu'il existe des atomes d'un même élément mais qui ont des masses différents appelés **isotopes**.

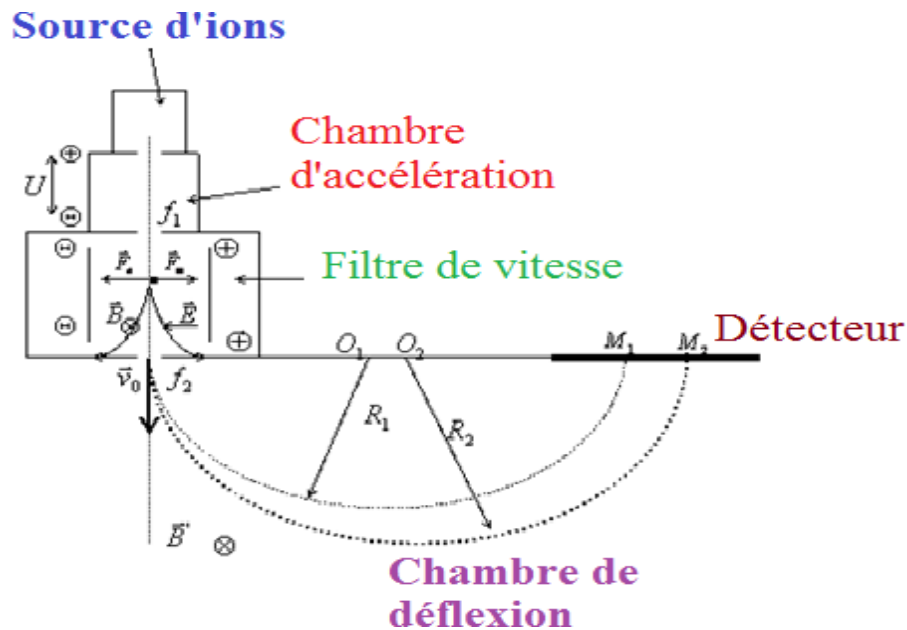


Figure 11. Spectromètre de Bainbridge

- Source d'ions : dans cette chambre ; les ions d'un gaz sont injectés et sont ionisés grâce aux rayons X,
- Filtre de vitesse : le filtre de vitesse reçoit les ions animés de vitesses différentes. les ions sont alors soumis à l'action simultanée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B avec des valeurs équivalentes :

$$F_e = q \cdot E$$

$$\Rightarrow F_e = F_m \Rightarrow q \cdot E = q \cdot B \cdot v \Rightarrow v = E/B$$

$$F_m = q \cdot B \cdot v$$

- Analyseur :

L'ion de masse « m » est soumis à un champ magnétique « B2 » d'où un mouvement de rotation :

$$q \cdot B = mv/r \Rightarrow q \cdot B = m/v = \text{Cst.}$$

* Spectromètre de Dempster :

Le spectromètre de Bainbridge diffère à celui de Dempster par la deuxième chambre de l'appareil. Dans le spectre de Bainbridge la deuxième chambre contient un champ électrique et magnétique d'où une vitesse équivalente pour tous les ions.

Par contre, le spectromètre de Dempster il n'existe pas de filtre de vitesse en utilise dans ce dernier un champ électrique seul, d'où une vitesse différente pour tous les ions.

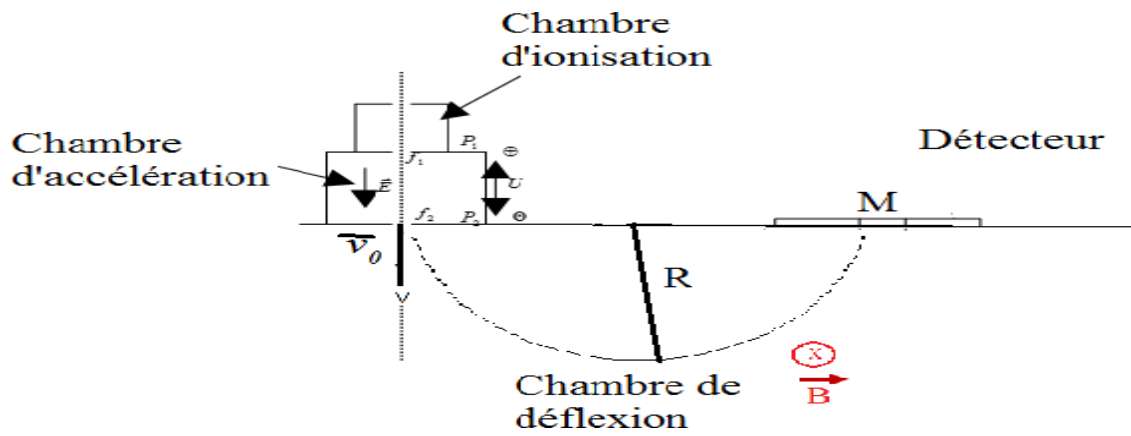


Figure 12. Spectromètre de Dempster.

Chapitre III

Radioactivité - Réactions nucléaires

1. Introduction

Dans la nature, il existe des noyaux stables et de noyaux instables ou radioactifs.

a. Stabilité du noyau

Un noyau est instable (radioactif), quand les forces de répulsion entre les nucléons sont supérieures aux forces de cohésion.

b. Stabilité et énergie de liaison

La masse du noyau est inférieure à la somme des masses de ses constituants (protons et neutrons).



$$Z m_p + N m_n > m_{\text{noyau}}$$

$$\Delta m = (Z m_p + N m_n) - m_{\text{noyau}} \implies \Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

ΔE : l'énergie qui serait libérée au cours de la réaction de la formation du noyau.

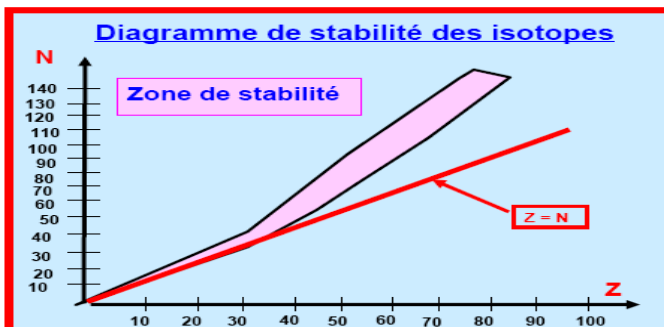
$\Delta E / A$: l'énergie moyenne de liaison par nucléon

A : nombre de nucléons

La stabilité est d'autant plus grande que l'énergie de liaison par nucléon est plus élevée

c. Stabilité et nombre de nucléons

Les protons chargés positivement se repoussent, l'ajout de neutrons stabilise les nucléides par un effet de "dilution" des charges positives qui en étant plus éloignées les unes des autres auront tendance à moins se repousser.



Il faut davantage pour compenser la répulsion électrostatique des protons.

➤ Si $Z \geq 84$

Les nucléides sont radioactifs : le nombre de neutrons est insuffisant l'effet de «dilution des charges» devient inefficace.

➤ Si $1 \leq z \leq 20$ on a $N = Z$

➤ Si $20 \leq z < 84$ on a $N > z$

d. Stabilité et parité des nombres Z et N

Nombre de nucléides stables	Nombre de protons Z	Nombre de neutrons N
166	Pair	Pair
57	Pair	Impair
53	Impair	Pair
04	impair	Impair

04 : ${}^2\text{H}$; ${}^6\text{Li}$; ${}^{10}\text{B}$; ${}^{14}\text{N}$

e. Nombres magiques

Si le nombre de protons ou de neutrons est 2, 8, 20, 50, 82 ou 126 le noyau jouit d'une stabilité particulière et le nucléide correspondant est relativement abondant dans la nature.

Elément	Isotope le plus abondant	Nombre de protons	Nombre de neutrons
${}_8\text{O}$	${}^{16}_8\text{O}$	<u>8</u>	<u>8</u>
${}_{19}\text{K}$	${}^{39}_{19}\text{K}$	19	<u>20</u>
${}_{20}\text{Ca}$	${}^{40}_{20}\text{Ca}$	<u>20</u>	<u>20</u>
${}_{40}\text{Zn}$	${}^{90}_{40}\text{Zn}$	40	<u>50</u>
${}_{56}\text{Ba}$	${}^{138}_{56}\text{Ba}$	56	<u>82</u>
${}_{58}\text{Ce}$	${}^{140}_{58}\text{Ce}$	58	<u>82</u>
${}_{82}\text{Pb}$	${}^{208}_{82}\text{Pb}$	<u>82</u>	<u>126</u>

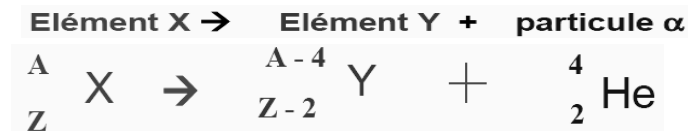
2. Radioactivité naturelle

- **En 1896** Henri Becquerel a découvert que les composés de l'uranium émettent une radiation impressionnant les plaques photographiques et ionisant l'air.
- **1898-1899** Pierre et Marie Curie isolèrent 2 éléments plus radioactifs que l'uranium : le polonium et le radium.
- **En 1900** Marie Curie suggère une hypothèse sur la radioactivité : " Les atomes se métamorphosent subissent une transmutation avec émission d'une énergie considérable".

On distingue dans la radioactivité naturelle trois types de rayonnements : α , β , γ .

a. Rayonnement α (hélium) ou émission α

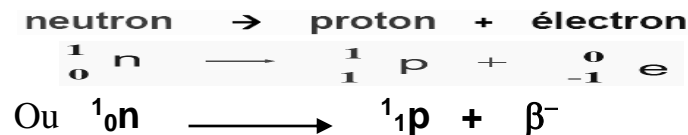
Ce sont des noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}^{++}$ en mouvement très rapide émis lors de la transformation d'un noyau lourd ($Z > 83$) en noyau plus petit.

Exemples

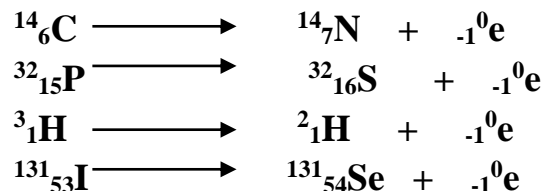
Les particules α sont directement ionisantes mais peu pénétrantes. Elles ne sont pas dangereuses pour la peau.

b. Rayonnement β^- (négaton)

Lorsque le rapport N/Z est trop élevé, un neutron a tendance à se transformer en proton, il donne naissance à une particule qui a les mêmes caractéristiques que l'électron appelée β^- : négaton.



L'électron ne pouvant exister à l'intérieur d'un noyau est alors émis. L'équation nucléaire est :

Exemples :

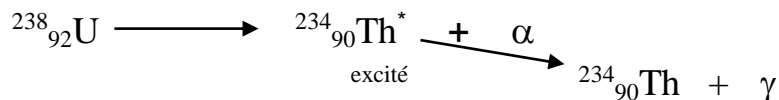
Elles sont plus pénétrantes mais moins ionisantes que les particules α .

Elles pénètrent la peau sur une épaisseur de quelques millimètres. Elles sont dangereuses pour la peau.

c. Rayonnement γ

L'éjection des particules α et β souvent s'accompagnent d'un rayonnement électromagnétique de très courte longueur d'onde ($\lambda < 1\text{Å}$) de même nature que les rayons X ou la lumière, se sont les rayons γ .

Les rayons γ sont dus au fait que les rayons formés par désintégration radioactive sont souvent à l'état excité et ils tendent à perdre cette énergie pour passer à l'état stable du point de vue énergétique.



L'émission d'un rayonnement γ ne produit ni variation de masse ni de charge.

Ils ne sont pas directement ionisants, mais ils sont très pénétrants.

La radioactivité naturelle est spontanée et elle est dite naturelle parce que les noyaux radioactifs se trouvent à l'état naturel.

d. Les familles radioactives naturelles

On a pu classer les nucléides radioactifs naturels lourds en trois familles :

famille	Série	Exemple	
		Elément de départ	Elément final
1 ^{ère} famille du thorium	4 a	${}^{232}_{90}\text{Th}$	${}^{208}_{82}\text{Pb}$
2 ^{ème} famille de l'uranium	4 a + 2	${}^{238}_{92}\text{U}$	${}^{206}_{82}\text{Pb}$
3 ^{ème} famille de l'actino-uranium	4 a + 3	${}^{235}_{92}\text{U}$	${}^{207}_{82}\text{Pb}$

A : nombre entier

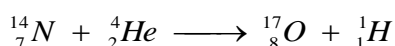
1- $A = 4a$

2- $A = 4a + 2$

3- $A = 4a + 3$

3. Radioactivité artificielle

- En 1919, Rutherford réalisa la première transmutation artificielle :



- En 1934, découverte de la radioactivité artificielle par Irène et Joliot Curie : quand ils transformèrent des atomes d'aluminium en atomes d'un isotope radioactif du phosphore

On distingue cinq types de radioactivité artificielle :

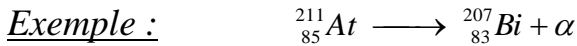
- Radioactivité α (héliogène)
- Radioactivité β^+
- Radioactivité β^-
- Radioactivité à neutrons
- Capture d'électron ou capture K

Il y aura encore le rayonnement γ lorsqu'un noyau passera d'un état excité à un état moins excité.

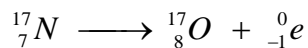
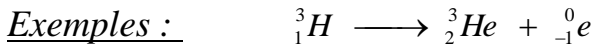
a. Radioactivité α (hélogène)

Rare chez les nucléides artificiels.

$$Z' = Z \quad \text{et} \quad A' = A$$

**b. Radioactivité β^- (négotène)**

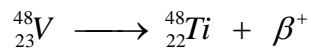
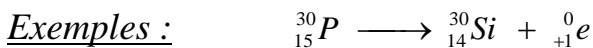
$$Z' = Z + 1 \quad \text{et} \quad A' = A$$

**c. Radioactivité β^+ (positone)**

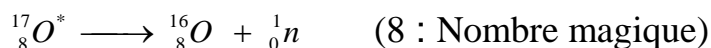
Il s'agit en quelque sorte du phénomène "inverse" du précédent.

Cette forme de radioactivité concerne les isotopes instables qui possèdent un excès de protons et sont donc situés au dessous de la zone de stabilité.

De tels noyaux chercheront à se stabiliser en augmentant N et en diminuant Z.

**d. Radioactivité neutronique**

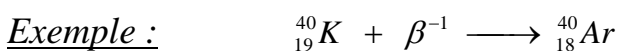
Rencontrée chez les noyaux très excités, ils ont un nombre de neutrons qui dépasse d'une unité l'un des nombres magiques caractéristiques des noyaux stables.

**e. Capture d'électrons ou capture K**

La capture d'électrons est une radioactivité inversée.

Le noyau peut capter un électron périphérique de la couche K.

Une telle capture transforme un proton en un neutron : $Z' = Z$ et $A' = A$



Le remplacement de l'électron de la couche K qui a été capté donne lieu à une émission de rayon X.

4. 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 pression ni de la température ni des combinaisons chimiques dans lesquelles les atomes radioactifs sont impliqués.

Quand le nucléide formé n'est pas radioactif $A \longrightarrow B$; (A radioactif, B stable), On a :

$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$ A : activité absolue, c'est le nombre de désintégration par unité de temps

N : nombre d'atomes radioactifs au temps "t"

λ : constante de radioactivité de l'élément étudié

Evolution au cours du temps $-\frac{dN}{dt} = \lambda N \Rightarrow \int_{N_0}^{N_t} -\frac{dN}{N} = \lambda \int_0^t dt$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t \quad \Rightarrow \quad \underline{N_t = N_0 e^{-\lambda t}}$$

N_0 : nombre d'atomes initial

N_t : nombre d'atomes restant au temps "t"

Le nombre de noyaux ou d'atomes radioactifs décroît exponentiellement avec le temps.

1 mole d'un élément radioactif a une masse M :

$$\begin{aligned} M &\longrightarrow N_A \text{ atomes} \\ m(g) &\longrightarrow N \text{ atomes} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad N_0 = \frac{m_0}{M} N_A \quad \text{et} \quad N_t = \frac{m_t}{M} N_A$$

$$\frac{m_t}{M} N_A = \frac{m_0}{M} N_A e^{-\lambda t} \quad \Rightarrow \quad \underline{m_t = m_0 e^{-\lambda t}}$$

Unités de A :

A est exprimée en :

- désintégrations par seconde (dps) ou Becquerels (Bq)
- désintégrations par minute (dpm)
- Curies (Ci)

Une source de 1 Curie subit $3,7 \cdot 10^{10}$ dps (1 g de Rd a une activité $A = 1\text{Ci}$)

5. Période radioactive

Certains nucléides radioactifs restent stables pendant des milliards d'années, d'autres se décomposent en une fraction de seconde.

Un processus de désintégration est caractérisé par la période T.

La période T ou temps de demi-vie $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que la moitié de la substance se désintègre :

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T} \quad \left(N_{t_{1/2}} = \frac{N_0}{2} \right)$$

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T} \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -\lambda T \quad \Rightarrow \quad T = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad \text{ou} \quad T = \frac{0,693}{\lambda}$$

$$\ln 2 = \lambda T$$

- La période T ne dépend pas du nombre initial des noyaux.
- La température et la pression n'affectent pas la valeur de T.
- La période caractérise un nucléide donné.

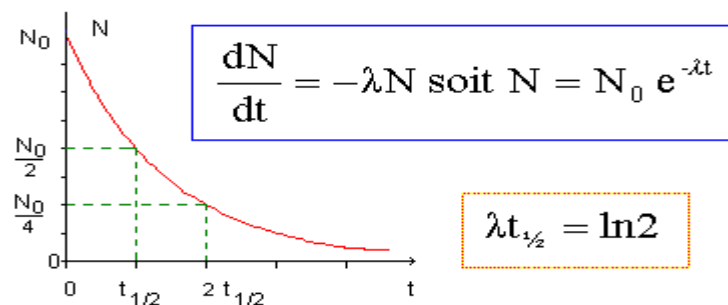
Exemples

^{14}C (β) $T = 5700$ ans

$^{226}_{88}\text{Ra}$ $T = 1620$ ans

^{40}K (β) $T = 1,3 \cdot 10^9$

$^{15}_8\text{O}$ $T = 125$ sec ondes



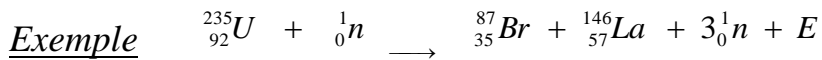
Mise en évidence de la période T

a. Réactions nucléaires artificielles

Ces réactions se produisent lorsqu'on bombarde des noyaux par des particules subatomiques telles que : proton, neutron, électron, hélions ...

b. Réaction de fission

La réaction de fission est la rupture de certains noyaux lourds en 2 fragments de masses comparables, sous l'impact d'un projectile (neutron en général) et libération d'une grande énergie.

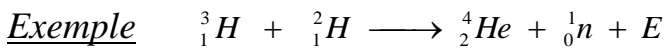


$$A > 200 \qquad 72 < A < 162$$

Une fois amorcée, la réaction se poursuit d'elle-même et l'énergie libérée soudainement est explosive (bombe atomique).

c. Réaction de fusion

C'est la réunion de 2 noyaux très légers en un noyau plus lourd avec expulsion d'un neutron ou d'un proton et libération d'une très grande énergie.



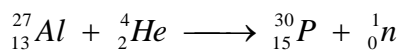
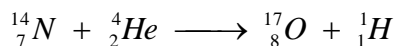
L'énergie libérée es considérable, mais la réaction demande une température très élevée \approx 1million °C.

La bombe d'hydrogène est une application directe de ces réactions thermonucléaires). Le contrôle de l'énergie libérée n'est pas encore résolu.

d. Transmutations nucléaires

Ces réactions produisent des nucléides de nombre de masse très voisin de celui du nucléide qui a servi de cible.

Exemples

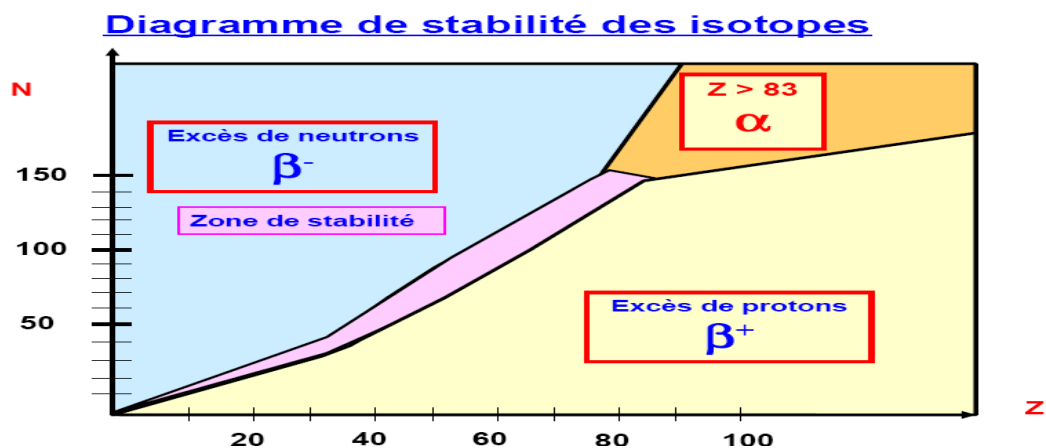


6. Energie et défaut de masse

L'énergie libérée lors des réactions nucléaires est calculée par le principe d'Einstein :

$$\Delta E = \Delta mc^2$$

7. Prévion « a priori » du type de radioactivité d'un isotope instable



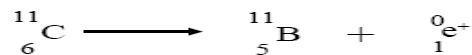
Il suffit de comparer le nucléide instable avec un nucléide stable du même élément. Pour se stabiliser, l'isotope instable va chercher à se rapprocher de la structure de l'isotope stable.

Exemple du carbone ($Z = 6$)

Isotopes stable : ^{12}C : 6 protons et 6 neutrons

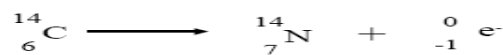
Isotope instable : ^{11}C : 6 protons et 5 neutrons

Pour « ressembler » à ^{12}C il lui faudrait un neutron supplémentaire. Un proton va donc se transformer en neutron et le noyau va expulser une charge positive : émetteur β^+



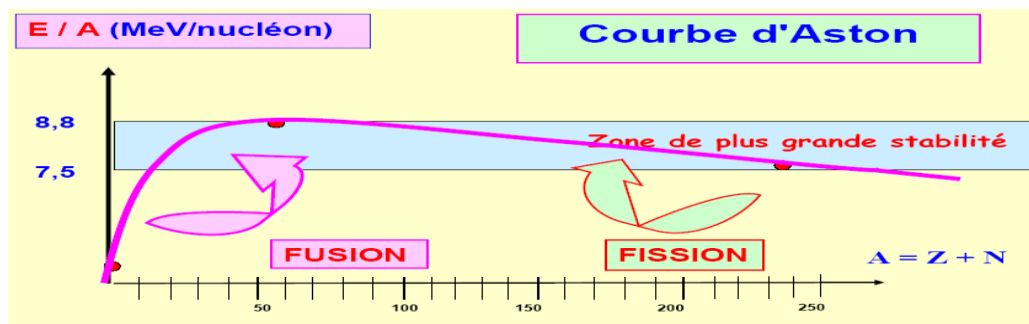
Isotope instable : ^{14}C : 6 protons et 8 neutrons.

Un neutron va donc se transformer en proton et le noyau va expulser une charge négative : émetteur β^-



Courbe d'Aston

Un noyau sera d'autant plus stable que son énergie de cohésion sera grande. On porte l'énergie moyenne de cohésion par nucléon E/A en fonction de A



La courbe obtenue présente un maximum vers $A = 60$, les atomes correspondant étant les atomes les plus stables qui existent.

Les atomes dont l'énergie moyenne de liaison par nucléon est faible (de $E/A < 7,5$ MeV/nucléon) vont chercher à se stabiliser et à se rapprocher de la zone de stabilité maximale vers $A = 60$. Deux processus différents sont possibles :

- ✓ Stabilisation des « atomes légers » = FUSION
- ✓ Stabilisation des « atomes lourds » = FISSION

8. Applications de la radioactivité

1) En chimie

- Détermination des structures moléculaires ;
- Mécanismes des réactions
- Etude des phénomènes d'absorption et de diffusion ;
- Contrôle de l'efficacité des méthodes de séparation et de purification ;
- Mesures de la solubilité de corps réputés insolubles ; Etude des métabolismes parmi lesquelles : l'établissement du cycle du carbone dans la photosynthèse chlorophyllienne et la biosynthèse de l'hémoglobine

En introduisant dans une molécule à la place d'un atome déterminé (^{12}C , ^1H ,..) l'isotope (^{13}C , ^2H , ...), ces isotopes peuvent être suivis grâce à leur rayonnement.

2) En médecine et biologie

Utilisation des radio-isotopes pour le diagnostic et le traitement des maladies et pour fournir de précieux renseignements sur le mécanisme des réactions biologiques.

L'iode 131 diminue l'hyperactivité de la thyroïde et permet le traitement des goitres.

3) Datation des roches

Détermination du rapport ^{206}Pb et ^{207}Pb dans un minéral d'uranium

4) Datation des pièces archéologiques

Pendant la vie : il y a équilibre absorption et désintégration du carbone ^{14}C .

Quand la vie cesse : A diminue.

9. Dangers de la radioactivité

- Effets pathologiques : cancers, leucémie, lésions des muqueuses...
- Effets génétiques : les effets se rapportent sur les générations futures.

Chapitre IV

Structure électronique de l'atome

1. Rayonnement électromagnétique et spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

a. Domaines du rayonnement électromagnétique :

Le domaine du visible, le seul auquel notre œil est sensible, est extrêmement étroit: de $4 \cdot 10^{-7}$ à $8 \cdot 10^{-7}$ m. A l'intérieur de cet intervalle, la longueur d'onde détermine la couleur perçue.

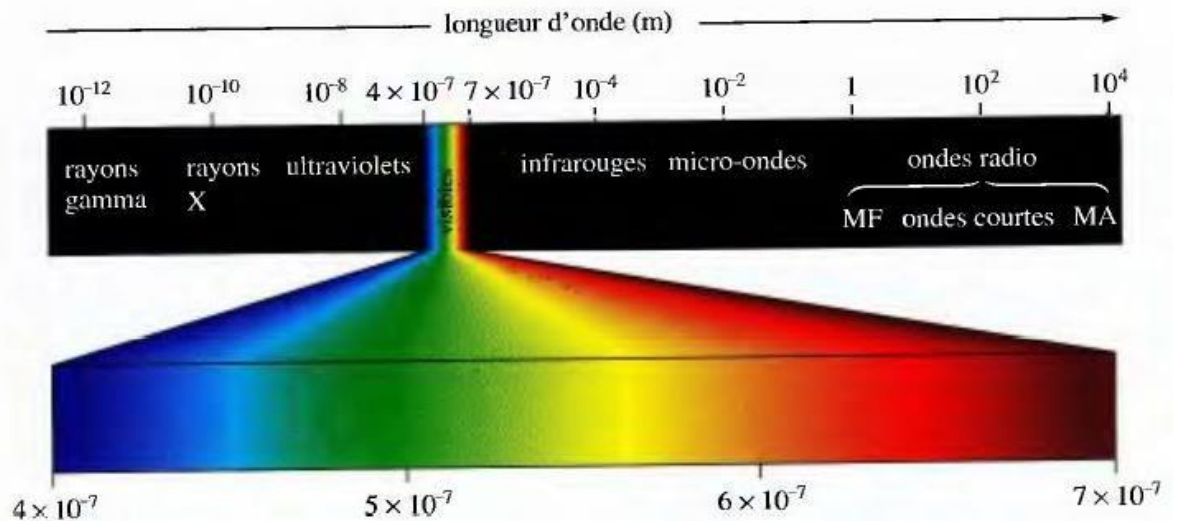


Figure 1. Spectre électromagnétique.

b. Théorie des quantas et dualité onde-corpuscule :

Un corps noir est un corps qui absorbe et émet tout rayonnement, quelle que soit sa longueur d'onde. L'étude de ce rayonnement a permis Max Planck (1900) de formuler l'hypothèse de la quantification de l'énergie : l'énergie rayonnante n'est pas émise d'une manière continue, mais seulement par quantités discontinues appelées **paquets d'énergie** ou **quanta d'énergie** (singulier, quantum).

Ces quanta d'énergie sont exprimés sous la forme de multiples entiers d'une quantité « $h \cdot \nu$ ».

On peut donc représenter la variation d'énergie d'un système comme suit : $\Delta E = n \cdot h \cdot \nu$

Où ;

n : est un entier ($n=1, 2, 3, \dots$);

h : constante de Planck ($h=6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s⁻¹). En physique, la constante de Planck, notée h , est une constante utilisée pour décrire la taille des quanta.

ν : la fréquence de la radiation électromagnétique absorbée ou émise.

L'énergie est donc quantifiée ; c.à.d. constituée de **paquets d'énergie** appelés **quanta**. Elle a ainsi des propriétés **corpusculaires**.

c. *Effet photoélectrique :*

Une plaque de métal propre qui reçoit un faisceau de lumière émet des électrons c'est l'effet photoélectrique (**Fig. 2**).

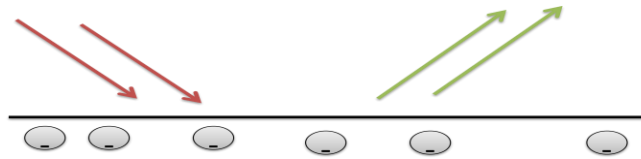


Figure 2. Effet photoélectrique.

Observations :

- Aucun électron n'est éjecté tant que la fréquence du rayonnement n'est pas supérieure à une valeur seuil caractéristique du métal,
- Pour un même métal, l'énergie cinétique des électrons dépend de la fréquence de la lumière incidente,
- Le nombre d'électrons éjectés dépend seulement de l'intensité de la lumière incidente ; et non de sa fréquence.

Explications données par Einstein :

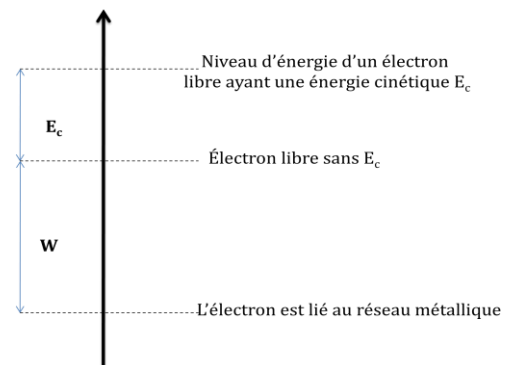
- Toute lumière de fréquence ν qui atteint le métal est composée de particules appelées photons ; chacun renfermant une énergie $E=h.\nu$,
- Quand les quanta de la lumière pénètrent la couche supérieure du métal, leur énergie est transformée en énergie cinétique des

électrons et certains sont éjectés.

$W_0=h.\nu_0$: énergie de l'électron dans le réseau métallique ; ne dépend que de la nature du métal,

$E=h.\nu$,

Si $E < W_0 \Rightarrow \nu < \nu_0 \Rightarrow \lambda > \lambda_0 \Rightarrow$ l'électron n'est



pas injecté du métal,

Si $E > W_0 \Rightarrow v > v_0 \Rightarrow \lambda < \lambda_0 \Rightarrow$ l'électron sort du métal avec une vitesse,

$$E_c = E - W_0 = h(P - P_0) = hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right) - P_0 = hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right) - P_0$$

Ainsi, la lumière possède une double nature : **ondulatoire et corpusculaire**.

d. Spectre continu et discontinu :

i. Spectre continu :

Il résulte du passage de la lumière blanche à travers un prisme ; il est formé de toutes les longueurs d'onde de la lumière visible (arc en ciel).

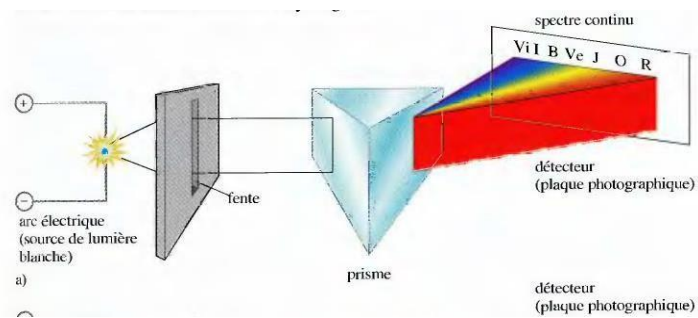


Figure 3. Spectre continu.

ii. Spectre discontinu :

Lorsqu'on soumet du dihydrogène H_2 sous très faible pression (10^{-3} bar) à une décharge électrique créée par un générateur à haute tension (GHT), on observe, à travers un prisme quelques raies. Ces raies sont dues à une excitation des atomes. La lumière émise constitue le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

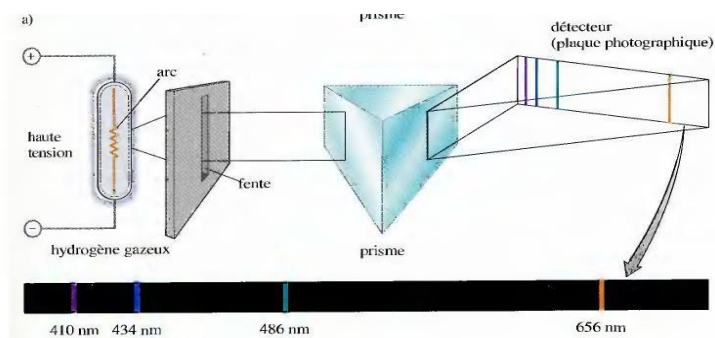


Figure 4. Spectre discontinu.

Ce spectre est composé de longueurs d'onde discrètes dont les valeurs sont données par la formule de **Balmer Rybberg** : $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$ Avec $n_1 < n_2$

R_H : constante de Rybberg pour l'hydrogène ; trouvée expérimentalement égale à $1,09677 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

L'énergie correspondante est la différence d'énergie ΔE entre le niveau de départ et le niveau d'arrivé de l'électron : $|\Delta E_{n,p}| = |E_n - E_p| = h \cdot \nu$

$$\Delta E_{n,p} = \frac{-E_0}{n^2} - \frac{-E_0}{p^2} = E_0 \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_0}{h \cdot c} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\text{Soit : } R_H = \frac{E_0}{h \cdot c} \Leftrightarrow E_0 = h \cdot c \cdot R_H$$

E_0 : l'énergie à fournir à l'électron pour l'amener du niveau fondamental au niveau excité qui correspond à une valeur infinie de n . Cette énergie est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène ; c'est une valeur accessible expérimentalement et son valeur est $E_0 = -13,6 \text{ eV}$. Par convention d'énergie est posée nulle dans l'état ionisé ($n = \infty$) les énergies de chaque niveau sont alors négatives.

Décomposition de la lumière par un prisme

<i>Spectre continu</i>	<i>Spectre discontinu</i>
Issu de la lumière blanche (rayonnement solaire ou solide incandescent)	Séparé par des raies spécifiques aux éléments (tube à décharges contenant un gaz)

2. Modèle atomique de Bohr (1913):

a. Description :

Bohr apporta des éléments supplémentaires concernant le mouvement des électrons qui se déplacent en orbites circulaires stables, et leur énergie déterminée par un nombre entier n . Ce modèle reposait principalement sur la mécanique classique.

b. *Postulats* :

i. Postulat mécanique :

Les électrons ne peuvent se déplacer que dans des orbites circulaires, bien définies autour du noyau, chacune des orbites correspond à des niveaux d'énergies déterminés de l'atome (orbitales stationnaires). Sur une orbite l'électron ne rayonne pas d'énergie et l'énergie totale de l'électron est constante ; sinon l'électron tomberait en spirale sur le noyau.

La plus importante équation découlant du modèle de Bohr est celle exprimant les niveaux d'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène.

$$E_n = -2,178 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{Z^2}{n^2} (J)$$

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

ii. Postulat optique :

Un atome n'émet ou n'absorbe de rayonnement lumineux que lorsque l'électron saute d'une orbite stationnaire à une autre, l'énergie de l'atome subit une variation brusque :

$$\Delta E = E_{n2} - E_{n1} = h \cdot \nu$$

iii. Postulat du moment cinétique :

Le moment cinétique de l'électron est quantifié ; le moment cinétique mvr ne peut prendre que des valeurs multiples entières de : $\frac{h}{2\pi}$

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} ; n=1, 2, 3, \dots$$

r : la distance entre le noyau et l'électron (rayon),

v : la vitesse de l'électron,

m : masse de l'électron,

h : constante de Planck ($h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$).

c. Calculs dans le cas de l'atome d'hydrogène :

Considérons un électron qui gravite autour du noyau ayant $Z=1$ à une distance r . Les forces appliquées sur cet électron sont représentées sur le schéma suivant :

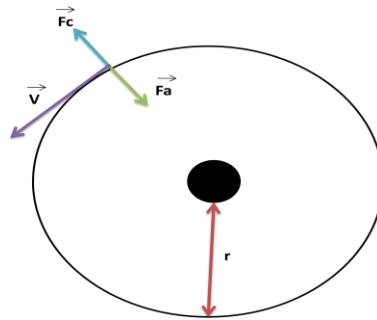


Figure 5. Les forces appliquées sur un électron qui gravite autour du noyau

$$\text{Force centrifuge : } F_c = \frac{mv^2}{r}$$

$$\text{Force d'attraction : } F_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

ϵ_0 : permittivité du vide = $8,854187 \cdot 10^{-12}$ SI

A l'équilibre : $F_a = F_c$ et donc :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\Rightarrow mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \dots\dots(1)$$

L'énergie totale du système est exprimée ainsi : $E_T = E_C + E_P \dots(2)$

$$E_C : \text{énergie cinétique} \Rightarrow E_C = \frac{mv^2}{2}$$

$$E_P : \text{énergie potentielle} \Rightarrow E_P = \int \mathbf{F}_a = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ainsi l'équation (2) devient :

$$E_T = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \dots (3)$$

$$(1)+(3) \Rightarrow E_T = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ainsi l'énergie de l'électron s'exprime en fonction du rayon de l'orbite par :

$$E_T = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \dots (4)$$

En utilisant un des postulats de Bohr on peut calculer le rayon de l'orbite.

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \text{ (Postulat de Bohr) et } mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2}$$

Ainsi ;

$$r = n^2 \left(\frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \right) \dots (5)$$

$$r = n^2 \cdot 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ (m)} \quad \text{Ou} \quad r = 0,529 \cdot n^2 \text{ (Å)}$$

Le rayon de l'orbite où circule l'électron dépend de la valeur de n (niveau de l'orbite); donc il est quantifié.

L'énergie de l'orbite peut être calculée en utilisant les équations (4) et (5) :

$$E_T = - \left(\frac{m e^4}{8 h^2 \epsilon_0^2} \right) \cdot \frac{1}{n^2} \dots (6)$$

$$E_T = - \left(\frac{21,78 \cdot 10^{-19}}{n^2} \right) \text{ J} = - \left(\frac{13,6}{n^2} \right) \text{ eV} \dots (7) \text{ avec } (1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J})$$

Conclusion :

- L'énergie de l'orbite où circule l'électron dépend de la valeur de n (niveau de l'orbitale) donc elle est quantifiée.
- Les valeurs des rayons et des énergies et de premières orbites atomiques dans le cas ou Z=1 sont résumées dans la figure suivante :

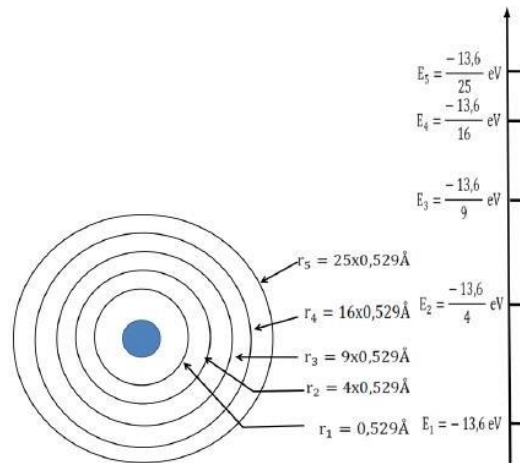


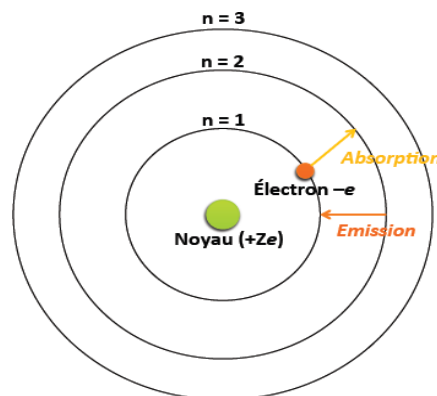
Figure 6. Valeurs des rayons et des énergies des premières orbites.

d. *Conséquences du modèle de Bohr :*

- Les électrons sont répartis sur des couches autour du noyau,
- Les électrons qui appartiennent à une même couche ont une énergie identique constante,
- Les électrons lorsqu'ils sont excités peuvent passer d'une couche stable à une couche d'énergie plus élevée mais ils reviennent toujours à leur état d'énergie le plus bas.
- Lorsqu'un électron passe d'orbitale à une autre (d'un niveau d'énergie à un autre) il absorbe ou il émet de l'énergie sous forme de radiation : $\Delta E = |E_f - E_i| = h \cdot \nu$

e. *Absorption et émission :*

- i. Absorption : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n à un niveau p supérieur ($p > n$) ; il absorbe une radiation de fréquence $\nu_{n,p}$.
- ii. Emission : Lorsqu'un électron passe d'un niveau p à un niveau n ($p > n$) ; il émet une radiation de fréquence $\nu_{p,n}$.



Caractéristique du modèle de Bohr

- Déplacement de l'électron autour du noyau en orbites **fixes** et **stationnaires**.
- **Quantification** des orbitales déterminée par des valeurs de n exprimant des niveaux d'énergie.

n=1 ⇒ Etat fondamental n>1 ⇒ Etat excité

- Stabilité des orbites

Energie émise ⇒ valeur négative	Energie absorbée ⇒ valeur positive
stationnaires.	

j. Les longueurs d'onde des raies principales satisfont à la formule de Balmer :

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

Le nombre d'onde.

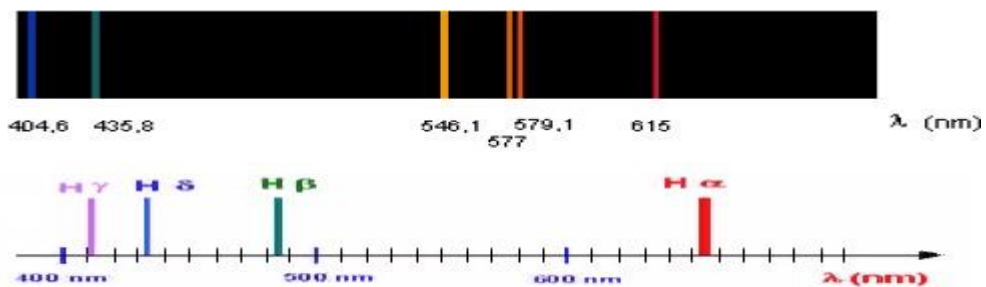


Figure 7. Allure du spectre de l'atome d'hydrogène

Interprétation :

- L'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène est quantifiée : elle ne peut prendre que certaines valeurs bien définies,
- L'énergie d'un niveau est donnée par la formule : $E = - \frac{E_0}{n^2}$
- Le premier niveau d'énergie la plus basse est appelé « niveau fondamental », les autres niveaux d'énergies plus élevées sont appelés « niveaux excités »,
- En « temps normal » l'électron occupe le niveau fondamental, mais il peut sauter sur un niveau excité si on lui fournit de l'énergie nécessaire. L'électron va ensuite chercher à revenir à son niveau fondamental car une énergie plus basse correspond à une grande stabilité du système,

- Le spectre des raies d'hydrogène indique que seuls certains niveaux d'énergies peuvent exister, c.à.d. que les niveaux d'énergie de l'électron sont quantifiés. En effet, si tous les niveaux d'énergies pouvaient exister, le spectre d'émission serait continu.

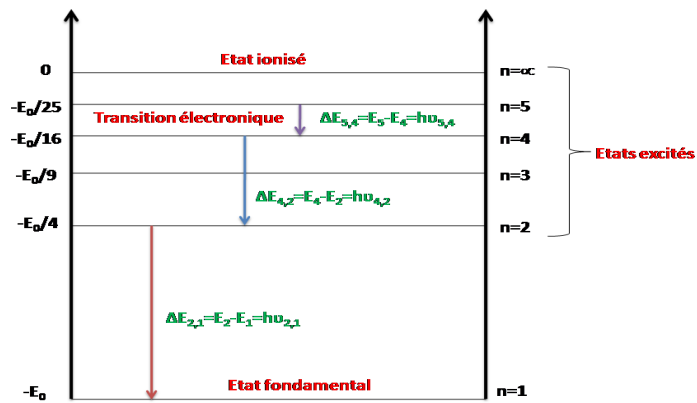


Figure 8. Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène-quantification de l'énergie.

f. *Série spectrales :*

Une série de raies correspond à l'ensemble de toutes les raies qui font revenir l'électron sur un niveau donné n. chaque raie a reçue le nom de son découvreur :

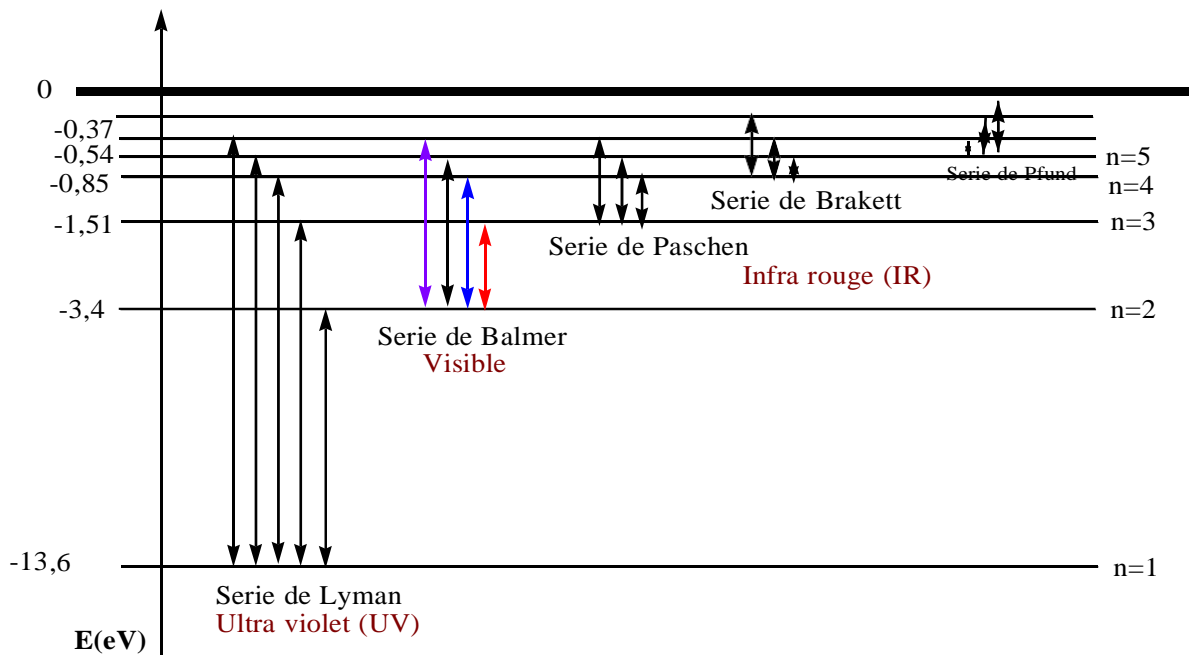


Figure 9. Séries de raies

Détermination de la longueur d'onde associée une raie d'émission du spectre d'hydrogène :

$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\Delta E = -\left(\frac{me^4}{8h^2s_0^2}\right) \cdot \frac{1}{p^2} + \left(\frac{me^4}{8h^2s_0^2}\right) \cdot \frac{1}{n^2} = \left(\frac{me^4}{8h^2s_0^2}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} \left(\frac{me^4}{8h^2s_0^2}\right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)$$

On pose ; $R_H = \frac{1}{hc} \left(\frac{me^4}{8h^2s_0^2}\right)$ Constante de Rydberg

$$R_H = 1,09 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1},$$

Ainsi :

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

et ϵ_0 : permittivité du vide $8,85 \cdot 10^{-12}$ (S.I),

h : constante de Plank,

m : masse de l'électron,

g. Calcul dans le cas des hydrogénoïdes et insuffisances du modèle de Bohr :

Les hydrogénoïdes sont les atomes auquel on a arraché tous les électrons sauf un ; mais le nombre de protons et de neutrons ne change pas.

Exemples:

He ($Z=2$) \Rightarrow He²⁺ (1électrons et 2 protons) ; Li ($Z=3$) avec Li²⁺ (1électrons et 3 protons).

L'énergie totale est donc : $E_T = \left(-\frac{Z^2}{n^2}\right) \cdot E_0 = \left(-\frac{Z^2}{n^2}\right) \cdot \left(\frac{me^4}{8h^2s_0^2}\right)$

Les valeurs des fréquences ou nombre d'onde sera donnée par :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right)$$

$$r_n = \frac{n^2}{Z} r_0 = \frac{n^2 h^2 s_0}{\pi m Z e^2}$$

h. Insuffisances du modèle de Bohr :

Les deux premiers postulats de Bohr sont exactes et font parties de la théorie moderne, mais elles se trouvent limitées au atome d'hydrogène et aux hydrogénoïdes ; on ne peut les appliqué aux atomes poly électroniques que l'électron est un point ayant une position exacte.

Cette orbite de l'électron est remplacée par une zone de probabilité de présence, la notion de l'orbite précise de l'électron est donc incorrecte d'où l'apparition du principe d'incertitude.

3. Modèle atomique en mécanique ondulatoire :

a. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie :

D'après Louis de Broglie, le mouvement de toute particule matérielle peut être assimilé à un processus ondulatoire. La longueur de l'onde associée à cette particule est appelée «onde de Broglie». Elle est donnée par la relation :

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

m : masse de la particule,

v : la vitesse de la particule,

h : constante de Planck.

L'aspect onde-corpuscule ne se manifeste pas à l'échelle macroscopique car la longueur d'onde est très petite pour les objets macroscopiques.

b. Principe d'incertitude d'Heisenberg :

« Il est possible de connaître en même temps et avec précision la position et la vitesse d'une particule en mouvement »

$$\Delta x \cdot \Delta(m \cdot v) \geq \frac{h}{2\pi} \quad \text{ou même} \quad \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

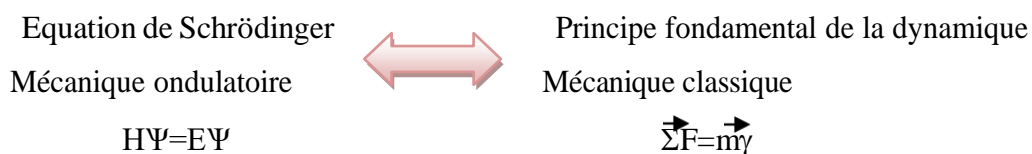
Δx : précision sur la position,

$\Delta(m \cdot v)$: précision sur la quantité de mouvement,

$p = mv$: la quantité de mouvement.

c. Equation de Schrödinger :

Nous avons vu qu'à chaque particule l'on peut associer une onde. L'amplitude de l'onde est associée à un électron et déterminée par une fonction mathématique appelée la fonction d'onde. Elle est notée « Ψ ».



Ψ : la fonction d'onde associée à la particule,

E : énergie de la particule,

H : opérateur Hamiltonien (l'ensemble des interactions exercées sur la particule).

- Le but est de déterminer l'énergie E et l'expression de Ψ pour une particule par la résolution de l'équation de Schrödinger.

-La fonction Ψ et l'énergie E (solution de l'équation de Schrödinger) sont dites fonction propre et valeur propre pour l'Hamiltonien H.

-L'équation de Schrödinger :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m}\right) \cdot \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + V\Psi = E\Psi$$

V : énergie potentielle,

E : énergie totale,

x, y et z : coordonnées de l'électron.

$$H = \left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2m}\right) \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V$$

Δ : opérateur Laplacien

H: opérateur Hamiltonien, opérateur mathématique,

Ψ : n'a pas de signification physique par contre Ψ^2 représente la densité de probabilité de présence dP de l'électron dans un volume dV;

$$\Psi^2 = \frac{dP}{dV}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de trouver Ψ et donc calculer Ψ^2 , ainsi nous pouvons connaître le volume dans le quel la probabilité de présence de l'électron est plus grande.

Exemple :

-Si $\Psi^2=0,1 \text{ p.m}^{-3}$ en un point, la probabilité de présence de l'électron dans un volume de $0,2 \text{ m}^3$ est : $dP=0,1 \cdot 0,2 = 0,02$ soit 2% de chance.

-Alors que dans un volume de 2 m^3 elle est de $dP=0,1 \cdot 2 = 0,2$ soit 20% de chance.

-Si l'on calcule sur l'ensemble de l'espace : $\int dP = \int \Psi^2 dV = 1$.

4. L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes en mécanique ondulatoire :

a. Equation de Schrödinger en fonction des coordonnées sphériques :

Le système est alors simple, on considère un proton fixe situé à l'origine des coordonnées de l'espace et un électron dont la position est définies par ses coordonnées cartésiennes (x, y, z) et polaires ou sphériques (r, θ , ϕ).

-Les coordonnées cartésiennes de M sont (x, y, z),

- Les coordonnées sphériques de M sont (r, θ , ϕ).

$$0 \leq r \leq \infty$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

$$0 \leq \phi \leq 2\pi$$

Avec :

$$x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\phi$$

$$y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\phi$$

$$z = r \cdot \cos\theta$$

Electron \Rightarrow Nuage électronique

$$\psi(\mathbf{r}, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

$\Theta(\theta)$ et $\Phi(\phi)$: partie angulaire,

$R(r)$: fonction radiale.

b. Notion d'orbitales atomiques (O.A) :

Une orbitale atomique définie à la fois un niveau d'énergie et la géométrie de la région de l'espace dans laquelle l'électron se trouve le plus souvent.

- Une orbital atomique est la région de l'espace où on a le plus de chance de trouver l'électron,

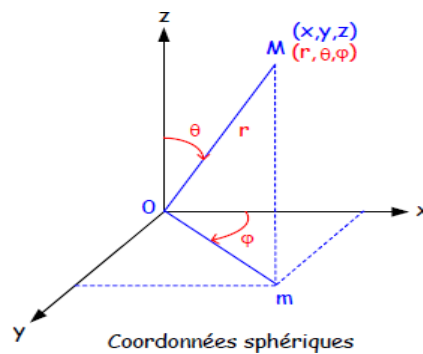
- Une orbitale n'est pas l'orbite de Bohr,
- **Comment se déplace l'électron dans l'orbitale ?** On ne sait pas : la fonction d'onde ne fournit aucune précision sur la trajectoire de l'électron :

Electron \Rightarrow Nuage électronique

$$\psi(\mathbf{r}, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

$\Theta(\theta)$ et $\Phi(\phi)$: partie angulaire,

$R(r)$: fonction radiale.



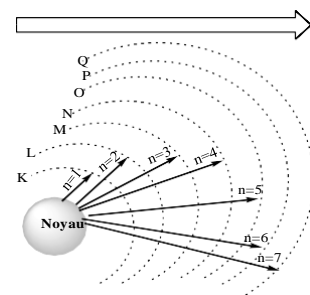
c. *Les nombres quantiques :*

L'électron est décrit à l'aide de quatre nombres quantiques n , l , m et s ; introduit par la théorie de Bohr puis retrouvées empiriquement par la résolution de l'équation de Shrodinger. Ces nombres quantiques ont pour rôle de :

- Identifier l'orbitale,
- Donner des informations sur les propriétés de l'électron qui occupe une orbitale donnée.

i. Le nombre quantique principale « n » :

Ce premier nombre quantique provient directement du modèle de Bohr, il s'agit d'un nombre entier $n > 0$. Il est caractéristique du niveau occupé par l'électron ou la couche qu'il l'occupe. Il définit la taille de l'orbitale et l'énergie qui lui est associée ; les orbitales forment une suite épaisse.



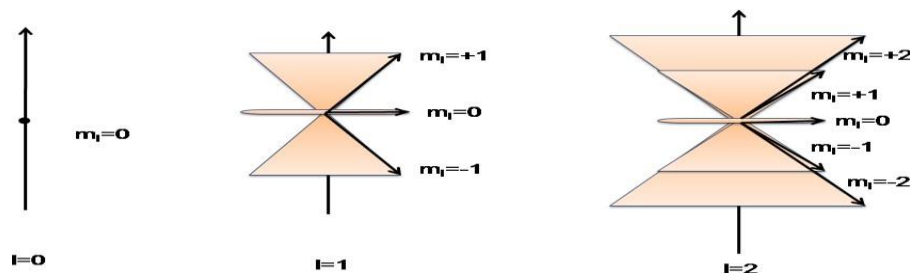
ii. Le nombre quantique secondaire (ou azimutal) :

Il caractérise la sous-couche occupée par l'électron. Sa valeur dépend de n : $0 \leq l \leq n-1$. Il définit la forme de l'orbite et donc la nature de l'orbite :

Valeur de l	0	1	2	3	4	5
Symbole de la sous-couche	s	p	d	f	g	h

Remarque :

Pour le moment on ne connaît que les sous-couches : s, p, d et f.



iii. Nombre quantique magnétique m_l :

Il caractérise la case quantique occupée par l'électron et fixe son orientation dans un champ magnétique : $-l \leq m_l \leq +l$; soit $(2l+1)$ valeurs différentes. Ces $(2l+1)$ représente le nombre d'orbitales définies par rapport à la valeur de l .

- On utilise un rectangle pour symboliser graphiquement ce nombre quantique .
- On représentera autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de m .
- Les valeurs de m sont définies en fonction du nombre quantique l est lui-même définie en fonction de n .

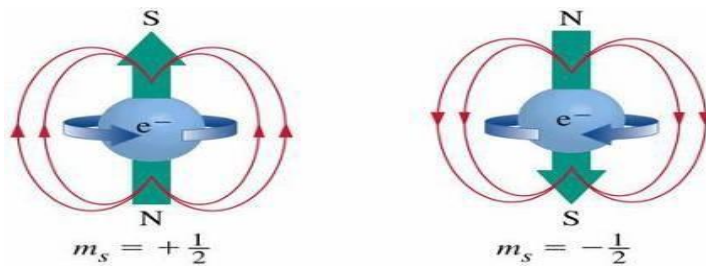
Exemple :

$n=3 \Rightarrow l= 0, 1, 2$ et donc pour $l= 3 \Rightarrow m= 0, \pm 1, \pm 2$ et ± 3 .

iv. Nombre quantique de spin :

L'électron tourne sur lui-même, engendrant ainsi un champ magnétique dont le sens dépend du sens de rotation. L'interaction magnétique peut être prise en compte dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Il en résulte un nombre de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs, $\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$

Représentation : \uparrow ou \downarrow



$\Psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = R_{n,l}(\mathbf{r}) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_{m_l}(\phi)$: la fonction d'onde associée à l'électron dans un état caractérisé par les nombres quantiques : n, l, m_l .

$\Psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r}, \theta, \phi)$ décrit le mouvement de l'électron de spin s dans l'orbitale m_l de la sous couche l (s, p, d ou f) de la couche n (K, L, M, N, O, P, Q, ...)

v. Représentation des orbitales atomiques de type s et p :

- **Orbitale s :**

Les orbitales s sont caractérisées par $l = 0$ et $m = 0$. Toutes les orbitales s (ns) ; sont de symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varient de la même façon dans toutes les directions autour du noyau. Le rayon de la sphère dépend du nombre quantique n et augmente avec ce dernier.

- **Orbitale p :**

Pour $l = 1 \Rightarrow m = -1, 0$ ou $1 \Rightarrow 3$ orbitales p. On parle des orbitales p_x, p_y et p_z ayant la même forme, mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires. Une orbitale p possède un "plan nodal", dans lequel la probabilité de trouver l'électron est nulle. Ce plan passe par le noyau.

- **Orbitale d :**

Les orbitales d c'est plus compliqué, on gardera en mémoire que nous avons 2 types d'orbitales axiales ($d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2}) et non axiales (d_{xy}, d_{xz} et d_{yz}).

Si $l = 2 \Rightarrow m = -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 \Rightarrow 5$ orbitales d

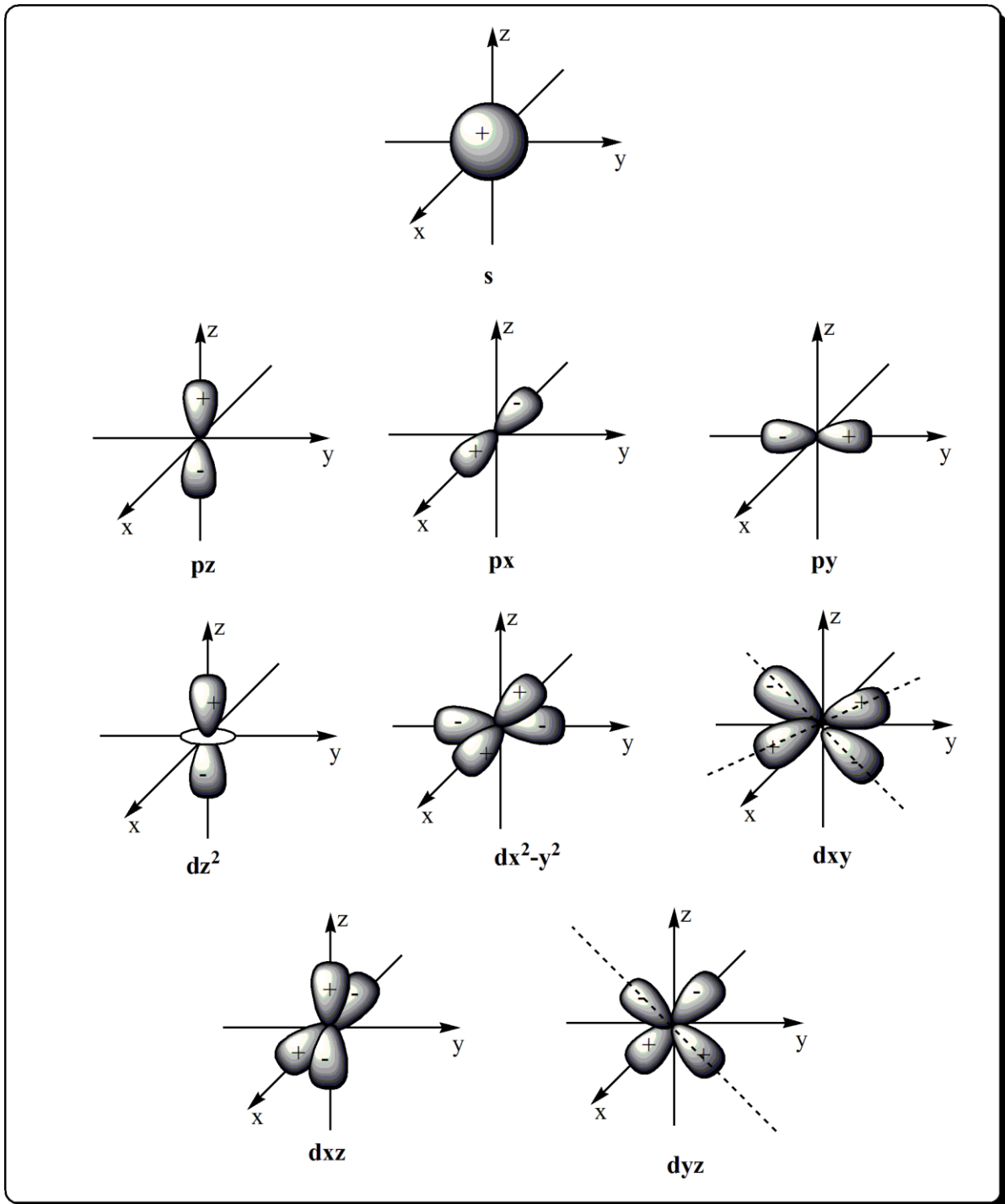


Figure 10. Représentation schématique de (a) l'orbitale s ($l=0$, $m=0$), (b) des 3 orbitales p ($l=1$, $m=-1$; 0 ; $+1$); (c) des 5 orbitales d ($l=2$, $m=-2$; -1 ; 0 ; $+1$; $+2$).

Modèle de la mécanique ondulatoire et de la mécanique quantique

<i>Éléments à retenir</i>	<i>Explications</i>
Dualité onde-corpuscule	Caractérisation ondulatoire associée à une particule de matière. Mesure de la longueur d'onde donnée par l'équation de De Broglie.
Principe d'incertitude de Heisenberg	Impossibilité de mesurer précisément et simultanément la position et la vitesse d'une particule. $(\Delta x).(\Delta mv) \geq h$ ou $(\Delta x).(\Delta p) \geq h$
Modèle atomique de la mécanique quantique	Éléments de la mécanique quantique découlant de la résolution et de l'interprétation de l'équation de Schrödinger : <ul style="list-style-type: none"> • intégration de l'équation de De Broglie et des équations de la mécanique classique des ondes ; • traitement de l'électron comme une onde stationnaire ; • probabilité de trouver l'électron dans des régions autour du noyau appelées orbitales ; • nombres quantiques.

5. Configuration électronique des atomes :

a. *Energie des orbitales :*

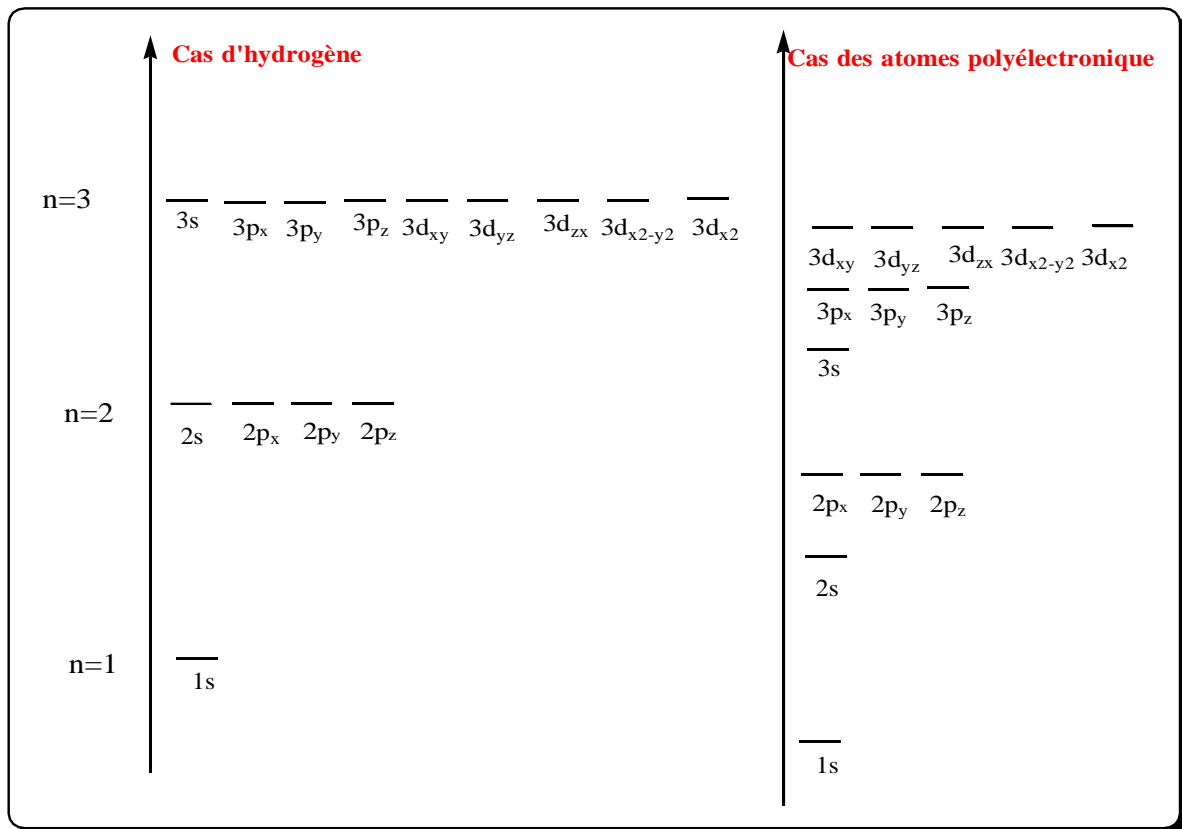
-Dans l'atome d'hydrogène, ou il n'y a pas de répulsions interélectronique ; toutes les orbitales d'une même couche ont la même énergie.

-L'énergie d'une orbitale donnée est fonction de sa valeur de n. Donc, toutes les orbitales qui ont la même valeur de n possèdent la même énergie : on parle de **dégénérescence**.

-Dans les atomes polyélectroniques, les électrons occupent les orbitales semblables à celle de l'hydrogène. Mais les énergies de ces orbitales ne sont pas les mêmes que celle de l'hydrogène : il existe ainsi deux effets opposés :

- Le noyau des atomes polyélectronique à une charge nucléaire Z plus importante que Z_H , ce qui entraîne une diminution de l'énergie des orbitales des atomes polyélectroniques (les électrons sont plus attirés).
- Les électrons se repoussent mutuellement ce qui a tendance à augmenter l'énergie des orbitales.

- Les orbitales ont une énergie qui varie selon l'ordre : $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$



6. Principe de stabilité ou règle de Klechkovsky :

a. Configuration électronique :

- La configuration électronique d'un atome polyélectronique est la façon dont les Z électrons de l'atome sont distribués entre les orbitales atomiques.
- Attribuer chaque électron à sa place (couche/sous-couche/case/spin),
- Elle permet d'expliquer de prévoir le comportement chimique de l'atome,
- Quatre règles doivent être respectées afin d'établir la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental.

b. Règles de remplissage des orbitales atomiques :

- Principe de stabilité :

Les électrons occupent à l'état fondamental les niveaux d'énergie les plus bas.

- Règle de Klechkovsky :

Le remplissage des états d'énergies se fait dans l'ordre de $(n + l)$ croissant avec la plus petite valeur de n . L'expérience a montré que cette règle présente certaines exceptions.

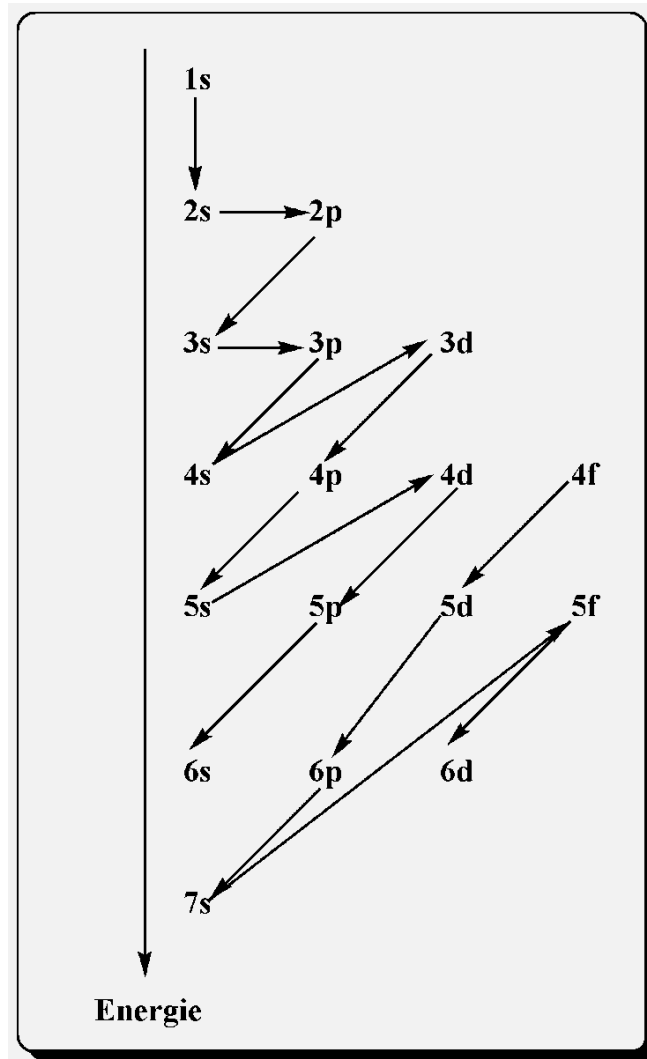
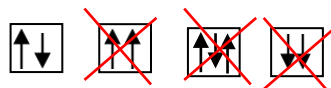


Figure 12. Ordre d'attribution des sous-couches aux électrons selon la règle de Klechkowski.

- Principe d'exclusion de Pauli :

Dans un atome, deux électrons ne peuvent exister dans le même état quantique ; si 3 nombres n, l et m les décrivent alors ils ont des spins opposés.

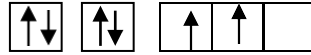
Exemple : ${}^2\text{He} \Rightarrow 1s^2$



- Règle de Hund :

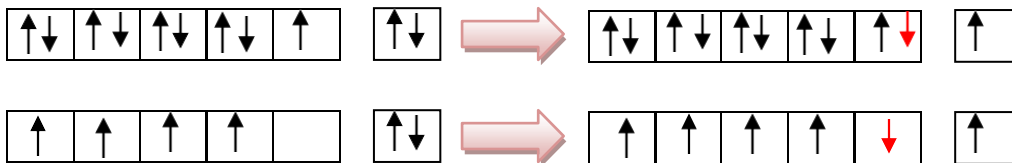
Dans une même sous-couche, les électrons occupent le maximum d'orbitales (cases) avant de s'apparier.

Exemple : ${}_6\text{C} \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2$



c. Exceptions à la règle de Klechkovsky :

- Toutes les exceptions concernent les éléments possédant une sous-couche d ou f incomplète,
- Une sous-couche totalement remplie ou ½ remplie confère une plus grande stabilité aux atomes.
- Cette règle s'applique pratiquement aux configurations de type $d^9 s^2$ (Cu, Ag et Au) et $d^4 s^2$ (Cr, Mo) qui se transforment respectivement en : $d^{10} s^1$ et $d^5 s^1$.
- La configuration obtenue est plus stable que la configuration initiale,
- La même règle s'applique au palladium dont la configuration réelle est en d^{10} au lieu de $d^8 s^2$.



d. Electrons de cœur et électron de valence :

- Les électrons de valence sont ceux de la couche occupée ayant le plus grand nombre quantique principal n . On dit aussi qu'ils correspondent à la couche occupée la plus externe.

Exemple :

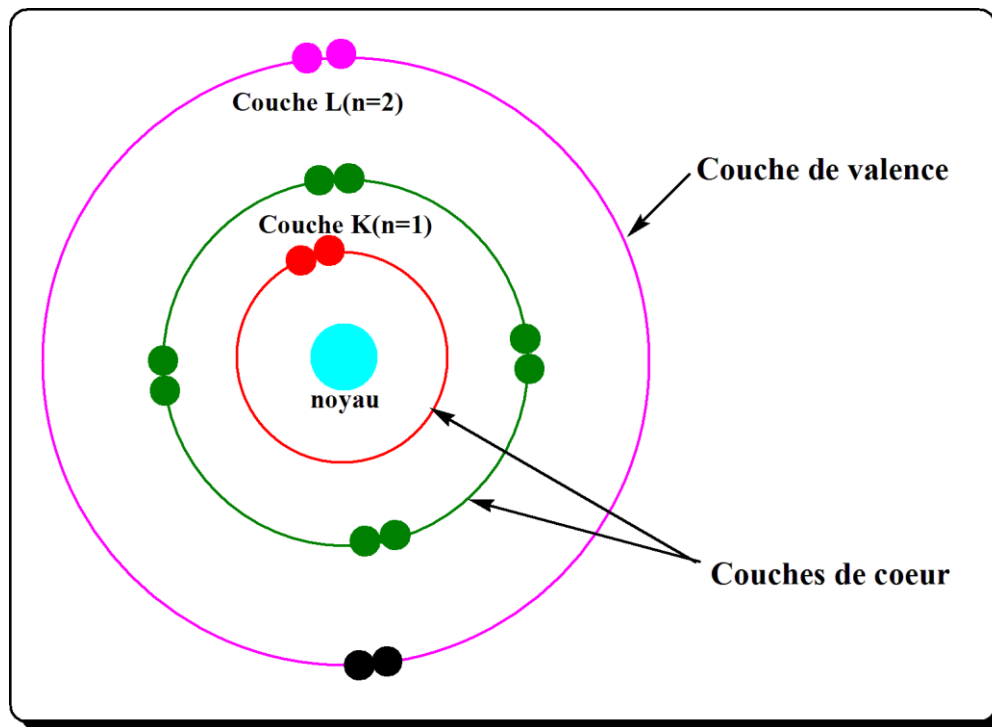
H possède 1 électron de valence ($n=1$) tandis que C en possède 4 ($n=2$, couche formée de $2s+2p$).

- Les électrons de cette couche sont les plus éloignés du noyau de l'atome et donc facile à arraché pour obtenir un cation,

- La valence de l'atome est égale au nombre d'électrons célibataires situs dans la couche de valence,

- Les réactions chimiques se font par interactions entre les nuages électroniques de deux atomes différents ; ces interactions se produisent entre les couches les plus externes et les couches internes interviennent moins.

- Les couches plus internes sont appelées : couches de cœur.



7. Structures électroniques des gaz rares :

Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un élément quelconque sans avoir écrit toutes les couches et sous-couches internes ; on va écrire cette configuration sous la forme condensée :

[Configuration du gaz rare]+couches externes.

Les gaz rares sont ceux dont le numéro atomique est le plus près possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur :

He pour $2 < Z < 10$

Ne pour $10 < Z < 18$

Ar pour $18 < Z < 36$

Kr pour $36 < Z < 54$

Xe pour $54 < Z < 86$

Rn pour $Z > 86$

Exemple : Pour $Z=53$ dont la configuration électronique : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^3, 3p^6, 3d^{10}, 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 5s^2, 5p^5$ en écrivant simplement (Kr) $4d^{10}, 5s^2, 5p^5$

8. Propriétés magnétiques :

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

- **Paramagnétisme** : Les atomes (ou molécules) possédant des électrons célibataires sont dit paramagnétiques (*Exemple*: $_{8}\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$).

9. Structure électronique des ions polyélectroniques :

Pour illustrer la configuration électronique d'un ion, il faudra tout simplement ajouter, s'il s'agit d'un anion, ou soustraire, s'il s'agit d'un cation le nombre d'électron correspondant à cette charge.

Exemple :

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

Br^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

$_{20}\text{Ca}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Ca^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

10. Généralisation aux atomes polyélectroniques : Approximation hydrogénoïde de

J.C. Slater :

La théorie de Bohr a bien permis de prévoir le spectre d'hydrogène. Mais, elle demeure incapable d'expliquer l'origine des raies des atomes polyélectroniques.

-L'électron du périphérique est attiré par le noyau ($+Ze$) et repoussé les électrons internes. -

L'électron i est dans le champ d'un noyau avec une charge effective (réelle) ($+Z^*_i e$) : C'est l'effet écran de Slater :

$$Z^*_i = Z - \sum_j \sigma_{ij}$$

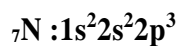
σ_{ij} : La constante d'écran due à l'électron j sur l'électron i / électron i .

$$E_i = E_H \cdot \left(\frac{Z^*_i}{n}\right)^2, E_H = -13,6 \text{ eV}, E_T = \sum E_i$$

Electron origine i	Contribution des autres électrons j					
	n-2 n-3	n-1	n			n+1 n+2
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

$$\sigma_{ij} : 1s/1s \Rightarrow 0,31$$

Exemples :

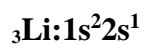


4 électrons de la couche n=2, $\sigma_{ij} = 0,35$

2 électrons de la couche n=1, $\sigma_{ij} = 0,85$

$$\sum \sigma_{ij} = (2 * 0,85) + (4 * 0,35) = 3,10$$

$$Z^* = z - \sum \sigma_{ij} = 7 - 3,1 = 3,9$$



1 électron de n=2

$$Z^* = z - \sum \sigma_{ij} = 3 - (2 * 0,85) = 1,3$$

$$E_1 = -13,6 \cdot \left(\frac{1,3}{2}\right)^2 = -5,75 \text{ eV}$$

2 électrons de n=1

$$Z^* = z - \sum \sigma_{ij} = 3 - 0,31 = 2,69$$

$$E_2 = -13,6 \cdot \left(\frac{2,69}{1}\right)^2 = -98,41 \text{ eV}$$

$$E_T = E_1 + E_2 = -202,57 \text{ eV}$$

Chapitre V

Classification périodique des éléments

1. Introduction

La classification périodique des éléments ou simplement tableau périodique des éléments (également appelé table de Mendeleïev), représente tous les éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique croissant, et organisés en fonction de leur configuration électronique.

Son invention est généralement attribuée au chimiste russe Dimitri Mendeleïev, qui construisit en 1869 une table différente de celle qu'on utilise aujourd'hui mais similaire dans son principe, dont le grand intérêt était de proposer une classification systématique des éléments chimiques connus à l'époque en vue de souligner la périodicité de leurs propriétés chimiques, d'identifier les éléments qui restaient à découvrir, et même de pouvoir prédire les propriétés de ces éléments alors inconnus.

Le tableau périodique a connu de nombreux réajustements depuis lors jusqu'à prendre la forme que nous connaissons aujourd'hui, et est devenu un référentiel universel auquel peuvent être rapportés tous les types de comportement physique et chimique des éléments. En février 2010, sa forme standard comportait 118 éléments, allant de 1H à 118Uuo.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogène 1,008	2 He Hélium 4,002602		C Solide														
3 Li Lithium 6,94	4 Be Béryllium 9,0121...		Hg Liquide														
11 Na Sodium 22,9897...	12 Mg Magnésium 24,305		H Gaz														
			Rf Inconnu														
19 K Potassium 39,0983	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium 44,9559...	22 Ti Titane 47,887	23 V Vanadium 50,9415	24 Cr Chrome 51,9961	25 Mn Manganèse 54,938...	26 Fe Fer 55,845	27 Co Cobalt 58,933...	28 Ni Nickel 58,6934	29 Cu Cuivre 63,546	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Gallium 69,723	32 Ge Germanium 72,63	33 As Arsenic 74,921...	34 Se Sélénium 78,971	35 Br Brome 79,904	36 Kr Krypton 83,798
37 Rb Rubidium 85,4678	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,90584	40 Zr Zirconium 91,224	41 Nb Niobium 92,90637	42 Mo Molibdène 95,95	43 Tc Technétium (98)	44 Ru Ruthénium 101,07	45 Rh Rhodium 102,90...	46 Pd Palladium 106,42	47 Ag Argent 107,8682	48 Cd Cadmium 112,414	49 In Indium 114,818	50 Sn Étain 118,710	51 Sb Antimoine 121,760	52 Te Tellure 127,60	53 I Iode 126,90...	54 Xe Xénon 131,293
55 Cs Césium 132,90...	56 Ba Baryum 137,327	57-71 Lanthanoïdes	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tantale 180,94...	74 W Tungstène 183,84	75 Re Rhénium 186,207	76 Os Osmium 190,23	77 Ir Iridium 192,217	78 Pt Platine 195,084	79 Au Or 196,96...	80 Hg Mercure 200,59	81 Tl Thallium 204,38	82 Pb Plomb 207,2	83 Bi Bismuth 208,98...	84 Po Polonium (209)	85 At Astaté (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103 Actinoïdes	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (271)	107 Bh Bohrium (272)	108 Hs Hassium (270)	109 Mt Meitnium (276)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (280)	112 Cn Copernicium (285)	113 Uut Ununseptium (284)	114 F1 Flerovium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Lv Livermorium (293)	117 Uus Ununseptium (294)	118 Uuo Ununoctium (294)

Métalloïdes		Non-métaux		Gaz rares	
Métaux		Halogènes		Gaz rares	
Métaux alcalins	Métaux alcalino-terreux	Lanthanoïdes	Acétylénides	Métaux de transition	Post-transition metals

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
57 La Lanthane 138,90...	58 Ce Cérium 140,116	59 Pr Praseodyme 140,90...	60 Nd Néodyme 144,242 (145)	61 Pm Prométhée (145)	62 Sm Samarium 150,36	63 Eu Europium 151,964	64 Gd Gadolinium 157,25	65 Tb Terbium 158,92...	66 Dy Dysprosium 162,500	67 Ho Holmium 164,93...	68 Er Erbium 167,259	69 Tm Thulium 168,93...	70 Yb Ytterbium 173,054	71 Lu Lutécium 174,9668	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tantale 180,94...	74 W Tungstène 183,84	75 Re Rhénium 186,207	76 Os Osmium 190,23	77 Ir Iridium 192,217	78 Pt Platine 195,084	79 Au Or 196,96...	80 Hg Mercure 200,59	81 Tl Thallium 204,38	82 Pb Plomb 207,2	83 Bi Bismuth 208,98...	84 Po Polonium (209)	85 At Astaté (210)	86 Rn Radon (222)
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232,0377	91 Pa Protactinium 231,036...	92 U Uranium 238,0288...	93 Np Néptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Américium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkélium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (271)	107 Bh Bohrium (272)	108 Hs Hassium (270)	109 Mt Meitnium (276)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (280)	112 Cn Copernicium (285)	113 Uut Ununseptium (284)	114 F1 Flerovium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Lv Livermorium (293)	117 Uus Ununseptium (294)	118 Uuo Ununoctium (294)

Les masses atomiques entre parenthèses sont celles de l'isotope le plus stable ou le plus commun.

Tableau Périodique Copyright du design et interface © 1997 Michael Dayah. Plabie.com Dernière mise à jour 18 mai 2014

2. Classification périodique de D. Mendeleïev (1869)

Mendeleïev élabore le classement le plus proche du tableau périodique actuel, en plus du classement des éléments chimiques par masse atomique croissante, il met dans les mêmes colonnes les éléments ayant les propriétés physico-chimiques voisines. Le tableau de Mendeleïev contenait 7 colonnes (également appelées **groupes**) et 12 lignes (appelées **périodes**). Ce tableau contenait des cases vides car tous les éléments n'avaient pas encore été découverts, on en connaissait 63 éléments à l'époque.

3. Classification périodique moderne

Le tableau périodique actuel classe les éléments par numéro atomique Z croissant. Il diffère peu de la classification selon l'ordre croissant des masses atomiques, c'est pourquoi on l'appelle parfois tableau de Mendeleïev. Alors qu'en réalité un élément est défini par son numéro atomique Z et non par sa masse atomique, qui peut varier par suite de l'existence d'isotopes.

Ce tableau devrait comporter 32 colonnes et 7 lignes, mais pour diminuer l'encombrement du tableau on représente deux séries d'éléments de $Z = 58$ à 71 et de $Z = 90$ à 118 en dessous du tableau principal qui comporte 18 colonnes (groupes) et 7 lignes (périodes).

3.1 Description du tableau périodique : groupes et périodes

Le tableau périodique est une conséquence des configurations électroniques. La classification périodique est basée sur la formation de groupes constitués par les éléments possédant des propriétés chimiques analogues.

On regroupe dans une même ligne (**période**) les éléments dont la couche de valence est caractérisée par la même valeur de n (couches **K, L, M, N, ...**), et par colonne (**famille ou groupe**) les éléments dont la configuration électronique de la couche de valence est semblable. Les éléments de la même famille ont le même nombre d'électrons de valence.

a. Périodes

Une ligne horizontale du tableau périodique constitue une période.

Les périodes sont au nombre de 7 et de longueurs différentes. Le numéro de

période correspond au nombre quantique principal n de la couche externe.

b. Groupes

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes (**I** à **VII** et **0**) comportant des sous-groupes (**A** et **B**).

Sous-groupe A : contient les éléments dont la sous-couche externe est **ns** ou **np**.

Sous-groupe B : contient les éléments dont la couche externe contient la sous-couche **d**.

Numéro de groupe correspond au nombre d'électrons de la couche externe (**ns**, **np**) pour les sous-groupes **A** (**I_A** jusqu'à **VIII_A**), Le groupe correspondant aux gaz rares qui devrait constituer le groupe **VIII_A** est noté groupe **0**. En effet la couche externe de ces éléments (**ns² np⁶**) est saturée, cela leur confère une grande stabilité, ils sont caractérisés par le degré **0**, ce qui explique l'absence de réactivité chimique (gaz inertes).

Pour les sous-groupes **B**, le numéro de groupe correspond au nombre d'électrons de la couche externe (**ns + (n-1) d**), sauf si le total est de **8**, **9** ou **10** (alors le groupe **VIII_B** est noté groupe **III** ou si le total est de **11** ou **12** (alors **IB** ou **IIB**)).

Les indices **I**, **II**, **III**,... indiquent le nombre d'électrons sur la couche externe.

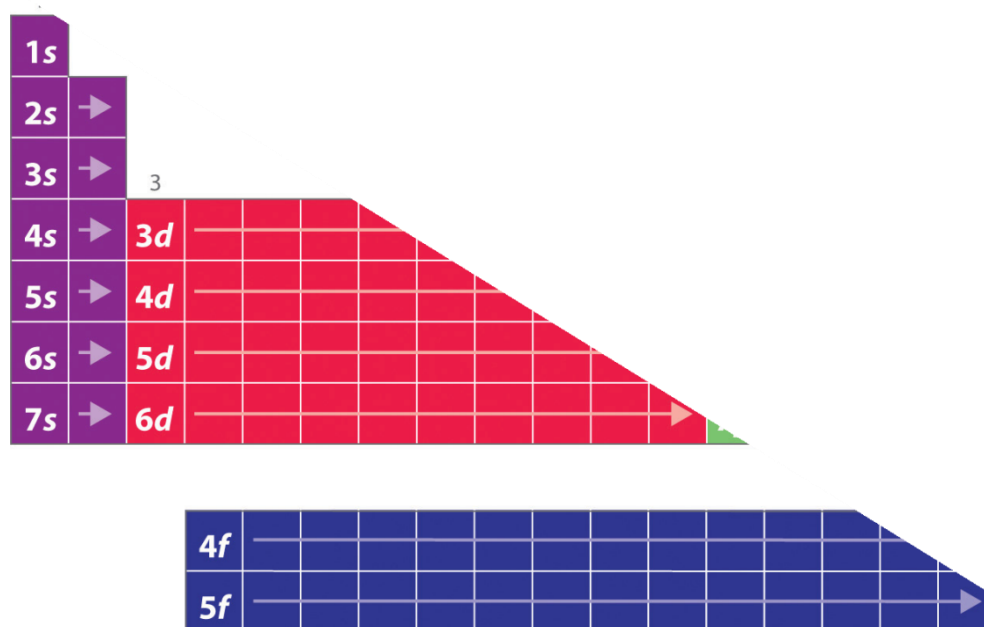
Groupe	I	I I	III	IV	V	VI	VII	VIII Triade (III)	VIII (0) gaz rares
s/Groupe	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	B	A
Colonne	1 11	2 12	13 3	14 4	15 5	16 6	17 7	8, 9, 10	18

- Structure en blocs des éléments du tableau périodique

Le tableau périodique est divisé en 4 **blocs (s, p, d et f)** correspondant au type de la dernière sous-couche de valence occupée.

Le nombre de colonnes de chaque bloc correspond au nombre maximum d'électrons que l'on peut mettre dans chaque sous couche : **2/6/10/14**, pour les sous

niveaux *s/p/d/f* respectivement.



Sous-groupe A : Représentées par deux blocs **s** et **p**.

Sous-groupe B : Famille situées entre **II_A** et **III_A**, représentées par le bloc **d**.

Bloc S : Il est placé à gauche du tableau périodique et constitué par les colonnes **1** et **2** qui renferment les éléments dont la configuration électronique met en jeu les électrons **ns¹** et **ns²**. Le nombre d'électrons de valence indique le numéro de la colonne.

Bloc p : Il est placé à droite du tableau périodique et constitué de six colonnes de **13** à **18** et correspond au remplissage progressif de la sous-couche **np**, les sous-couches **(n-1) d** et **ns** étant saturées en **(n-1) d¹⁰** et **ns²**. Le nombre d'électrons de valence plus **10** indique le numéro de la colonne.

Bloc d : Il est placé entre le bloc **s** et le bloc **p** est constitué de 10 colonnes de 3 à 12 mettant en jeu le remplissage progressif de la sous-couche **(n-1) d**, la sous-couche **ns** étant saturée en **ns²**. On remarque que le numéro de la colonne indique le nombre d'électrons **s** et **d**.

Bloc f : Ce bloc présenté en deux lignes, est placé en bas du tableau principal. Les éléments de ce bloc qui sont au nombre de **14** par ligne, correspondent au remplissage des sous-couches **f**.

3.2 Familles principales du tableau périodique

- Famille des métaux alcalins (colonne **1**, groupe **I_A**) : configuration électronique de la couche de valence de type **ns¹**, elle comprend Li, Na, K, Rb, Cs et Fr. Les alcalins sont des métaux qui ne possèdent qu'un seul électron de valence. Ils forment tous des cations en perdant un électron (Li^+ , Na^+ , K^+ etc...)
- Famille des alcalino-terreux (colonne **2**, groupe **II_A**) de structure électronique externe **ns²** (Be, Mg, Ca, Sr, Ba et Ra). Ils possèdent deux électrons de valence. Ils forment tous des cations en perdant deux électrons (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} etc)
- Famille des halogènes (colonne **17**, groupe **VII_A**) de structure électronique externe **ns² np⁵** ils ont **7** électrons de valence. Elle comprend le fluor, le chlore, le brome, l'iode et l'astate, ils sont des non-métaux et forment les ions F^- , Cl^- , Br^- , I^- et At^- .
- Famille des gaz rares (nobles ou inertes) (colonne **18**, groupe **VIII_A** ou **0**), cette famille comprend l'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon et le radon, ils possèdent tous une couche externe

2 6

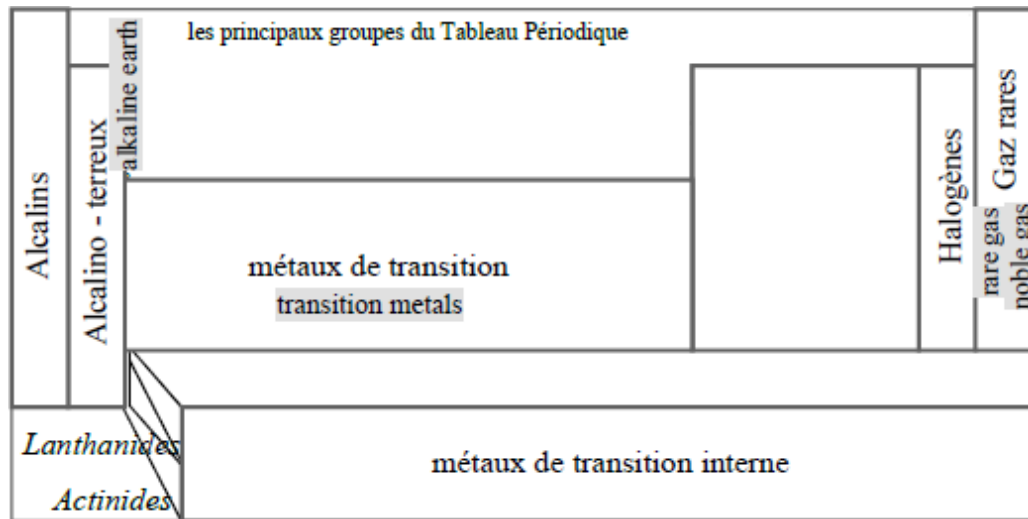
complète **ns np** sauf **2He 1s²**. Les gaz rares existent sous la forme atomique (non associés en molécules) et ils sont chimiquement très stables.

- Famille des éléments de transition de 1^{ème} catégorie (colonnes de **3** à **12**, groupes), leurs configurations se termine sur une sous-couche **d**.
- Eléments des triades, constituent le groupe **VIII** ou **III** (colonnes 8, 9 et 10).

On distingue trois types de triades : Triade du Fer (Fe, Co, Ni), triade du Palladium (Ru, Rh, Pd) et triade du platine (Os, Ir, Pt).

- Famille des terres rares (bloc **f**), ce sont éléments de transition de 2^{ème} catégorie, correspondant au remplissage de la sous-couche **f**. En effet les orbitales qui correspondent au remplissage de l'orbitale **4f** suivent le lanthane (La) d'où leur nom on les appelle les **lanthanides**, ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale **5f** suivent l'actinium (Ac) d'où leur nom sont appelés les **actinides**.

Dans le tableau périodique il existe quelques « anomalies » de remplissage, assurant un niveau de stabilité supérieure pour les éléments concernés. Les éléments $Z = 29, 47$ et 79 devraient être en $ns^2 d^9$. Ils sont en réalité en $ns^1 d^{10}$. Les éléments $Z = 24$ et 42 devraient être en $ns^2 d^4$. Ils sont en réalité $ns^1 d^5$.



3.3 Positionnement de l'élément dans le tableau périodique

Le positionnement de l'élément se fait à partir de la configuration de la couche externe.

- **Période** : numéro de la couche externe.
- **Groupe** : le nombre d'électrons de valence.
- **Sous-groupe A** : Electrons de valence ns ou ns et np .
- **sous-groupe B** : Electrons de valence ns et $(n-1) d$.

Pour les éléments appartenant sous-groupe **B** (bloc **d**), la couche de valence sera de la forme $ns^x (n-1) dy$. La somme $(x+y)$ des électrons nous renseignera sur le groupe de l'élément :

- Quand $3 \leq (x+y) \leq 7$, les éléments correspondants appartiendront aux groupes **IIIB**, **IVB**, **VB**, **VIB** et **VIIB**.
- Quand $8 \leq (x+y) \leq 10$, les éléments correspondants appartiendront au

groupe **VIIIB** ou **III**.

- Quand $(x+y) > 10$:

(n-1) d¹⁰ n s¹, les éléments appartiendront au sous groupe **IB**

(n-1) d¹⁰ n s², les éléments appartiendront au sous groupe **IIB**

Exemples :

37Rb : $36[\text{Kr}] 5s^1$: 1 électron de valence, Rb appartient donc au groupe **I** et sous-groupe **A**.

33As $18[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^3$: 5 électrons de **valence**, As appartient donc au groupe **V** et sous-groupe **A**.

4. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

a. Rayon atomique r_a

Il y a plusieurs définitions du rayon atomique. Sa valeur peut être obtenue par des mesures expérimentales ou calculée à partir de modèles théoriques.

La notion de rayon atomique est très arbitraire. En effet, le rayon ne peut être défini que si l'atome est engagé dans une molécule, il dépend de la nature des liaisons.

- Le rayon atomique (ou covalent) correspond à la moitié de la distance entre deux noyaux atomiques d'une molécule diatomique homonucléaire.
- Le rayon d'un atome correspond à la distance moyenne entre le noyau et l'électron de la couche externe.

Lorsqu'on avance de gauche à droite sur une même ligne (période) du tableau périodique, on ajoute des électrons sur la même couche. Comme la charge nucléaire effective croît, les électrons subissent une attraction de plus en plus grande, les atomes deviennent ainsi de plus en plus compacts et de ce fait le rayon atomique diminue.

Sur une période : si Z **augmente** alors r_a diminue

Si $Z \nearrow \Rightarrow F_{\text{att}} \nearrow \Rightarrow r_a \searrow$

En descendant dans une colonne du haut en bas, le nombre d'électrons périphériques augmente parce que le nombre de couches augmente et par

conséquent le rayon atomique augmente.

Sur une colonne : si Z augmente alors r_a augmente

$Z \nearrow$ le $n \nearrow \Rightarrow$ volume donc nuage électronique augment et $r_a \nearrow$

b. Rayon ionique r_i

Le cation (ion positif) résultant de la perte d'électrons à partir de l'atome. Il a des électrons en moins par rapport à son élément respectif. La perte d'un électron s'accompagne d'une diminution de l'effet d'écran, le noyau attire plus intensément les électrons restants que dans l'élément correspondant. Un cation a un rayon r_i^+ plus petit que l'atome dont il provient ($r_{\text{cation}} < r_{\text{atome}}$).

L'anion (ion négatif) résultant du gain d'électrons à partir de l'atome. Il a des électrons en plus par rapport à son élément respectif. Le gain d'un électron entraîne une augmentation de l'effet d'écran et donc une diminution de l'attraction des électrons périphériques par le noyau. L'intensité des forces de répulsion qui s'exercent entre les électrons augmente. Un anion est donc plus volumineux que l'atome dont il provient ($r_{\text{anion}} > r_{\text{atome}}$).

- Pour les ions ayant la même configuration électronique (iso-électroniques), Exemple : (Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , ...) si Z augmente r_i diminue.

A charges égales, le rayon ionique varie dans le même sens que le rayon atomique :
Si Z augmente alors r_i diminue.

c. Energie d'ionisation (EI)

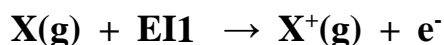
C'est l'énergie qu'il faut fournir ($\text{EI} > 0$) à un atome (ou à un ion) pour lui arracher un électron dans son état fondamental et à l'état gazeux. Ce terme ne concerne que la formation de cations.

Dans une même période EI varie en sens inverse du rayon atomique. De haut en bas dans une même colonne, le nombre de couches augmente, les électrons de valence sont de plus en plus éloignés du noyau, l'attraction noyau/électron diminue, l'électron externe à expulser est plus facile à arracher. L'énergie de première ionisation diminue du haut en bas dans un groupe.

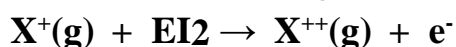
d. Énergie d'ionisation successive

On peut arracher successivement plusieurs électrons à un atome donné, il se forme ainsi des ions portant des charges positives de plus en plus grandes : A^+ , A^{2+} , A^{3+} ,etc

- L'énergie de première ionisation (**EI1**) correspond à l'énergie à fournir à un atome isolé gazeux pour lui enlever le premier électron situé sur la couche externe.



- L'énergie de deuxième ionisation (**EI2**): c'est l'énergie nécessaire pour arracher un deuxième électron de l'atome à l'état gazeux.



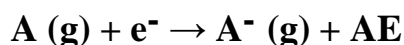
Au fur et à mesure que l'on arrache les électrons, l'élément se charge de plus en plus positivement, il attire donc de plus en plus ses électrons. La répulsion entre les électrons diminue après chaque ionisation et la force d'attraction du noyau est de plus en plus grande ce qui rend l'extraction de plus en plus difficile.

Pour un élément donné, on constate donc une augmentation des énergies d'ionisations avec le degré d'ionisation : **EI1 < EI2 < EI3 ...**

Ceci peut être expliqué que le premier électron à enlever est celui de la couche la plus externe, donc le plus loin du noyau, plus on s'approche de ce dernier plus l'ionisation est difficile.

e. Affinité électronique (A.E)

C'est le phénomène inverse de l'ionisation. L'affinité électronique d'un atome X est l'énergie dégagée lorsque cet atome gazeux capte un électron.



Dans une période **AE** augmente lorsque **Z** augmente. Dans un groupe **AE** diminue quand **Z** augmente

f. Électronégativité χ (E.N)

C'est le pouvoir d'attirer un électron par un élément. Un élément qui perd facilement un ou plusieurs électrons est dit électropositif. L'électronégativité est une grandeur sans dimension qui traduit la capacité d'un élément à attirer les

électrons dans un doublet de liaison, un élément attracteur est dit électronégatif et possède une valeur de χ élevée. Un élément donneur est électropositif et la valeur de χ est faible.

L'électronégativité varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation c'est à dire :

De gauche à droite dans une même période **Z** augmente alors **E.N** augmente. De haut en bas dans un même groupe **Z** augmente alors **E.N** diminue.

Plusieurs échelles d'électronégativité d'un élément ont été proposées, elles permettent de prévoir le type de liaison pouvant unir deux éléments.

1. Echelle de Mulliken

L'électronégativité d'un élément est définie, dans l'échelle de Mulliken, comme étant la moyenne arithmétique des énergies d'ionisation et d'affinité électronique :

$$E.N(X) = \frac{[EI(X) + AE(X)]}{2}$$

EI et **AE** : énergie d'ionisation et affinité électronique en eV

2. Echelle de Pauling

C'est l'échelle d'électronégativité la plus couramment utilisée, elle permet de situer les éléments selon leur caractère électronégatif, elle est basée sur les énergies de liaison des molécules diatomiques simples.

$$EN(X) - EN(Y) = 0,208 \Delta XY$$

Avec

$$\Delta XY = E_{XY} - (E_{X_2} - E_{Y_2})^{1/2}$$

E_{XY} : énergie de liaison de la molécule XY

E_{X₂} et **E_{Y₂}** : énergies de liaison des molécules **X₂** et **Y₂**.

Pauling a fixé arbitrairement l'électronégativité du Fluor (élément le plus électronégatif) $E.N(F) = 4$

Chapitre VI

Structure électronique de la molécule

Liaisons chimiques

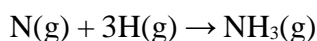
1. La théorie classique :

a. Définition :

Une liaison chimique se forme si l'énergie de l'arrangement d'atomes qui en résulte est inférieure à celle des atomes séparés.

Exemple :

Formation du gaz ammoniac NH₃



$$E(\text{NH}_3) < E(\text{N}) + 3 E(\text{H})$$

b. Règle de l'octet :

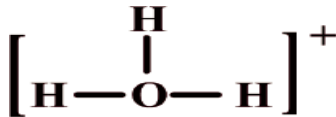
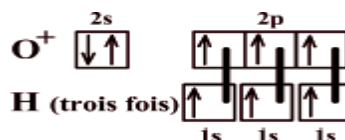
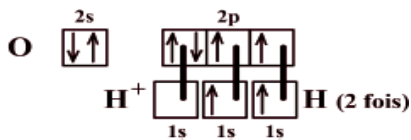
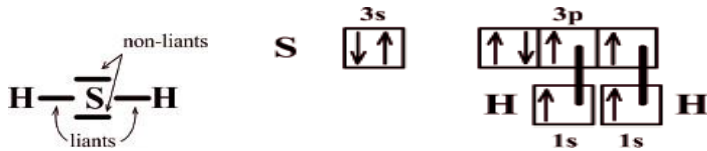
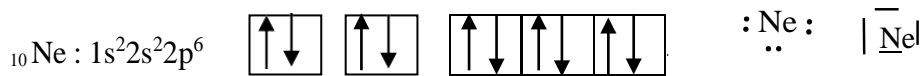
Les éléments représentatif (bloc s, p) cherchent à former des liaisons, presque tous, et à s'entourer de 8 électrons de valence pour avoir la configuration des gaz rares \Rightarrow c'est ce qu'on appelle **la règle de l'Octet** ($Z > 4$).

Exception : H ($Z=1$) \Rightarrow la configuration électronique recherchée est celle de He ; est un duet (doublet d'électron) \Rightarrow c'est **la règle de duet**.

c. Représentation de Lewis :

- Lewis, en 1916, fut le premier à proposer qu'une liaison covalente résulte d'un partage d'électrons : deux, si la liaison est simple ; quatre ou six, respectivement, s'il s'agit d'une double ou d'une triple liaison.
- Les schémas de Lewis servent à représenter la formation des liaisons, ou à visualiser la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres ou des chargées.
- Le plus souvent, les doublets (ou paires) d'électrons sont représentés par des tirets et les électrons célibataires par des points.
- On distingue les « **doublets (ou paires) liants** », et les « **doublets (ou paires) non liants** » aussi qualifiés de « libres ».

Exemples :



En résumé : Une paire liante est obtenue par union de deux électrons célibataires.

d. *Ecriture de la structure de Lewis :*

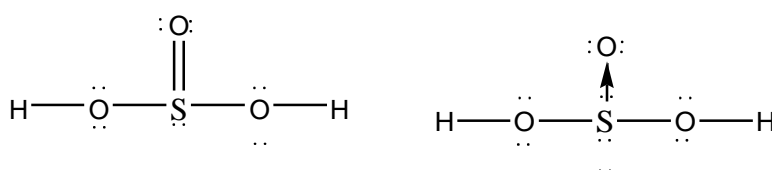
Pour certains édifices la représentation de Lewis est relativement simple ; mais des molécules plus complexes (H_2SO_4 , HPO_4 , ...) on doit suivre des règles pour la représentation de ces molécules :

- ✓ Calculer le nombre total d'électron de valence,
- ✓ Calculer le nombre de doublet électronique,

- ✓ Situer l'atome central, qui doit répondre à certains critères : faire plusieurs liaisons, un élément de la famille (C, N, O ou halogène sauf F) et le moins électronégatif,
- ✓ On commence à déplacer les liaisons en priorités,
- ✓ Calculer l'octet de chaque atome et compléter par des doublets libres,
- ✓ Envisager une ou plusieurs liaisons multiples,
- ✓ Attribuer à chaque atome sa charge formelle éventuelle.

Exemple :

H_2SO_3 : 26 électrons de valence, 13 doublets.

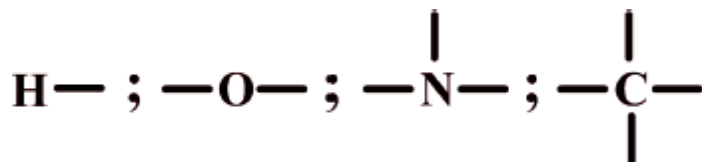


e. Liaison covalente :

Une **liaison covalente** entre deux atomes A et B se forme lorsque l'approche mutuelle des deux atomes permet le recouvrement des nuages électroniques respectifs des électrons de valence et l'appariement des spins. Ce type de liaison apparaît principalement lorsqu'une molécule est formée de $\text{A}^\bullet + \bullet\text{B} \longrightarrow \text{A}:\text{B}$ ou $\text{A}-\text{B}$ deux non-métaux, de deux atomes identiques ou lorsqu'un non-métal se lie avec l'atome d'hydrogène (O_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 ,...).

i. Valence d'un atome:

La valence d'un élément est le nombre de liaisons de covalence que peut former cet élément. Voici quelques valences d'atomes :

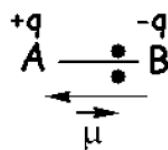


ii. Longueur de liaison:

C'est la distance internucléaire correspondant à la position moyenne des atomes à l'équilibre du système constitué de deux atomes A et B liés ($\text{A}-\text{B}$). Entre deux atomes identiques, la liaison est d'autant plus courte qu'elle est multiple.

iii. Moment dipolaire électrique:

Le **moment dipolaire électrique permanent** de la molécule A–B est le vecteur, dirigé de l'extrémité négative du dipôle (B) vers l'extrémité positive (A), dont la norme vaut :



$$\chi(A) < \chi(B)$$

$$\mu = q \cdot d = \delta \cdot e \cdot d$$

Où ;

1 e.A° = 4,8D (D : Debye),

d: distance qui sépare les deux charges.

$$\mu = \delta \cdot e \cdot d \cdot 4,8 \text{ en D } (0 \leq \delta \leq 1)$$

Lorsque le moment global est nul, la molécule est apolaire (ou non polaire) ; dans le cas contraire la molécule est polaire.

Question : Comment peut-on savoir si la liaison est covalente ou ionique ?

Réponse : $\Delta x \geq 1,67$ ionique ; $\Delta x \leq 1,67$ covalent à caractère ionique,

Exemple :

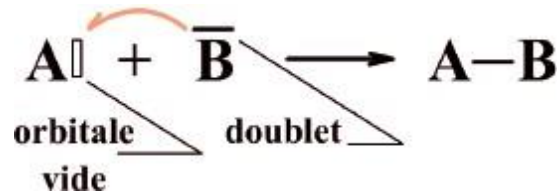
Na (0,93) et Cl(3,16) $\Rightarrow \Delta x \geq 1,67 \Rightarrow$ Liaison ionique,

iv. Le pourcentage ionique :

$$\% \text{Ionique} = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{theo}} \cdot 100$$

f. *Liaison de coordination ou dative* :

Lorsqu'il s'agit de don d'un doublet entier par un donneur (porteur d'au moins un doublet libre) à un accepteur comportant une lacune électronique. On parle alors d'une **liaison de covalence dative** ou **liaison de coordination**.

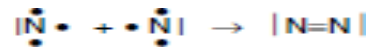


g. *Liaison double ou triple :*

Si les atomes possèdent plus qu'un électron célibataire. Ils peuvent former des liaisons doubles ou triples.

Exemple :

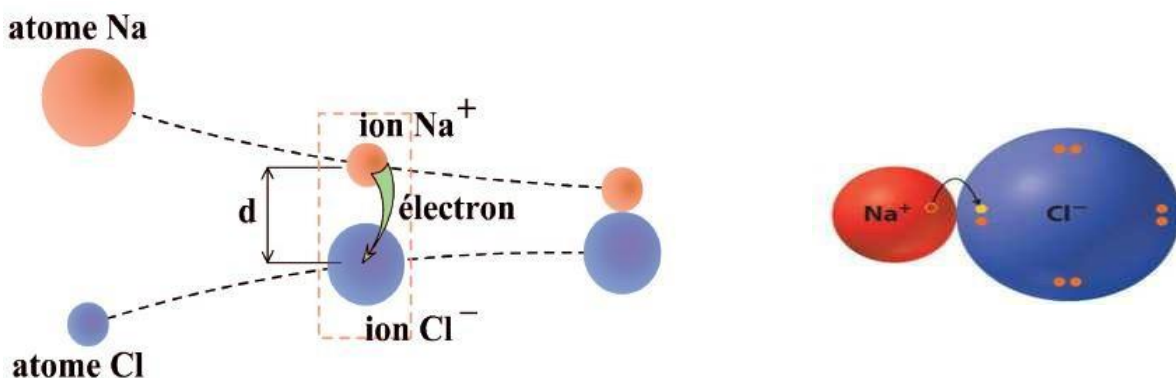
Formation de la triple liaison au sein du diazote N_2 :



h. *Liaison ionique :*

Liaison ionique implique un transfert d'électron d'un atome à un autre ; ce type de liaison apparaît principalement lorsque la molécule est formée d'un métal (un bon donneur d'électron : I_A , II_A , III_A).

Exemples :



i. *Liaison métallique :*

Une autre forme de liaison se manifeste dans les métaux (très bons conducteurs de l'électricité). Elle est appelée pour cela la **liaison métallique**.

j. La charge formelle :

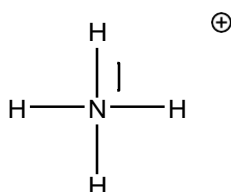
Il arrive souvent, quand on écrit des formules de Lewis, que la règle de l'octet soit satisfaite par différents arrangements d'atomes, de liaisons et de paires d'électrons non liées. On se demande alors lequel de ces arrangements décrit le mieux les liaisons dans l'espèce considérée. Pour aider à répondre à cette question, on peut assigner une charge à chaque atome de la molécule ou de l'ion. Ces charges sont dites 'formelles' car elles ne correspondent pas nécessairement à des charges réelles, puisqu'on utilise, pour les définir, des règles arbitraires.

Pour définir les charges formelles, on fait l'hypothèse que chaque paire d'électrons mise en commun est partagée également entre les deux atomes, et on assigne un de ces électrons à chaque atome. Les paires d'électrons non partagées sont assignées à l'atome sur lequel elles sont situées. La charge formelle d'un atome dans une formule de Lewis est alors calculée suivant l'équation suivante:

Charge formelle = (Nombre total d'électrons de valence de l'atome) – (Nombre total d'électrons non partagés) - $\frac{1}{2}$ (Nombre total d'électrons partagés)

Exemple :

L'ion ammonium NH_4^+ , qui a pour formule :



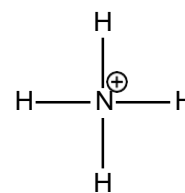
Dans cette molécule, chaque hydrogène a un électron de valence et partage deux électrons avec l'atome d'azote.

La charge formelle de H = $1 - 0 - \frac{1}{2}(2) = 0$

L'atome d'azote a cinq électrons de valence, et, dans NH_4^+ et partage huit électrons dans ses quatre liaisons covalentes avec les hydrogènes.

Charge formelle de N = $5 - 0 - \frac{1}{2}(8) = +1$

On peut alors écrire NH_4^+ , sous la forme :



2. La théorie V.S.E.P.R (répulsion des paires électroniques de la couche de valence) :

La géométrie d'une molécule polyatomique c'est la disposition de ces atomes dans l'espace. Cette théorie est basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence.

a. Méthode V.S.E.P.R :

Gillespie a donné les règles de l'orientation des liaisons autour de l'atome central d'une molécule.

i. Postulat de Gillespie :

- Toutes les paires d'électrons (liantes ou non liantes) se trouvent à la même distance du noyau.
- On suppose que ces paires se plaçaient à la surface d'une sphère dont le noyau occupe le centre,
- Ces doublets se repoussent mutuellement, et sont les plus éloignés les uns des autres pour minimiser les répulsions électroniques,
- La formulation V.S.E.P.R s'exprime ainsi par l'expression suivante : AX_mE_n

Où :

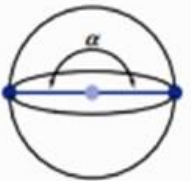
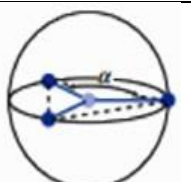
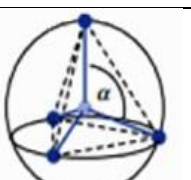
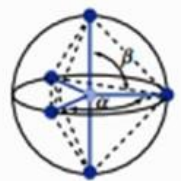

m : le nombre d'atome X aux quels est liées l'atome central A et celui des entités non liantes E qu'il possède en propre.

- Gillespie considère que les liaisons multiples se comportent comme des liaisons simples,
- Pour établir la formulation V.S.E.P.R, il est nécessaire d'établir la représentation de Lewis.

ii. Géométries des édifices suivant V.S.E.P.R :

Nous présentons dans ce qui suit la géométrie de certaines molécules suivant la somme $m+n$ de la formule AX_mE_n :

Tableau récapitulatif :

Répulsion	AX_nE_m	$n+m$	n	Géométrie	Exemples
 $\alpha=180^\circ$	AX_2	2	2	Linéaire	$BeCl_2, CO_2, HCN$
 $\alpha=120^\circ$	AX_3	3	3	Trigonal plan	$BF_3, AlCl_3, NO_3^-, CO_3^{2-}, COCl_2$
	AX_2E_1		2	En V	$SO_2, SnCl_2, NO_2^-$
 $\alpha=109,47^\circ$	AX_4	4	4	Tétraèdre	$CH_4, SiCl_4, NH_4^+$
	AX_3E_1		3	Pyramide	NH_3, H_3O^+, PCl_3
	AX_2E_2		2	En V	H_2O, H_2S, TeF_2
 $\alpha=120^\circ, \beta=90^\circ$	AX_5	5	5	Bipyramide	PCl_5
	AX_4E_1		4	Bipyramide	$TeCl_4, SF_4, TeF_4$
	AX_3E_2		3	En T	ICl_3, ClF_3
	AX_2E_3		2	Linéaire	XeF_2
 $\alpha=90^\circ$	AX_6	6	6	Octaèdre	SF_6, SeF_6, TeF_6
	AX_5E_1		5	Pyramide	BrF_5, IF_5
	AX_4E_2		4	Carré	XeF_4, ICl_4^-

b. Facteurs qui influencent la géométrie moléculaire :

i. Influence de la nature des doublets :

Les doublets libres (E) sont plus volumineux que les doublets liants (X). Les distances entre doublets non liants et doublets liants se classent ainsi :

Distance non liant/non liant < non liant < distance non liant/liant < distance liant/liant.

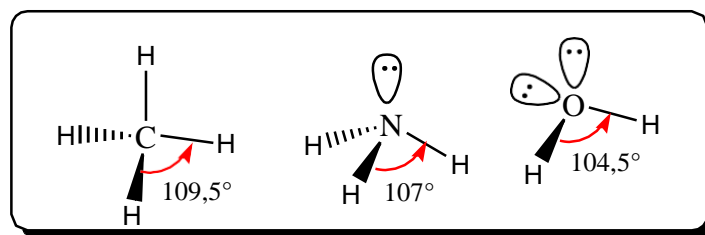
Les interactions répulsives entre doublets non liants et doublets liants varient en sens inverse de la distance :

Répulsion non liant/non liant > répulsion non liant/liant > répulsion liant/liant.

Ce qui se traduit par une modification des angles :

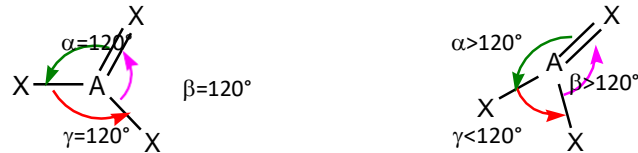


Un doublet non liant provoque l'ouverture des angles E-A-X et la fermeture des angles de liaison X-A-X.



ii. Influence des liaisons doubles :

Les liaisons doubles correspondent à deux doublets soit quatre électrons. La charge étant plus importante, la répulsion sera plus élevée ; ce qui va modifier les angles de la figure de répulsions.

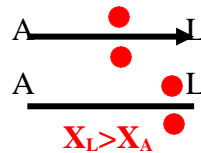


-Pour les triples liaisons qui impliquent une géométrie linéaire et n'influent pas donc les angles.

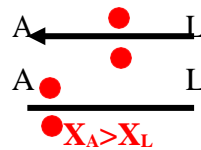
iii. Influence de la nature des atomes latéraux :

La nature des atomes latéraux va, elle aussi, influencer sur la géométrie moléculaire.

- ✓ Si ces atomes sont plus électronégatifs que l'atome central, les doublets de liaisons se rapprocheront d'eux.



- ✓ Inversement, ils se rapprocheront de l'atome central si celui-ci est le plus électronégatif.



- ✓ Les distances étant modifiées, la répulsion le sera également et par conséquent, la géométrie de la molécule sera modifiée.

iv. Influence de l'atome central :

Pour des molécules ne différant que par la nature de l'atome central, on observe également des variations d'angles.

Tableau récapitulatif.

p	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX ₂	Droite	Linéaire	180	BeCl ₂ , CO ₂ , HCN
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX ₃	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	BF ₃ , AlCl ₃
3	2	1	AX ₂ E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	SO ₂ , SnCl ₂ , O ₃
3	1	2	AXE ₂	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX ₄	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	CH ₄ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻
4	3	1	AX ₃ E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	NH ₃ , H ₃ O ⁺
4	2	2	AX ₂ E ₂	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	H ₂ O, H ₂ S
4	1	3	AXE ₃	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX ₅	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	PCl ₅
5	4	1	AX ₄ E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	SF ₄ , TeCl ₄
5	3	2	AX ₃ E ₂	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	ICl ₃ , ClF ₃
5	2	3	AX ₂ E ₃	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	I ₃ ⁻ , XeF ₂ , ICl ₂ ⁻
5	1	4	AXE ₄	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX ₆	Octaèdre	Octaèdre	90	SF ₆
6	5	1	AX ₅ E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	BrF ₅ , IF ₅
6	4	2	AX ₄ E ₂	Octaèdre	Carrée (plane)	90	XeF ₄ , BrF ₄ ⁻
6	3	3	AX ₃ E ₃	Octaèdre	Forme de T	90	
6	2	4	AX ₂ E ₄	Octaèdre	Linéaire	180	

3. La théorie quantique :

a. Méthode L.C.A.O (combinaison linéaire des orbitales atomiques) :

Cette méthode consiste à considérer que la formation d'onde moléculaire et donc de liaison est une combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLAO).

- L'atome H_A possède une orbitale atomique (OA) 1s_A qui correspond à la formation d'onde ψ_A .
- L'atome H_B possède une orbitale atomique (OA) 1s_B qui correspond à la formation d'onde ψ_B .
- La molécule H_A-H_B possède une orbitale moléculaire (OM) ψ_{AB} avec : $\psi_{AB} = a\psi_A + b\psi_B$

En réalité, seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (probabilité de présence) :

$$\psi_{AB}^2 = (a\psi_A + b\psi_B)^2 = a^2\psi_A^2 + 2ab\psi_A\psi_B + b^2\psi_B^2$$

La probabilité de trouver l'électron autour du noyau est égal à :

$a^2\psi_A^2$: Si l'électron est proche de H_A ,

$b^2\psi_B^2$: Si l'électron est proche de H_B ,

$2ab\psi_A\psi_B$: Si l'électron est situé entre l'atome H_A et l'atome H_B assurant la liaison.

-Pour des raisons de symétrie, les atomes H_A et H_B jouent le même rôle et il n'ya pas de raison pour que l'électron soit plus près de H_A que de H_B ou inversement.

-La probabilité de trouver l'électron près de H_A est égale à la probabilité de le trouver près de H_B , nous avons donc : $a^2\psi_A^2 = b^2\psi_B^2$

-De plus dans le cas des orbitales ψ_A et ψ_B qui sont identiques (type 1s), d'où : $a^2=b^2$ et $b=\pm a$

$\psi_{AB} = a\psi_A + a\psi_B = a(\psi_A + \psi_B)$ Orbitale moléculaire liante (OM liante)

$\psi_{AB} = a\psi_A - a\psi_B = a(\psi_A - \psi_B)$ Orbitale moléculaire antiliante (OM antiliante)

Ainsi le recouvrement des deux orbitales atomiques donne naissance à deux orbitales moléculaires.

b. Une orbitale liante :

- D'énergie plus basse que celle des orbitales atomiques,
- Résulte d'un recouvrement de deux lobes « semblables »,
- Les électrons, dans ce type d'orbitale moléculaire, ont une forte probabilité d'occupation de l'espace situé entre les noyaux, ce qui donne lieu à une liaison efficace.

c. Une orbitale antiliante :

- D'énergie plus haute que celle des deux OA,
- Recouvrement de deux lobes de signes opposés,
- Cette OM possède un plan nodal où la probabilité de trouver l'électron est nulle,
- Dans ce type d'OM, les électrons ont plus de chance de se trouver en dehors de l'espace internucléaire.

Les OM qui peuvent se former lors du recouvrement des orbitales s-s, s-p et p-p sont :

d. Recouvrement axial :

-Si le recouvrement s'effectue de telle sorte que les deux O.A mettent en commun leur axe de symétrie, qui devient celui de l'OM, s'il s'agit d'une liaison σ .

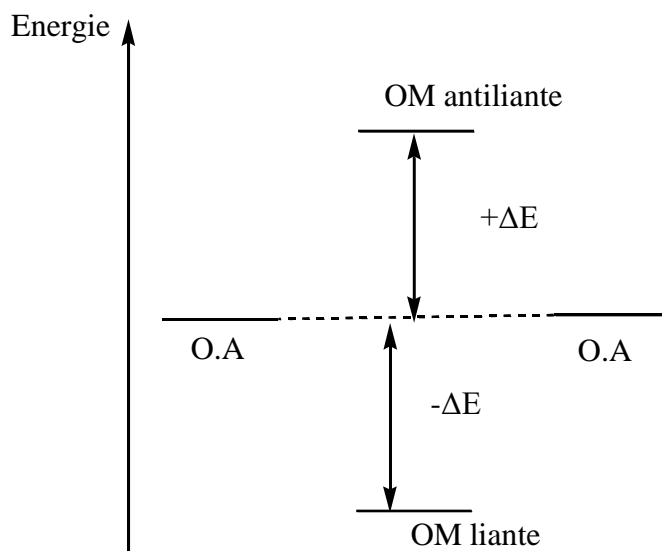
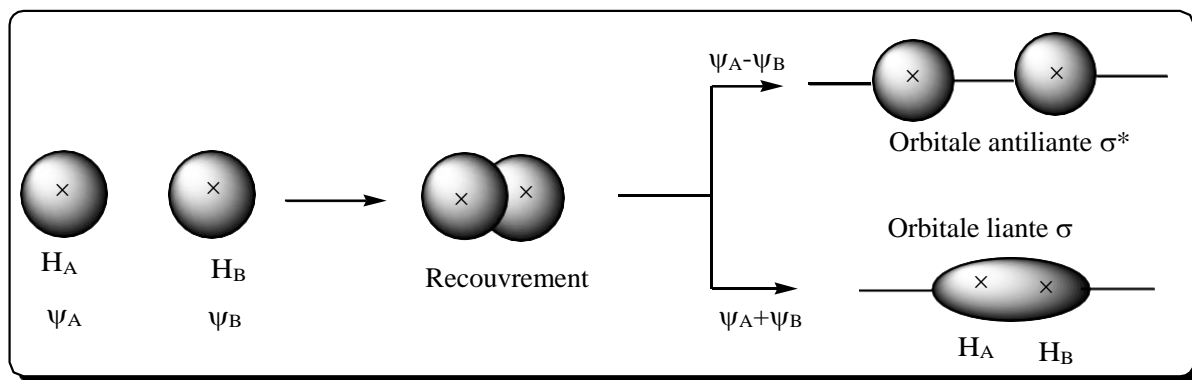
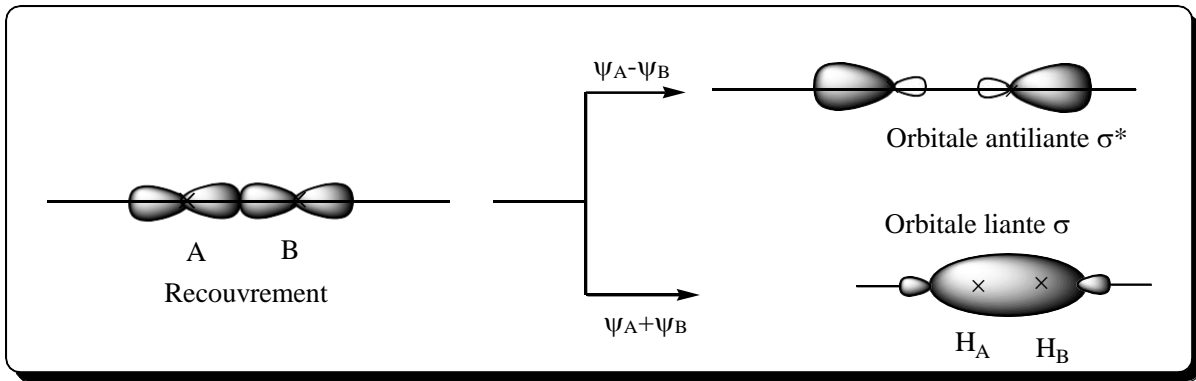


Figure 1. Représentation schématique de l'interaction de 2 O.A pour engendrer 2 O.M



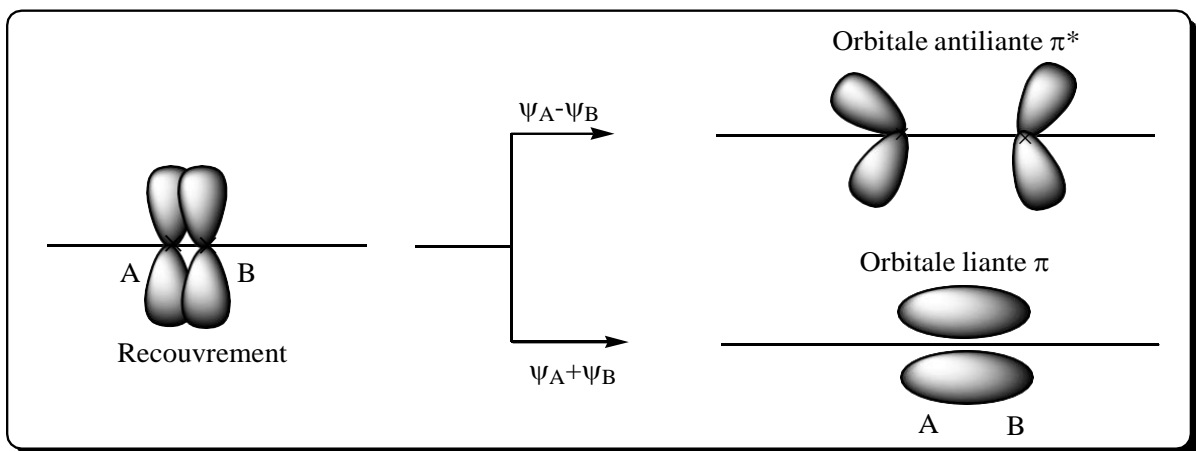
-Les recouvrements des O.A : s-s et s-p permettent la formation des liaisons sigma,

- Il y'a aussi le recouvrement axial entre 2O.A de type p.



e. Recouvrement latéral :

- Ce il ne peut s'effectuer que entre deux orbitales p où les O.A sont orientées perpendiculairement à l'axe internucléaire,
- Il s'agit d'une liaison π ,
- Toutes les liaisons simples sont de type σ alors que les liaisons doubles ont une de type σ et une de type π .



Liaison π entre des orbitales atomiques ($2p_x+2p_x$) ou ($2p_y+2p_y$).

f. Diagramme énergétique :

Le diagramme énergétique d'une molécule constitue une base pour la détermination de l'indice de liaison (ou nombre de liaison) et les propriétés magnétiques.

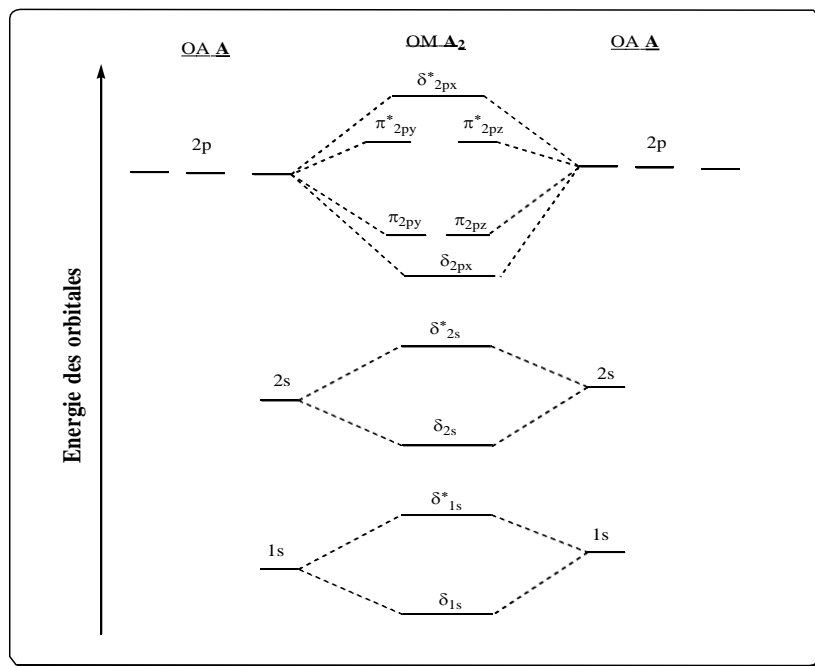


Figure 2. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires d'une molécule A_2

L'ordre des niveaux d'énergie est en général le suivant :

$$(\delta_{1s}) < (\delta^*_{1s}) < (\delta_{2s}) < (\delta^*_{2s}) < (\delta_{2px}) < (\pi_{2py}) = (\pi_{2pz}) < (\pi^*_{2py}) = (\pi^*_{2pz})$$

Par contre, dans les molécules légères (N_2 , C_2, \dots), il y a interaction $\delta^*_{2s} \delta_{2px}$; il s'ensuit une répulsion qui augmente l'énergie l'orbitale devenant ainsi supérieure à celle de l'orbitale π_{2p} (π_{2py} et π_{2pz}). L'ordre des niveaux d'énergie est le suivant :

$$(\delta_{1s}) < (\delta^*_{1s}) < (\delta_{2s}) < (\delta^*_{2s}) < (\pi_{2py}) = (\pi_{2pz}) < (\delta_{2px}) < (\pi^*_{2py}) = (\pi^*_{2pz})$$

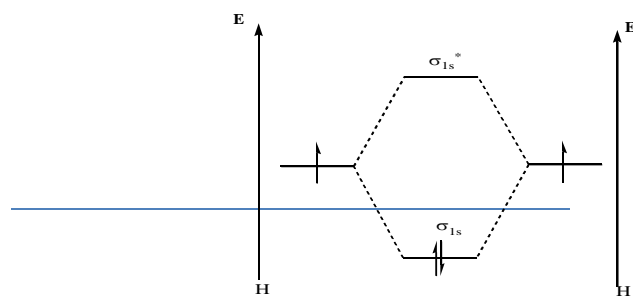
Le remplissage des orbitales moléculaires suit les mêmes règles que celui des orbitales atomiques.

i. Indice (ou nombre) de liaison (ω) :

Le nombre de liaison renseigne sur la force de la liaison. Plus ω est grand plus la liaison est forte et sa longueur est courte. Si ω est nul, aucune liaison ne peut être assurée et la molécule ne peut pas exister.

$$\omega = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électron non liants}}{2}$$

Exemple :

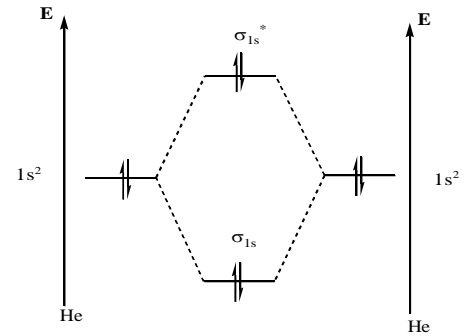


- Molécule homonucléaire H_2 ; $1H : 1s^1$
 - Configuration électronique de $H_2 : \sigma_s^2$
 - $\omega=1$: type de liaison σ
 - La molécule est diamagnétique (tout les électrons sont appariés).

- Molécule homonucléaire He_2 ; $2He : 1s^2$
 - Configuration électronique de $H_2 : \sigma_{1s}^2 \sigma_{2s}^2$
 - $\omega=0$: aucune liaison ne se forme
 - La molécule n'existe pas.

ii. Les molécules hétéronucléaires:

Les O.A de l'atome le plus électronégatif de la molécule hétéronucléaire ont des énergies plus faibles. Par conséquence, les O.M π_x et π_y de la molécule sont plus stables que σ_z (il y'a toujours interaction s-p).



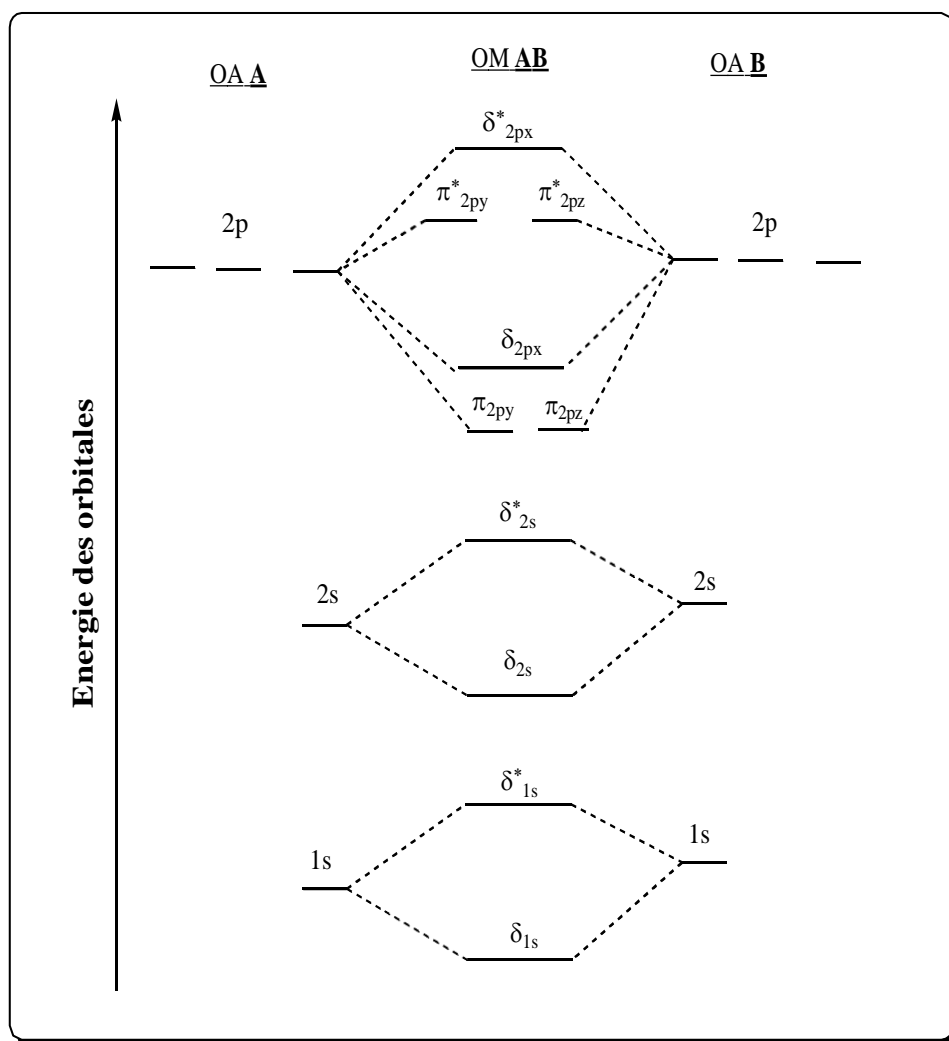


Figure 3. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires d'une molécule AB

L'ordre des niveaux d'énergie, identique à celui des molécules diamagnétiques homonucléaires légères est le suivant :

$$(\delta_{1s}) < (\delta^*_{1s}) < (\delta_{2s}) < (\delta^*_{2s}) < (\delta_{2px}) < (\pi_{2py}) = (\pi_{2pz}) < (\delta_{2px}) < (\pi^*_{2py}) = (\pi^*_{2pz}) < (\delta^*_{2px})$$

g. *Hybridation :*

L'hybridation permet d'expliquer la configuration spéciale des molécules,

i. Hybridation sp^3 :

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec trois orbitales p d'un même atome.

Exemple :

Dans la molécule CH_4 , une structure tétraédrique régulière a été adoptée avec le carbone au centre de polyèdre et les atomes d'hydrogène aux sommets.

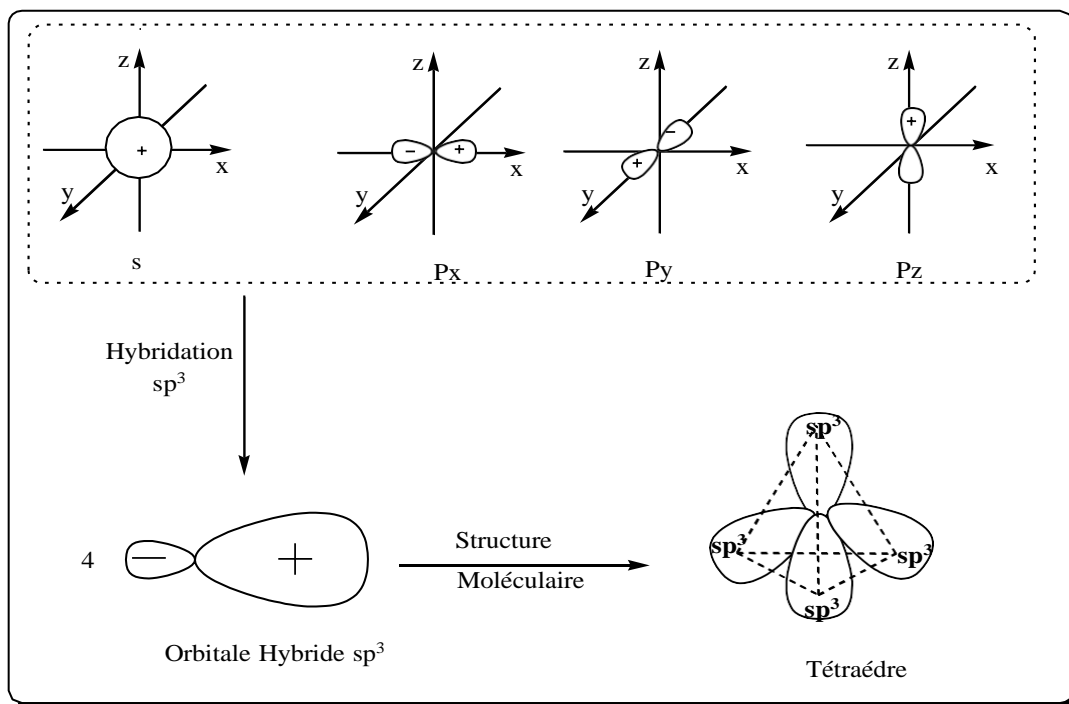


Figure 4. Hybridation sp^3

ii. Hybridation sp^2 :

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec deux orbitales p d'un même atome. Pour décrire une molécule triangulaire (C_2H_4); l'autre orbitale p est inchangée et sera à l'origine de la liaison π de l'éthylène.

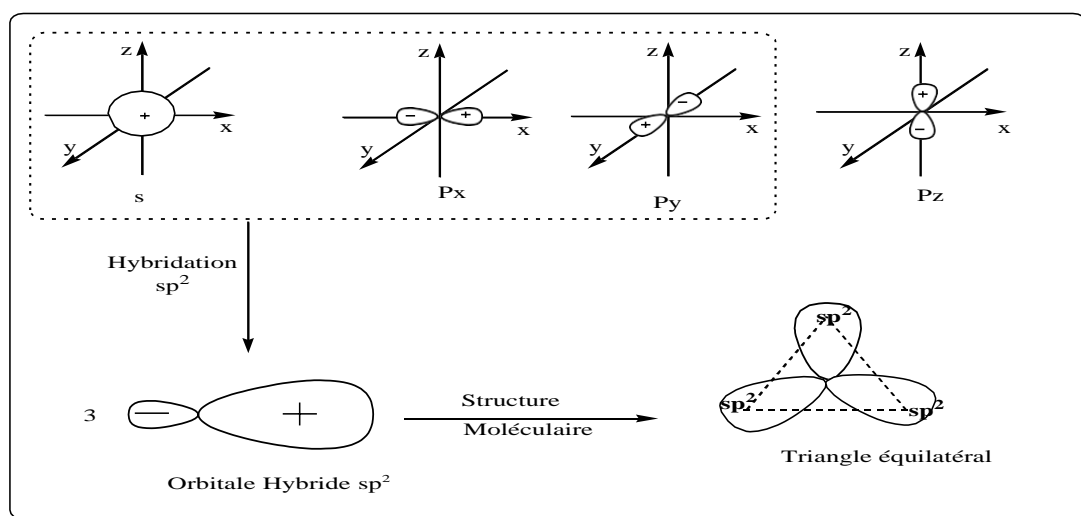


Figure 5. Hybridation sp^2

iii. Hybridation sp :

Elle résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec une orbitale p d'un même atome. Pour décrire une molécule linéaire tel que (C_2H_2) ; les deux autres orbitales p sont inchangées à l'origine, par exemple, les deux liaisons π dans l'acétylène (C_2H_2).

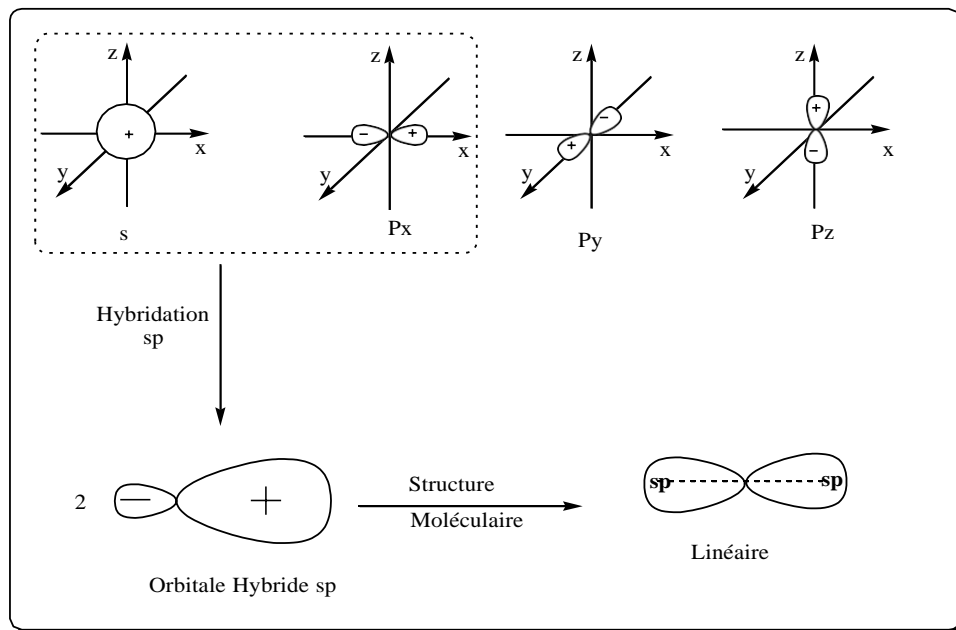


Figure 6. Hybridation sp

Correspondance entre Hybridation et VSEPR

$VSEPR AX_mE_n$	Hybridation	Géométrie
AX_2	sp	Linéaire
AX_3	sp^2	Trigonale plan
AX_4	sp^3	Tétraèdre
AX_5	$d sp^3$	Bipyramide trigonale
AX_6	$d^2 sp^3$	Octaèdre

Partie
Exercices

Exercice 1.

Précisez pour les produits suivants si c'est un corps pur simple, un corps pur composé, un mélange hétérogène ou un mélange homogène :

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| 1- l'air, | 6- un parfum |
| 2- le sol, | 7- le lait frais |
| 3- l'azote, | 8- l'eau distillée |
| 4- un lingot d'or, | 9- l'acier inoxydable |
| 5- l'eau du robinet, | 10- le sucre |

Solution :

Mélange homogène	Mélange hétérogène	Corps pur simple	Corps pur composé
L'air	Sol	Azote	Eau distillée
Eau de robinet		Un lingot d'or	Sucre
Parfum			
Lait frais			
Acier inoxydable			

Exercice 2.

Calculer le nombre de moles d'atomes présents dans un échantillon de fer (Fe) qui contient $5,30 \cdot 10^{21}$ atomes, ainsi que la masse de cet échantillon.

Données : $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $M_{\text{Fe}} = 54,94 \text{ g/mol}$

Solution :

1 mole de Fe \longrightarrow $6,023 \cdot 10^{23}$ atomes de Fe
 $n = ? \longrightarrow 5,30 \cdot 10^{21}$ atomes de Fe

$$n = 0,00888 \text{ mole}$$

$$n = m/M \Rightarrow m = n \cdot M = 0,0088 \cdot 54,94$$

$$m = 0,4834 \text{ g}$$

Exercice 3.

Combien y a-t-il d'atomes de chlore dans 3 g de trichlorure de phosphore, composé de formule brute PCl_3 ?

Quelle est la masse des atomes de chlore

Masses molaires (g/mol): P = 31 Cl = 35,5

Une molécule de $\text{PCl}_3 \longrightarrow$ 3 atomes de Cl

Une mole de $\text{PCl}_3 \longrightarrow$ N_A molécules de PCl_3

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3}{31 + 3 \cdot 35,5} = \frac{3}{137,5} = 0,022 \text{ mol}$$

Une molécule de PCl_3 \longrightarrow 3 Na atomes de Cl

0,022 moles de PCl_3 \longrightarrow ???

$$x = 0,3975 \cdot 10^{23} \text{ atomes de Cl}$$

Une mole de Cl \longrightarrow 35,5 g

6,023 $\cdot 10^{23}$ atomes de Cl \longrightarrow 35,5 g

0,3975 $\cdot 10^{23}$ atomes de Cl \longrightarrow m

$$m_{\text{Cl}} = 2,343 \text{ g}$$

Exercice 4.

On dissout une masse $m = 3,15$ g de chlorure de sodium dans 200 mL d'eau.

- 1) Quelle est la concentration massique de NaCl ?
- 2) Quelle est la molalité de NaCl ?
- 3) Calculer les fractions massiques des constituants dans la solution de NaCl.

Données : Na (23 g/mol), Cl (35,5 g/mol).

Solution :

$$1. C_m = \frac{m}{V} = \frac{3,15 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3}} = 0,0157 \text{ g/L}$$

$$2. C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{3,15}{0,2 \cdot (23 + 35,5)} = 0,269 \text{ mol/L}$$

$$3. X_i = \frac{n_i}{n_T}; n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m}{M} = \frac{200}{18} = 11,111 \text{ mol}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_T} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaCl}}} = \frac{11,111}{11,111 + 0,269} = 0,976362$$

$$X_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_T} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaCl}}} = \frac{0,269}{11,111 + 0,269} = 0,023637$$

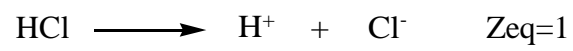
Exercice 5.

- 1) Quelle est la normalité d'acide de 1 litre d'une solution aqueuse 0,1 mol de HCl et 0,2 mol de H_3PO_4 ?
- 2) Préparer 500 mL d'une solution de H_2SO_4 à 0,1N à partir d'une solution concentrée de H_2SO_4 à 98% en masse, $d = 1,84$.

Solution :

$$1. C_{\text{HCl}} = 0,2\text{M}, N_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} \cdot \text{Zeq avec}$$

Zeq : c'est le nombre d'équivalent grammes de H^+ libérés par un acide, OH^- libérés par une base, ou le nombre d'électrons mises en jeu dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction.



$$N_{\text{HCl}} = 0,2 * 1 = \mathbf{0,2 \text{ eq/L}}$$

$$2. \quad N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \text{Zeq} \Rightarrow C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{Zeq}} = \frac{0,1}{2} = \mathbf{0,05 \text{ mol/L}}$$



$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n * M = C * V * M = 0,05 * 0,5 * 98 = 2,45 \text{ g}$$

98 g de H_2SO_4 pur \longrightarrow 100 g de solution

2,45 g de H_2SO_4 pur \longrightarrow m de H_2SO_4

dans la solution $\frac{2,45 * 100}{98} = 2,5 \text{ g}$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \rho * m = 1,84 * 2,5 = \mathbf{4,625 \text{ mL}}$$

Les principaux constituants de la matière

Exercice 1. Expérience de J.J Thomson

Un faisceau de rayons cathodiques se déplace avec une vitesse v .

- Dans un champ électrique E perpendiculaire,
 - Dans un champ d'induction B perpendiculaire à la fois à E et à B .
1. Quel est le sens de déviation du faisceau ?
 - a. Si le champ E agit seul,
 - b. Si le champ B agit seul.
 2. Le champ électrique E agit seul sur la longueur l , calculer l'expression de la déviation subit par le faisceau à la sortie du champ parallèlement à celui-ci.
 3. Le champ magnétique agit seul, calculer l'expression du rayon de l'arc de cercle décrit par ces électrons.
 4. Les deux champs E et B agissent simultanément et on règle leur intensité de façon à ce que le faisceau ne soit pas dévié. donner l'expression de la vitesse v des électrons,
 5. Dédurre de cette expression la charge massique e/m des électrons.

On donne : $E=5.10^{+4}$ V ; $B=10^{-3}T$; $l=10$ cm ; $d=1,76$ cm.

Solution :

a. $|\vec{B}| = 0$

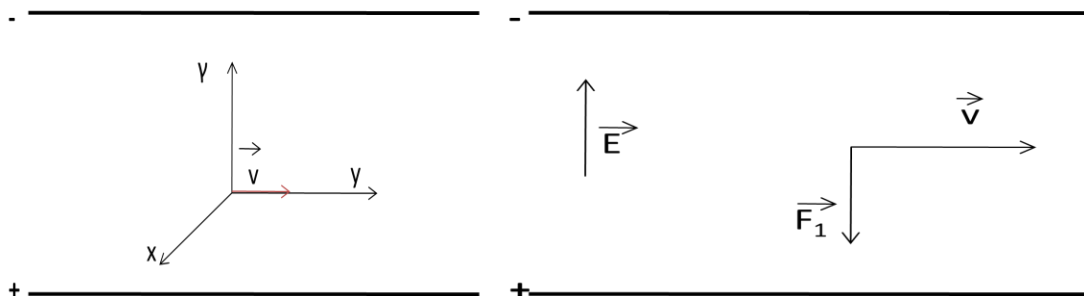
Un électron de masse m et de charge e , animé d'une vitesse v subit une force $\vec{F}_1 = e\vec{E}$

-Perpendiculaire à la direction du faisceau

-Colineaire au champ \vec{E}

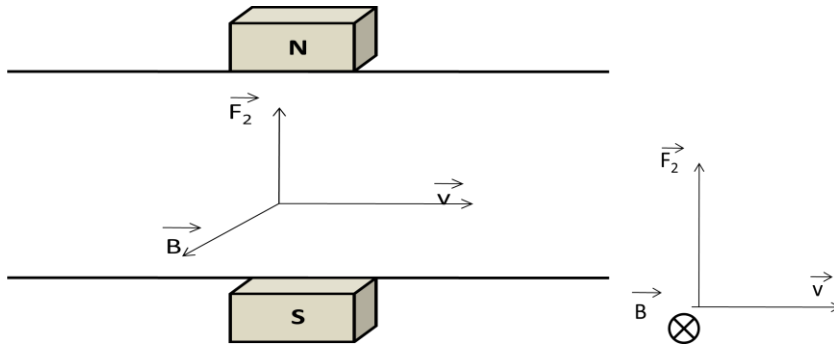
-De sens contraire de \vec{E} donc vers la plaque positive

Remarque : \vec{F}_1 est de même sens que \vec{E} si $e>0$ et de sens contraire pour $e<0$.



b. Si $\vec{E} = 0$

Dans un champ uniforme, un électron de masse m est animé d'une vitesse v subit une force magnétique $\vec{F} = e(\vec{v} \wedge \vec{B})$ (Loi de Laplace)

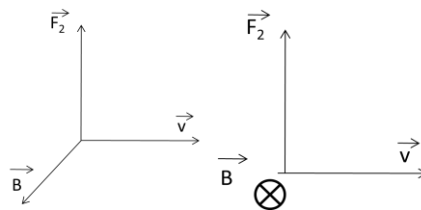


- a. \vec{F}_2 est perpendiculaire au plan formé par v et $\vec{B} \Rightarrow$ Son module $|\vec{F}_2| = e \cdot v \cdot B \cdot \sin \alpha = e \cdot v \cdot B$

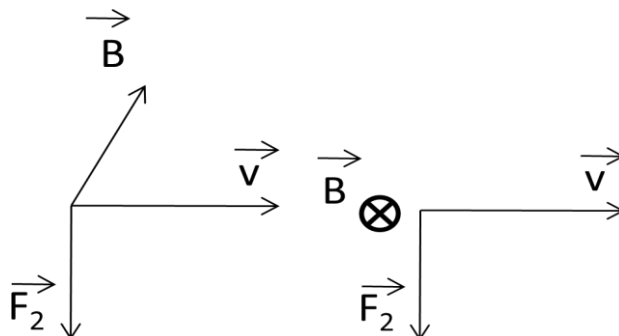
Remarque :

Dans ce cas, ne pas utiliser la règle des trois doigts, mais expliquer la direction de la force \vec{F}_2 comme suite :

- Lorsque le champ magnétique est dirigé vers l'avant par rapport au plan du tableau, la force est dirigée vers le haut.



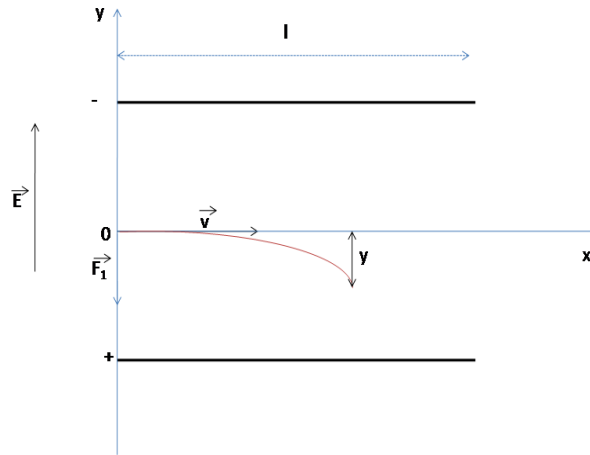
- Lorsque le champ magnétique est dirigé vers l'arrière du tableau, la force est dirigée vers le bas.



2. Si $|\vec{B}| = 0$; \vec{E} agit seul

A partir de 0 ; l'électron est soumis à une force dirigée vers la plaque suivant l'axe oy et d'intensité

$$|\vec{F}_1| = e|\vec{E}| = m|\gamma|$$



On exprime γ selon les axes ox et oy ce qui revient à exprimer \vec{F}_x et \vec{F}_y :

$$\vec{F}_x = m\vec{\gamma}_x \quad \gamma_x = 0 \quad v_x = v$$

$$\vec{F}_y = m\vec{\gamma}_y \quad \gamma_y = \frac{E}{m} \text{ car } \vec{F}_y = e\vec{E} \quad v_y = 0$$

On a :

$$v_x = \frac{dx}{dt} \quad F_x = m \frac{d^2x}{dt^2} = 0 \text{ car la force est dirigée vers oy}$$

$$v_y = \frac{dy}{dt} \quad F_y = m \frac{d^2y}{dt^2} = eE$$

$\frac{dy}{dt} = \gamma t + cste$ Quand on intègre on obtient $y = \frac{1}{2}\gamma t^2 + cste \dots 3$

Le temps pendant lequel est élevé l'électron est $t = \frac{l}{v} \Rightarrow y = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \left(\frac{l}{v}\right)^2$

3. $\vec{F}_2 = 0$; \vec{B} agit seul

On a : $\vec{F}_2 \perp (\vec{v}; \vec{B}) \Rightarrow \vec{F}_2 \perp \vec{v}$, comme $\vec{F}_2 = m\vec{\gamma}$

$$\gamma_x = \gamma_T = 0$$

$$\gamma_y = \gamma_N = \frac{v^2}{R}$$

où

}

γ_T : l'accélération tangente à la trajectoire

γ_N : l'accélération normale à la trajectoire

$$\gamma_T = 0 \Rightarrow v_T = \text{cste} = v_1$$

L'accélération est constante dans le temps, le mouvement décrit donc une trajectoire et un arc de cercle dans le plan est perpendiculaire à \vec{B} et de rayon R ;

$$|\vec{F}_2| = evB = m\gamma_N \Rightarrow evB = \frac{mv^2}{R} \Rightarrow R = \frac{vm}{eB}$$

4. $|\vec{E}|$ et $|\vec{B}|$ agissent en même temps :

$$|\vec{F}_1| = |\vec{F}_2| \Rightarrow eE = evB \Rightarrow v = \frac{E}{B}$$

Application numérique :

$$v = \frac{5 \cdot 10^4}{10^{-3}} = 5 \cdot 10^7 \text{ m/s}$$

$$5. \quad \mathbf{y} = \frac{1}{2} \left(\frac{eE}{m} \right) \left(\frac{l^2}{v^2} \right) \text{ et } v = \frac{E}{B} \Rightarrow \frac{e}{m} = \frac{2yE}{l^2 B^2}$$

Application numérique :

$$\frac{e}{m} = \frac{2 \cdot 1,7610^{-2} \cdot 510^4}{10^2 \cdot 10^{-6}} = 1,76 \cdot 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Exercice 2 . Expérience de Millikan

Dans un dispositif de type Millikan, la chute libre dans l'air d'une gouttelette d'huile est de 2,61 mm en 12 secondes.

1. Calculer le rayon et la masse de la gouttelette en négligeant la poussée d'Archimède,
2. Sans l'effet d'une ionisation de l'air par un faisceau de rayon X cette gouttelette prend la charge q . On applique au plateau supérieur du condensateur un potentiel supérieur de 6490 volts à celui du plateau inférieur. ces deux plateaux sont distants de 2 cm. La gouttelette chargée reste en équilibre indifférent lorsqu'elle se trouve entre les deux plateaux,

Calculer la charge q prise par la gouttelette.

3. Après être restée un certain temps en équilibre indifférent la gouttelette remonte avec une vitesse de $2,174 \cdot 10^{-6}$ cm/s. Calculer la charge q' . Déduire la valeur de la charge élémentaire.

Données :

Accélération de la pesanteur $g=9.81$ m/s²

Coefficient de viscosité de l'air $\mu=18 \cdot 10^{-6}$ MKSA

Masse volumique de l'huile $\rho=900$ Kg/m³.

Solution :

Expérience de robert A.Millikan (1911) ;

Description : dans une enceinte thermorégularisée Millikan irradia avec des rayons X un jet fines de gouttelettes d'huile émis entre deux plaques chargées électriquement.

Les ions formés à partir des molécules d'air adhèrent aux gouttelettes d'huile en leur donnant une charge électrique. Le microscope permet de suivre le mouvement de la gouttelette.

1. La poussée d'Archimède étant négligeable, la gouttelette est soumise en l'absence de champ électrique à deux forces :

Force de pesanteur : $\vec{P} = m\vec{g}$

Force de viscosité (ou STOKES) : \vec{R} de sens contraire au mouvement de la gouttelette.

$$\vec{R} = 6\pi\mu r v$$

Avec m : masse de la gouttelette,

r : rayon de la gouttelette,

μ : coefficient de viscosité de l'air,

v : vitesse de la gouttelette.

La vitesse limite de la gouttelette est atteinte quand la force de viscosité équilibre la pesanteur :

$$\vec{P} = \vec{R}$$

$$mg = 6\pi\mu r v$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V \quad \Rightarrow \quad \rho V g = 6\pi\mu r v$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$\Rightarrow \rho \frac{2}{3} r^2 g = 3\mu v \quad \Rightarrow \quad r = 3\sqrt{\frac{\mu v}{2\rho g}}$$

Application numérique :

La vitesse limite :

$$v = \frac{2,61}{12} 10^{-3} = 2,175 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$

$$r = 3\sqrt{\frac{18 \cdot 10^{-6} \cdot 2,175 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 900 \cdot 9,81}} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho = \frac{4}{3}\pi (1,41 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 900 = 1,06 \cdot 10^{-14} \text{ kg.}$$

2. En présence du champ électrique, la gouttelette est immobile \Rightarrow la force coulombienne équilibre la pesanteur,

$$\vec{F}_e = \vec{P}$$

$$mg = qE \Rightarrow q = \frac{mg}{E}$$

E étant l'intensité du champ électrique :

Application numérique :

$$E = \frac{\Delta U}{d} = \frac{-6490}{2 \cdot 10^{-2}} = -3245 \cdot 10^2 \text{ V/m}$$

$$q = -\frac{1,06 \cdot 10^{-14} \cdot 9,81}{3245 \cdot 10^2} = -3,204 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$|q| = 3,204 \cdot 10^{-19} \text{ C} = -2e$$

3. La gouttelette remonte avec une vitesse v_2 . La résistance de l'air agit cette fois dans le même sens que la pesanteur. La vitesse limite v_2 est atteinte à l'équilibre :

$$\vec{F}_e = \vec{P} + \vec{R}$$

$$F_e = P + R \Rightarrow q' \cdot E = mg + 6\pi\mu r v_2 \quad \text{Or} \quad mg = 6\pi\mu r v_1$$

$$\Rightarrow q'E = mg + \frac{mg}{v_1} v_2$$

$$\Rightarrow q' = \frac{mg}{E} \left(mg + \frac{v_2}{v_1} \right)$$

Application numérique :

$$q' = -6,408 \cdot 10^{-19} \text{C} \Rightarrow q' = -4e$$

Exercice 3.

On considère une source du spectrographe de masse de Bainbridge qui émet des ions ${}^6\text{Li}^{++}$ et ${}^7\text{Li}^{++}$. Les ions pénètrent ensuite dans le filtre de vitesse où règnent une induction magnétique \vec{B}_1 et un champ électrique \vec{E} orthogonaux.

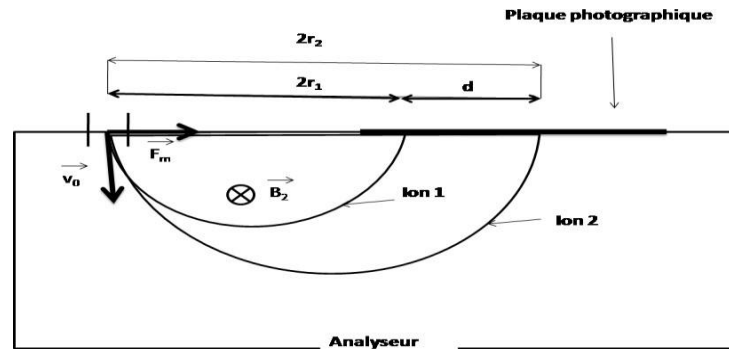
Les ions sont soumis ensuite dans l'analyseur à une induction magnétique \vec{B}_2 égale en intensité à \vec{B}_1 .

- Représenter la trajectoire de ces ions dans l'analyseur,
 - Quelle est la particularité des ions qui entrent dans l'analyseur.
- Calculer les rayons des trajectoires des ions dans l'analyseur.
- Calculer la distance d points d'impact de ces ions sur la plaque photographique.

Données : $B_1 = 5 \cdot 10^{-2}$ Tesla ; $E = 2480 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

Solution :

- Représentation des trajectoires des ions dans l'analyseur



b) Dans le filtre de vitesse, la force électrostatique et la force magnétique sont opposées et égales.

$$|\vec{F}_e| = |(\vec{F}_m^{\rightarrow})|$$

$$qE = qv_0B_1 \text{ soit } v_0 = \frac{E}{B_1}$$

Les ions qui pénètrent donc dans l'analyseur ont tous la même vitesse v_0 .

2. Rayon des ions dans l'analyseur : la trajectoire des ions dans l'analyseur étant circulaire, on peut écrire :

$$|\left(\frac{\vec{F}^{\rightarrow}}{m}\right)| = qv_0B_2 = m\frac{v_0^2}{r}$$

$$\text{soit } r = \frac{mv_0}{qB_2}$$

$$\text{Ou encore } r = \frac{ME}{2eB^2N_A}$$

$$\text{Avec } M = mN_A, v_0 = \frac{E}{B_1}; B = B_1 = B_2 \text{ et } q = 2e$$

Les rayons des trajectoires semi-circulaires sont :

-Pour l'ion 1 : ${}^6\text{Li}^{++}$

$$r_1 = \frac{M_1E}{2eB^2N_A}$$

Application numérique :

$$r_1 = \frac{2408.6 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1,610^{-19} \cdot (0,05)^2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

-Pour l'ion 2 : ${}^7\text{Li}^{++}$

$$r_2 = \frac{M_2 E}{2eB^2 N_A}$$

Application numérique :

$$r_2 = \frac{2408.7 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1,610^{-19} \cdot (0,05)^2 6,023 \cdot 10^{23}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

3. Distance d des deux points d'impact :

-Elle est donnée par : $d = 2r_2 - 2r_1$

Application numérique :

$$d = 2(3,5 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2}) = 10^{-2} \text{ m.}$$

Exercice 4.

L'élément silicium naturel Si ($Z=14$) est un mélange de trois isotopes stables : ^{28}Si , ^{29}Si et ^{30}Si . L'abondance naturelle de l'isotope le plus abondant est de 92,23%.

La masse molaire atomique du silicium naturel est de $28,085 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Quel est l'isotope du silicium le plus abondant ?

2. Calculer l'abondance naturelle des deux autres isotopes.

Solution :

1. La masse d'un atome de silicium Si : $m = \frac{M_{\text{Si}}}{N} = \frac{28,085}{N}$

La masse molaire du silicium est : $M_{\text{Si}} = 28,085 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \left(\frac{28,085}{N} \cdot N \right) = 28,085 \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{a}$

$M \approx 28 \Rightarrow$ L'isotope 28 est le plus abondant.

2. Appelons x l'abondance de l'isotope 29 et y celle de l'isotope 30.

Assimilons, fautes de données, masse atomique et nombre de masse pour les trois isotopes.

$$28,085 = 28,09223 + 29x + 30y$$

$$\text{Soit : } 29x + 30y =$$

$$2,26060,9223 + x + y$$

$$= 1$$

$$\text{Soit : } x + y = 0,0777$$

$$29(0,0777 - y) + 30y = 2,2606$$

$$x = \mathbf{0,0704} = \mathbf{7,04\%} \text{ et } y = \mathbf{0,0073} = \mathbf{0,73\%}$$

Structure électronique de l'atome

Exercice 1.

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons extraits d'un métal par une radiation lumineuse.

Einstein l'expliqua en 1905 en considérant que la lumière est constituée de photons.

La longueur d'onde du seuil photoélectrique du lithium est $\lambda_0 = 5200 \text{ \AA}$.

- 1) Le lithium émet-il des électrons lorsqu'il reçoit des radiations de longueurs d'onde supérieures, ou inférieures, à 5200 \AA ?
- 2) Calculer le travail d'extraction W_{extr} pour ce métal ; l'exprimer en eV.
- 3) Calculer l'énergie et la vitesse des électrons émis par une plaque de lithium placée dans le vide et illuminée par des radiations de longueur d'onde 4500 \AA .
- 4) À quel potentiel la plaque de lithium devrait-elle être portée pour empêcher cette photoémission ?

Solution :

- 1) Le seuil photoélectrique correspond à la fréquence ν_0 (ou à la longueur d'onde λ_0) de la radiation fournissant l'énergie E_0 égale au travail d'extraction W_{extr} d'un électron :

$$E_0 = W_{\text{extr}} = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$$

Où

h : la constante de Planck,

c : la célérité de la lumière dans le vide.

Il y a photoémission sous l'effet de toute radiation lumineuse d'énergie $E > E_0$. Si cette radiation a pour longueur d'onde λ : $E_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$. L'effet photoélectrique est observé si :

$$h \frac{c}{\lambda} > h \frac{c}{\lambda_0}$$

Soit : $\lambda < \lambda_0$ pour le lithium : $\lambda < 5200 \text{ \AA}$

$$2) \quad W_{\text{extr}} = h \frac{c}{\lambda_0}$$

Application numérique : $\lambda_0 = 5200 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$W_{\text{extr}}(J) = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{5200 \cdot 10^{-10}} \quad \text{Sachant que : } W_{\text{extr}}(eV) = \frac{W_{\text{extr}}(J)}{1,602 \cdot 10^{-19}}$$

$$W_{\text{extr}}(eV) = 2,39 \text{ eV}$$

- 3) L'énergie cinétique E_c de chaque électron sortant du métal est la différence entre l'énergie fournie par la radiation et le travail d'extraction.

$$E_c = E - W_{\text{extr}} = hc \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)$$

$$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2E_c}{m_e}}$$

v ne dépend que de E_c , et donc de la fréquence ν de la radiation incidente.

Application numérique : $\lambda = 4500 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$E_c = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{10^{-10}} \cdot \left(\frac{1}{4500} - \frac{1}{5200} \right) = 5,95 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$E_c \approx 6 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,37 \text{ eV}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot 5,95 \cdot 10^{-20}}{9,11 \cdot 10^{-31}}}$$

$$v = 3,6 \cdot 10^5 \text{ m.s}^{-1}$$

Vérification de l'hypothèse : $v/c \approx 10^{-3}$: l'hypothèse du calcul est validée.

- 4) Pour que les électrons ne sortent pas, il faut porter la plaque à un potentiel U_p positif. La barrière d'énergie électrique ainsi créée ($e \times U_p$) s'ajoute à W_{extr} pour s'opposer au départ des électrons. Si cette somme est supérieure ou égale à l'énergie E fournie par la radiation lumineuse, la photoémission n'a pas lieu. Cela s'écrit :

$$e \times U_p + W_{\text{extr}} \geq E \text{ soit : } e \times U_p \geq E_c$$

$$U_p \geq 0,37 \text{ V}$$

Conclusion :

- Les échanges d'énergie entre lumière et matière se produisent par quanta d'énergie $h\nu$ et obéissent à la loi de conservation de l'énergie.
- La vitesse des électrons émis par effet photoélectrique augmente avec la fréquence de la radiation incidente, mais ne dépend pas de l'intensité lumineuse de cette dernière.

Exercice 2.

Les lampes à vapeur de sodium utilisées pour l'éclairage public émettent une lumière jaune à 589 nm

1. Quelle est la quantité d'énergie émise par :

- a) Un atome de sodium excité lorsqu'il produit un photon
- b) Une mole d'atomes de sodium excités à cette longueur d'onde

2. Les rayons gamma émis par le noyau d'un atome de ^{57}Fe ont une longueur d'onde de 86 pm. Calculer l'énergie d'un photon de ces rayons gamma.

Solution :

1. La quantité d'énergie émise par un atome de sodium : E_1

$$E_1 = hv = hc / \lambda = (6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8) / 589 \cdot 10^{-9} = 3.37 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

La quantité d'énergie émise par une mole d'atome de sodium : E_2

$$E_2 = N_{\text{avo}} E_1 = 6.023 \cdot 10^{23} \cdot 3.37 \cdot 10^{-19} = 202.98 \text{ KJ}$$

2. L'énergie d'un photon des rayons gamma

$$E = hv = hc / \lambda = (6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8) / 86 \cdot 10^{-12} = 2.31 \cdot 10^{-15} \text{ J}$$

Exercice 3.

1. Si l'électron de l'atome d'hydrogène est excité au niveau $n=5$, combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors du retour à l'état fondamental. Calculer dans chaque cas la fréquence et la longueur d'onde du photon émis.
2. Si un atome d'hydrogène dans son état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde λ_1 puis émet un photon de longueur d'onde λ_2 , sur quel niveau l'électron se trouve-t-il après cette émission ? $\lambda_1 = 97, 28 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$.

Solution :

1. Dix raies sont possibles lors du retour de l'électron d'hydrogène de l'état excité ($n=5$) à l'état fondamental. Calcul des longueurs d'ondes et des fréquences :

$$E_n = E_1 / n^2 = -13.6 / n^2 \text{ (ev)}$$

$$\Delta E = hv$$

$$\lambda = c / \nu$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Transition	$\nu(\text{hz}) \cdot 10^{-15}$	$\lambda \text{ (nm)}$	transition	$\nu \text{ (hz)} \cdot 10^{-15}$	$\lambda(\text{nm})$
5-4	0.074	4049	4-2	0.62	486
5-3	0.23	1281	4-1	3.09	97.2
5-2	0.69	433.8	3-2	0.46	656
5-1	3.16	94.9	3-1	2.93	102.5
4-3	0.16	1874	2-1	2.5	121.5

2. L'absorption correspond à une transition de $n=1$ vers $n=?$

$$1/\lambda_1 = R_h \left((1/1) - (1/n^2) \right)$$

$$1/97.28 \cdot 10^{-9} = 1.09 \cdot 10^7 (1 - 1/n^2)$$

Donc $n=4$

L'émission correspond au passage de $n=4$ vers $n=??1/$

$$\lambda_2 = R_h \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{16} \right)$$

Donc $n=3$

Exercice 4.

- 1) Enoncer l'hypothèse de Louis De Broglie,
- 2) Calculer la longueur d'onde associée à chacun des systèmes suivants :
 - Une voiture pesant 700 Kg et circulant avec une vitesse de 100 km/h,
 - Un projectile de 5g tiré à une vitesse de 300 km/h,
 - Un électron de masse $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg ayant une énergie cinétique de 54 eV.

Solution :

- 1) L'hypothèse de De Broglie : « **A toute particule de masse m et animé d'une vitesse v , est associée une onde de longueur $\lambda = \frac{h}{mv}$.** ».

- 2) La longueur d'onde associée à une voiture dont $m=700$ kg, $v=100$ km/s

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{700 \cdot \frac{100 \cdot 10^3}{3600}} = 3,407 \cdot 10^{-38}; \lambda = 3,407 \cdot 10^{-32} m$$

-La longueur d'onde associée à un projectile dont $m=5$ g, $v=300$ km/s

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{5 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{300 \cdot 10^3}{3600}} = 1,59 \cdot 10^{-33}; \lambda = 1,59 \cdot 10^{-33} m$$

-La longueur d'onde associée à un électron dont $m=9,109 \cdot 10^{-31}$ kg, $E_c=54$ eV.

$$E_c = \frac{1}{2} mv^2 \Rightarrow mv^2 = 2E_c$$

$$\Rightarrow mv = \sqrt{2mE_c}$$

$$\text{ainsi: } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{2 \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \cdot 54 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}} = 1,67 \cdot 10^{-10} m$$

Conclusion :

On remarque que dans les deux premiers cas (systèmes macroscopiques) la longueur d'onde est négligeable devant la taille de l'objet. A l'inverse, pour l'électron (système microscopique), λ est comparable aux distances parcourues par l'électron. Les propriétés ondulatoires des corps microscopiques sont donc considérables et ne peuvent être négligées.

Exercice 5.

-Calculer l'incertitude sur la vitesse ou sur la position dans les cas suivants :

1. Automobile roulant à $100 \pm 0,001$ km/h prés (masse 1 tonne) ;
2. Balle de fusil dont la position à l'instant t est connue à $\pm 0,01$ mm prés (masse 100g) ;
3. Atome d'hydrogène dont la vitesse est connue ± 1 cm/s prés ;
4. Electron dont la position est connue à $\pm 1 \text{Å}$ prés.

Solution :

$$1. \quad \text{Automobile : } \Delta x \cdot \Delta v = \frac{h}{2\pi m} \Rightarrow \Delta x = \frac{h}{2\pi m \Delta v} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{2,3,14 \cdot 10^3 \cdot 27,78 \cdot 10^{-5}} = \mathbf{3,79 \cdot 10^{-34} m}$$

$$2. \quad \text{Balle de fusil : } \Delta x = \pm 0,01 \text{ mm}; m = 100 \text{ g},$$

$$\Delta x \cdot \Delta v = \frac{h}{2\pi m} \Rightarrow \Delta v = \frac{h}{2\pi m \Delta x}$$

$$\Rightarrow \Delta v = \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{2,3,14 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-5}} = \mathbf{1,05 \cdot 10^{-28} m/s}$$

$$3. \quad \text{Atome d'hydrogène : } \Delta v = \pm 1 \text{ cm/s} \Rightarrow \Delta x = \mathbf{6,304 \cdot 10^{-9} m}$$

$$4. \quad \text{L'électron : } \Delta x = \pm 1 \text{Å} \Rightarrow \Delta v = \mathbf{1,158 \cdot 10^6 m/s}$$

Exercice 6.

- 1) Les trois nombres quantiques de l'électron de l'atome d'hydrogène d'un certain état sont : $n=4$, $l=1$ et $ml=+1$. Dans quelle sorte d'orbitale atomique se trouve l'électron ?
- 2) Combien y a-t-il de sous couches lorsque $n=2$ et $n=3$?
- 3) Combien y a-t-il d'orbitales dans une sous couche $l=0$, 1 , 2 et 3 ?

Solution :

Un triplet de nombres quantiques n , l , m définit une orbitale atomique $\psi_{n,l,m}$ qui décrit le comportement de l'électron :

n : nombre quantique principal, c'est un nombre entier qui définit l'énergie E_n de l'atome. Il caractérise la couche où se trouve l'électron, la couche K pour $n=1$, la couche L pour $n=2$.

l : nombre quantique secondaire (azimutal). Il détermine la forme générale de l'orbitale atomique et caractérise la sous-couche (s, p, d, f, g,...). Les valeurs de l sont limitées par les inégalités : $0 \leq l \leq n-1$.

m : nombre quantique magnétique. Il détermine l'orientation d'une orbite stationnaire dans l'espace. L'électron en mouvement autour de cette orbite équivaut à un circuit électrique ayant un vecteur moment magnétique. Sous l'action d'une induction magnétique extérieure l'orientation de ce vecteur fixe celle de l'orbite. Une quantification dans l'espace permet de définir m et de fixer les vecteurs que ce nombre peut prendre.

Ce troisième nombre définit une case quantique (orbitale atomique). Les valeurs premiers de m forment une suite qui dépend de la valeur du nombre quantique secondaire l définissant l'état considéré, il peut prendre $(2l+1)$ valeurs $:-l \leq m \leq +l$.

1. Pour $n=4$ (couche N), $l=0, 1, 2, 3 \Rightarrow$

état : s, p, d, f Pour $l=1$, $m=-1, 0, +1 \Rightarrow$ O.A

4Py, Pz et 4Px

Donc l'électron défini par $n, l, m=4, 1, 1$ se trouve dans l'orbitale atomique 4Px.

2. Pour $n=2$, $\{l=0$ (sous-couche s), $l=1$ (sous couche p) $\}$ 2 sous-couches,
 Pour $n=3$, $\{l=0$ (sous-couche s), $l=1$ (sous couche p), $l=2$ (sous couche d) $\}$
 3 sous- couches.

3. Pour $l=0$, l'O.A est de type s

$l=1$, 3 O.A

est de type

$l=2$, 5 O.A

est de type

$l=3$, 7 O.A

est de type f

Le nombre d'O.A = $2l+1$ pour un état l donné.

Liaisons chimiques

Structure électronique de la molécule

Exercice 1.

1. Donner la structure électronique des atomes constituant chaque molécule. En déduire la représentation de Lewis pour les molécules suivantes : CO_2 , H_2O_2 , N_2O_4 , SO_3 , H_3PO_4 , HNO_2 , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , PO_4^{3-} .
2. Montrer que la règle de l'octet n'est pas respectée pour le SO_3 , H_3PO_4 , BH_3 , et SF_6 .

Données:

${}_1\text{H}$, ${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{16}\text{S}$, ${}_{17}\text{Cl}$, ${}_9\text{F}$, ${}_5\text{B}$.

Solution :

1.

${}_1\text{H}$: $1s^1$

${}_6\text{C}$: $1s^2/2s^2 2p^2 \Rightarrow \text{C}^* : 1s^2/2s^1 2p^3$

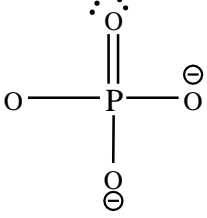
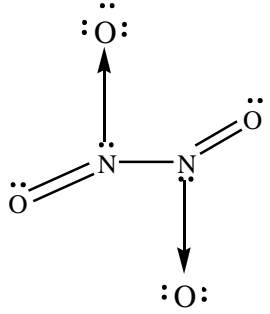
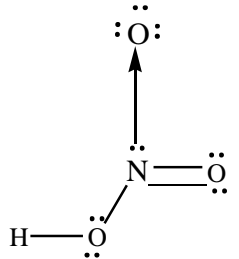
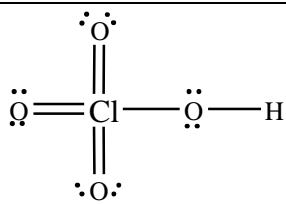
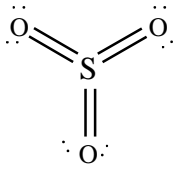
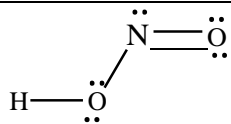
${}_7\text{N}$: $1s^2/2s^2 2p^3$

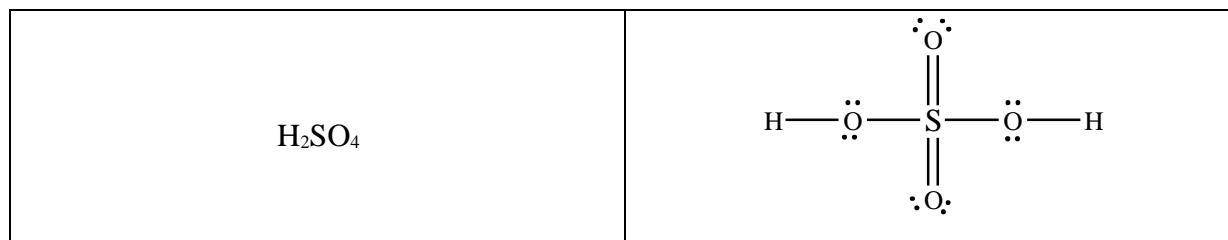
${}_8\text{O}$: $1s^2/2s^2 2p^4$

${}_{15}\text{P}$: $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^3$

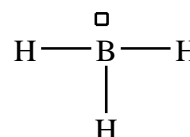
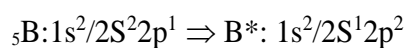
${}_{16}\text{S}$: $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^4$

${}_{17}\text{Cl}$: $1s^2 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^5$

Molécules	Structure de Lewis
CO_2	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
H_2O_2	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$
PO_4^{-3}	
N_2O_4	
HNO_3	
HClO_4	
SO_3	
HNO_2	

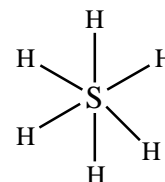
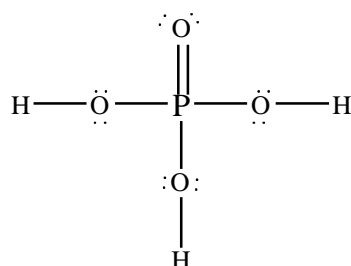
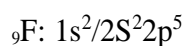
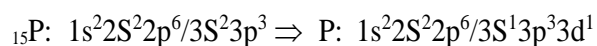
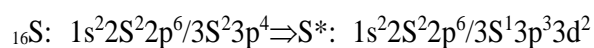


2. Pour BH_3 :



L'atome de bore est entouré de 6 électrons donc la règle de l'octet n'est pas vérifiée.

Pour SF_6 :



L'atome de soufre est entouré de 6 doublets d'électrons donc la règle de l'octet n'est pas vérifiée.

L'atome de phosphore est entouré de 5 doublets d'électrons donc la règle de l'octet n'est pas vérifiée.

Exercice 2.

1. La molécule KCl à l'état gazeux présente un moment dipolaire de 10 Debye. La distance entre les noyaux est de $2,57 \cdot 10^{-8} \text{cm}$.
 - a. La liaison KCl est-elle purement ionique ?
 - b. Sinon, calculer son pourcentage de caractère ionique

On donne $1D=0,33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$

2. Dans la molécule d'eau, l'angle $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ a pour valeur expérimentale 105° .

- Calculer le moment dipolaire de cette molécule,
- Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans H_2O .

On donne $\mu_{\text{O-H}} = 1,51D$ et $d_{\text{O-H}} = 0,96 \text{ \AA}$.

Solution :

- Soit δ la charge partielle :

$$|\vec{\mu}_{\text{KCl}}| = \delta \cdot d \Rightarrow \delta = \frac{|\vec{\mu}_{\text{KCl}}|}{d} = \frac{10,0,33 \cdot 10^{-29}}{2,57 \cdot 10^{-10}}$$

$$\Rightarrow \delta = 1,284 \cdot 10^{-19} \text{ Cb}$$

La valeur de δ est différente de celle de e^- , donc KCl n'est pas purement ionique.

- Pourcentage ionique de la liaison KCl

$$\%_{\text{ionique}} = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{theo}}} \cdot 100 = \frac{\delta \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100 = \frac{\delta}{e} \cdot 100$$

$$\%_{\text{ionique}} = \frac{1,284 \cdot 10^{-19}}{1,66 \cdot 10^{-19}} \cdot 100 = 77,35\%$$

2. La molécule H_2O :

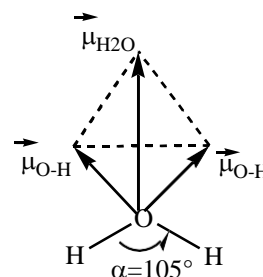
- Moment dipolaire de la molécule H_2O :

L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison O-H est polarisée. Il existe donc un moment dipolaire $\vec{\mu}_{\text{O-H}}$ ayant pour direction chaque liaison O-H, le sens étant par convention dirigé des charges positives vers les charges négatives.

En faisant la somme des deux vecteurs $\vec{\mu}_{\text{O-H}}$, on obtient le moment dipolaire de la molécule $\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}$ qui est dirigé suivant la bissectrice de l'angle $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$.

$$\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = 2\vec{\mu}_{\text{O-H}}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{O-H}} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} = 2 \cdot 1,51 \cdot \cos \frac{105}{2} = 1,84 \text{ Debye}$$



b. Pourcentage ionique de la liaison O-H dans H₂O :

$$\text{Le pourcentage ionique} = \frac{\mu_{\text{experimental}}}{\mu_{\text{théorique}}} \cdot 100$$

Le moment dipolaire théorique : $\mu = \delta \cdot e \cdot d$, 4,8 (en Debye) avec $\delta = 1$

$\mu_{\text{O-H}} = 1,51 \text{ D}$ et $d_{\text{O-H}} = 0,96 \text{ \AA}$.

$$\% \text{ionique} = \frac{1,51}{1,0,96,4,8} \cdot 100 = \mathbf{32,8}$$

La liaison est de **33%** ionique.

Exercice 3.

En utilisant la méthode VSEPR, préciser la forme géométrique des molécules suivantes :

SiH₄, NH₃, BeCl₂, COCl₂.

Données: ₄Be, ₆C, ₇N, ₈O, ₁₅P, ₁₄Si, ₁₇Cl.

Solution:

₄Be: 1s² / 2s²

₆C: 1s² / 2s² 2p²

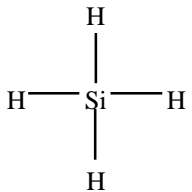
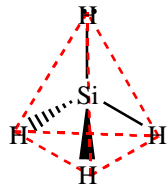
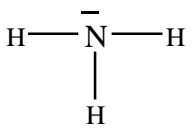
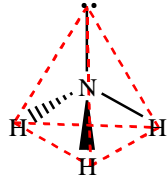

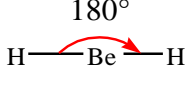
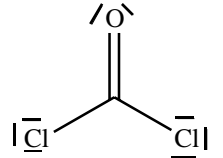
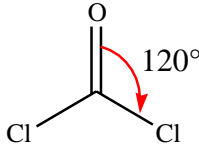
₇N: 1s² / 2s² 2p³

₈O: 1s² 2s² 2p⁴

₁₅P: 1s² 2s² 2p⁶ / 3s² 3p³

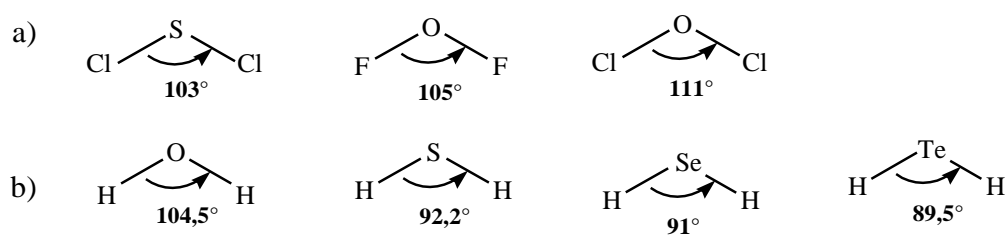
₁₄Si: 1s² 2s² 2p⁶ / 3s² 3p²

₁₇Cl: 1s² 2s² 2p⁶ / 3s² 3p⁵

Molécule	Lewis	VSEPR	Géométrie
SiH ₄		AX ₄	 Structure tétraédrique ($\alpha=109,5^\circ$)
NH ₃		AX ₃ E	 Structure tétraédrique ($\alpha=107,1^\circ$)
BeCl ₂		AX ₂	 Molécule linéaire
COCl ₂		AX ₃	 Molécule Plane

Exercice 4.

Comment expliquer les différences des angles de liaison dans les molécules suivantes, de géométrie analogue ?

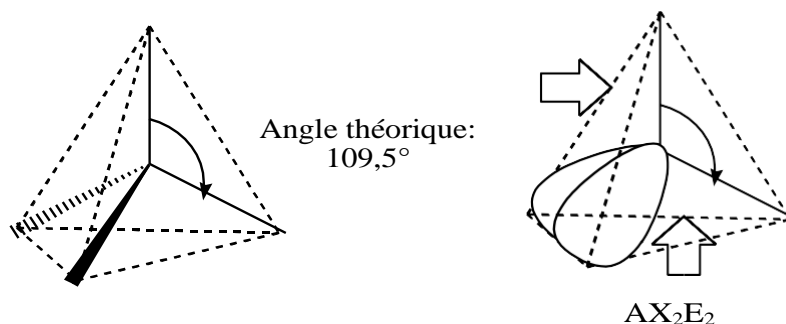


Données.

Elément	S	O	Cl	F
Electronégativité	2,5	3,5	3,0	4,0

Solution :

Tous les composés proposés sont symbolisés par AX_2E_2 selon VSEPR. La géométrie de base est un tétraèdre : l'angle théorique entre les liaisons est $109,5^\circ$. A cause des deux paires non liantes, la forme des molécules est un triangle isocèle. L'effet de répulsion des deux paires non liantes sur les deux paires liantes a tendance à réduire cet angle.



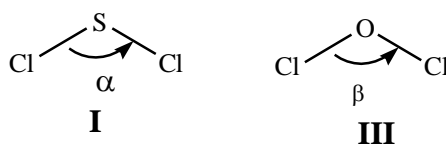
a. Classons les éléments par électronégativité décroissante :

Élément	S	O	Cl	F
Électronégativité	2,5	3,5	3,0	4,0

Comparons entre SCl_2 (I) et OCl_2 (III) qui diffèrent par l'atome central :

-I : Cl est plus électronégatif que S, donc les paires liantes sont plus proches des atomes liés Cl, que de l'atome central S.

-III : O est plus électronégatif que Cl, donc les paires liantes sont plus proches de l'atome central O, que des atomes liés Cl.

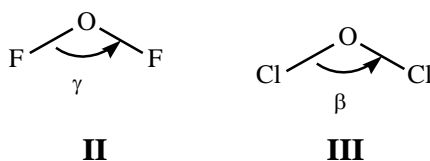


La répulsion mutuelle des paires liantes au sein de III tend fortement à écarter les liaisons car ces paires sont proches l'une de l'autre. Cet effet contrebalance l'influence des paires liantes sont plus éloignées l'une de l'autre dans I et l'angle α (103°) reste inférieur à $109,5^\circ$.

Comparaison OF_2 (II) et OCl_2 (III) : ils diffèrent par les atomes liés.

- II : F est plus électronégatif que O, donc les paires liantes sont plus proches des atomes liés F, que de l'atome central O.

- III : comme déjà mentionné, les paires liantes sont plus proches de l'atome central O que des atomes Cl.



Au sein de II, comme c'était le cas dans I, l'éloignement des paires liantes de l'atome central ne s'oppose pas à l'effet de resserrement des paires non liantes au point qu'un angle de liaison supérieur à la valeur théorique de $109,5^\circ$ soit observé. L'angle γ (105°) est ainsi inférieur à $109,5^\circ$, contrairement à β (111°).

- b. Les composés diffèrent par l'atome central qui est successivement : O ; S ; Se ; Te, correspondant aux éléments successifs rencontrés en descendant dans le groupe 16. Quand on passe de H_2O à H_2Te , l'électronégativité de l'atome central diminue donc de façon monotone, et les paires liantes s'éloignent de cet atome central : l'angle de liaison se resserre, ce qui est effectivement observé.

Conclusion :

L'effet de l'électronégativité des atomes engagés dans les liaisons pour interpréter les différences des valeurs d'angles de liaison au sein de composé analogues.

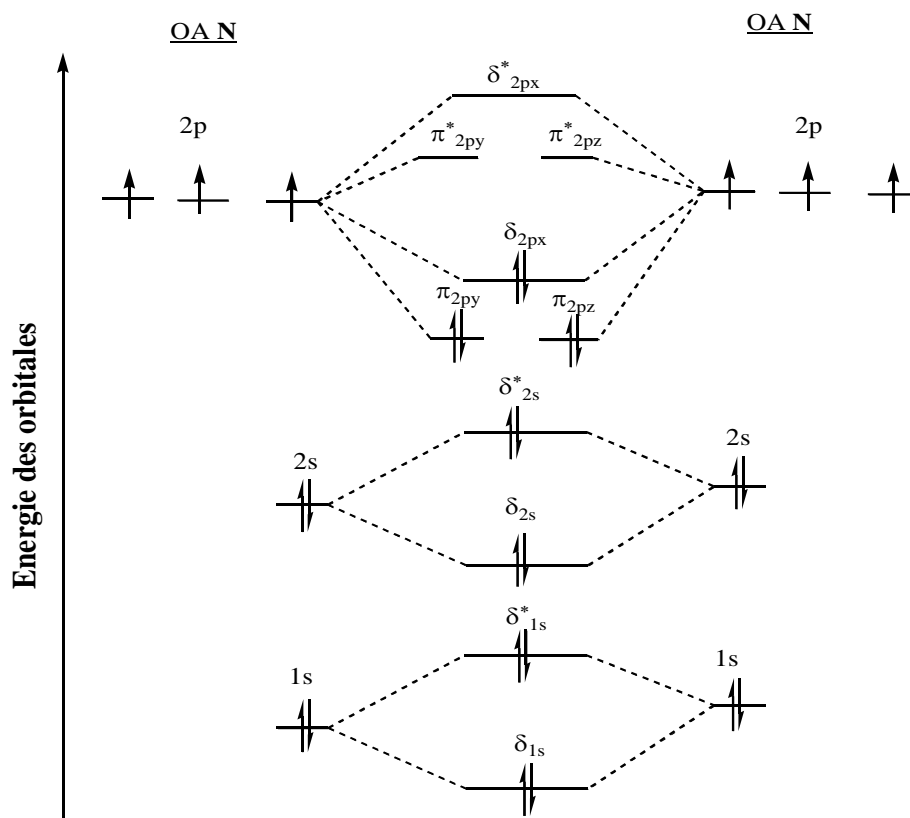
Exercice 5.

Donner le diagramme énergétique, la structure électronique, l'ordre de liaison et la nature des liaisons des molécules N_2 , CO et HF.

Données : ${}_7\text{N}$, ${}_6\text{C}$, ${}_8\text{O}$, ${}_1\text{H}$ et ${}_9\text{F}$.

Solution :

1. Diagramme énergétique de N_2 (${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$)



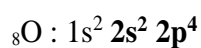
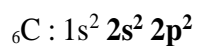
Structure électronique: $(\delta_{1s})^2 (\delta_{1s}^*)^2 (\delta_{2s})^2 (\delta_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\delta_{2px})^2$

$$\text{Ordre de liaison} = \frac{\text{nombre d'électron liants} - \text{nombre d'électron antiliants}}{2}$$

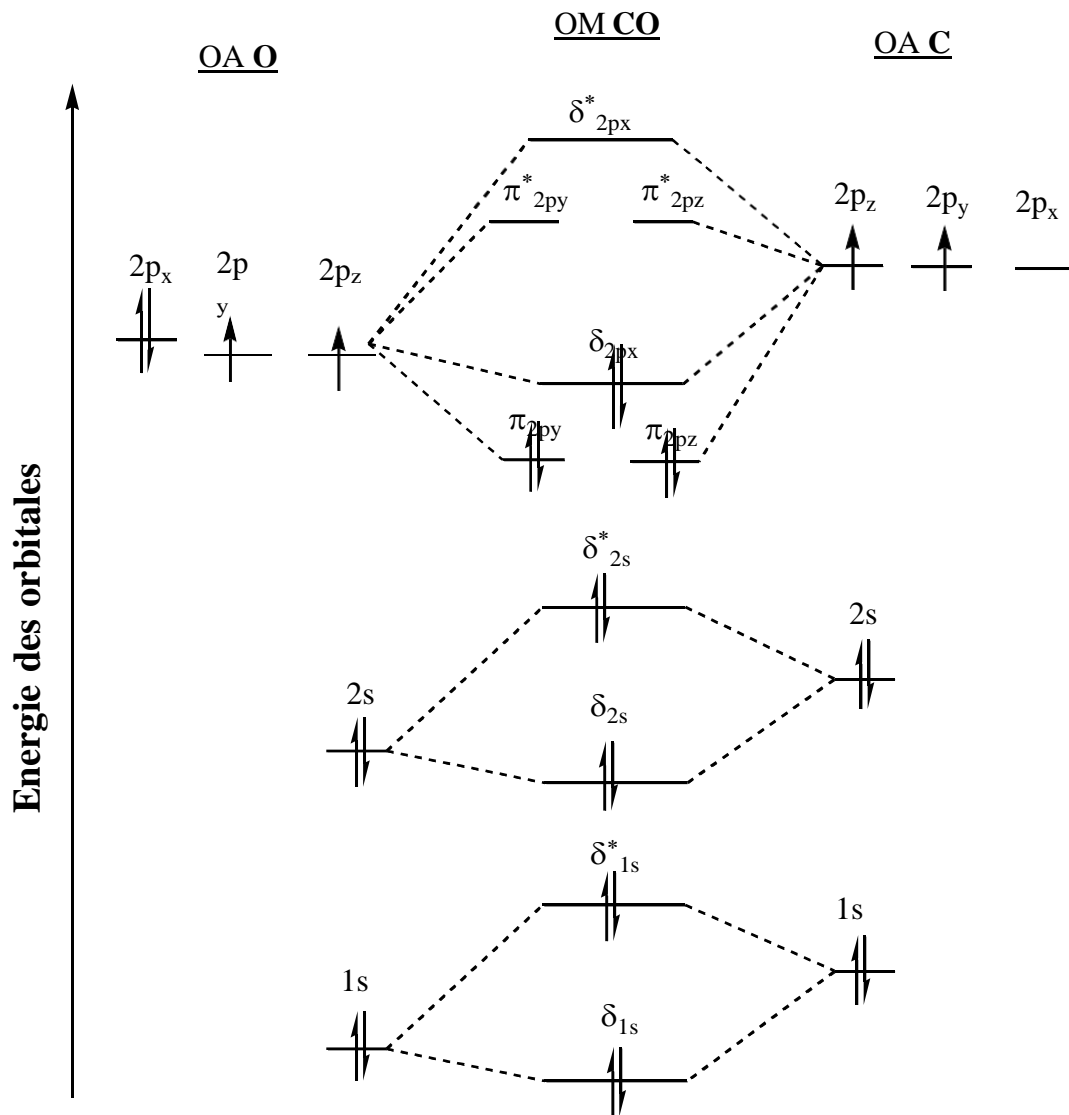
$$OL = \frac{10 - 4}{2} = 3 \Rightarrow \text{La liaison azote-azote est une liaison covalente triple.}$$

2. Pour la molécule CO :

Structure électronique du ${}_6\text{C}$ et ${}_8\text{O}$:

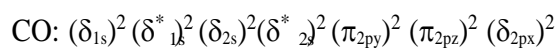


L'oxygène est plus électronégatif que le carbone, est placé à droite du diagramme.



L'ordre de remplissage des orbitales moléculaire est identique à celui de la molécule d'azote.

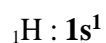
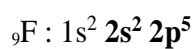
Configuration électronique de CO:



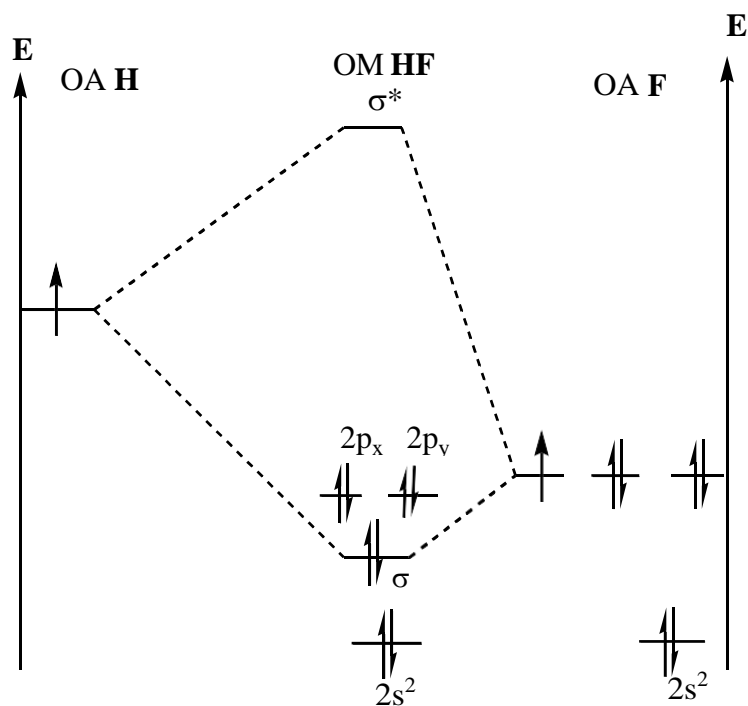
$$\text{Ordre de liaison} = \frac{\text{nombre d'électron liants} - \text{nombre d'électron antiliants}}{2}$$

$$OL = \frac{10 - 4}{2} = 3 \Rightarrow 1 \text{ liaison } \delta \text{ et } 2 \text{ liaisons } \pi.$$

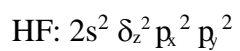
3. Diagramme énergétique de la molécule HF :



L'atome F est plus électronégatif que l'atome H. Les énergies des OA du fluor sont donc plus faibles que celle de l'hydrogène.



3. Configuration électronique de la molécule HF:



$$\text{Ordre de liaison} = \frac{\text{nombre d'électron liants} - \text{nombre d'électron antiliants}}{2}$$

La 2s de F trop éloignée en énergie de la 1s de H ne peut intervenir avec celle-ci et reste au même niveau pour HF :

$OL = \frac{2-0}{2} = 1 \Rightarrow$ **1 liaison** δ : on a une liaison covalente simple (liaison δ) et trois doublets non

liants autour de F.

Exercices proposés

Exercice 1 :

1. Définir et donner des exemples pour les termes suivants :

Mélange homogène, mélange hétérogène, corps pur simple, corps pur composé, soluté, solvant, solution, concentration massique, concentration molaire, molarité, normalité, molalité.

2. L'étiquette d'une bouteille d'acide sulfurique H_2SO_4 commerciale porte les indications suivantes : d (densité) = 1,83 (degré de pureté ou % massique en $\text{H}_2\text{SO}_4 = 95\%$).

- Quelle est la molarité et la normalité de cet acide ?
- Quel volume de cette solution S_0 (initiale) doit-on utiliser pour préparer 1L d'acide sulfurique S_1 0,5M ? Expliquer ?
- Calculer la concentration effective de chacun des ions présents dans la solution S_1 ?

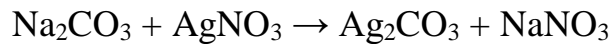
Exercice 2 :

a) L'oxydation de trois échantillons de carbone de masse : 3,10g ; 8,25g et 5,50g avec des quantités suffisantes d'oxygène donne respectivement : 11,36g ; 30,25g et 20,10g de CO_2 . Ces données vérifient-elles que CO_2 a une composition constante ? De quoi s'agit-il ?

b) Deux composés formés d'étain (Sn) et d'oxygène (O_2) contiennent 21,23% et 11,88% en poids d'oxygène. Quelle masse d'oxygène est associée à 1g d'étain dans chaque composé ? Quelle loi s'agit-il ?

Exercice 3 :

Soit la réaction suivante :



- Equilibrer cette réaction ?
- Si on mélange 100g de Na_2CO_3 avec 100g d' AgNO_3 , donner la composition du mélange à la fin de la réaction ?

Les masses molaires en g/mol : ^{23}Na , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O et $^{107,9}\text{Ag}$

Exercice 4 :

Un faisceau de rayons cathodiques se déplace avec une vitesse (v).

- Dans un champ électrique \vec{E} perpendiculaire.
- Dans un champ d'induction magnétique \vec{B} perpendiculaire à la fois à \vec{E} et à \vec{v} .

a) Le champ \vec{E} agit seul sur la longueur L. Donner l'expression de la déviation (Y) subit par le faisceau à la sortie du champ parallèlement à celle-ci ?

b) Lorsque les deux champs \vec{E} et \vec{B} agissent simultanément, le faisceau de rayons cathodique ne dévie pas. Donner l'expression de la vitesse (v) des électrons et déduire de l'expression de la déviation (Y) la valeur du rapport (q/m) ?

On donne : $E = 5.10^4 \text{ v/m}$; $B = 10^{-3} \text{ Tesla}$; $L = 10 \text{ cm}$; $Y = 1,76 \text{ cm}$

Exercice 5 :

Un mélange de deux isotopes de Bore est analysé à l'aide d'un spectrographe de Bainbridge. Les ions $^x\text{B}^+$ et $^y\text{B}^+$ ainsi créés subissent l'action de deux champs E et B tel que $\frac{E}{B}$ soit égal à 4.10^5 SI . On introduit aussi les ions $^{12}\text{C}^+$ qui sont les plus lourds des trois ions. Ces ions sont séparés par une induction $B_0=0,2 \text{ Tesla}$.

- Le rayon de trajectoire de l'ion $^{12}\text{C}^+$ est de 24,92 cm sur la plaque photographique, et nous pouvons observer les deux autres points d'impacts situés à 4,17 cm et 8,34 cm de celui de $^{12}\text{C}^+$. Déterminer les masses atomiques des deux isotopes du Bore ?
- La proportion de l'isotope lourd du Bore est 4,3 fois plus grande que celle de l'isotope léger. Calculer la masse atomique du Bore naturel ?

Exercice 6 :

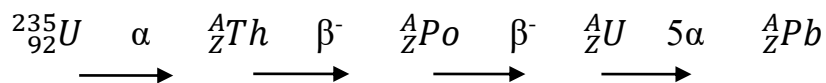
Le noyau de l'atome d'azote N est formé de 7 neutrons et 7 protons.

- Calculer en u.m.a la masse théorique de ce noyau ? et la comparer à sa valeur réelle de 14,007515 u.m.a
- Calculer l'énergie de cohésion de ce noyau en Joule et en Mev ?

On donne : $m_p = 1,007277$ u.m.a , $m_n = 1,008665$ u.m.a, $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$, $C = 3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹

Exercice 7 :

1. Donner les nombres de masses A et les nombres atomiques Z des différents éléments de la séquence suivante :



2. Un noyau radioactif de Radon ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ se désintègre en émettant une particule α . On dispose d'échantillon de masse 1g de cet isotope, telle que la période du Radon est 3,8 jours.
 - Ecrire l'équation de la désintégration du Radon ?
 - Calculer la constante de désintégration radioactive du Radon ?
 - Combien ya-t-il de noyaux radioactifs présents dans l'échantillon considéré ?

On donne : $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$

Exercice 8 :

Une plaque métallique est soumise à une radiation de longueur d'onde 4500 Å, elle émet des électrons leur longueur d'onde associés est 7,75 Å.

1. Calculer l'énergie cinétique de ces électrons arrachés ?
2. Calculer la fréquence du seuil ν_0 ?

Exercice 9 :

Le spectre d'émission de Béryllium ionisé ${}_{4}\text{Be}^{+3}$ se compose d'un ensemble de séries de raies.

1. Calculer en Å les longueurs d'ondes de la première et de la raie limite de la série de Balmer ?
2. Calculer en Joule et en eV les variations d'énergie correspondantes aux transitions précédentes ?

On donne : $R_H = 1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.S}$, $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Exercice 10 :

Le spectre d'émission de lithium ionisé ${}_{3}\text{Li}^{+2}$ se compose d'un ensemble de séries de raies.

1. Calculer en Å les longueurs d'ondes de la première et de la deuxième raie de la série de Paschen ?
2. Calculer en Joule et en eV les variations d'énergie correspondantes aux transitions précédentes ?

On donne : $R_H = 1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.S}$, $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Exercice 11 :

1. Combien existe-t-il de nombre quantique ?
2. Donner la signification de chacun d'eux ?
3. Pour la valeur du nombre quantique principal ($n=4$), quelles sont les valeurs des deux autres nombres quantiques qui caractérisent chacune des orbitales : s, p, d et f ?
4. Quel est le nombre d'orbitales atomiques correspondants à $n=4$ du nombre quantique principal ?

Exercice 12 :

On considère les éléments suivants : $_{57}\text{La}$, $_{55}\text{Cs}$, $_{19}\text{K}$, $_{9}\text{F}$, $_{8}\text{O}$, $_{3}\text{Li}$

1. Donner la configuration électronique des atomes ?
2. Préciser leur période et groupe ?
3. Déterminer les quatre nombres quantiques n , l , m et s de l'électron célibataire du Lanthane ?

Exercice 13 :

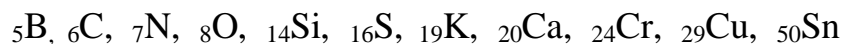
Remplir le tableau ci-après en donnant le diagramme de Lewis et en précisant le type d'hybridation et la géométrie de ces molécules en utilisant la théorie de Gillespie et V.S.E.P.R ?

Molécules	Diagramme de Lewis	AX_nE_m	Géométrie (VSEPR)	Type d'hybridation
H_2S				
PH_3				
BF_3				
SO_3				
SO_4^{2-}				
CO_3^{2-}				
NO_2^-				
NO_3^-				

On donne : ${}_1H$, ${}_5B$, ${}_7N$, ${}_6C$, ${}_8O$, ${}_9F$, ${}_{15}P$, ${}_{16}S$

Exercice 14 :

Soient les atomes suivants :



1. Donner les configurations électroniques des atomes en appliquant les trois règles Klechkovsky, Pauli et Hund. Présenter les électrons de valence pour chaque atome. En déduire le nombre d'électrons de valence.
2. Situer ces atomes dans la classification périodique et les groupes si possible par bloc, période et groupe.
3. D'après Slater, calculer l'énergie de la première ionisation (E_{i1}) de l'élément ${}_8O$.

Exercice 15 :

Le Gallium (${}_ZGa$) appartient à la même famille que le bore (${}_5B$) et à la même période que le potassium (${}_{19}K$). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

Exercice 16 :

1. Donner le diagramme énergétique et la configuration électronique de la molécule N_2 ?
2. Préciser si cette molécule est paramagnétique ou diamagnétique ?
3. Calculer l'indice de liaison de cette molécule ?

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. R. Ouahès et B. Devallez « Chimie Générale », O.P.U.-PUBLISUB 1988 [côte BU 5400UA].
2. S.S. Zumdhal & coll., Chimie Générale, De Boeck Université.
3. Y. Jean, Structure électronique des molécules : 1 de l'atome aux molécules simples, 3^e édition, Dunod, 2003.
4. F. Vassaux, La chimie en IUT et BTS.
5. A. Casalot & A. Durupthy, Chimie inorganique cours 2^{ème} cycle, Hachette.
6. M. Guymont, Structure de la matière, Belin Coll., 2003.
7. G. Devore, Chimie générale : T1, étude des structures, Coll. Vuibert, 1980.
8. M. Karapetiantz, Constitution de la matière, Ed. Mir, 1980.
9. Meziane Smail, CHIMIE GENERALE, Structure de la matière, BERTI Editions, Alger, 2015.
10. Moszkowicz Pierre, L'ATOME ET LA MOLECULE, Alger, 1990.
11. Le Coarer Jacques, CHIMIE LE MINIMUM A SAVOIR, EDP Sciences, France, 2003 (ISBN 2-86883-636-4).
12. Alain Sevin, Christine Dézarnaud-Dandine, LIAISONS CHIMIQUES, STRUCTURE ET REACTIVITE, cours et exercices corrigés, Dunod, Paris, 2006 (ISBN 2 10 049499 6).
13. Mary-Lorène Goddard, Guillaume Vincenot, La PAES en fiches, CHIMIE GENERALE.
14. Joseph LEBRETON; Atomistique et Liaisons Chimiques: Cours et exercices corrigés; Vuibert Editions, Mai 2001.
15. Yves JEAN et François VOLATRON; Structure Electronique des Molécules; Tome I: De l'Atome aux Molécules Simples; Cours et exercices corrigés; Edi science International Editions, Août 1993.
16. Paule CASTAN et Reine DONATY-TURPIN; Atomes et Liaisons Chimiques: Concepts et exercices corrigés; Hermann Editions, 3^{ème} trimestre 1992.
17. Mark J. Winter « Chemical Bonding » Oxford University Press 1994 [côte BU 541.1 WIN].
18. Paul Arnaud "Chimie Physique" Dunod, Paris 1998 [côte BU 541.3ARN].
19. Mamadou Sidibé : fascicule personnel.