

Cours et Exercices de Structure de la Matière

Cours et exercices - LMD. Domaine : Sciences et Technologies

BEY Said

Préface du cours

La chimie est considérée comme une partie intégrante de l'histoire des sciences et du monde contemporain. En général, la chimie générale décrit la réactivité des éléments et de leurs composés, tout en donnant un vaste aperçu des principes sur lesquels repose la chimie et elle est la base de la formation scientifique initiale pour les chimistes. Ce cours contient les développements théoriques et fait appels à des outils mathématiques pour comprendre certaines notions de la chimie structurale.

Destiné en priorité aux étudiants de première licence (L1) en sciences, ce cours se veut comme un outil pédagogique de première force pour l'apprentissage de la chimie générale par les étudiants du supérieur du domaine Sciences et Technologie ou toutes autres spécialités telles que les sciences médicales et biologiques. Ce cours se décline en six chapitres tels que défini par le programme officiel du socle commun pour les étudiants Sciences et Technologie.

Chapitre I : Notions fondamentales

Chapitre II : Principaux constituants de la matière

Chapitre III : radioactivité –réactions nucléaires.

Chapitre IV : Structure électronique de l'atome

Chapitre V : La classification périodique des éléments

Chapitre VI : Liaisons chimiques

Ce manuel constitue un très bon outil pédagogique pour les étudiants de la 1^{ère} année Sciences et Technologie. La présentation des chapitres, les nombreuses illustrations, les exemples et exercices accompagnent l'étudiant dans son parcours pédagogique exploration de la chimie. L'approche utilisée permet d'exposer avec rigueur les découvertes et les concepts qui ont mené à la compréhension actuelle des propriétés de la matière, connaissance essentielle à tout étudiant s'orientant vers le domaine scientifique.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : Notions Fondamentales

I.- Etat de la matière	1
II- Changement d'état de la matière	1
III- Systeme homogène et hétérogène	1
IV- Notions d'atomes et molécules	2
IV-1. Atomes	2
IV-2. Nombre d'Avogadro (N_A)	2
IV-3 Molécules	2
IV-4. Mole	2
IV-5. Masse molaire atomique	2
IV-6. Atome gramme	3
IV-7. Masse molaire moléculaire	3
IV-8. Volume molaire	3
IV- 9. Unité de masse atomique (u.m.a).....	4
V- Aspect qualitatif de la matière	4
VI. Lois pondérales	5
VII- Aspect quantitatif de la matière.....	5
VII-1. Le nombre de mole.....	5
VII-2. Concentration molaire ou molarité	6
VII-3. Molalité	6
VII-4. Concentration pondérale ou massique	6
VII-5. Fraction pondérale ou massique 6:	
VII-6. Titre	6
VII-7. Fraction molaire	7
VII-8. Concentration normale ou la normalité	7
VII-9. Masse volumique et la densité	8
a- Masse volumique	8
b- Densité	9
VIII- lois de Raoult	9
Exercices	11

CHAPITRE II : principaux constituants de la matière

I.. Introduction : expérience de Faraday 12	
II- Mise en évidence des constituants de la matière 12	
II-1. L'électron 12:	
a..Expérience de Crookes et caractéristiques des rayonnements cathodiques 12	
b.-.Expérience de J.J.Thomson (1912) : détermination du rapport e/m 13	
c.. Expérience de Millikan : détermination de la charge $ e $ Et déduction de sa masse 16	
II.2. Le proton : expérience de Goldstein (charge positive du noyau) 18	
II.3. Le neutron : expérience de Chadwick 18	
III..Modèle de Rutherford	19
IV..Présentation et caractéristiques de l'atome	20
V ..Isotopes et abondance relative des différents isotopes	21

SOMMAIRE

VI..Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique	22
VII.. Energie de liaison et de cohésion des noyaux	23
VII.1. Energie de liaison (E)	23
VII.2. Energie de cohésion (E')	24
VII.2.1. Energie de cohésion par nucléon	24
VII.2.2. Equation d'Einstein	24
VII.3. Définition de l'électro-volt (eV)	24
VII.4. Energie d'un u.m.a (1 uma)	24
VII.5. Stabilité du noyau	25
Exercices	26

CHAPITRE III la radioactivité

I..Radioactivité naturelle	29
I.1. Rayons α	29
I.2. Rayons β^-	29
I.3. Rayons β^+	29
I.4. Rayonnements γ	30
II .. Radioactivité artificielle	30
II.1. Réactions de transmutation	30
II.2. Fission nucléaire	30
II.2. Réaction de fusion	31
III..Cinétique de la désintégration radioactive	31
III.1. Aspect énergétique	31
III.2. Aspect cinétique (loi de décroissance radioactive)	32
a. La période radioactive	32
b. Activité radioactive	34
IV..Applications de la radioactivité	35
V..Dangers de radionucléides	37
Exercices	38

CHAPITRE IV Structure électronique de l'atome

I..Spectre électromagnétique – dualité onde -corpuscule	44
I.1. Aspect ondulatoire de la lumière	44
I.2. Aspect corpusculaire : effet photoélectrique	45
II.. Interaction entre la lumière et la matière	47
II.1. Spectre d'émission d'hydrogène	48
II.2. Notion de série de raies	49
III..Modèles classiques de l'atome	50
III.1. Modèle de Rutherford	50
III.2. Modèle de Bohr	52
III.2.1. Rayon des orbites stationnaires	53
III.2.2. Energie de l'électron sur une orbite	54
III.2.3. Interprétation par la théorie de Bohr du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	54
III.2.4. Application aux hydrogénites	55

SOMMAIRE

III.2.5. Insuffisance de modèle de Bohr	56
IV . Modèle base sur la mécanique ondulatoire	57
IV.1. Dualité onde-corpuscule et relation de De Broglie	57
IV.2. Principe d'incertitude d'Heisenberg	57
IV.3. Fonction d'onde et équation de Schrödinger	58
IV.3.2. Equation de Schrödinger	59
IV.4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger	61
IV.5. Les nombres quantiques et notion d'orbitale atomique	62
IV.5.1. Les nombres quantiques	62
a. Nombre quantique principal (n)	62
b. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) (l)	62
c. Nombre quantique magnétique (m)	63
d. Nombre quantique de spin (s)	63
IV.5.2. Orbitales atomiques	63
IV.5.2.1. Description des orbitales atomiques	64
V.. Atomes poly-électroniques en mécanique ondulatoire	65
- Règle de Klechowski	65
V.3. Regles de remplissages des orbitales atomiques	65
a. Principe de la stabilité	65
b. Principe de Pauli	65
c. Règle de Hund	65
V.4. Effet d'écran : approximation de Slater	67
V.4.1. Règles de Slater	68
V.4.3. Energie d'ionisation	71
Exercices	73

CHAPITRE V Classification périodique des éléments

I.. Classification périodique de MENDELEËV	78
II.. Classification périodique moderne	78
III.. Principe de construction	78
A.. Période	79
B.. Blocs	79
C.. Groupes chimiques	79
D.. Gaz rares ou nobles	80
E.. Métaux et non-métaux	81
IV.. Evolution de la périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments	81
IV.1. Rayon atomique (R)	81
IV.2. Energie d'ionisation (EI)	82
IV.3. Affinité électronique (EA)	82
IV.4. Electronegativité	83
Echelle de PAULING	83
Echelle de MULLIKEN	83
Echelle ALLRED et ROCHOW	83
Exercices	84

SOMMAIRE

CHAPITRE VI LIAISONS CHIMIQUES

I. La liaison covalente dans la théorie de LEWIS	87
I.1. Couche de valence	87
I.2. Les différents types de liaisons	88
a. Liaison covalente	88
b. Liaison dative ou liaison covalente de coordination :	88
c. Liaison ionique	88
d. Liaison polarisée	88
I.3. Diagramme de LEWIS (modèle de la liaison covalente)	88
-Notions de valence excitations des atomes	90
-Techniques de construction des schémas de Lewis des molécules	92
-Charge formelle	92
-Détermination rapide des schémas de Lewis	92
II . Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et le caractère ionique partiel de la liaison	97
II.1. Ionicté des liaisons	99
III. Géométrie des molécules	99
Méthodes de V.S.E.P.R ou Gellespie	99
IV. La liaison chimique dans le modèle quantique	105
IV.1. Théorie des orbitales moléculaires (Méthode LCAO)	105
a. Formation et nature des liaisons	108
-Recouvrement axial : Liaison σ	108
-Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type π	108
b. Aspect énergétique	109
IV.2. Généralisation aux molécules diatomiques homo-nucléaires	110
Généralisation aux molécules hétéro-nucléaire A-B	115
IV.3. Molécules poly-atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques	117
IV.3.1. L'hybridation sp (linéaire ou digonale)	118
IV.3.12. L'hybridation sp^2 (trigonale)	118
IV.3.12. L'hybridation sp^3	119
Exercices	121

CHAPITRE I NOTIONS FONDAMENTALES

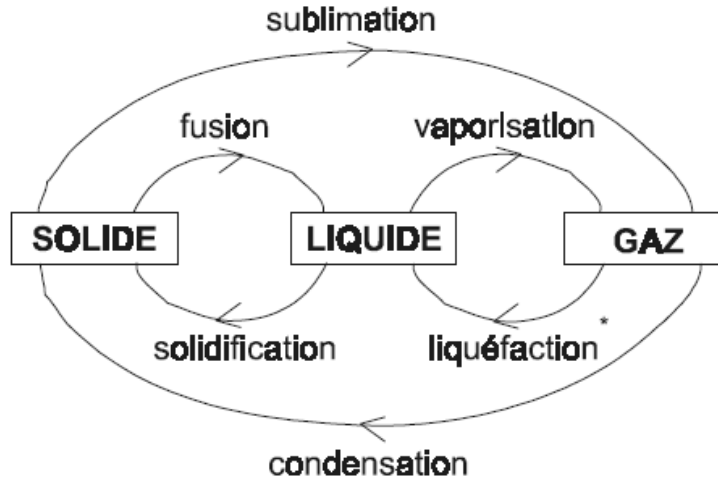
I.- ETAT DE LA MATIERE :

La matière constituée tous ce qui possède une masse et qui occupe un volume dans l'espace. La matière existe sous trois états :

- a- **Etat solide** : Ce sont des corps rigide qui conservent un volume et une forme bien déterminée ; ils sont incompressibles.
- b- **Etat liquide** : Les liquides constituent un état fluide. Ils sont déformables et prennent la forme du récipient qui les contient.
- c- **Etat gazeux** : les gaz occupent tout l'espace qui leur est offert ; ils sont compressible et se dilatent facilement.

II- CHANGEMENT D'ETAT DE LA MATIERE :

La chaleur et froid interviennent comme facteur essentiels dans le passage d'un corps d'un état à un autre. Les différents changements d'état de la matière sont représentés sur le diagramme ci dessous. On note l'utilisation du terme de liquéfaction pour un gaz et de condensation pour une vapeur dans le cas d'un changement d'état liquide → gaz.



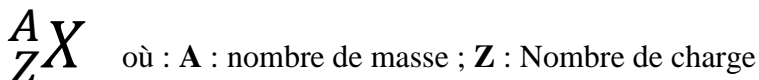
III- SYSTEME HOMOGENE ET HETEROGENE :

Dans un système, la matière peut exister sous états qui eux même peuvent constituer différentes phases.

- si un système ne comporte qu'une seule phase, il est **homogène**
- un système avec deux ou plusieurs phases est dit **hétérogène**.

IV- NOTIONS D'ATOMES ET MOLECULES:**IV-1. Atomes 2:**

La matière est constituée de grain élémentaire appelés atomes. Un atome est considéré comme la plus petite particule d'un élément et qui est, selon l'étymologie grecque, indivisible et indestructible. Il existe 111 espèces d'atomes ; chaque élément est différent de l'autre par sa structure, sa masse et les propriétés physico-chimiques. Chaque élément est désigné par une abréviation ou un symbole noté :



La première lettre du symbole est toujours en **majuscule** et la deuxième en **minuscule**.

L'atome est une quantité de matière infiniment petite dont l'ordre de grandeur de sa masse est de 10^{-26} Kg et sa dimension est de quelques Angstrom (A°) ($1 A^\circ = 10^{-10}$ m). A notre échelle, et vu cette dimension si minuscule, une autre grandeur a été définie appelée: **nombre d'Avogadro** (N_A).

IV-2. Nombre d'Avogadro (N_A):

Ce nombre exprime le nombre d'atomes présents dans 12 grammes de carbone (12) ou (^{12}C). Cette constante a été mesurée par plusieurs méthodes expérimentales très diverses et concordantes.

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$$

IV-3 Molécules:

La molécule est l'association de deux (02) ou plusieurs atomes telle que : $NaCl$; N_2 ; O_3

IV-4. Mole (unité de quantité de matière) :

La mole est la quantité de matière d'un système contenant N entités identiques. Elle est aussi définie comme la quantité de matière contenue dans 12 gramme de carbone 12 ou (^{12}C). Par conséquent : **1 mole d'atomes correspond à $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$**

Exemple :

Déterminer le nombre d'atomes contenu dans 12 g de carbone sachant que la masse d'un atome de carbone 12 est de $1,9926 \cdot 10^{-26}$ Kg. (Cette masse a été déterminée à l'aide d'un spectromètre de masse).

Solution :

$$1 \text{ mol (de carbone 12)} \longrightarrow 12 \text{ g} \longrightarrow N \text{ atmes}$$

$$1,9926 \cdot 10^{-26} \longrightarrow 1 \text{ atome}$$

$$1 \text{ mol} = \frac{12}{1,9926 \cdot 10^{-26}} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

IV-5. Masse molaire atomique:

C'est la masse d'une mole d'atome ou bien de N atomes.

Exemple :

Déterminer la masse d'un atome de sodium (Na) sachant que sa masse molaire atomique est de 23 g.

Solution :

$$1 \text{ mol d'atome de Na} \longrightarrow 23 \text{ g} \longrightarrow 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

$$1 \text{ atome de Na} \longrightarrow m_{\text{Na}} \text{ g} \longrightarrow 1 \text{ atome}$$

$$m = \frac{23}{6,023 \cdot 10^{23}} = 3,8 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

IV-6. Atome gramme :

L'atome gramme d'un élément est la masse atomique de cet élément exprimé en gramme (g).

Exemple : l'atome gramme de fer représente 56 g de fer

L'atome gramme d'oxygène représente 16 d'oxygène.

IV-7. Masse molaire moléculaire:

C'est la masse d'une mole de molécule. Elle est égale à la somme des masses molaires des atomes qui constituent la molécule.

Exemple :

La molécule $\text{Zn}(\text{OH})_2$. La masse d'une mole est :

$$M(\text{Zn}(\text{OH})_2) = M(\text{Zn}) + 2 * M(\text{O}) + 2 * M(\text{H}) = 65,37 + 2 * 16 + 2 * 1 = 99,37 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

La masse d'une molécule de $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

$$1 \text{ mol de } \text{Zn}(\text{OH})_2 \longrightarrow 99,37 \text{ g} \longrightarrow 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molécules}$$

$$m \text{ Zn}(\text{OH})_2 \longrightarrow 1 \text{ molécule}$$

$$m \text{ Zn}(\text{OH})_2 = \frac{99,37}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,649 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

IV-8. Volume molaire:

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

Exemple :

$5,38 \cdot 10^{19}$ particules α (He^{2+}) conduisent à 2 cm^3 de gaz d'hélium dans les conditions normales de température et de pression. Déterminer le nombre d'Avogadro.

Solution :

$$\begin{aligned}
 1 \text{ mol de } (He) &\longrightarrow 22,4 \text{ l} \longrightarrow N \text{ atomes} \\
 2.10^{-3} \text{ l} &\longrightarrow 5,38.10^{19} \text{ atomes} \\
 N &= \frac{5,38.10^{19}}{2.10^{-3}} = 6,025.10^{23} \text{ atomes}
 \end{aligned}$$

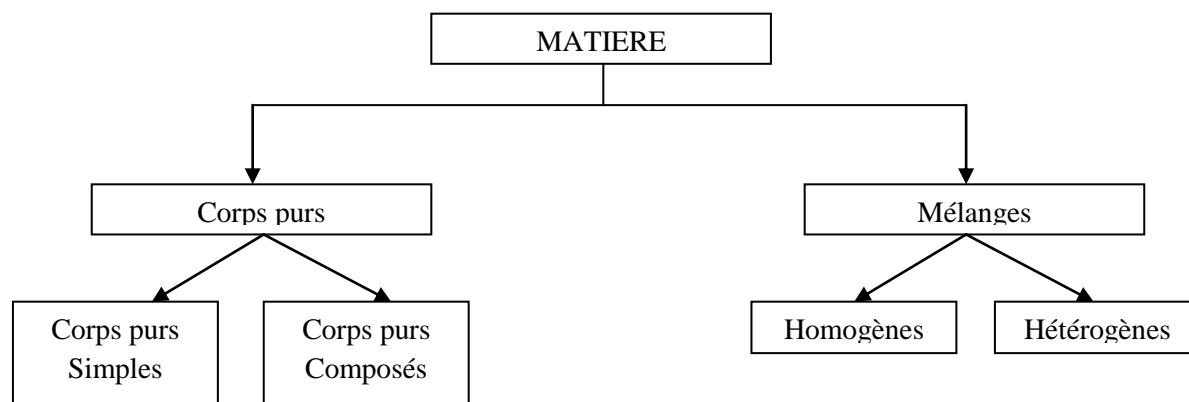
IV- 9. Unité de masse atomique (u.m.a):

L'unité de masse atomique est définie comme la fraction $\frac{1}{12}$ de la masse d'un atome de carbone 12 (^{12}C)

$$\begin{aligned}
 1 \text{ uma} &= \frac{1}{12} (\text{masse d'un atome de } ^{12}\text{C}) \\
 1 \text{ uma} &= \frac{1}{12} * \frac{12}{6,023.10^{23}} = 1,666.10^{-24} \text{ g} \\
 \mathbf{1 \text{ uma} &= 1,666.10^{-27} \text{ g}}
 \end{aligned}$$

V- ASPECT QUALITATIF DE LA MATIERE (Classification de la matière) :

La matière est constituée d'atomes qui peuvent être identique ou différentes. De là, on peut distinguer plusieurs types (Voir l'organigramme ci-dessous):



- 1. Corps purs simples :** ils sont constitués des molécules dont les atomes sont identiques (H_2 ; Fe ; S ;).
- 2. corps purs composés :** Ce sont des corps qui sont constitués de molécules dont les atomes sont différents (H_2O ; H_2SO_4 ;).
- 3. Mélanges :** un mélange est une substance composée de molécules différentes ($\text{NaCl} + \text{eau}$; $\text{Huile} + \text{eau}$). On distingue :

Mélanges hétérogènes : ce sont des mélanges où nous pouvons distinguer, à l'œil nu ou à l'aide d'instrument grossissant les particules des corps qui les constituent. Ce sont des mélanges constitués de plus d'une phase (*Eau + huile + vinaigre*).

Mélanges homogènes : ce sont des mélanges où nous ne pouvons pas distinguer les particules des corps qui les constituent. Ce sont des mélanges constitués d'une seule phase (*air, mélange de deux gaz,*).

Solution : c'est un mélange homogène de corps purs ne réagissant pas entre eux. le constituant majoritaire (En grande proportion) est appelé **solvant** et les substances dissoutes sont des **solutés**.

eau + sel :: eau (solvant) et sel (soluté)

4. **Dilution :** la dilution d'une solution aqueuse consiste à diminuer sa concentration par ajout de solvant. La solution initiale dont la concentration est supérieure est appelée **solution mère** et celle après dilution est appelée **solution diluée**. Après dilution la quantité de matière est la même. On peut écrire :

$$C_m = \frac{n}{V} \Rightarrow n = C_m * V$$

Avant dilution : $n_1 = C_1 \cdot V_1$

Après dilution : $n_2 = C_2 \cdot V_2$; Nombre de moles est le même: $n_1 = n_2 \Rightarrow C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$

5. **Saturation :** On dit qu'une solution est saturée si la quantité maximale de soluté à dissoudre par le solvant est dépassée. Un précipité apparaît à la fin de la dissolution.

VI. Lois pondérales :

Soit la réaction chimique suivante : $a A + b B \longrightarrow c C + d D$

On appelle les espèces réagissant A et B les réactifs et les espèces obtenues C et D les produits.

L réaction chimique doit obéir à la loi de la conservation :

- de masse (Il faut que la masse du produit formé soit égale à la masse de réactifs)
- de charge
- de matière.

VII- ASPECT QUANTITATIF DE LA MATIERE :

VII-1. Le nombre de mole :

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

$$n = \frac{m}{M} \quad (\text{mol})$$

n: nombre de moles , m : masse du composé ; M : masse molaire du composé

VII-2. Concentration molaire ou molarité

La **molarité** d'une solution est le rapport du nombre de moles du soluté dans un volume (exprimé en litres) de solution dont l'unité est la mole par litre [**mol/l**]. On la représente par le symbole **M** :

VII-3. Molalité

La **molalité** d'une solution, dont l'unité est représentée par le symbole *m*, est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant. La molalité (*m*) ne peut pas être calculée à partir de la molarité (M) ou de la normalité (N) à moins de connaître la densité de la solution.

Cette concentration a l'avantage de ne pas dépendre du volume de la solution et donc de la température et de la pression.

VII-4. Concentration pondérale ou massique

La concentration massique est le rapport entre la masse du composé et le volume de la solution.

$$C_m = \frac{m_i}{\text{Volume de la solution}}$$

VII-5. Fraction pondérale ou massique :

C'est la masse de constituant (i) considéré sur la masse totale du mélange. Elle est donnée par la relation ci-dessous :

$$\% \text{massique} = \frac{m_i}{\text{masse totale du mlange}}$$

Exemple:

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 gr de H_2 ; 0,21 g de N_2 et 0,51 g de NH_3 sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27 °C. Calculer les fractions molaires.

Solution:

On a : $\bar{x}_i = \frac{m_i}{m_{tot}}$; $m_{tot} = m_{H_2} + m_{N_2} + m_{NH_3} = 0,2 + 0,21 + 0,51 = 0,92 \text{ g}$

$$\bar{x}_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{tot}} = \frac{0,2}{0,92} = 0,2174 \text{ soit } 21,74 \% \text{ en masse.}$$

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

$$\bar{x}_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{m_{tot}} = \frac{0,51}{0,92} = 0,5543 \text{ soit } 55,43 \% \text{ en masse.}$$

$$\sum \bar{x}_i = 0,2174 + 0,2282 + 0,5543 = 0,9999 = 1$$

VII-6. Titre

Le titre d'une solution est la masse en g, de solution dans 1 ml de solvant. Il est donné par la relation suivante :

$$T_{A/B} = \frac{m_A}{V_B}$$

Exemple: Le titre d'une solution renfermant 60 g de $K_2Cr_2O_7$ dans 200 ml d'eau :

$$T_{K_2Cr_2O_7/eau} = \frac{60}{200} = 0,3 \text{ g/ml}$$

VII-7. Fraction molaire

La **fraction molaire** x_A d'un constituant A d'une solution est le rapport du nombre de moles de ce constituant au nombre total de moles de tous les constituants de la solution. La somme des fractions molaires de tous les constituants d'une solution est 1.

$x_A = \frac{n_A}{n_{tot}}$ avec n_{tot} : est la somme du nombre de mole de tous les constituants de la solution.

Exemple:

Un mélange de gaz est constitué de 0,2 gr de H_2 ; 0,21 g de N_2 et 0,51 g de NH_3 sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27 °C. Calculer les fractions molaires.

Solution:

On a : $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$; $n_i = \frac{m_i}{M_i}$;

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ mol} ; \quad n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{0,21}{28} = 0,0075 \text{ mol} ;$$

$$n_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}} = \frac{0,51}{17} = 0,03 \text{ mol} ;$$

Soit : $n_{tot} = n_{H_2} + n_{N_2} + n_{NH_3} = 0,1 + 0,0075 + 0,03 = 0,1375 \text{ mol}$.

$$x_{H_2} = \frac{0,1}{0,1375} = 0,7272 ; \quad x_{N_2} = \frac{0,0075}{0,1375} = 0,05454 ; \quad x_{NH_3} = \frac{0,03}{0,1375} = 0,2181$$

$$\sum x_i = 0,7272 + 0,05454 + 0,2181 = 0,999 = 1$$

VII-8. Concentration normale ou la normalité

La **normalité** d'une solution est le nombre d'équivalents-grammes de soluté contenus dans un litre de solution. Cette mesure de la concentration est indissociable d'une réaction chimique particulière (réaction acide-base ou d'oxydo-réduction) qui est implicitement considérée.

L'unité de normalité est l'équivalent-gramme par litre, représenté par le symbole N :

1 N = 1 eg/l. Compte tenu de la définition de la masse équivalente, la normalité d'une solution sera toujours un multiple entier (1, 2, 3, ...) de sa molarité, soit :

$$N = z \cdot M$$

Equivalent gramme (Eq.g) : c'est le rapport de la masse du soluté à l'état pur sur la masse molaire ou atomique équivalente.

Masse molaire ou atomique équivalente (m_{eq}): c'est la masse molaire ou atomique de l'élément considéré sur le nombre d'électron, de proton ou d'hydroxyle échangés lors d'une réaction.

$$C_N = N = \frac{n_{eqg} \text{ de soluté}}{V} = \frac{\frac{m_{soluté}}{m_{eq}}}{V} = \frac{\frac{m_{soluté}}{M/Z}}{V}$$

Avec : M : Masse molaire de soluté ; Z : Nombre de proton, d'électron ou d'hydroxyle échangés

Exemple :

On dissout une masse de 30 gr de l'acide sulfurique (H_2SO_4) dans 1 litre d'eau. Calculer la normalité de la solution.

Solution :

$M(H_2SO_4) = 1 * 2 + 32 * 8 * 4 = 98 \frac{g}{mol}$; $m_{eq} = \frac{M}{Z} = \frac{98}{2} = 49$. La dissociation de l'acide sulfurique libère deux ions hydronium ($Z = 2$). 30

$$n_{eq.g} = \frac{m_{soluté}}{m_{eq}} = \frac{30}{49} = 0,61$$

La normalité : $C_N = N = \frac{n_{eqg} \text{ de soluté}}{V} = \frac{0,61}{1} = 0,61 \text{ eq. g/l}$

VII-9. Masse volumique et la densité :

a- Masse volumique :

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume. Elle est déterminée par le rapport :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (Kg/m^3) ; (g/cm^3)$$

où m est la masse de la substance homogène occupant un volume V .

Exemple:

Déterminer la masse volumique de mercure (Hg) sachant que 14 cm^3 de ce dernier pèsent 190,4 g.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{190,4}{14} = 13,6 \text{ g/cm}^3$$

b- Densité :

b-1. Densité Solide-Liquide

La densité d'un corps solide ou liquide par rapport est le rapport de la masse d'un certain volume de ce corps à la même masse de volume d'eau. elle est donnée par la relation suivante :

$$d = \frac{\rho_{\text{corps (S ou l)}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{m/V}{m'/V} = \frac{m}{m'}$$

Exemple :

Calculer la densité du fer sachant que la masse volumique du fer et d'eau sont $7,8 \text{ g/cm}^3$ et 1 g/cm^3 respectivement.

$$d = \frac{\rho_{\text{cofer}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{7,8}{1} = 7,8$$

b-2. Densité des gaz :

Dans le cas de gaz ou de vapeur, le corps de référence gazeux est l'air, à la même température et sous la même pression.

Exemple :

Calculer la masse molaire d'air dans les conditions normales ($P = 1 \text{ atm}$; $T = 0^\circ\text{C}$, $n = 1 \text{ mol}$).

Solution:

Dans les conditions normales, la masse volumique de l'air est de $1,293 \text{ g/l}$.

On sait :

$$1 \text{ mol d'air} \quad \longrightarrow \quad 22,4 \text{ l}$$

Donc la masse d'air correspondante à $22,4 \text{ l}$ correspond à la masse molaire d'air :

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol d'air} &\longrightarrow 22,4 \text{ l} \longrightarrow M(\text{air}) \\ 1 \text{ litre d'air} &\longrightarrow 1,293 \text{ g} \\ 22,4 \text{ litre d'air} &\longrightarrow M(\text{air}) \end{aligned}$$

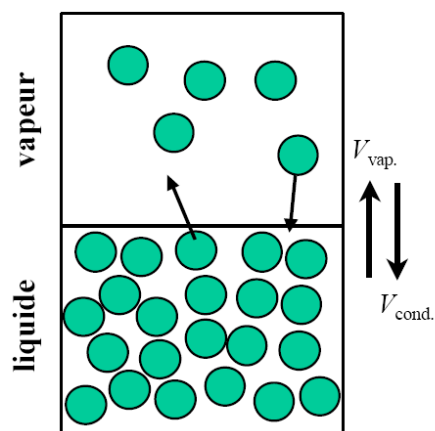
$$M(\text{air}) = 1,93 * 22,4 = 29$$

En général :

$$d = \frac{\text{masse d'un volume } V \text{ du gaz}}{\text{masse du même volume } V \text{ d'air}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29} ; \quad M_{\text{gaz}} = d_{\text{gaz}} * 29$$

VIII- Lois de Raoult :

A une température donnée, tout liquide pur est en équilibre avec sa phase vapeur, ce qui se caractérise au niveau moléculaire par: Vitesse de condensation = Vitesse de vaporisation.



Pour Raoult, qui fut le premier à étudier le phénomène : « La pression de vapeur du solvant (A) d'un mélange (A, B) est proportionnel à sa fraction molaire dans le mélange ».

$$P_A = x_A * P_A^{Sat}$$

Résumé des unités de concentrations

Concentration molaire (Mol/l)	$M = C = \frac{C_{soluté}}{V_{solution} (L)}$ $n = \frac{m}{MM} ; \quad \rho = \frac{m_{soluté}}{V_{soluté}}$	M : molarité (mol/L) N : nombre de moles de soluté (mol) V : Volume de la solution (L) m : masse de soluté (g) ρ : masse volumique (g/ml) V _{soluté} : masse de soluté (ml) MM : Masse molaire
Normalité, N Eq.g / L	$N = \frac{n_{Eq.g}}{V_{solution} (L)}$ $n_{Eq.g} = \frac{m_{soluté}}{m_{eq}} ; \quad m_{eq} = \frac{MM}{Z}$	N: Normalité (Eq.g / L) m _{soluté} : masse de soluté pur (g) MM : Masse molaire (g/mol) V _{solution} : Volume de la solution(L) Z : Charge (+, -), H ⁺ et OH ⁻ échangées, libérées lors d'une réaction.
Fraction molaire (%)	$\%molaire = \frac{n_{soluté}}{n_{total}}$ $n_{total} = \sum n_i$	n _{soluté} : nombre de mole de soluté (mol) n _{totalesolution} : nombre de moles totales (mol) V _{solution} : volume de la solution ρ _{solution} : masse volumique de la solution
Fraction massique (%)	$\%massique = \frac{m_{soluté}}{m_{solution}}$ $m_{solution} = V_{solution} * \rho_{solution}$	m _{soluté} : Masse de soluté (g) m _{solution} : masse de la solution (g) V _{solution} : volume de la solution ρ _{solution} : masse volumique de la solution
Fraction volumique % (V/V)	$\%volumique = \frac{V_{soluté}}{V_{solution}}$	V _{soluté} : Volume de soluté (L) V _{solution} : Volume de la solution (L)
Molalité (mol/Kg)	$m = \frac{n_{soluté}}{KgS_{solvant}}$	n: nombre de moles de soluté (mol) KgS: Masse de solvant (Kg)

EXERCICES

Exercice 1:

Une solution concentrée d'acide chlorhydrique (HCl) de volume 20 cm^3 contenant 8,36g de HCl pur a une masse volumique $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$. Déterminer :

1. La molarité
2. La normalité
3. Le nombre d'équivalent-grammes
4. La molalité
5. Son pourcentage massique en HCl
6. Les fractions molaires et massiques de HCl dans la solution.

Exercice 2:

Un litre (1l) d'une solution d'acide chlorhydrique à 36 % a une densité de 1,18. Calculer la normalité de cette solution.

Exercice 3:

Dans un récipient indilatable de volume 20 l maintenu à la température de 25°C , on introduit de l'air (4/5 de N_2 et 1/5 de O_2 en volume).

1. Sachant que le volume d'air mesuré avant introduction dans le récipient est de 40 litres aux CNTP, déterminer les fractions molaires de chaque gaz dans le mélange gazeux.
2. On introduit 02 moles d' H_2 dans le récipient. Que deviennent les fractions molaires d' N_2 et d' O_2 . Calculer la fraction molaire d' H_2 .
3. On fait passer une étincelle dans le récipient et l'hydrogène réagit avec l'oxygène pour donner l'eau liquide à 25°C . Calculer les fractions molaires dans le mélange final.

Exercice 4:

On veut préparer de l'azote gazeux (N_2) en faisant passer 1,8 g d'ammonium gazeux (NH_3) au dessus de l'oxyde de cuivre (II) solide (CuO) de masse 90,4 g portée à haute température. Les produits de la réaction sont du cuivre solide et de la vapeur d'eau mélangée avec le gaz (N_2).

- a- Equilibrer la réaction : $\text{NH}_3(g) + \text{CuO}(s) \longrightarrow \text{N}_2(g) + \text{Cu}(s) + \text{H}_2\text{O}_2(g)$
- b- quels sont dans la réaction les corps simples et composés
- c- De combien de phases le mélange des réactifs et des produits est-il composé ?
- d- Quel est le réactif limitant de la réaction
- e- déterminer le nombre de moles, le volume du gaz (N_2) libéré en litres dans les conditions (CNTP) des gaz parfaits ainsi que sa masse à l'équilibre.

Données : $N = 14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $O = 16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $\text{Cu} = 63,54 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $H = 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$;

Exercice 5:

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

1. Equilibrer la réaction
2. Quel est le volume d'oxygène nécessaire pour oxyder 100 g de fer.
3. Quels sont les nombres de moles et de molécules de Fe_2O_3 obtenus à partir de 100 g de fer

Données : Fe : 55,85 g/mol ; O : 16 g/mol.

CHAPITRE II

PRINCIPAUX CONSTITUANTS

DE LA MATIÈRE

I. INTRODUCTION : Expérience de FARADAY

Vers 10^{ème} siècle FRANKLIN, en frottant avec un chiffon de soie des barreaux de verres ou de cires avait observés des phénomènes d'attraction et de répulsion entre les barreaux ; ce qui implique l'existence d'un fluide électrique. Après cette expérience, FARADAY, en faisant l'électrolyse de l'eau, a pu établir une relation entre la quantité de matière et la quantité d'électricité.

$N * e^- = 1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ coulomb.}$

$$m = \frac{A * I * t}{n * F} ; \text{ avec } Q = I * t \text{ on a : } m = \frac{A * Q}{n * F}$$

Q : = I*t : Quantité d'électricité ;

A : Masse atomique de l'élément ;

n : Nombre d'électrons échangés lors de la réaction considérée ;

F : Nombre de Faraday ;

t : Temps.

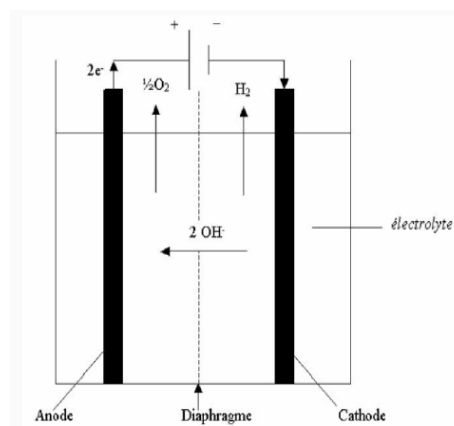


Figure II.1 : Principe de l'électrolyse de l'eau

Pour mettre en évidence les différentes particules élémentaires de la matière, plusieurs expériences ont été menées. Ces particules ont été découvertes entre 1875 et 1910 : il s'agit : de proton, de neutron et de l'électron.

- CROOKES : Découverte de l'électron
- GOLDSTEIN : Découverte du proton
- CHADWIK : Découverte du neutron.

II- Mise en évidence des constituants de la matière :

II-1. L'électron :

Les caractéristiques de l'électron ont été obtenues à partir des travaux de CROOKES, J. PERRIN, MILLIKAN et J.J. THOMSON.

a- Expérience de CROOKES et caractéristiques des rayonnements cathodiques :

L'expérience de CROOKES consiste à appliquer une ddp de 50 KV à un gaz dans un tube en verre entre deux électrodes. On observe divers phénomènes :

- A pression atmosphérique, le courant ne passe pas. Donc le gaz n'est pas conducteur d'électricité
- Pour une pression comprise entre 0,01 et 0,1 atmosphère, le gaz devient luminescent.

Ce rayonnement issu de la cathode responsable d'une faible lueur verdâtre est appelé le **rayon cathodique** ;

Pour CROOKES, le rayonnement est constitué de particules négatives en mouvement. Une première hypothèse fait appel à des anions résultants du choc des molécules sur la cathode.

Puis SCHUSTER émet l'hypothèse d'une particule négative provenant de l'ionisation du gaz et commune à tous les corps (1^{ère} approche de l'électron).

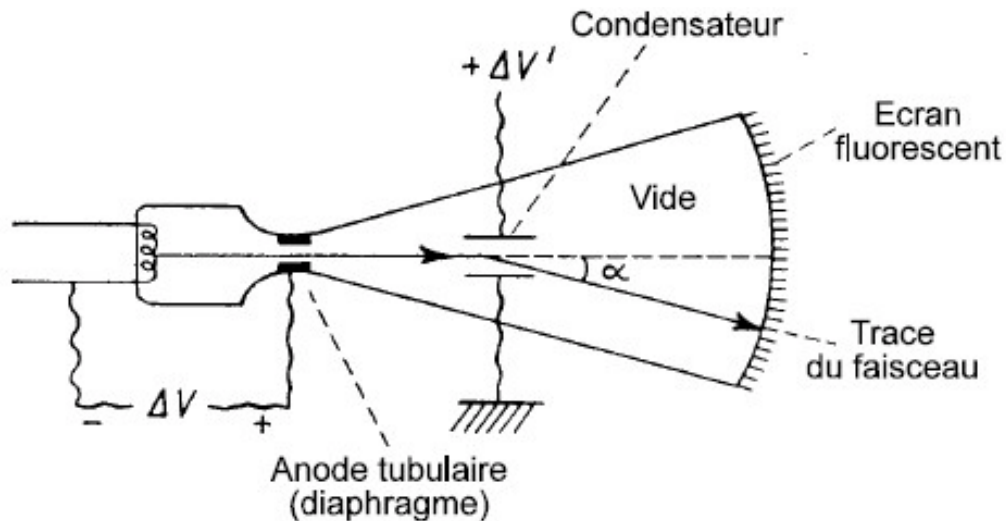


Figure II.2. Tube de CROOKES pour l'étude des rayons cathodiques.

Concept de l'électricité négative :

Il est dû à JEAN PERRIN qui a recueilli le rayonnement cathodique dans un cylindre de Faraday relié à un électroscope : il remarque que les feuilles divergentes suite à l'apparition d'une charge négative. Soumis à un champ électrique ou magnétique, le rayonnement cathodique subit une déviation qui l'empêche de charger l'électroscope.

Comme toutes ces expériences sont indépendantes de la nature des électrodes et du gaz contenu dans le tube, les particules constituant les rayons cathodiques doivent être présentes dans tous les corps : c'est le **concept de l'électron**.

b- Expérience de J.J.Thomson (1912) : Détermination du rapport e/m

Grâce aux lois de l'électromagnétisme, J.J. Thomson a pu déterminer le rapport entre la charge et la masse de l'électron. La mesure du rapport e/m est basée sur la déviation d'une particule électrisée par un champ électrique et magnétique.

b.1. Description de l'appareil :

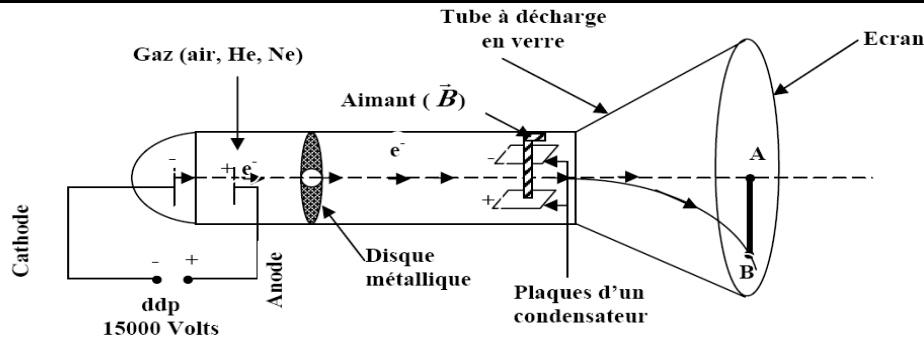


Figure II.3 : Appareil de mesure du rapport e/m

- **Partie gauche** : Lieu d'introduction du gaz sous très haute pression. Les ions formés sont accélérés par une ddp et traversent la cathode creuse C. Dès l'instant l'arrivée des ions à la cathode creuse, ils ne sont plus soumis à aucune force, et la vitesse acquise dans le champ électrique reste constante.

- **Ampoule** : Les particules chargées, accélérées traversent une ampoule sous vide pour éviter tout obstacle à la propagation de ces particules.

Les particules accélérées traversent une ampoule sous vide qui s'évase (s'élargie) vers le récepteur afin de ne pas perturber les trajectoires des particules. Le fond de l'ampoule présente une grande surface. Il est recouvert d'une couche mince d'un produit solide luminescent (platinocyanure de barium ; sulfure de zinc ; ...), qui présente la propriété d'émettre un rayonnement lumineux visible en chaque point où un ion vient le frapper.

- **L'analyseur électromagnétique** : il est placé à l'extérieur de l'ampoule et à proximité de la cathode. Il est composé d'un électroaimant et d'un condensateur dont les armatures ont exactement la même forme de telle sorte que les champs électrique et magnétique soient rigoureusement superposés.

Cette opération permet d'avoir des trajectoires linéaires des ions.

b.2. Etude des déviations des rayons canaux :

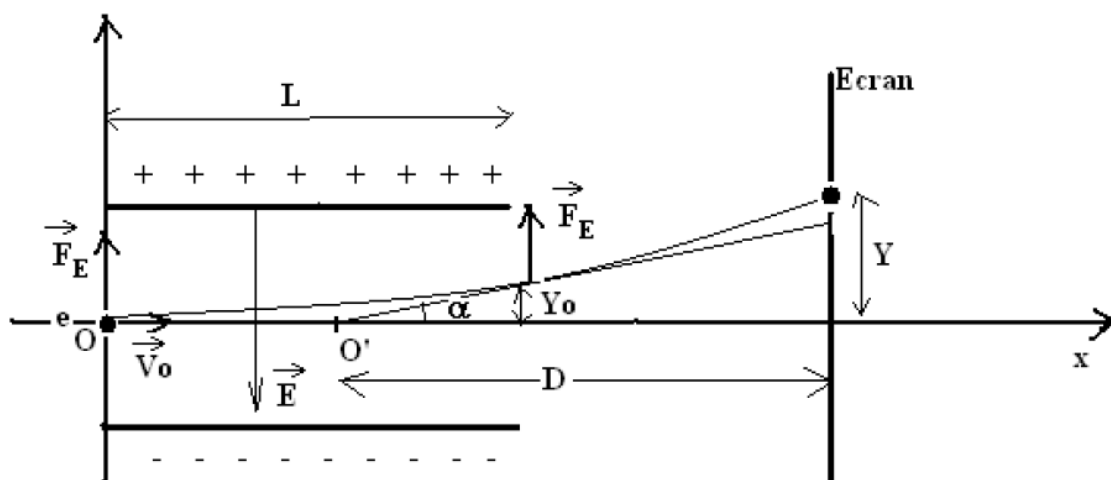


Figure II.4. : Déviation des rayons cathodiques

Action d'un champ électrique :

Considérons une particule m de charge $q = -e$, animée d'une vitesse V_0 .

- Si le condensateur n'est pas chargé, la particule se déplace suivant OX.
- si le condensateur est chargé, l'électron est soumis à une force vers la plaque positive suivant OY d'intensité :

$$F_e = e \cdot E = m_e \cdot \gamma \quad (1)$$

Suivant OX: mouvement uniforme rectiligne $\gamma_n = 0$

$$x = V_0 \cdot t \quad (2)$$

Suivant OY : mouvement uniformément accéléré :

$$\gamma = \frac{e \cdot E}{m} \quad (3)$$

Suivant OY, le mouvement est uniformément accéléré, donc on peut écrire :

$$m \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} = e \cdot E \quad (4)$$

Par intégration de cette équation en supposant : à $t = 0$, $y = 0$ on trouve :

$$y_0 = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot t^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot E \cdot t^2 \quad (5)$$

Suivant OX : $x = V_0 \cdot t \Rightarrow t = \frac{x}{V_0}$.

$$(5) \Leftrightarrow y_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{x^2}{V_0^2} \quad (5)$$

A la sortie de condensateur : $x = L$

$$y_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{E \cdot L^2}{V_0^2} \quad (6)$$

Déviation de l'électron dans un champ magnétique uniforme:

L'électron animé d'une vitesse \vec{V}_0 perpendiculaire au champ magnétique \vec{B} , est soumis à une force magnétique \vec{F}_m opposée à la force électrique \vec{F}_e d'intensité :

$$F_m = e \cdot V_0 \cdot B \sin \alpha = e \cdot V_0 \cdot B \quad (7)$$

\vec{V}_0 est perpendiculaire à \vec{B} : $\sin \alpha = 1$.

La direction de cette force est donnée par la règle des trois doigts de main droite : le pouce, l'index et le majeur indiquant respectivement les directions du champ magnétique, la vitesse et la force magnétique.

La trajectoire de l'électron à l'intérieur du champ magnétique est circulaire dont le rayon (r) est égal :

$$r = \frac{m_e \cdot V_0}{e \cdot B} \quad (8)$$

déduit de : la force magnétique est égale à la force centrifuge d'où :

$$|\vec{F}_c| = m_e \cdot \frac{V_0^2}{r} = e \cdot V_0 \cdot B \Rightarrow r = \frac{m_e \cdot V_0}{e \cdot B}$$

Action simultanée des deux champs :

En appliquant simultanément et agissant convenablement sur les intensités de E et B, on peut éviter la déviation de l'électron ; ce qui signifie :

$$|\vec{F}_e| = |\vec{F}_m| \Rightarrow e \cdot E = e \cdot V_0 \cdot B$$

$$V_0 = \frac{E}{B} \quad (10)$$

En remplaçant l'expression de V_0 dans l'expression de y_0 :

$$y_0 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m_e} \cdot \frac{E \cdot L^2}{E^2} \cdot B^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m_e} \cdot \frac{B^2 L^2}{E}$$

$$\frac{e}{m_e} = \frac{2 \cdot E \cdot y_s}{B^2 \cdot L^2} \quad (11)$$

A partir de la mesure de y_0 , des paramètres expérimentaux E et B et connaissant L, il est possible de calculer $\frac{e}{m_e}$:

$$\frac{e}{m_e} = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ C/Kg}$$

C. Expérience de MILLIKAN : Détermination de la charge $|e|$ et déduction de sa masse

C.1. Description de l'appareil

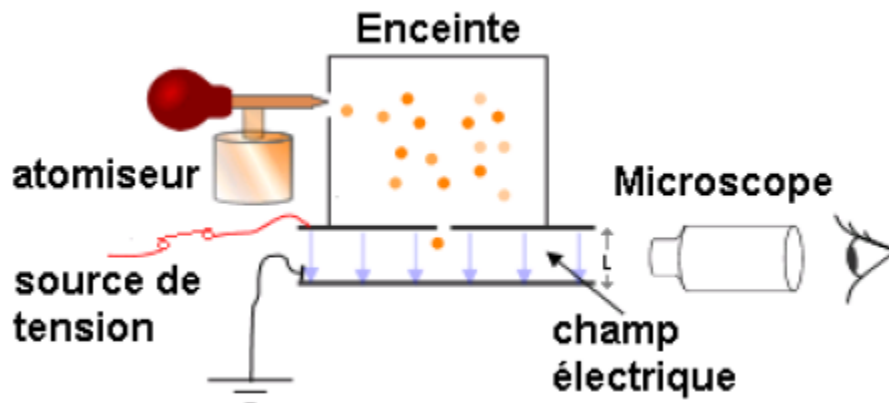
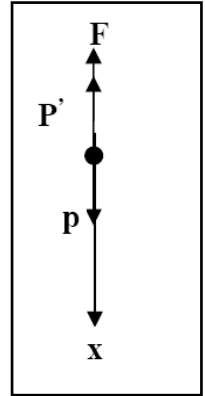


Figure II. 5 : L'expérience avec les gouttelettes d'huile

L'expérience consiste à vaporiser des gouttelettes d'huiles dans l'air entre les plateaux d'un condensateur. Sous l'effet des rayons γ (R-X), le gaz s'ionise et les gouttelettes d'huiles se chargent alors en électricité. Le mouvement de ces gouttelettes, entre les plaques du condensateur est suivi à l'aide d'un microscope (figure II.4). Le rayon des gouttelettes est supposé constant.



En l'absence du champ électrique : on observe une chute libre de la gouttelette soumise aux trois forces :

- Pesanteur :

$$P = m \cdot g = \rho \cdot V \cdot g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g \quad (12)$$

où : ρ : la masse volumique de l'huile.

- Poussée d'Archimède due à l'air de masse volumique ρ_a :

$$P' = \pi_A = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_a \cdot g \quad (13)$$

- Force de frottements visqueux donnée par la loi de Stokes :

$$F = +6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot V_0 \quad (14)$$

Où : V_0 : Vitesse de la gouttelette ; r : Rayon de la gouttelette

On remarque que les gouttelettes atteignent rapidement une vitesse limite, l'accélération est alors nulle :

$$\sum \vec{F}_{ext} = \vec{m} \cdot \vec{\gamma} = 0 \Rightarrow P - P' - F = 0$$

$$\text{Soit : } \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_a \cdot g - 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot V_0 = 0$$

$$\frac{4}{3} \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_a) \cdot g - 6 \cdot \eta \cdot V_0 = 0 \Rightarrow r^2 = \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta \cdot V_0}{(\rho - \rho_a) \cdot g} \quad (15)$$

En mesurant la vitesse V_0 de chute libre des gouttelettes, on détermine le rayon moyen des gouttelettes (La vitesse est calculée en mesurant le temps (t) mis par une gouttelette pour parcourir une distance d repérée par le microscope ($V_0 = d/t$)).

En présence du champ électrique

En actionnant le champ électrique, on peut observer des mouvements descendants et ou ascendants des gouttelettes.

Prenons une gouttelette chargée positivement ($q > 0$). Les gouttelettes chargées sont soumises, dans le champ E , à une force électrique (F_e) :

$$F_e = q \cdot E \quad (16)$$

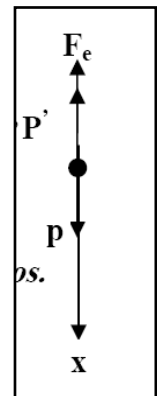
On peut appliquer un champ électrique E de manière à ce qu'une gouttelette soit immobile (force de frottements sont nulles) alors $F = 0$

$$\sum F_{ext} = 0 \Rightarrow P - P' - F_e = 0$$

$$P - q \cdot E - P' = 0$$

$$q \cdot E = P - P' = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_a) \cdot g \quad (16)$$

La charge q peut alors être déterminée.



MILLIKAN a montré que les charges captées par les gouttelettes étaient toutes des multiples de la charge élémentaire (e) :

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

Connaissant le rapport e/m , on déduit la masse de l'électron au repos :

$$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$

• **Gouttelette en mouvement :**

Supposons une charge positive ($q > 0$) et que la gouttelette remonte de bas en haut. Pour que la gouttelette remonte, il faut :

$$q \cdot E \geq \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 (\rho - \rho_a) \cdot g \quad \Rightarrow \quad E_0 = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 (\rho - \rho_a) \cdot g}{q}$$

Supposons que $E > E_0$, le mouvement est ascendant et la force de Stokes F opposée à la vitesse est dirigée vers le bas :

$$m \cdot \gamma = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 (\rho - \rho_a) \cdot g + qE - 6 \cdot \eta \cdot \pi \cdot r \cdot V_0$$

On atteint rapidement une vitesse limite : $\gamma = 0$

$$-\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 (\rho - \rho_a) \cdot g + q \cdot E - 6 \cdot \eta \cdot \pi \cdot r \cdot V_0 = 0$$

Si sa vitesse devient non négligeable devant celle de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$), on considère la masse relative :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad \text{avec } m_0 : \text{masse au repos}$$

Exemple: Si $V = 200\,000 \frac{\text{Km}}{\text{s}}$; $\frac{m}{m_0} = 1,34$; $m = 12,2 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$.

II.2. Le proton : expérience de GOLDSTEIN (Mise en évidence de la charge positive u noyau)

Il a été découvert par GOLDSTEIN dans les rayons canaux. GOLDSTEIN a repris l'expérience de CROOKES en provoquant une décharge électrique dans un gaz qui est l'hydrogène. Celui-ci est décomposé en H^+ par les rayons cathodiques (*la ddp ionise les molécules de H_2 en formant H^+*). Le faisceau de protons est observé à l'arrière de la cathode.

L'analyse (mesure q/m) de ces protons a permis de dégager les caractéristiques suivantes :

$$q = +e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

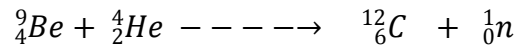
$$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} = 1836 \cdot m_e$$

II.3. Le neutron : Expérience de CHADWICK (mise en évidence du neutron)

Le bombardement d'une cible de béryllium par des particules α émet un rayonnement qui par action sur une paraffine provoque une expulsion de protons. Le rayonnement issu de

béryllium n'est pas dévié par un champ électrique ou un champ magnétique. Il ne peut s'agir que d'un rayonnement électromagnétique ou d'un faisceau de *particules neutres*.

CHADWICK démontre qu'il s'agissait d'un faisceau de neutrons formés au cours de la collision suivant la réaction ci-dessous :



Dont les caractéristiques sont comme suit :

$$q = 0 \text{ Coulomb}$$

$$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ Kg} ; m_n \approx m_p$$

III. Modèle de RUTHERFORD

L'expérience de RUTHERFORD consiste à bombarder une feuille d'or très mince par des noyaux d'hélium (He^{2+}). En étudiant les trajectoires des particules, il constata que la plus part des particules traversaient la feuille d'or sans être déviées, et qu'un petit nombre d'entre elles étaient soit fortement déviées en la traversant, soit renvoyées en arrière : Il s'agit de celles qui sont passées à proximité des charges positives. Ceci montre que la matière de la feuille d'or est concentrée dans des particules (volume très petit) très éloignés les uns des autres par rapport à leurs dimensions et chargés positivement qui furent appelés les *noyaux de l'atome*.

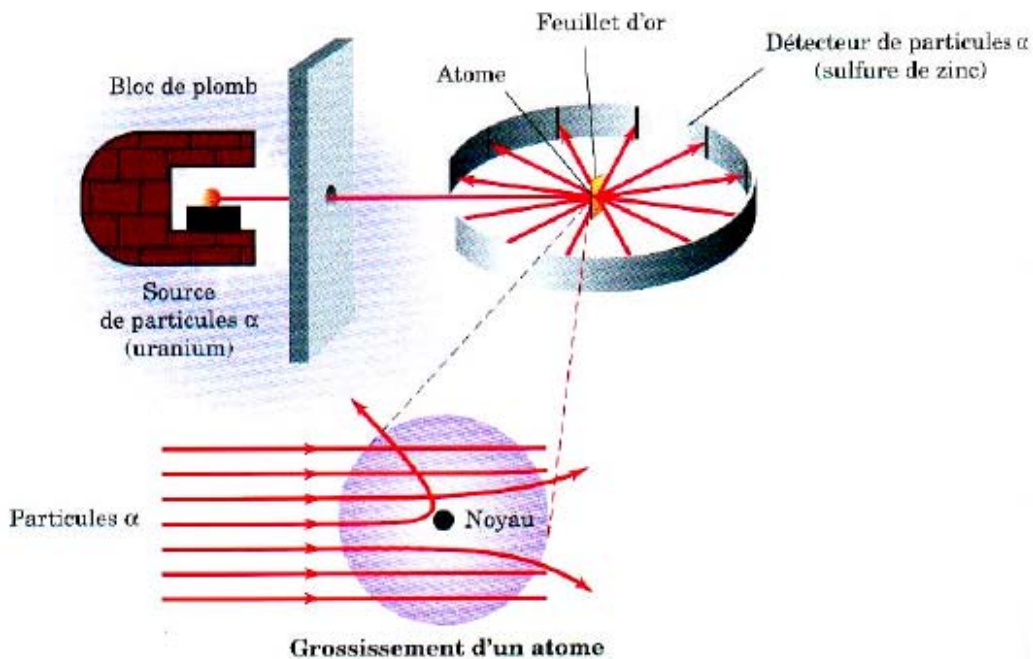


Figure II.6. L'expérience de RUTHERFORD

Rutherford déduit que la charge positive de chaque atome se trouve rassemblée dans un volume très petit par rapport à celui de l'atome

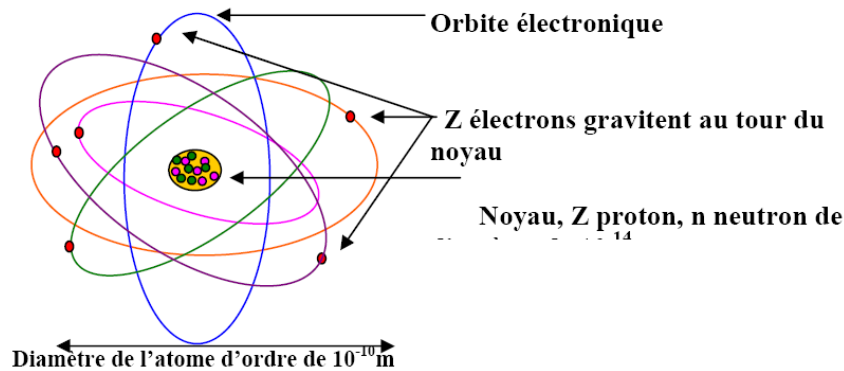


Figure II.7 : Modèle de RUTHERFORD

Modèle :

Un atome peut être modélisé par une structure présentant un corps compact central appelé noyau de l'atome et chargé positivement.

L'atome est électriquement neutre, est décrit tel un noyau dense et chargé positivement autour duquel gravitent des électrons comme les planètes autour du soleil.

Le noyau est constitué de nucléons : Protons et neutrons.

Proton : $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$; charge : $q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Neutron : $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$; charge : $q = 0 \text{ C}$

Pelectron : $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$; charge : $q = - 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Rayon du noyau $\approx 10^{-14} \text{ m}$

Rayon de l'atome $\approx 10^{-10} \text{ m}$

IV. Présentation et caractéristiques de l'atome :

L'atome est caractérisé par les valeurs : **Z**: Nombre de protons ou d'électrons, **N**: Nombre de neutrons. Par convention, on représente un élément par le symbole : $\frac{A}{Z}\text{X}$ où

Z: est appelé *numéro atomique ou nombre de charge*

A: est appelé *nombre ou numéro de masse représente le nombre de nucléons*:

$$A = Z + N$$

Pour un élément quelconque, le nombre de protons est fixe, mais le nombre de neutrons peut varier.

Unité de masse atomique (uma)

Dans le système international, l'unité de la masse est le Kg. Elle est totalement inadaptée à l'échelle élémentaire pour l'atome. D'où la nécessité d'une autre unité et qui est l'unité de masse atomique (u.m.a) avec :

$$1 \text{ uma} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12}{N_A} = \frac{10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23}} \text{ Kg}$$

$$m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = \frac{9,109 \cdot 10^{-31}}{1,6606 \cdot 10^{-27}} = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ uma}$$

$$m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = \frac{1,673 \cdot 10^{-27}}{1,6606 \cdot 10^{-27}} = 1,0074 \text{ uma}$$

$$m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = \frac{1,675 \cdot 10^{-27}}{1,6606 \cdot 10^{-27}} = 1,0087 \text{ uma}$$

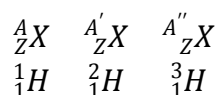
$$m_p \approx m_n \approx 1 \text{ uma}$$

Remarque :

- La masse moyenne d'un atome en (uma) et la masse d'une mole d'atome en gramme (g) sont numériquement égales.
- Comme chaque nucléon a une masse proche de l'unité de masse atomique (1uma), la masse du noyau est sensiblement égale à : $A = Z + N$
- La masse des électrons restant négligeables, A est aussi sensiblement la masse de l'atome en unité de masse atomique.

V. Isotopes et abondance relative des différents isotopes :

Les isotopes sont des atomes ou nucléides d'un même élément chimique (ils ont le même nombre de protons) *mais* un nombre de neutrons différents (donc des nombres de masse et masse atomique différents).



Remarque :

- Les propriétés chimiques de deux isotopes d'un même élément sont strictement les mêmes car elles sont déterminées par le cortège électronique qui est le même pour les deux isotopes.

Exemple : le magnésium naturel comprend 03 isotopes : ${}^{24}_{12}\text{Mg}$; ${}^{25}_{12}\text{Mg}$; ${}^{26}_{12}\text{Mg}$. $Z = 12$ mais A est différent.

Dans la nature, tous les éléments sont des mélanges d'isotopes. Donc le calcul de la masse atomique d'un élément chimique dépend de l'abondance de chacun des isotopes.

L'abondance est le pourcentage de présence de l'isotope dans l'élément chimique. La masse molaire moyenne est calculée par la relation suivante :

$$M = \frac{\sum M_i \cdot x_i}{100}$$

Exemple :

Le carbone est un mélange de : ${}^{12}_6\text{C}$ (98,9%) et de ${}^{13}_6\text{C}$ (1,1%)

Masse atomique moyenne : $M = \frac{98,9 \cdot 12 + 13 \cdot 1,1}{100} = 12,01 \text{ g/mol}$

VI. SEPARATION DES ISOTOPES ET DETERMINATION DE LA MASSE ATOMIQUE.

Spectromètre de masse : Spectrographe de BAINBRIDGE.

Le spectromètre de masse de BAINBRIDGE comprend quatre parties :

Montage qui précède la fente F_3 : permet de sélectionner les ions animés d'une même vitesse donnée (V_0) : C'est le filtre de vitesse.

Montage situé après la fente F_3 : c'est l'analyseur : il permet de séparer les particules animés d'une même vitesse, mais caractérisées par des rapports $\frac{q}{m}$ différents.

1. **La source d'ions** : Les ions sont issus d'un gaz bombardé par un jet d'électrons où les particules sont animées de vitesses différentes.
2. **Le filtre de vitesse** : le filtre reçoit des ions animés de vitesses différentes caractérisés par des rapports $\frac{q}{m}$. Le faisceau étroit défini par les fentes f_1 et f_2 traverse un espace où il est soumis à l'action simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaire entre eux. (orthogonaux) et orientés de telle façon qu'ils produisent des déviations en sens opposées.

Si V est la vitesse d'un ion et q sa charge ; les forces appliquées sont :

Force électrique : $F_1 = q \cdot E$

Force magnétique : $F_2 = q \cdot V \cdot B$

L'ion franchira la fente f_3 si : $F_1 = F_2$ soit :

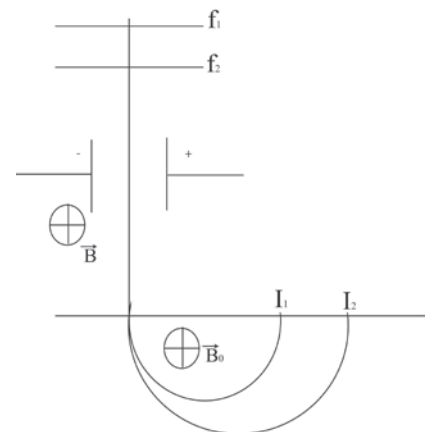
$$q \cdot E = q \cdot V \cdot B \Rightarrow V = \frac{E}{B}$$

Les ions qui sortent du filtre ont les mêmes vitesses.

3. **L'analyseur** : dans l'analyseur, l'ion est soumis à un champ magnétique perpendiculaire à sa direction ; l'ion est dévié suivant un cercle de rayon R :

$$q \cdot V \cdot B_0 = M \cdot \frac{V^2}{R} \Rightarrow \frac{q}{M} = \frac{1}{B_0 \cdot R}$$

Sachant que B_0 et V sont connus, le rayon (R) du cercle ne dépend que du rapport $\frac{q}{m}$. Les ions caractérisés par des rapports $\frac{q}{m}$ différents se répartissent ainsi sur des trajectoires circulaires différentes (voir figure ci-dessous).



4. **Détecteur d'ions** : c'est une plaque photographique ou autre

Figure II-8: Spectrographe de BAINBRIDGE

VII. ENERGIE DE LIAISON ET DE COHESION DES NOYAUX

VII.1. Energie de liaison (E):

C'est l'énergie nécessaire à la formation d'un noyau quelconque à partir de ses nucléons ($P + N$) suivant la réaction ci-dessous :

$Z + N \rightarrow {}^A_ZX$ avec : $E < 0$. La formation d'un noyau nécessite une énergie négative.

VII.2. Energie de cohésion (E'):

C'est l'énergie nécessaire à la destruction d'un noyau en ses constituants ($N + P$) selon la réaction :

${}^A_ZX \rightarrow Z + N$; Cette énergie est positive et on peut écrire : $E' = -E$

VII.2.1. Energie de cohésion par nucléon : c'est le rapport de l'énergie de cohésion d'un noyau sur le nombre de nucléon ($A = Z + N$) . Elle est, en général, inférieure à 8,9 MeV quelque soit l'élément considéré. La courbe d'ASTON représente cette énergie moyenne en fonction de A .

Cette énergie de cohésion est de l'ordre de /nucléon . ($1\text{MeV} = 10^6\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-13}\text{J}$).

La courbe représente un minimum (maximum en valeur absolue) à $A = 60$; les atomes correspondants étant les atomes les plus stables. Par conséquent, tous les éléments vont chercher à se stabiliser et à se rapprocher de la zone de stabilité maximale vers $A = 60$.

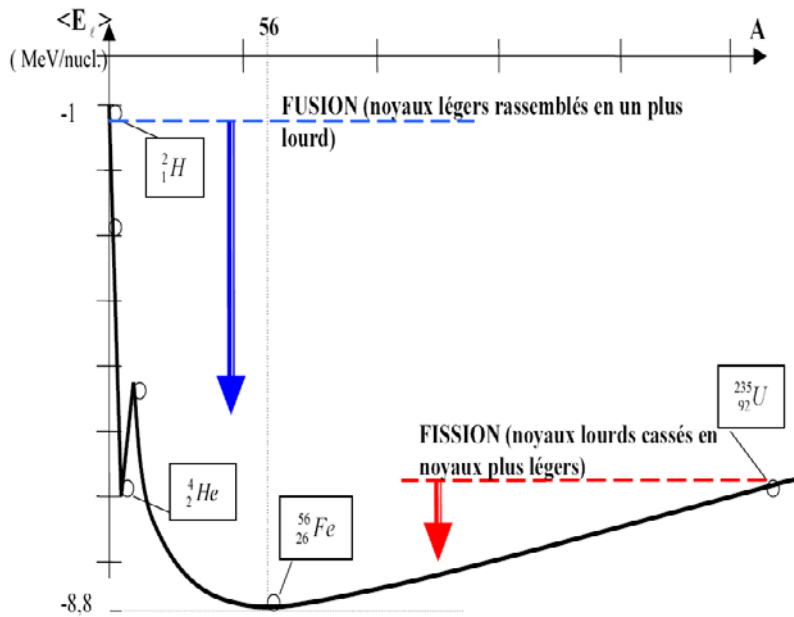


Figure II-9 : Courbe d'ASTON

$A < 15$: Les atomes légers vont s'associer pour donner un atome lourd c'est la **fusion**.

$A > 200$: Les atomes lourds vont se diviser pour donner des atomes légers : c'est la **fission**.

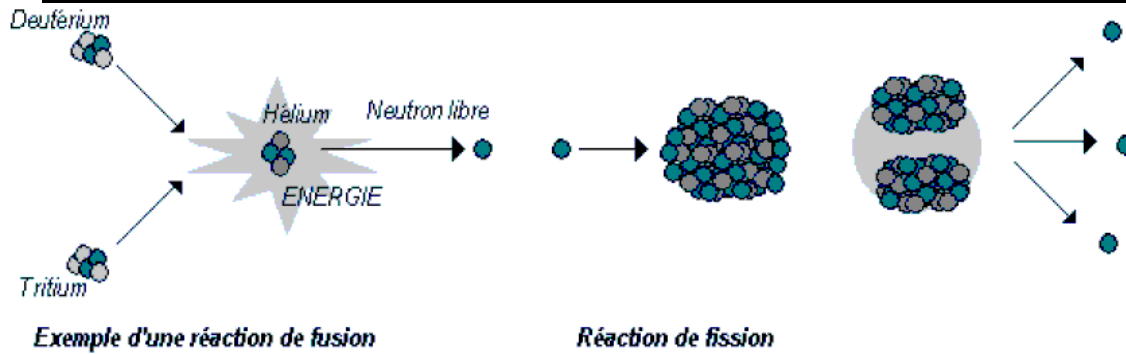


Figure II-10 : Réaction de fusion et de fission

VII.2.2. Equation d'EINSTEIN

Selon la relation de la relativité, la matière et l'énergie sont inter-convertibles ; ce qui signifie que la masse peut être transformée en énergie et réciproquement, l'énergie peut donner la masse.

La relation entre l'énergie et la masse est donnée par la relation d'EINSTEIN (1905) :

$$E = m \cdot C^2$$

Avec C : célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)

Remarque :

La masse de noyau est toujours inférieure à la somme des masses de ses constituants ; il y a une perte de masse Δm qui se transforme en énergie avec :

$$\text{Energie de cohésion} \longrightarrow \Delta E = \Delta m \cdot c^2 \longleftarrow \begin{array}{l} \text{Vitesse de la lumière} \\ \text{dans le vide :} \\ c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s} \end{array}$$

Déficit de masse

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

$$\Delta m = m_{\text{noyau}} - (Z \cdot m_{\text{proton}} + N \cdot m_{\text{neutron}}) . \text{ On parle de l'énergie de liaison.}$$

- Lors de la décomposition du noyau en nucléons $\Delta m > 0$

$$\Delta m = (Z \cdot m_{\text{proton}} + N \cdot m_{\text{neutron}}) - m_{\text{noyau}} . \text{ On parle de l'énergie de cohésion.}$$

VII.3. Définition de l'électro-volt (eV) :

L'électron-Volt (eV) est l'énergie acquise par un électron accéléré par une ddp de 1 volt. D'où :

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ joule (J)}$$

VII.4. Energie d'un u.m.a (1 uma)

$$E = \Delta m \cdot C^2 \text{ avec } \Delta m = 1 \text{ uma} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$E = 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 14,94 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

$$1\text{eV} = 1,66 \cdot 10^{-19}\text{J} \Rightarrow E = \frac{14,94 \cdot 10^{-11}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 933 \cdot 10^6 \text{ eV} = 933 \text{ MeV}$$

D'où

$$1 \text{ uma} = 933 \text{ MeV}$$

Exemple :

1. Déterminer le nombre de protons, neutrons et d'électrons de deutérium
2. Déterminer l'énergie de cohésion du noyau de deutérium par MeV/noyau et par MeV/nucléon

Solution :

1. Pour un élément A_ZX on a : $A = Z + N \Rightarrow N = A - Z$

	A	Z	N	e
Deutérium ${}^2_1\text{H}$	2	2	2	2

2. Energie de cohésion :

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

$$E = [(Z \cdot m_p + N \cdot m_n) - m_{\text{noyau}}] \cdot C^2$$

$$E = [(1,007277 + 1,008665) - 2,014102] \cdot 9 \cdot 10^{16} (\text{uma} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2)$$

$$E = 0,00184 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} (\text{Kg}) \cdot 9 \cdot 10^{16} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right) = 2,75 \cdot 10^{-13} \frac{\text{J}}{\text{noyau}}$$

$$E = \frac{2,75 \cdot 10^{-13}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 1,79 \cdot 10^6 \text{ eV} = 1,72 \frac{\text{MeV}}{\text{noyau}}$$

- $E \left(\frac{\text{MeV}}{\text{nucleon}} \right)$

$$E_{\text{nucleon}} = \frac{E_{\text{noyau}}}{A} = \frac{1,72}{2} = 0,86 \text{ MeV/nucleon}$$

- $E \left(\frac{\text{MeV}}{\text{mole d'atomes}} \right)$

$$\begin{array}{ccc} 1,72 \text{ MeV} & \longrightarrow & 1 \text{ atome} \\ E & \longrightarrow & 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomes} \end{array}$$

$$E = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,72 = 10,35 \cdot \frac{10^{23} \text{ MeV}}{\text{mol}}$$

VII.5. STABILITE DU NOYAU

Parmi les 331 nucléides naturels, 284 sont stables ; les autres se décomposent spontanément. On dit qu'ils sont radioactifs.

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

À partir de $A = 210$ (Polonium), tous les nucléides sont radioactifs. La stabilité dépend aussi du nombre de Z : $N = A - Z$. En effet, l'ajout de neutrons stabilise les nucléides par effet de dilution des charges positives des protons qui en étant plus éloignées les unes des autres auront tendance à moins se repousser. A cet effet, le rapport entre le

nombre de proton et le nombre de neutrons est le facteur principal qui va fixer la stabilité d'un nucléide donné.

Si $1 \leq Z \leq 20$: le nombre de protons et de neutrons sont égal ou très proche.

Si $20 \leq Z \leq 84$: le nombre de neutrons est supérieur au nombre de protons. Il faut davantage de neutrons pour compenser la répulsion électrostatique de protons.

Si $Z \geq 84$: les nucléides sont radioactifs. Le nombre de neutrons devient insuffisant.

Les neutrons supplémentaires nécessaires à la stabilité ne trouvent plus de place pour se loger dans le noyau.

EXERCICES

Exercice 1

Quels sont respectivement le nombre de protons, de neutrons et d'électrons entrant dans la structure du $^{12}_6\text{C}$, $^{14}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{16}_8\text{O}^{2-}$, $^{55}_{25}\text{Mn}$, $^{55}_{25}\text{Mn}^{2+}$

Exercice 2

Le bombardement d'un noyau de $^{235}_{92}\text{U}$ par un neutron libère trois neutrons, un noyau de lanthane $^{146}_{57}\text{La}$ et un noyau X. Trouver le numéro atomique et le nombre de masse X.

Exercice 3

Le nombre d'isotope ^M_ZX pour 100 atomes constituant un élément naturel est appelé abondance isotopique.

1. Le brome naturel a pour masse atomique 79,909 ; il contient exclusivement les isotopes $^{79}_{35}\text{Br}$, $^{81}_{35}\text{Br}$. Calculer l'abondance isotopique en $^{79}_{35}\text{Br}$ et $^{81}_{35}\text{Br}$.
2. Calculer le pourcentage en masse de chacun de ces isotopes dans le brome naturel.

Exercice 4

L'expérience de la goutte d'huile, réalisée par Millikan (université de Chicago) au début du XX^{ème} siècle, a permis de déterminer la valeur de la charge élémentaire $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$. On cherche dans l'étude qui suit à retrouver ce résultat.

L'expérience consiste à pulvériser de minuscules gouttes d'huiles électrisées positivement entre les deux électrodes horizontales d'un condensateur plan chargé. Chaque goutte subit plusieurs forces :

- son poids, orienté vers le bas
- la force électrostatique subit par la goutte chargée

L'idée est d'ajuster la force électrostatique afin que la goutte soit en équilibre entre les plaques du condensateur. L'équilibre est observé avec une lunette de visée.

Le dispositif est le suivant :

Pour ajuster la force électrique qui s'exerce sur la goutte, on ajuste la tension $U = V_A - V_B$ entre les plaques A et B du condensateur.

La distance entre les plaques du condensateur est $d = 5,00 \text{ cm}$.

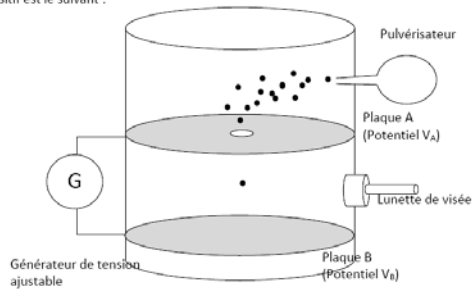
Les gouttes pour lesquels on obtient l'équilibre ont toute la même taille ; elles sont assimilables à des sphères de rayon $r = 1,80 \mu\text{m}$.

Résultats :

On observe l'équilibre de différentes gouttes pour les valeurs suivantes de la tension :

$3,17 \times 10^4 \text{ V}$; $2,11 \times 10^4 \text{ V}$; $1,59 \times 10^4 \text{ V}$; $1,27 \times 10^4 \text{ V}$; $1,06 \times 10^4 \text{ V}$

Le dispositif est le suivant :



Données :

Masse volumique de l'huile : $\rho_h = 8,5 \cdot 10^2 \text{ kg/m}^3$

Volume d'une sphère de rayon r : $V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$

1. Représenter les vecteurs-force correspondant au poids de la goutte.
2. Ajouter dans le bon sens, la force électrostatique subie par la goutte pour qu'elle soit en équilibre.
3. Après avoir rappelé la relation vectorielle entre la force électrostatique et le champ électrostatique, représenter le vecteur champ-électrostatique entre les deux plaques.
4. Dédire de la question précédente si $V_A > V_B$ ou $V_B > V_A$. Justifier. En déduire quel est le pôle + du générateur et quel est le pôle - .
5. Calculer l'intensité du poids P de chaque goutte.
6. En déduire l'intensité de la force électrostatique F_e pour qu'il y ait équilibre de la goutte.
7. Etablir l'expression de F_e en fonction de U la tension entre les deux plaques, d la distance entre les plaques et $|q|$ la charge portée par la goutte. En déduire l'expression de $|q|$ en fonction de F_e , U et d .
8. Calculer les valeurs de $|q|$ pour les différentes tensions mesurées. Expliquer à partir de ces valeurs Millikan a déduit la charge élémentaire. En déduire la charge de chacune des gouttes étudiées.

Exercice 5

Entre deux plaques métalliques horizontales distantes de $l = 1,5 \text{ cm}$, on applique une différence de potentiel U de 3 kV .

On constate alors que de petites gouttes d'huile chargées négativement sont en équilibre entre les deux plaques.

a) Quelles sont les polarités des plaques ?

b) Quelle est la charge d'une goutte d'huile ? Comparer à la charge d'un électron.

On donne :

Masse volumique de l'huile : $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$

Diamètre d'une goutte : $D = 4,1 \text{ }\mu\text{m}$

Intensité du champ de pesanteur : $g = 9,8 \text{ m/s}^2$

Exercice 6

I. Entre les armatures d'un condensateur plan à air il existe une différence de potentielle V_1 . Ces armatures sont séparées d'une distance (l) et ont la forme de carrée (L étant le côté). Un électron entre avec une vitesse initiale (v) dans le plan médian du condensateur.

1. Calculer la force exercée sur l'électron ainsi que l'accélération à laquelle il est soumis.
2. Chercher le point d'impact de cet électron sur un écran situé à une distance D du centre du condensateur ($D \gg L$).

Données: $V_1 = 50 \text{ volts}$; $v = 2 \cdot 10^4 \frac{\text{km}}{\text{s}}$, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, $l = 10 \text{ cm}$; $L = 12 \text{ cm}$, $D = 1,5 \text{ m}$.

II. Une particule chargée de masse (m) est accélérée sous une différence de potentielle V_2 . Elle pénètre dans un champ d'induction magnétique B uniforme et perpendiculaire à la trajectoire de la particule. Cette induction s'exerce dans un cercle de rayon (r).

1. Calculer le rayon de la courbure de la trajectoire (r)
2. Chercher le point d'impact de la particule sur un écran situé à une distance D du centre du champ magnétique.
3. Une second particule de même charge, de masse (m') inférieure à (m) subit la même accélération et son point d'impact est séparé de (x) par rapport au point d'impact de la première particule. Quelle est la masse (m').

données: $V_2 = 5 \cdot 10^5 \text{ volts}$; $B = 0,1 \text{ T}$; $r = 6 \text{ cm}$; $x = 1 \text{ cm}$; $m = \frac{1}{6} \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$;
 $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $D = 1,5 \text{ m}$.

CHAPITRE III

LA RADIOACTIVITE

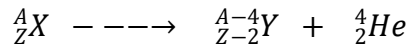
I. RADIOACTIVITÉ NATURELLE

Elle a été découverte par Henri BECQUEREL en 1886. Il découvrit que le sulfate d'uranyle et de potassium ($K_2UO_2(SO_4)_2$) émettant un rayonnement capable d'ioniser ou d'impressionner une plaque photographique. Ce rayonnement n'est affecté par aucune intervention extérieure (température, pression,) ce qui le distingue d'une réaction chimique. Il s'agit d'une réaction nucléaire spontanée. Les noyaux lourds peuvent émettre des électrons (*Particule β*) ou des particules α (4_2He). Les noyaux les moins lourds (légers) émettent des particules β ou (*électrons*).

L'émission α et β est accompagnée d'une émission de photon très énergétiques qui constituent le rayon γ .

PRINCIPAUX RAYONNEMENTSI.1. Rayons α :

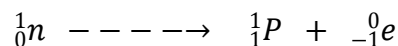
Il concerne essentiellement les éléments lourds de numéro atomique $Z \geq 83$.



Le rayonnement α est très ionisant, très énergétique mais peu pénétrant.

I.2. Rayons β^- :

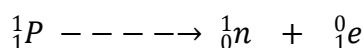
Il concerne les isotopes instables qui possèdent un excès en **neutrons**. Lors de cette émission, un **neutron** se transforme en un **proton** selon la réaction ci-dessous :



Au cours de cette réaction le nombre de protons varie et on transforme un élément en un autre, il s'agit d'une **transmutation**.

I.3. Rayons β^+ :

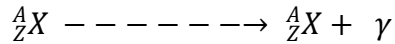
Il concerne les isotopes instables qui possèdent un excès de **protons**. De tels éléments chercheront à se stabiliser en augmentant N et en diminuant Z . On peut considérer que pour de tels nucléides, un proton se transforme en neutron. Simultanément, un positron est éjecté du noyau. Le positron est l'antiparticule de l'électron, il possède une même masse mais une charge opposée à celui-ci



Au cours de cette réaction, le nombre de protons varie et on transforme un proton en autre, il s'agit aussi d'une **transmutation**.

I.4. Rayonnements γ :

Il apparaît lors des émissions α et β . En général, lorsqu'un noyau est formé, lors d'une désintégration α ou β , il n'atteint pas immédiatement son état fondamental, il se trouve dans un état excité. Le passage à l'état fondamental, libère un photon de nature de rayonnement γ .

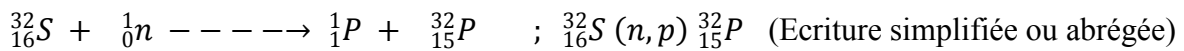


Le rayonnement γ est un rayonnement électromagnétique pur, donc sans masse ni charge mais très énergétiques ayant un pouvoir pénétrant supérieur à celui des particules α et β avec un pouvoir ionisant inférieur.

II. RADIOACTIVITE ARTIFICIELLE

II.1. Réactions de transmutation

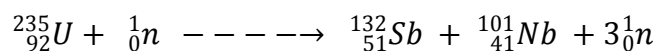
Les réactions de transmutation provoquées, produisent des nucléides de nombre de masse égal ou très proche de celui du nucléide qui a servi de cible.



${}^{14}_7N + {}^4_2He - - - \rightarrow {}^1_1H + {}^{17}_8O \quad ; \quad {}^{14}_7N (\alpha, p) {}^{17}_8O$ (1^{ère} réaction réalisée par RUTHERFORD. Elle a permis la découverte de Proton en 1919).

II.2. Fission nucléaire

Elle concerne les éléments lourds qui se désintègrent pour donner des atomes plus légers et des neutrons qui à leur tour peuvent bombarder d'autres noyaux voisins et provoquent la leur fission ; c'est la **réaction nucléaire en chaîne**.

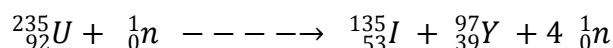
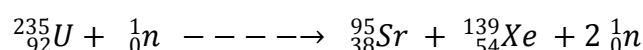
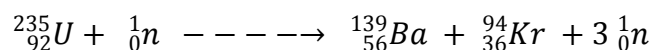


Fission nucléaire non contrôlée \Rightarrow Bombe atomique

Fission nucléaire contrôlée \Rightarrow Centrale nucléaire

L'énergie libérée par ce type de réaction est de l'ordre de 200 MeV/atome

Exemple :

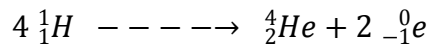
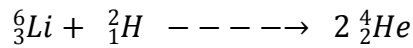
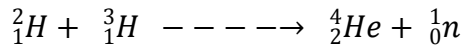


II.2. Réaction de fusion

Au cours de ce type de réactions deux ou plusieurs atomes légers vont s'unir pour former un noyau lourd sous haute température.

Au cours de ce processus, il y a perte de masse accompagnée d'un dégagement d'énergie.

Exemple :



III. CINETIQUE DE LA DESINTEGRATION RADIOACTIVE

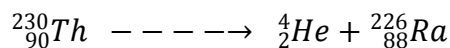
III.1. Aspect énergétique

Lors de la réaction nucléaire, il y a conservation du nombre total de nucléons et de la charge globale mais accompagnée par une perte de masse (Δm) correspondant à la libération de l'énergie donnée par la relation d'EINSTEIN :

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

Avec : $\Delta m = \sum m(\text{produits}) - \sum m(\text{reactifs})$

Exemple :



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

La désintégration d'une mole d'atomes s'accompagne d'une perte de masse :

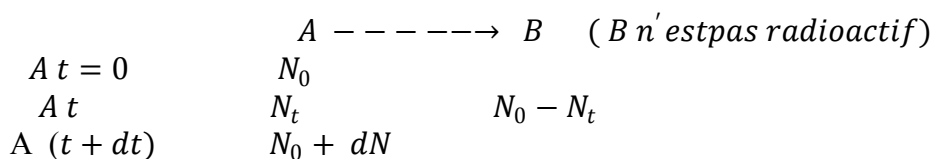
$$\Delta m = (226,0957 + 4,0039) - 230,1047 = -0,0051 \text{ uma}$$

$$E = -0,0051 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ (kg)} \cdot 9 \cdot 10^{16} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2} \right) = -0,076194 \cdot 10^{-11} \text{ (J/atome)} =$$

$$\frac{0,076194 \cdot 10^{-11}}{1,6 \cdot 10^{-19}} \text{ (eV)} = -7,76 \text{ MeV.}$$

III.2. Aspect cinétique (loi de décroissance radioactive)

Soit la réaction :



L'expérience a montré que le nombre d'atomes $\left(\frac{dN}{dt}\right)$ qui se désintègrent entre t et $(t + dt)$ est proportionnel au nombre d'atomes N présent à l'instant t d'où :

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

Avec :

dN : La variation du nombre de noyau radioactif pendant le temps dt

N : désigne le nombre de noyau présent à l'instant t

λ : constante radioactive ou de désintégration (s^{-1} , mn^{-1})

$-\frac{dN}{dt}$: représente le nombre de particules désintégrées par unité du temps. La variation $-\frac{dN}{dt}$ (vitesse de désintégration) en fonction de N est une loi linéaire. Elle s'exprime en **d.p.m** (désintégration par minute) ou **d.p.s** (Desintergatio n par seconde).

Par intégration de l'équation (1) :

$$\begin{aligned} -\frac{dN}{dt} &= \lambda \cdot N \quad ; \text{ A } t = 0 \text{ on a : } N = N_0 ; ; ; \quad \text{ A } t \neq 0 \text{ on a } N = N_t \\ \frac{dN}{dt} &= -\lambda \cdot N \Rightarrow \frac{dN}{N} = -\lambda dt \\ \int_{N_0}^N \frac{dN}{N} &= \int_0^t -\lambda \cdot dt \Rightarrow \ln(N)|_{N_0}^N = -\lambda (t)|_0^t \\ \ln N - \ln N_0 &= -\lambda \cdot t \end{aligned}$$

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

C'est la loi de la décroissance radioactive.

a. La période radioactive

La période radioactive est le temps au bout duquel la moitié des noyaux initiaux a subi la désintégration. Elle s'obtient en remplaçant dans l'équation (2) t par T et N_A par $\frac{N_{A0}}{2}$. On trouve :

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,69}{\lambda} \quad (3)$$

Soit : T est le temps nécessaire pour que $N_0/2$ soit désintégrés.

$$(2) \Leftrightarrow \ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda \cdot t$$

$$\text{Pour } t = T \text{ on a : } (2) \Leftrightarrow \ln \frac{N_0/2}{N_0} = -\lambda \cdot T \Rightarrow -\ln 2 = -\lambda \cdot T$$

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Remarque :

Le nombre d'atomes radioactifs présent est divisé par 2 à chaque fois qu'il s'écoule une période. Au bout de (n) période, le nombre de noyau restant est :

$$N_A = \frac{N_{A0}}{2^n} \quad (4)$$

La période est une caractéristique fondamentale de chaque noyau. Elle est indépendante :

- Du nombre initial d'atome
- De la pression et de la température.

Exemple :

Périodes de quelques éléments :

^{238}U : $T = 4,5 \cdot 10^9 \text{ ans}$; ^{131}I : $T = 8,1 \text{ Jours}$; ^{25}Na = 25 secondes.

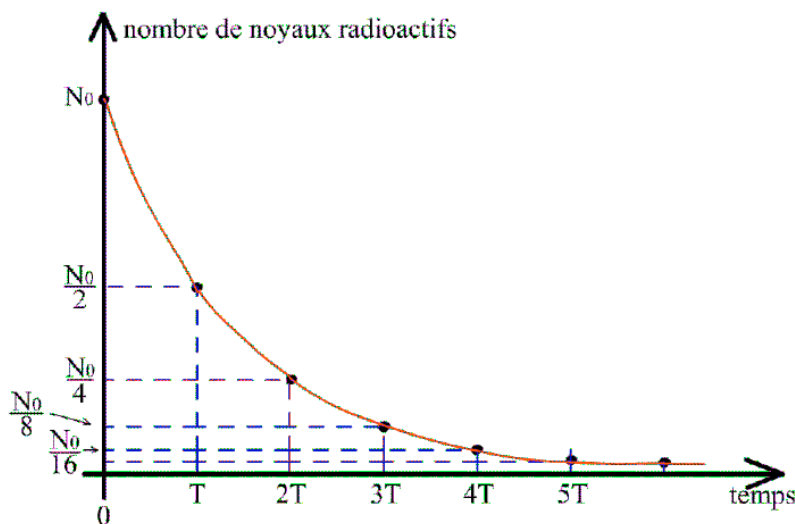


Figure III.1. La courbe de décroissance radioactive.

b. Activité radioactive

C'est le nombre moyen de désintégrations par unité du temps. Il suffit de dériver l'expression de N_t et d'en prendre l'opposé (afin de garder une quantité positive). On note A_0 l'activité de la source à un instant initial à $t = 0$ on $A_0 = \lambda \cdot N_0$

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (5)$$

Elle peut s'exprimer en : **d.p.s**, en **d.p.m** ou en **curie** ($1 \text{ curie} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ dps}$)

Cette valeur numérique fut choisie de façon que 1 gramme de radium (^{226}Ra) ait une activité très proche de 1 curie.

Remarque

Par définition, le curie est le nombre de désintégration par seconde et par gramme de Radium (^{226}Ra). On sait que la période de désintégration de (^{226}Ra) est de $T = 1590 \text{ ans}$.

$$A = \lambda \cdot N$$

Calcul de la constante radioactive :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,69}{1560.365.24.3600} = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

Calcul de nombre de noyaux :

$$\begin{array}{lcl} 226 \text{ g de } ^{226}\text{Ra} & \longrightarrow & 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomes} \\ 1 \text{ g de } ^{226}\text{Ra} & \longrightarrow & N \text{ Atomes} \\ N = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{226} & = & 2,66 \cdot 10^{21} \text{ atomes dans 1 g de } (^{226}\text{Ra}) \end{array}$$

$$A = 2,66 \cdot 10^{21} \cdot 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ atomes / secondes (dps)} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ dps} = 1 \text{ curie}$$

Remarque :

1. Cas : $A \longrightarrow B$ (B n'est pas radioactif)

Au moment d'équilibre, il se forme par unité de temps autant d'atomes de B qu'ils en disparaissent de A. d'où :

$$A_A = A_B \Rightarrow \lambda_A \cdot N_A = \lambda_B \cdot N_B$$

2. Cas : $A \longrightarrow B^* \longrightarrow C$ (C est stable); (B est radioactif)

Pour A: $N_A = N_{A0} \cdot e^{-\lambda_A \cdot t}$

Pour B: $\frac{dN_B}{dt}$ s'écrit : $\frac{dN_B}{dt} = \lambda_A \cdot N_A - \lambda_B \cdot N_B$

Soit :

$$\frac{dN_B}{dt} + \lambda_B \cdot N_B = \lambda_A \cdot N_{A0} e^{-\lambda_A \cdot t}$$

C'est une différentielle de 1^{er} ordre avec un second membre qui conduit au nombre de noyaux de (B) présent à l'instant (t) :

$$N_B = N_{A0} \cdot \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} \cdot (e^{\lambda_A \cdot t} - e^{\lambda_B \cdot t})$$

IV. APPLICATIONS DE LA RADIOACTIVITE :

1) INDUSTRIE

La gammagraphie ne diffère en rien, dans son principe, de la radiographie par rayon X : l'image (recueillie sur une plaque photographique) d'une pièce métallique soumise à un rayonnement γ révèle et décèle les défauts d'un organe. Toutes les soudures des cuves des réacteurs nucléaires sont contrôlées à l'aide de ce procédé. Ses avantages principaux sont la fiabilité et l'autonomie de la source (^{60}Co , ^{192}Ir), de dimensions réduites.

La bêtagraphie (utilisation du rayonnement β) permet l'examen d'objets minces, le contrôle d'épaisseurs, etc.

2) MEDECINE ET BIOLOGIE

a- Traitement des tumeurs par irradiation: Le rayonnement γ émis par un corps (le cobalt 60, par exemple) permet de détruire les cellules localisées dans la tumeur cancéreuse.

b- Traitement d'une tumeur par voie métabolique. On prépare des molécules marquées par un émetteur β et susceptible d'être fixées sélectivement par les tissus pathologiques. On traite de cette façon l'hyperthyroïdie, le cancer du corps thyroïde et de la maladie de Vaquez (ou polyglobulie), au moyen du phosphore radioactif.

c- Scintigraphie. Les radionucléides sont utilisés comme traceurs. Ils participent au métabolisme de la même façon que les éléments naturels auxquels ils sont mélangés. Par exemple, l'iode 131 va être absorbé au même titre que l'iode naturel. On pourra donc suivre le cheminement de l'iode au cours de son assimilation et contrôler le fonctionnement de la glande thyroïde qui synthétise et sécrète les hormones iodées responsable de nombreuses actions au niveau des cellules. On peut également étudier la morphologie d'un organe rendu radioactif par fixation d'un radioélément émetteur γ ou β . Grâce à divers détecteurs, on obtient une véritable image de l'organe. La chirurgie du cerveau utilise merveilleusement ces méthodes : le phosphore radioactif se localise dans les tumeurs difficiles à distinguer du tissu sain ; le chirurgien peut alors cerner au cours de l'opération même, à l'aide de compteurs Geiger spéciaux sensibles à l'émission β .

d- L'analyse chimique utilise couramment les radioéléments. Le dosage fondé sur la radioactivité est sensible, simple et rapide. On peut ainsi doser des éléments à l'état de traces (10^{-10} mol-1), non dosables chimiquement : hormones de croissance, insuline dans le sang, etc.

e- Radiostérilisation. Des milliers d'articles (seringues, pansements, draps, prothèses, ...) sont stérilisés à l'aide de rayon γ , qui tuent les microorganismes.

3) AGRONOMIE ET AGROALIMENTAIRE

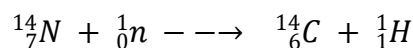
a- Modification génétique. Une irradiation de végétaux peut provoquer des changements génétiques importants. On a ainsi obtenu des pailles de blé, d'orge et de riz mieux adaptées à la moisson mécanique et plus résistantes à la verse.

b- Conservation des denrées. Une irradiation γ permet de détruire les insectes dans les denrées stockées et les microorganismes dans les œufs, la viande, etc. c'est aussi un traitement anti-germinatif puissant (pommes de terre).

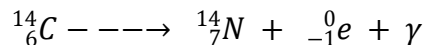
c- L'utilisation de traceurs a permis de faire progresser les connaissances en matière d'absorption ou de transport de minéraux. Par exemple, des atomes de phosphore radioactif incorporés dans un engrais se comporteront dans une plante de la même façon que les atomes stables de phosphore. L'agronome pourra ainsi suivre à la trace l'assimilation de l'engrais par la plante et en déduire son efficacité, la date la plus favorable pour le répandre sur le sol, etc.

4) DATATION D'ECHANTILLONS ANCIENS

Le ^{14}C radioactif est produit de manière continue dans l'atmosphère par l'action des neutrons des rayons cosmique sur l'azote ^{14}N de l'atmosphère suivant la réaction :



Cet isotope s'incorpore dans les molécules CO_2 puis dans les tissus des plantes par photosynthèse. La concentration dans les plantes vivantes (et dans les animaux qui les mangent) est maintenue constante de par l'équilibre avec l'atmosphère ; le nombre de désintégration par unité du temps et de masse est également constante pour tous les organismes vivants (15,3 dpm/gr). Quand la plante meurt, la concentration en ^{14}C décroît à cause de la désintégration selon la réaction suivante :



Exemple

La période de ^{14}C est de $T = 5568$ ans et qu'un échantillon de charbon de bois fraîchement préparé donne une activité de $A_0 = 15,3 \frac{\text{dpm}}{\text{gr}}$. Quel est l'âge d'un échantillon de bois trouvé dans une grotte préhistorique dont un échantillon de même masse que le précédent donne une activité $A_t = 9,6 \text{ dpm/gr}$.

Solution :

$$A_0 = \lambda \cdot N_0 \quad \text{et} \quad A_t = \lambda \cdot N_t$$

$$N_t = N_0 e^{-\lambda \cdot t} \Rightarrow \ln \frac{N_t}{N_0} = \ln e^{-\lambda \cdot t} \Rightarrow \ln \frac{A_t / \lambda}{A_0 / \lambda} = -\lambda \cdot t$$

$$\ln \frac{A_0}{A_t} = \frac{\ln 2}{T} \cdot t \Rightarrow t = \frac{T}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A_0}{A_t}$$

AN: $t = 3695 \text{ années}^{-1}$

VI. DANGERS DE RADIONUCLEIDES

ABSORPTION DES PARTICULES ET DU RAYONNEMENT

Ejectés du noyau qui se désintègre, les particules et les photons, dont l'énergie est de l'ordre du MeV, peuvent traverser la matière inerte ou vivante. Ces projectiles entrent en collision avec les atomes ou les molécules qui constituent la matière traversée.

Au cours du choc, la perte d'énergie cinétique provoque des ionisations ou même des réactions nucléaires. On peut définir le parcours moyen d'un ensemble de particules dans une substance donnée comme la distance moyenne parcourue par ces particules avant d'être arrêtées. Ce parcours moyen dépend de la nature des particules, de leur énergie cinétique initiale et de la substance traversée.

A- Les particules *a* sont facilement arrêtées. On admet qu'une feuille de papier suffit à l'arrêter.

B- Légères, les particules *b* peuvent subir de nombreuses collisions successives avant d'être arrêtées ;celles ci sont plus pénétrantes que les particules *a*, mais moins ionisantes. Leur parcours moyen est inversement proportionnel à la masse volumique de la substance traversée. Une feuille d'aluminium de 5 mm d'épaisseur permet d'arrêter les particules *b*, dont l'énergie cinétique est inférieure à 2 MeV.

C- Les rayons *g* sont très pénétrants. Plutôt qu'un parcours moyen, on détermine, pour un matériau donné, l'épaisseur de demi-absorption, c'est-à-dire l'épaisseur qui absorbe, en moyenne, la moitié des photons incidents. En TP nous avons vu que des rayons *g* peuvent traverser une épaisseur de 20 mm de plomb (et il en existe de beaucoup plus énergétiques...)

D- Les neutrons sont très pénétrants. Ils interagissent plus ou moins avec les noyaux selon la substance traversée, provoquant d'autres réactions nucléaires et par des chocs avec des noyaux légers (noyaux d'Hydrogène, par exemple) que par des chocs avec des noyaux lourds. Ils ont en effet l'avantage d'être neutre, et donc de ne pas subir la répulsion du noyau lors de leur approche.

1) EFFETS BIOLOGIQUES

En traversant la matière vivante, les particules *a* et *b* et les rayonnements *g* provoquent des ionisations ou des excitations, d'atomes, susceptibles d'entraîner des réactions chimiques anormales.

réactions secondaires peuvent apparaître; des macromolécules fondamentales au niveau cellulaire (ARN, ADN) sont touchés. Des altérations morphologiques sont observées, notamment des effets génétiques; des cellules sont détruites ou leur processus de division altéré.

Lors de retombées radioactives, les nucléides sont absorbés par les plantes et se retrouvent ainsi dans la chaîne alimentaire. Les aliments ingérés véhiculent des radionucléides émetteurs *a*, *b* ou *g*, qui peuvent alors atteindre n'importe quelle cellule de l'organisme. C'est la raison du grand émoi suscité par la catastrophe de Tchernobyl du 25 avril 1986, où des quantités importantes d'isotopes radioactifs (iodes, cobalt, césium, ...) furent émises puis véhiculées par les vents sur une grande partie de l'Europe occidentale.

EXERCICES**Exercice 1 :**

Le carbone 14 (^{14}C) est un isotope radioactif de période $T = 5700$ ans qui se désintègre par émission β^- . Dans l'atmosphère, le ^{14}C est continuellement en formation par l'action du rayonnement cosmique et la proportion $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ est sensiblement constante, de telle sorte que la radioactivité d'un gramme de carbone est d'environ 13,9 désintégrations par minute (834 Bq). Le ^{14}C est assimilé par les organismes vivants. Après leur mort, le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ décroît. La mesure de la quantité de ^{14}C résiduelle permet donc la datation de la matière organique.

Un échantillon de sarcophage égyptien a une radioactivité β^- égale à 9,1 désintégrations par minute et par gramme de carbone. Déterminer l'âge approximatif du sarcophage.

Exercice 2 :

Au cours d'une fouille archéologique, des restes d'objets en bois ont été découverts. L'analyse a montré qu'il contenait 8 fois moins de ^{14}C que le bois actuel. Quel est l'âge approximatif des restes archéologiques, sachant que la période du ^{14}C est de 5700 ans ?

Exercice 3:

Le phosphore 32 ($^{32}_{15}\text{P}$) est un isotope radioactif émetteur β^- (période = 14 jours), utilisé en thérapeutique chez l'homme pour le traitement de certaines polyglobulités.

La dose thérapeutique est de 4 MBq/Kg ($\pm 10\%$). Une gélule de ($^{32}_{15}\text{P}$) contient une activité de 0,4 GBq au jour 0 (J_0) qu'il est prévu d'administrer à un patient de 90 Kg ce jour J_0 .

Le patient ne s'étant pas présenté à son rendez-vous, est-il possible d'utiliser cette gélule une semaine plus tard (J_7) pour traiter une patiente de 40 Kg.

Exercice 4 :

- Il existe trois types de désintégrations radioactives : α , β^- , β^+ . Quelle est la nature des particules émises dans chacune de ces désintégrations ?
- Le potassium $^{40}_{19}\text{K}$ est radioactif et se désintègre en donnant de l'argon $^{40}_{18}\text{Ar}$. Ecrire l'équation de la désintégration en rappelant les règles utilisées.
 - Définir la demi-vie notée $t_{1/2}$.
 - La demi vie du potassium $^{40}_{19}\text{K}$ est $1,3 \cdot 10^9$ ans. En déduire la valeur de sa constante radioactive λ .

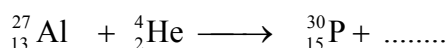
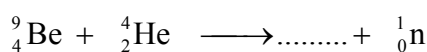
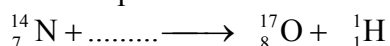
Dans certaines roches volcaniques, on détecte la présence de potassium $^{40}_{19}\text{K}$ radioactif. Lors d'une éruption volcanique, tout l'argon s'évapore sous l'effet des conditions de température et de pression : on dit que la lave se dégaze. A cette date, considérée comme instant initial $t=0$, la lave volcanique se solidifie et ne contient pas d'argon. Plus tard, à l'instant t , on effectue un prélèvement de roche sur le site volcanique ancien. Un spectrographe détermine la composition massique de ce prélèvement, qui contient, entre autre : $m_K = 1,57$ mg de $^{40}_{19}\text{K}$ et $m_{Ar} = 82,0$ μg de $^{40}_{18}\text{Ar}$
- Déterminer le nombre d'atomes de potassium 40 (N_K) et le nombre d'atomes d'argon 40 (N_{Ar}) à la date t .

4. On note N_0 le nombre d'atomes de potassium 40 contenus à la date $t=0$ dans la roche prélevée à la date t . Justifier la relation $N_0 = N_K + N_{Ar}$.
5. Exprimer le nombre d'atome $N_K(t)$ de potassium 40 en fonction de t , N_0 , λ .
6. Déterminer la date approximative de l'éruption.
 $M(K)$ voisin $M(Ar) = 40,0 \text{ g/mol}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 5 :

I. La période de désintégration β de l'élément $^{14}_6\text{C}$ est $5,7 \cdot 10^3$ ans.

- 1.1. Ecrivez la réaction de désintégration $^0_{-1}\beta$.
- 1.2. Calculez sa constante radioactive.
- 1.3. Calculez le temps au bout duquel 90% de l'élément se sont désintégrés.
- 1.4. complétez les réactions radioactives suivantes :



II. Soient les nucléides suivants : $^{20}_9\text{F}$; ^3_1H ; $^{235}_{92}\text{U}$

1. quelle est la constitution du noyau ?
2. quel est le défaut de masse correspondant ? en déduire l'énergie de liaison par nucléon
3. comparer les stabilités.

Données :

$m_p = 1,00758 \text{ uma}$; masse du noyau : $^{20}\text{F} = 20,00165 \text{ uma}$; $m_n = 1,00897 \text{ uma}$; masse du noyau : $^3\text{H} = 3,0165 \text{ uma}$. masse du noyau : $^{235}\text{U} = 235,12 \text{ uma}$.

Exercice 6 :

Des sels contenant du phosphore radioactifs ($^{32}_{15}\text{P}$) ont une activité de $5 \mu\text{Ci}$ au temps t . cette activité devient égale à $3,08 \mu\text{Ci}$ dix jours plus tard.

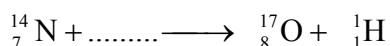
1. Déterminer la constante radioactive et la période du phosphore radioactif.
2. $t = 30$ jours, déterminer l'activité initiale
3. en admettant qu'il s'agit des sels de phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), calculer la masse qui correspond à la radioactivité initiale.

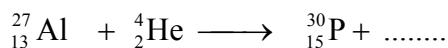
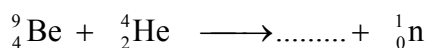
Données : $N = 6,023 \cdot 10^{23}$, $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ d.p.s}$

Exercice 7 :

I. La période de désintégration β de l'élément $^{14}_6\text{C}$ est $5,7 \cdot 10^3$ ans.

- 1.5. Ecrivez la réaction de désintégration $^0_{-1}\beta$.
- 1.6. Calculez sa constante radioactive.
- 1.7. Calculez le temps au bout duquel 90% de l'élément se sont désintégrés.
- 1.8. complétez les réactions radioactives suivantes :





II. Soient les nucléides suivants : ${}^{20}_9\text{F}$; ${}^3_1\text{H}$; ${}^{235}_{92}\text{U}$

4. quelle est la constitution du noyau ?
5. quel est le défaut de masse correspondant ? en déduire l'énergie de liaison par nucléon
6. comparer les stabilités.

Données :

$m_p = 1,00758 \text{ uma}$; masse du noyau : ${}^{20}\text{F} = 20,00165 \text{ uma}$; $m_n = 1,00897 \text{ uma}$; masse du noyau : ${}^3\text{H} = 3,0165 \text{ uma}$; masse du noyau : ${}^{235}\text{U} = 235,12 \text{ uma}$.

Exercice 8 :

Les masses du proton, du neutron et de l'électron sont respectivement de $1,6723842 \cdot 10^{-24} \text{ g}$, $1,6746887 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ et $9,109534 \cdot 10^{-28} \text{ g}$.

1. Définir l'unité de masse atomique (u.m.a). Donner sa valeur en g avec les mêmes chiffres significatifs que les masses des particules du même ordre de grandeur.
2. Calculer en u.m.a. et à 10^{-4} près, les masses du proton, du neutron et de l'électron.
3. Calculer d'après la relation d'Einstein (équivalence masse-énergie), le contenu énergétique d'une u.m.a exprimé en MeV. ($1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Joules}$)

Exercice 9



1. On peut porter des indications chiffrées dans les trois positions A, Z et q au symbole X d'un élément. Que signifie précisément chacune d'elle ?
2. Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou ions suivants : ${}^{19}_9\text{F}$; ${}^{24}_{12}\text{Mg}^{2+}$; ${}^{79}_{34}\text{Se}^{2-}$
3. Quatre nucléides A, B, C et D ont des noyaux constitués comme indiquée ci-dessous :

	A	B	C	D
Nombre de protons	21	22	22	20
Nombre de neutrons	26	25	27	27
Nombre de masses	47	47	49	47

Y a-t-il des isotopes parmi ces quatre nucléides ?

Exercice 9

1. Le noyau de l'atome d'azote N ($Z=7$) est formé de 7 neutrons et 7 protons. Calculer en u.m.a la masse théorique de ce noyau. La comparer à sa valeur réelle de $14,007515 \text{ u.m.a}$. Calculer l'énergie de cohésion de ce noyau en J et en MeV.

Données:

$m_p = 1,007277 \text{ u.m.a.}$; $m_n = 1,008665 \text{ u.m.a.}$; $m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$;
 $N = 6,023 \cdot 10^{23}$; $R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

2. Calculer la masse atomique de l'azote naturel sachant que :

^{14}N a une masse de 14,007515 u.m.a et une abondance isotopique de 99,635%

^{15}N a une masse de 15,004863 u.m.a et une abondance isotopique de 0,365%

Exercice 10 :

Considérons l'élément phosphore P ($Z=15$) (iso-topiquement pur, nucléide $^{31}_{15}\text{P}$):

1. Déterminer, en u.m.a et avec la même précision que l'exercice précédant, la masse du noyau, puis celle de l'atome de phosphore.
2. Est-il raisonnable de considérer que la masse de l'atome est localisée dans le noyau ?
3. Calculer la masse atomique molaire de cet élément.
4. La valeur réelle est de 30,9738 g. mol⁻¹. Que peut-on en conclure ?

Exercice 11 :

I. Mesure du volume sanguin d'un animal

On injecte 1 cm³ d'une solution radioactive de tritium qui donne $2 \cdot 10^6$ dps dans la circulation sanguine d'un animal. Au bout d'un temps suffisant pour que le tritium ait diffusé dans tout l'appareil sanguin est de $1,5 \cdot 10^4$ dps. Quel est, en cm³, le volume sanguin total de cet animal (la période radioactive du tritium est voisine de 12 ans).

II. Etude de la circulation dans un organe

On injecte un traceur radioactif dans l'organe étudié et on détermine la radioactivité de cet organe en fonction du temps. Dans l'expérience relatée ci-dessous, on a injecté 2 cm³ d'une solution de Krypton radioactif (^{85}Kr), dont la période est de 10,3 années, dans un avant bras et on mesure la radioactivité pendant 30 minutes.

Dans le tableau ci-dessous, (t) est le temps en minute et (N) est le nombre de coups par minute donné par un compteur :

t	0	5	10	15	20	25	30
N	$3,89 \cdot 10^3$	$3,22 \cdot 10^3$	$2,77 \cdot 10^3$	$2,33 \cdot 10^3$	$1,94 \cdot 10^3$	$1,66 \cdot 10^3$	$1,39 \cdot 10^3$
Ln N							

Tracer :

- a. La courbe $N = f(t)$
- b. La courbe $\ln N = f(t)$. Quelle conclusion tirez-vous de ces courbes ? au bout de combien du temps la radioactivité du bras tombe-t-elle à la moitié de sa valeur initiale ?

Exercice 12

La scintigraphie est une technique d'investigation médicale qui permet l'observation de la glande thyroïde. Un patient ingère pour cette observation une masse $m=1,31$ ng de l'isotope ($^{131}_{53}\text{I}$) de l'iode qui est radioactif de type (β^-) ($t_{1/2} = 8,1$ jours = $7 \cdot 10^5$ s).

1. Ecrire l'équation de la réaction de désintégration en justifiant.
2. Déterminer le nombre d'atomes radioactifs dans la dose ingérée.

3. On note (N_0) le nombre de noyaux radioactifs à la date $t=0$. On note (N) le nombre de noyaux radioactifs à la date t . Etablir la relation entre la constante radioactive λ et le temps de demi-vie ($t_{1/2}$), en précisant la signification de la demi-vie.
 4. Définir l'activité d'un échantillon radioactif et établir la relation entre l'activité et N .
 5. Calculer l'activité initiale de la dose ingérée.
 6. Calculer le temps au bout duquel l'activité résiduelle est égale à 1,5 % de l'activité initiale.
- Données : M (iode 131) = 131 g/mol ; $N_A = 6.1023 \text{ mol}^{-1}$; $_{51}\text{Sb}$; $_{52}\text{Te}$; $_{54}\text{Xe}$; $_{55}\text{Cs}$; $_{56}\text{Ba}$.
- Aide aux calculs : $(\ln 2)/7 = 0,1$; $\ln 0,015 = -4,2$; $4,2 / \ln 2 = 6$

Exercice 13

La glande thyroïde produit des hormones essentielles à différentes fonctions de l'organisme à partir de l'iode alimentaire. Pour vérifier la forme ou le fonctionnement de cette glande, on procède à une scintigraphie thyroïdienne en utilisant les isotopes ($^{131}_{53}\text{I}$) ou ($^{123}_{53}\text{I}$) de l'iode. L'iode 131 ($Z = 53$) est émetteur (β^-) et sa demi-vie $t_{1/2}$ vaut 8,1 jours. Le 25 août 2007, un centre hospitalier reçoit un colis d'iode radioactif d'activité $A = 2,6.109 \text{ Bq}$

1. Ecrire l'équation de la désintégration
2. Quels sont les rayonnements émis par l'iode radioactif dans le corps humain ?
3. Tracer la courbe représentative de l'activité $A(t)$ pour $0 < t < 60$ jours après la réception
4. Calculer la masse d'iode radioactif contenu dans le colis à la date du 25 août 2007
5. En utilisant la courbe tracée précédemment, déterminer l'activité du colis d'iode non encore utilisé 30 jours après réception ; retrouver la valeur exacte par le calcul.
6. Lors d'un examen médical, on injecte à un patient une quantité d'iode radioactif d'activité voisine de 4.106 Bq. Combien d'injections peut-on réaliser à partir de l'échantillon non encore utilisé, le 25 septembre 2007 ?
7. Quelle activité, due à l'iode 131, reste-t-il dans le corps du patient un an après l'injection ? que peut-on conclure du résultat observé ?
8. La conclusion de la question précédente serait-elle identique si le traceur utilisé avait une demi-vie égale à 90 jours ?

Données : masse molaire atomique M_I de l'iode : $M_I = 131 \text{ g/mol}$; $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
Tellure ($_{52}\text{Te}$) ; Iode ($_{53}\text{I}$) ; Xénon ($_{54}\text{Xe}$) ; Césium ($_{55}\text{Cs}$)

Exercice 14 :

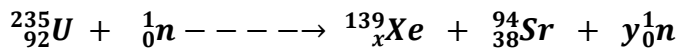
L'isotope le plus abondant du fer correspond au nucléide $^{56}_{28}\text{Fe}$. La masse d'un noyau vaut 55,9207 u.

1. Calculer le défaut de masse en u.m.a puis en kilogrammes du noyau de fer
2. Calculer l'énergie de liaison du noyau de fer $^{56}_{28}\text{Fe}$, en J puis en MeV
3. Calculer l'énergie de liaison par nucléon du noyau de fer $^{56}_{28}\text{Fe}$
4. Reprendre les questions précédentes avec le noyau d' $^{235}_{92}\text{U}$ $m(^{235}_{92}\text{U}) = 234,9935 \text{ u}$
5. Comparer alors la stabilité du $^{56}_{28}\text{Fe}$ et de l' $^{235}_{92}\text{U}$

Exercice 15

1. Dans une centrale nucléaire le combustible utilisé est de l'uranium enrichi en $^{235}_{92}\text{U}$. Un noyau $^{235}_{92}\text{U}$ peut absorber un neutron.

Parmi les réactions nucléaires qui peuvent se produire on observe la réaction d'équation :



- Préciser s'il s'agit d'une réaction de fission ou de fusion.
 - Compléter l'équation en calculant x et y.
 - Calculer en MeV, l'énergie libérée par cette réaction.
 - Sous quelle forme peut se retrouver l'énergie ainsi libérée ?
2. Une tranche de la centrale fournit une puissance électrique de 900 MW.

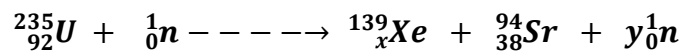
On considère que 33 % de l'énergie libérée par les réactions nucléaires est transformée en énergie électrique.

- Calculer en MeV l'énergie libérée par les réactions nucléaires en une journée.
- En supposant qu'en moyenne chaque noyau d'uranium libère une énergie de 200 MeV, calculer le nombre de réactions qui ont lieu chaque jour.
- En déduire la masse journalière d'uranium 235 consommée dans cette tranche de la centrale.

$$\begin{aligned} \text{Données : } m({}_{92}^{235}\text{U}) &= 3,902 \cdot 10^{-25} \text{ kg}; m({}_x^{139}\text{Xe}) = 2,3062 \cdot 10^{-25} \text{ kg}; m({}_{38}^{94}\text{Sr}) \\ &= 1,559 \cdot 10^{-25} \text{ kg}; m({}_0^1\text{n}) = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

Exercice 16 :

Dans un réacteur nucléaire les noyaux d'uranium 235 subissent la fission sous le choc d'un neutron lent. On considérera la réaction suivante :



Données :

$$\begin{aligned} m_n &= 1.00866 \text{ uma}; m({}_{92}^{235}\text{U}) = 234,99332 \text{ uma}; m({}_x^{94}\text{Sr}) = 93,89446 \text{ uma}; m({}_{54}^{140}\text{Xe}) \\ &= 139,89194 \text{ uma}; 1 \text{ uma} = 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}; c = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}; 1 \text{ eV} \\ &= 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}; N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Pouvoir calorifique du pétrole . $P = 43 \frac{\text{MJ}}{\text{Kg}}$; masse molaire de l'uranium $M = 235 \text{ g/mol}$

Un réacteur nucléaire fournit une puissance électrique moyenne de 950 MW. On suppose que cette puissance électrique fournie par le réacteur est constante dans le temps. Le rendement de la transformation énergie nucléaire en énergie électrique est de 35 %.

- Après avoir équilibré l'équation bilan précédente, donner les valeurs de x et de y.
- Calculer l'énergie libérée par la fission d'un noyau d'uranium 235 suivant la réaction proposée.
- On admettra que toutes les réactions de fission produisent la même énergie que la précédente ; déterminer la masse (en kg) d'uranium 235 consommée par le réacteur en une journée.
- Déterminer la masse de pétrole (en tonnes) qu'il faudrait brûler pour produire la même énergie qu'un kg d'uranium.
- Calculer la durée Dt (en heures et en minutes) nécessaire pour consommer un kilogramme d'uranium 235 dans ce réacteur.

CHAPITRE IV

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME

I. Spectre électromagnétique – dualité onde -corpuscule

A l'échelle microscopique (atomique), la physique classique révèle insuffisante pour l'étude des phénomènes. Pour cela, une nouvelle mécanique a été créée : il s'agit de la *mécanique quantique (mécanique ondulatoire)*.

I.1. Aspect ondulatoire de la lumière :

Certains phénomènes optiques comme la diffraction, la diffusion.... Les interférences ne peuvent être interpréter que si l'on attribue à la lumière un aspect ondulatoire. Ces ondes électromagnétiques ou lumineuses se propagent dans l'espace à une vitesse constante de l'ordre de $2,99.10^8 \text{ m/s}$. Chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur ou sa fréquence avec :

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

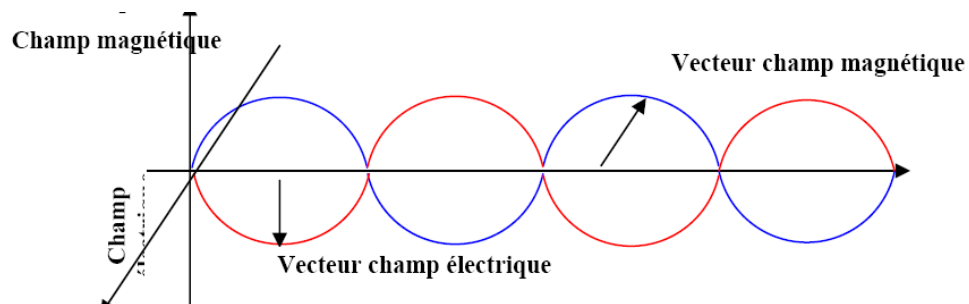


Fig. IV.1. Onde électromagnétique ou lumineuse

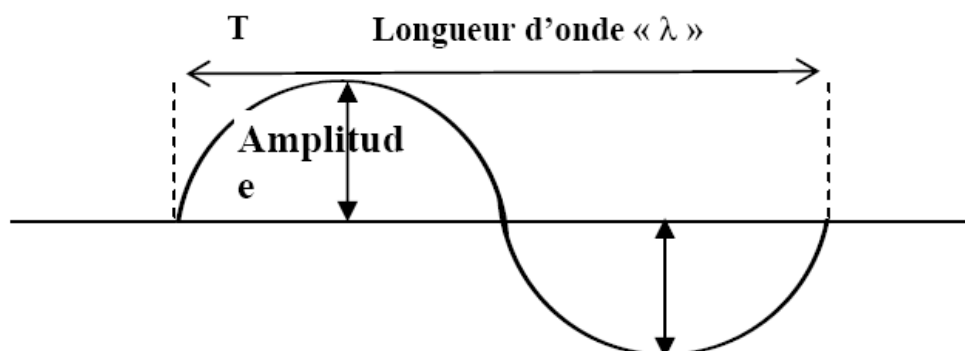


Fig. IV.2. Caractérisation d'une onde

D'autres phénomènes sont interprétés par la théorie ondulatoire comme le rayonnement du corps noir (PLANK 1900 ; quantification d'énergie) et photo électricité (EINSTEIN, les photons).

Définition : le spectre électromagnétique se compose de l'ensemble des ondes lumineuses où la fréquence ν peut prendre toutes les valeurs de façon continue.

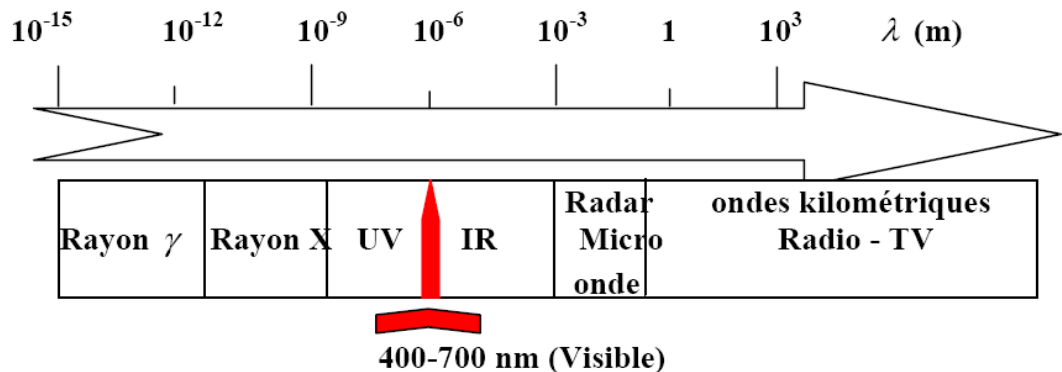


Fig. IV.3. Spectre électromagnétique

I.2. Aspect corpusculaire : effet photoélectrique :

Cet effet a été découvert par le physicien HERTZ vers 1885. L'expérience consiste à irradier une plaque métallique par une lumière monochromatique de fréquence croissante reliée à un électromètre. Ce dernier commence à se charger au-delà d'une fréquence ν_0 ; les deux branches de l'électromètre s'écartent : signe de présence d'électricité.

Pour EINSTEIN, l'irradiation d'une plaque métallique par une lumière monochromatique permet l'arrachement des électrons si $\nu = \nu_0$ qu'on appelle *fréquence de seuil* caractéristique du métal utilisé.

Il conclut que la lumière est porteuse de grain de matière « *les quantas* » appelés aussi « *les photons* » porteur chacun d'une énergie E :

$$E = h \cdot \nu$$

Ces photons en heurtant les atomes de la plaque et s'ils ont suffisamment d'énergie arrachent des électrons d'où la production de l'électricité ; c'est ce qui constitue l'effet « *photo électrique* », c-à-d, la production de l'électricité grâce à la lumière.

Remarque :

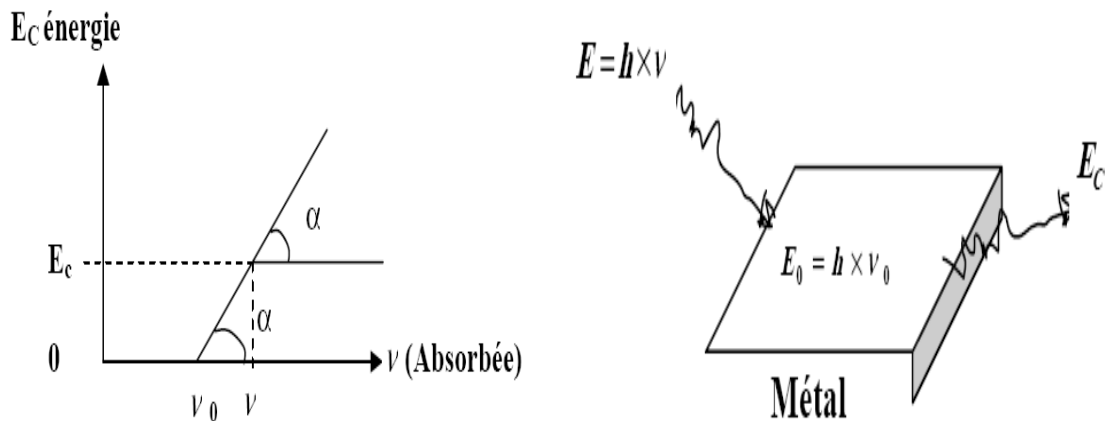
D'après la relation d'équivalence masse – énergie, l'énergie transportée par un photon égal à $m \cdot C^2$ où m représente la masse fictive du photon (dont la masse a repos est nulle), on a :

$$E = h \cdot \nu = m \cdot C^2 = h \cdot \frac{C}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{m \cdot C}$$

Expérience

Si on éclaire une plaque métallique avec une lumière de fréquence ν supérieure à la fréquence de seuil ν_0 le surcroît d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal $E_0 = h \cdot \nu_0$ est dissipée sous forme d'énergie cinétique prise par les électrons :

$$E_c = E - E_0 = h \cdot \nu - h \cdot \nu_0 = h(\nu - \nu_0)$$

**Remarque :**

1. Seule la lumière de fréquence $\nu > \nu_0$ détermine une émission d'électrons.
2. Si un photon d'énergie $E = h \cdot \nu \geq E_0 = h \cdot \nu_0$ est absorbé, l'électron émis atteindra une énergie cinétique maximale :

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot m \cdot V^2 = h(\nu - \nu_0)$$

Cette équation montre que la courbe représentant l'énergie en fonction de la fréquence est une droite de pente (h) :

$$\text{Tg } \alpha = \frac{E_c - 0}{\nu - \nu_0} ; \text{ par analogie à l'équation précédente, on trouve :}$$

$$\text{Tg } \alpha = h \quad (\text{constante de PLANK})$$

II. INTERACTION ENTRE LA LUMIERE ET LA MATIERE

En dessous de photoémission, un atome ou une molécule n'absorbe que certaines fréquences lumineuses. L'ensemble des fréquences absorbées est appelé spectre d'absorption qui constitue un moyen d'identification d'un atome ou d'une molécule donnée. On exprime les positions de raie (transition électronique) souvent par le nombre d'ondes, avec :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

L'atome est à l'état fondamental s'il n'absorbe par d'énergie du milieu extérieur. Dans le cas contraire, l'électron peut occuper certains niveaux désignés par (n) (nombre quantique).

L'électron ne peut occuper que des niveaux 1,2,3,4 ... ce qui signifie que l'énergie est quantifiée et elle ne peut varier que par quanta d'énergie (paquets).

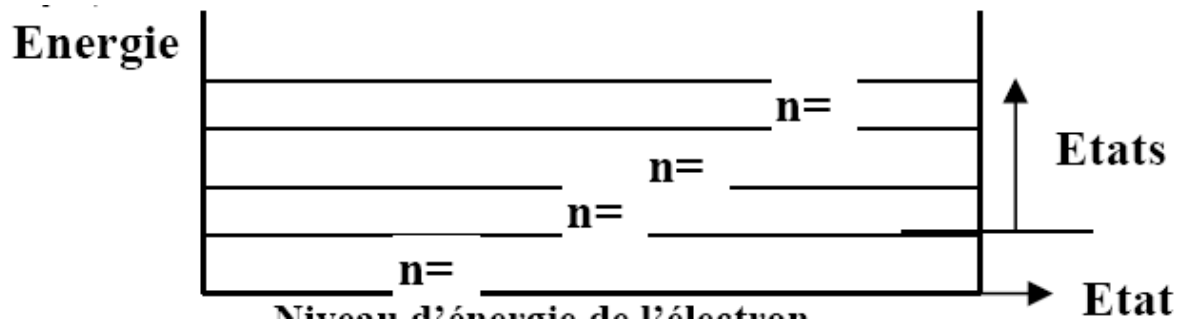
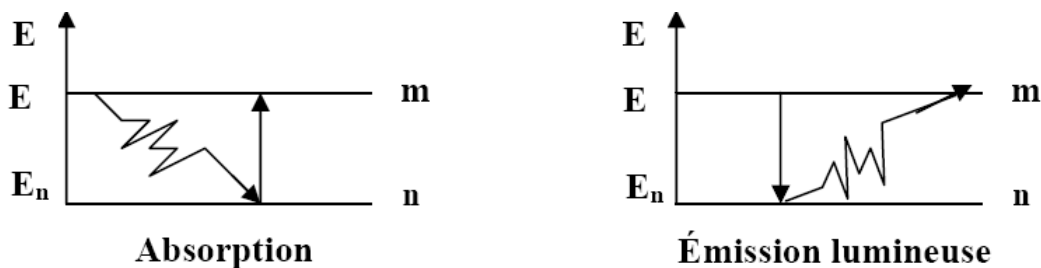


Fig. IV.4. Niveau d'énergie de l'électron

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



Absorption lumineuse : Si l'électron saute d'une orbite de rang n à une orbite de rang m ($n < m$) telle que l'atome passe d'une énergie E_n à une énergie E_m alors l'atome absorbe une radiation de fréquence tel que $\Delta E = h\nu$

Emission lumineuse : Si l'électron saute d'une orbite de rang m à une orbite de rang n ($m > n$) telle que l'atome passe d'une énergie E_m à une énergie E_n alors l'atome émet une radiation de fréquence ν tel que $\Delta E = h \times \nu$.

II.1. SPECTRE D'EMISSION D'HYDROGENE

Le spectre d'émission d'hydrogène est obtenu en appliquant une décharge électrique (ddp) au gaz d'hydrogène dans un tube cathodique qui provoque l'excitation des atomes d'hydrogène. Le retour de ces atomes de l'état excité à l'état fondamental, émettent un rayonnement électromagnétique.

Le rayonnement émis traverse un prisme qui sélectionne les radiations monochromatiques (de même fréquence, même longueur d'onde). Le spectre obtenu, sur la plaque photo, est un spectre constitué de raies très fines de couleurs variées séparées par de larges espaces sombres. Ces spectres ont été découverts par LYMAN (UV), BALMER (Vis), PASCHEN, BRACKETT, PFUND (IR).

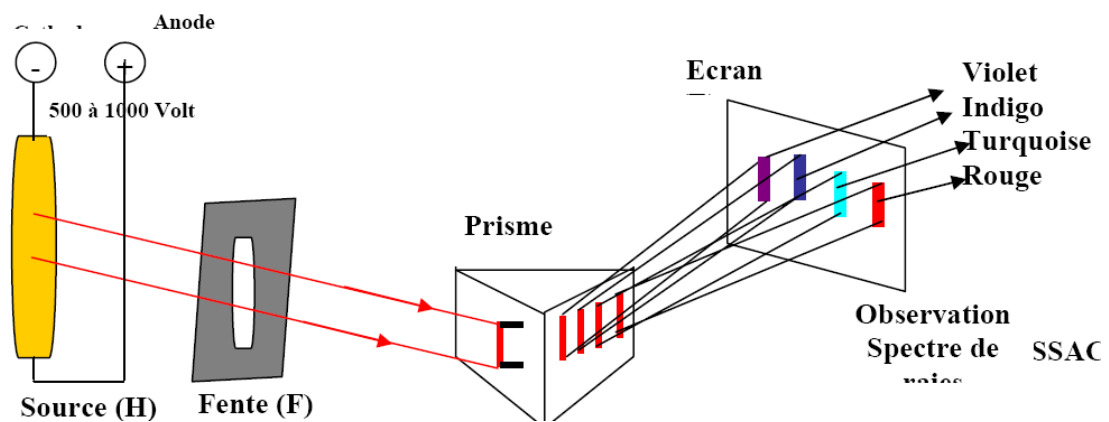


Fig. IV.5. Spectre d'émission d'hydrogène

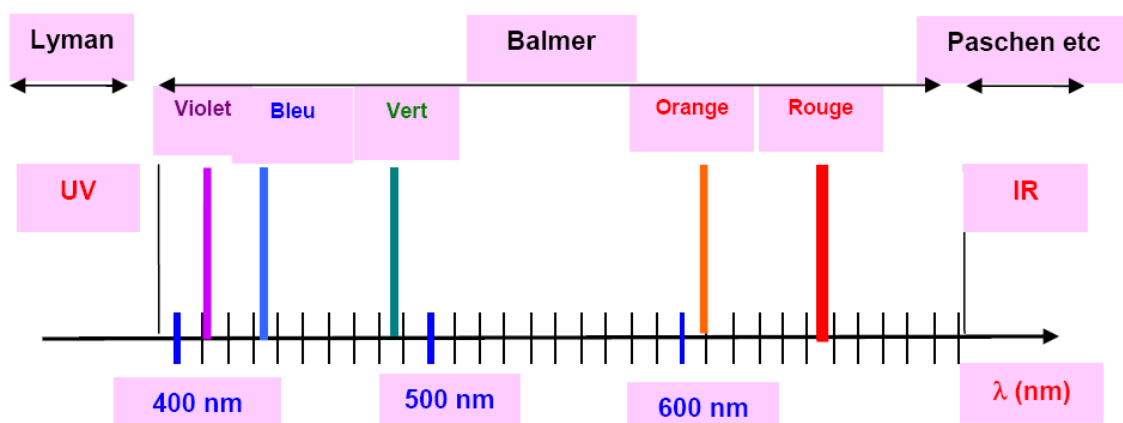


Fig. IV.6. Allure de spectre d'émission d'hydrogène

Raie rouge : $\lambda = 6563 \text{ \AA}$; Raie bleu : $\lambda = 4861 \text{ \AA}$;

Raie Indigo : $\lambda = 4340 \text{ \AA}$; Raie Violet : $\lambda = 4101 \text{ \AA}$

Remarque :

1. Chaque atome a un spectre caractéristique. Pour le spectre étudié précédemment, c'est un spectre de l'atome d'hydrogène et non de la molécule H₂.
2. Les atomes excités émettent des radiations visibles et invisibles
3. Les fréquences émises ont de valeurs bien déterminées.
4. L'ensemble des radiations constitue le spectre.

L'analyse de la lumière émise permet d'observer un spectre discontinu ou spectre de raies dont les longueurs d'ondes peuvent être calculé par une formule empirique : Formule BALMER – RHYDBERG.

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

$\bar{\nu}$: nombre d'onde

λ : longueur d'onde

n : nombre quantique principal

R_H : constante de RHYDBERG : $R_H = 10967757,6 \text{ m}^{-1}$

L'ensemble des raies de BALMER dans le visible constitue la série de BALMER.

Relation de Balmer $\lambda = \frac{B.n^2}{n^2-4}$ avec $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8 \dots$ B = constante

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

II.2. NOTION DE SERIE DE RAIES :

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

- 1) Série de LYMAN (UV) : $n=1$, $m = 2, 3, 4, \dots$
- 2) Série de BALMER (visible) : $n=2$, $m = 3, 4, 5, 6, \dots$
- 3) Série de PASCHEN (IR) : $n=3$, $m = 4, 5, 6, \dots$
- 4) Série de BRACKETT (Proche IR) : $n=4$, $m = 5, 6, \dots$
- 5) Série de PFUND (IR lointain) : $n=5$, $m = 6, 7, 8, \dots$

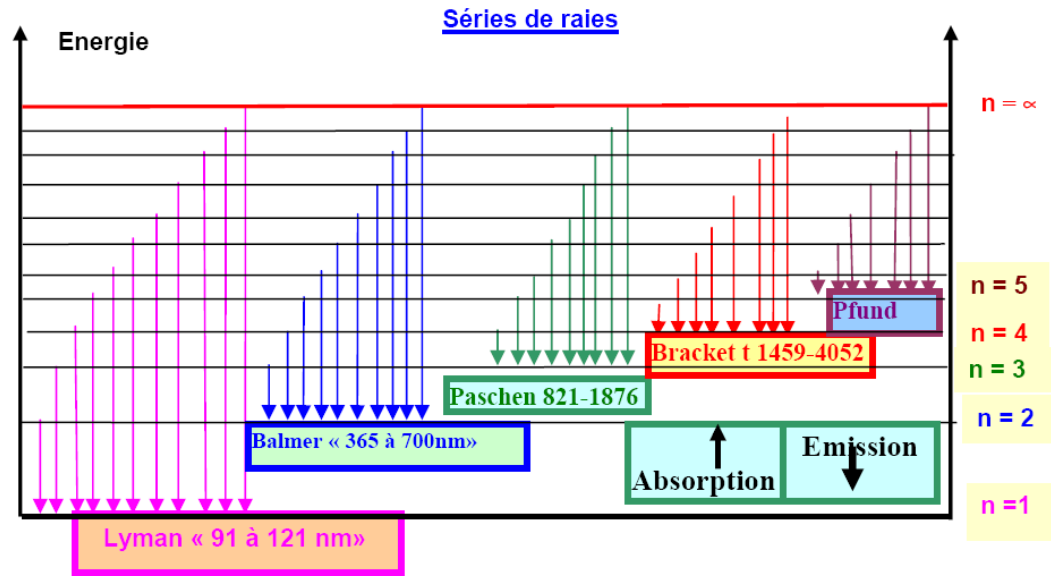


Fig. IV.7. Série de raies

Remarque : λ_{max} et λ_{min}

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

λ_{max} : correspond à la raie maximale : $n=n$ et $m = n+1$

$$\lambda_{max} = \frac{1}{R_H} \left(\frac{n^2 \cdot (n+1)^2}{(n+1)^2 - n^2} \right) = \frac{n^2(n+1)^2}{(2n+1) \cdot R_H}$$

λ_{min} : correspond à la raie limite : $n = n$ et $m \rightarrow \infty$

$$\lambda_{min} = \frac{1}{R_H} \left(\frac{1}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\infty}} \right) \Rightarrow \lambda_{min} = \frac{n^2}{R_H}$$

III. MODELES CLASSIQUES DE L'ATOME

III.1. MODELE DE RUTHERFORD

D'après RUTHERFORD, l'électron tourne autour du noyau en parcourant d'un mouvement uniforme une orbite circulaire de rayon (r).

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces électrostatiques par les forces centrifuges dues à la rotation de l'électron autour de noyau.

Forces exercées sur l'électron :

1. Force électrostatique

$$F_1 = -Z \cdot K \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{avec : } \epsilon_0 : \text{permittivité du vide}$$

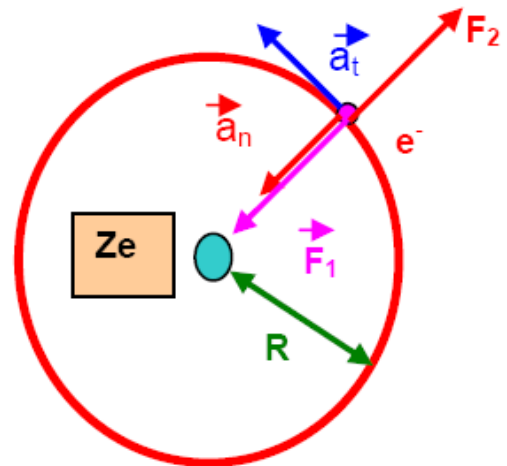
$$K = 9 \cdot 10^9$$

Pour l'atome d'hydrogène :

$$\begin{aligned} Z = 1 ; \quad F_1 &= -K \cdot \frac{e^2}{r^2} \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \end{aligned}$$

2. Force centrifuge

$$F_2 = m \cdot \frac{V^2}{r}$$



Pour que l'électron reste sur l'orbite : $F_1 = -F_2$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = m \cdot \frac{V^2}{r} \dots \dots \dots (1)$$

Energie de l'électron :

C'est la somme de son énergie potentielle E_p et de son énergie cinétique E_c

$$E_T = E_P + E_c \quad \text{avec : } E_c = \frac{1}{2} \cdot mV^2 \dots \dots \dots (2)$$

Energie potentielle

Elle est due à l'attraction du noyau, c'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de l'infini (où son énergie est nulle (par convention)) à la distance r du noyau.

$$E_P = - \int_{\infty}^r F_1 dr = - \int_{\infty}^r - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \left[- \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right]_{\infty}^r$$

$$E_P = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \dots \dots \dots (3)$$

$$E_T = E_P + E_c = \frac{1}{2} \cdot mV^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$$

D'après (1) : $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r \cdot m_e} = V^2$

$$E_T = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r \cdot m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$$

$$E_T = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$$

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

le modèle de l'atome d'hydrogène proposé par RUTHERFORD et PERRIN est en contradiction avec l'expérience :

Ce modèle laisse prévoir :	L'expérience montre que :
<p>1. Un rayonnement spontané : L'électron en mouvement dans un champ électromagnétique rayonne de l'énergie (onde électromagnétique, théorie classique).</p> <p>2. Un atome instable : Lorsque l'atome rayonne, son énergie diminue ce qui entraîne une diminution de rayon (r) et par conséquent la chute de l'électron sur le noyau</p> <p>3. La variation continue de rayon (r) entraîne une diminution de l'énergie E et un rayonnement continu</p>	<p>1. L'atome d'hydrogène dans son état fondamental ne rayonne pas (l'électron reste sur son orbite).</p> <p>2. L'atome d'hydrogène est stable</p> <p>3. Le spectre d'émission d'hydrogène est un spectre de raies (discontinu)</p>

III.2. MODELE DE BOHR

BOHR a repris le modèle de RUTHERFORD mais en se basant sur l'interprétation du spectre de l'atome d'hydrogène (spectre de raies, discontinu). Ce modèle repose sur la théorie des quanta (PLANCK) selon laquelle l'échange d'énergie entre la matière et le rayonnement ne s'effectue que par des quantités finies. Il ne s'applique qu'aux édifices atomiques les plus simples ne possédant qu'un seul électron qu'on appelle **hydrogénoïde** tels que : $H, He^+, Li^{2+} \dots \dots \dots$

Pour remédier aux insuffisances de modèle de RUTHERFORD, BOHR fit deux postulats :

1^{er} postulat :

Dans le modèle atomique de BOHR, l'électron tourne autour de noyau en suivant un mouvement circulaire uniforme sur une orbite de rayon (r). En effet, l'électron gravite sur des orbites circulaires privilégiés appelés **orbites stationnaires** sans rayonner ou émettre d'énergie. Son énergie propre reste constante tant qu'il demeure sur l'une de ces orbites.

BOHR postulat d'une manière arbitraire que le moment cinétique de l'électron $m_e \cdot V \cdot r$ ne peut prendre que des valeurs discrètes égales à des multiples entiers de $\frac{h}{2\pi}$

$$m_e \cdot V \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (5) ; \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$$

Il en résulte que seules certaines valeurs de (r) sont permises.

2^{ème} postulat :

Un atome n'émet ou n'absorbe de rayonnement lumineux que lorsque l'électron passe d'une orbite stationnaire à une autre ; l'énergie correspondante est la différence d'énergie ΔE entre le niveau de départ et le niveau d'arrivée de l'électron :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

III.2.1. Rayon des orbites stationnaires

$$(1) : K \cdot \frac{e^2}{r^2} = m_e \cdot \frac{V^2}{r} \Rightarrow r = k \cdot \frac{e^2}{m_e \cdot V^2}$$

$$(5) : m_e \cdot V \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} \Rightarrow V = \frac{n \cdot h}{2\pi \cdot m_e \cdot r}$$

$$V^2 = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot m_e^2 \cdot r^2} \Rightarrow r = \frac{K \cdot e^2}{m_e} \cdot \frac{4\pi^2 \cdot m_e^2 \cdot r^2}{n^2 \cdot h^2}$$

$$r = \frac{n^2 \cdot h^2}{4\pi^2 \cdot K \cdot m_e e^2} \dots \dots \dots (6)$$

Avec : $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$

$$r_n = n^2 \cdot \frac{h^2 \cdot 4\pi\epsilon_0}{4\pi^2 \cdot m_e e^2} = n^2 \cdot \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e e^2}$$

$$r_n = n^2 \cdot a_0 ; \quad r_n = n^2 \cdot 0,529$$

$$a_0 = \frac{h^2 \cdot \epsilon_0}{\pi \cdot m_e e^2} = 0,529 \text{ Å} \text{ c'est le rayon de BOHR.}$$

III.2.2. Energie de l'électron sur une orbite :

$$E_T = -\frac{K \cdot e^2}{2 \cdot r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \dots \dots \dots (4)$$

En combinant les équations (4) et (6), on obtient :

$$E_T = -\frac{K \cdot e^2}{2 \cdot r} = -\frac{K \cdot e^2}{2} \cdot \frac{4\pi^2 \cdot K \cdot m_e \cdot e^2}{n^2 \cdot h^2} = -\frac{2 \cdot K^2 \cdot \pi^2 \cdot m_e \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2}$$

On a : $E_n = \frac{E_1}{n^2}$

Avec :

$$E_1 = -\frac{2 \cdot K^2 \cdot \pi^2 \cdot m_e \cdot e^4}{h^2} = -21,8 \cdot 10^{-19} \text{ joule} = -13,6 \text{ eV}$$

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

III.2.3. Interprétation par la théorie de BOHR du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (relation entre le nombre d'ondes et les niveaux d'énergie)

Lorsqu'un électron passe d'une orbite (n_1) de niveau d'énergie (E_1) à une orbite (n_2) de niveau d'énergie (E_2), la variation d'énergie ($\Delta E_{1,2}$) est donnée par la relation :

$$\Delta E_{1,2} = E_2 - E_1 = -\frac{2 \cdot K^2 \cdot e^4 \cdot \pi^2 \cdot m_e}{h^2 \cdot n_2^2} - \left(-\frac{2 \cdot K^2 \cdot e^4 \cdot \pi^2 \cdot m_e}{h^2 \cdot n_1^2} \right)$$

$$\Delta E_{1,2} = \frac{2 \cdot K^2 \cdot e^4 \cdot \pi^2 \cdot m_e}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Cette variation d'énergie correspond à une radiation lumineuse de fréquence ν tels que :

$$\Delta E_{1,2} = h \cdot \nu$$

$$\text{D'où : } \nu = \frac{\Delta E_{1,2}}{h} = \frac{2.K^2.e^4.\pi^2.m_e}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

En faisant apparaitre le nombre d'onde de la radiation lumineuse :

$$C = \lambda \cdot \nu \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{C}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2.K^2.e^4.\pi^2.m_e}{h^3.C} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots \dots \dots (7)$$

$$\text{Posons : } R_H = \frac{2.K^2.e^4.\pi^2.m_e}{h^3.C} \dots \dots \dots (8)$$

$$\text{On trouve la formule de HERTZ : } \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots \dots \dots (9)$$

$$R_H = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ (constante de RHYDBERG)}$$

III.2.4. Application aux hydrogénoides

La théorie de BOHR n'est pas générale, elle ne s'applique qu'à l'atome d'hydrogène et aux ions hydrogénoides, constitués par un noyau de charge $(+Ze)$ autour duquel gravite un seul électron.

$$\text{La force électrique devient : } F_1 = -K.Z \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

Un calcul analogue à celui de l'hydrogène conduit à :

$$r_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{4 \cdot \pi^2 \cdot K \cdot m_e \cdot e^2 \cdot Z}$$

$$r_{\text{hydrogénoïde}} = \frac{r_{\text{hydrogène}}}{Z} \dots \dots \dots (10)$$

$$E_{hydrog\acute{e}noide} = - \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot K^2 \cdot m_e \cdot e^4}{n^2 \cdot h^2} \cdot Z^2 \Rightarrow$$

$$E_{hydrog\acute{e}noide} = E_{Hydrog\grave{e}ne} \cdot Z^2 \dots \dots \dots (11)$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_{hydrog\grave{e}ne} \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$R_{hydrogenoide} = R_{hydrog\grave{e}ne} \cdot Z^2 \dots \dots \dots (12)$$

III.2.5. Insuffisance de modèle de BOHR

Le modèle de BOHR (prix Nobel en 1922) ne permit pas de décrire avec succès les spectres des atomes poly-électroniques. Alors on chercha à l'améliorer ; SOMMERFIELD proposa de compliquer le modèle en faisant intervenir des orbites elliptiques au lieu de simples orbites circulaires de BOHR (on retrouve l'analogie du système solaires avec les orbites elliptiques de KEPLER). Cette modification entraine l'apparition de deux nombres quantiques (l,m), mais ne permet pas non plus de décrire correctement les gros atomes. Ce modèle fut abandonné et remplacé par le *modèle quantique (ou ondulatoire)*.

En d'autres termes, le modèle de BOHR ne permit pas de décrire avec succès les atomes poly-électroniques. Il ne prend pas en considération l'effet d'attraction du noyau sur les autres électrons. Ce phénomène est dit *effet d'écran*.

Dans ce cas de figure, on a : $F_1 = K \cdot (Z - \sigma) \cdot \frac{e^2}{r^2}$

Où : σ désigne la constante d'écran. Elle représente l'effet d'obstacle des autres électrons sur la force électrostatique.

Alors :

$$\bar{\nu} = R_H \cdot (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

En étudiant le spectre des atomes poly-électroniques, MOSELY a trouvé une relation entre la fréquence (ν) et la constante d'écran (σ).

$$\sqrt{\nu} = K(Z - \sigma) \text{ d'où } \nu = K^2 \cdot (Z - \sigma)^2 \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{K^2}{c} (Z - \sigma)^2$$

Il a pu déterminer les constantes d'écran pour les raies suivantes :

$$K_\alpha, K_\beta \quad (\sigma = 1) ; L_\alpha, L_\beta \quad (\sigma = 7,4)$$

IV . MODELE BASE SUR LA MECANIQUE ONDULATOIRE

IV.1. Dualité onde-corpusule et relation de DE BROGLIE

Par analogie avec la lumière, DE BROGLIE (1924) a postulé que toute particule matérielle animée d'une vitesse (V) ayant une masse (m) pouvait être associée à une onde telle que sa longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{m.V} \dots \dots \dots (13)$$

$$h.v = E_0 + \frac{1}{2} mV^2 = h\nu_0 + \frac{1}{2} mV^2 \Rightarrow h(v - \nu_0) = \frac{1}{2} mV^2$$

$$\frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow h.c \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{\nu_0} \right) = \frac{1}{2} mV^2$$

$$\Delta E = m.C^2, \quad h.v = m.C^2$$

$$v = m.\frac{C^2}{h} = m.\frac{C}{h} \Rightarrow \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda} = m.\frac{c}{h} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{m.C}$$

Ce postulat est à la base d'une nouvelle mécanique : *mécanique ondulatoire* qui a permis de résoudre les contradictions et les difficultés de la mécanique classique.

Remarques :

1. L'onde DE BROGLIE n'est pas en général une onde électromagnétique. Elle n'est électromagnétique que si la particule est un photon.
2. La particule peut être petite ou grande, chargée ou non (un électron, un noyau, une balle, un satellite...)

IV.2. Principe d'incertitude d'HEISENBERG

Ce principe affirme qu'il est impossible de mesurer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'un corpuscule.

$$\Delta P_x = m.\Delta V \quad (P : \text{quantité de mouvement} = m.V)$$

$$\text{Il s'écrit : } \Delta(m.V).\Delta x \geq \bar{h} \dots \dots \dots (14)$$

$$\text{Avec : } \bar{h} = \frac{h}{2\pi}$$

Cette relation signifie que si on peut mesurer théoriquement (x) avec précision ($\Delta x \rightarrow 0$), alors (ΔV) deviendra grand car : $\Delta V \geq \frac{\bar{h}}{m.\Delta x}$

Exemple :

Calculer pour deux particules l'incertitude sur l'abscisse Δx . L'erreur relative sur la vitesse étant supposée égale à $10^{-5} V$, l'incertitude (ΔV) et (ΔP) sera de $10^{-5} m.V$

Solution :

D'après la relation : $m. \Delta V. \Delta x \geq \hbar \Rightarrow \Delta x = \frac{\hbar}{10^{-5}.m.V}$

Echelle macroscopique	Echelle microscopique
<p><u>Un plomb de chasse</u></p> <p>Masse : 1 g Vitesse : 30 m/s Précision : 10^{-5}</p> $\Delta x = \frac{6,62.10^{-34}}{10^{-5}.10^{-3}.30.2.3,14} = 0,0351.10^{-21}m$ <p>Résultat inappreciable</p>	<p><u>L'électron</u></p> <p>Masse : $9,11.10^{-31}$ kg Vitesse : 3.10^6 m/s Précision : 10^{-5}</p> $\Delta x = \frac{6,62.10^{-34}}{10^{-5}.9,11.10^{-31}.3.10^6.2.3,14} = 0,39.10^{-4}m$ <p>Résultat important</p>

Donc le principe d'incertitude d'HEISENBERG est important à l'échelle atomique.

IV.3. FONCTION D'ONE ET EQUATION DE SHCRÖDINGER

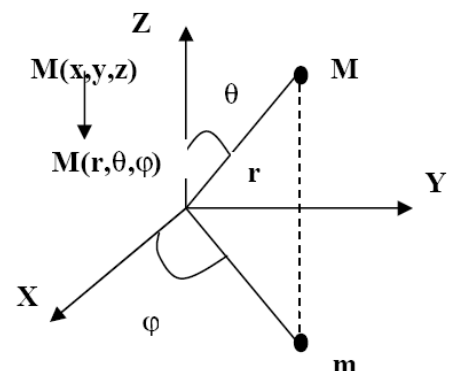
Chaque état d'un système microscopique est caractérisé par une fonction de coordonnées x, y, z, t appelée **fonction d'onde**.

Cette fonction d'onde est une fonction mathématique qui caractérise le comportement d'une particule en un point $M(x, y, z)$ de l'espace à un instant (t). Elle est notée : $\psi(x, y, z, t)$.

C'est le carré de cette fonction ψ^2 qui a une signification physique ; il représente la **probabilité de présence de la particule**.

IV.3.1. Probabilité de présence

On appelle $dP = |\psi|^2 dV$ la probabilité de présence de l'électron à l'instant (t) dans l'élément de volume dV . Pour tout l'espace :



$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dV = 1$$

L'électron se trouve quelque part dans le volume V ; la fonction ψ est alors normée (normalisation des fonctions d'ondes).

IV.3.2. Equation de SCHRÖDINGER

En 1926, SCHRÖDINGER a postulé que la fonction d'onde $\psi(x, y, z, t)$ est une solution de l'équation :

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

Où : m : masse de la particule

$$E_p: (Energie potentielle) = -\frac{Z.K.e^2}{r}$$

Si

on

pose :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_p \equiv \text{Hamiltonien}$$

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

$$\begin{aligned} H &= -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] + E_p = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot \Delta + E_p \\ &= -\frac{\bar{h}^2}{2m} \cdot \Delta + E_p \end{aligned}$$

$$\text{Avec : } \bar{h} = \frac{h}{2\pi} \quad ; \quad E_p = -\frac{Z.K.e^2}{r}$$

L'équation de SCHRÖDINGER effectue (englobe) la synthèse des aspects corpusculaires et ondulatoires de la particule microscopique.

a. Aspects ondulatoires

Pour un système unidimensionnel, une onde stationnaire ont l'amplitude est indépendante du temps :

$$\psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \dots \dots \dots (15)$$

b. Aspects corpusculaires

$$\text{D'après DE BROGLIE : } mV = P = \frac{h}{\lambda} \dots \dots \dots (16)$$

c. Conservation d'énergie

$$E = E_c + E_p(x) \dots \dots \dots (17)$$

La combinaison de ces trois équations conduit à l'équation de SCHRÖDINGER.

Considérons le cas le plus simple d'une particule se déplaçant sur un axe (x) dans un potentiel $E_p(x)$ indépendant du temps :

$$\psi(x) = \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$1^{\text{ère}} \text{ dérivée : } \frac{d\psi}{dx} = - \frac{2\pi}{\lambda} \psi_0 \sin \frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$2^{\text{ème}} \text{ dérivée : } \frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{2\pi}{\lambda} \psi_0 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi_0 \cdot \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \dots \dots \dots (18)$$

$$\text{Mais d'après DE BROGLIE : } m \cdot V = p = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{mV} \dots \dots \dots (19)$$

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot mV^2 \Rightarrow 2E_c = m \cdot V^2 ; \quad E = E_c + E_p(x) \Rightarrow E_c = E - E_p(x)$$

D'où :

$$2 (E_c - E_p(x)) = m \cdot V^2 \dots \dots \dots (20)$$

$$(18) \equiv \frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi_0 \cdot \cos \frac{2\pi x}{\lambda} = - \frac{4\pi^2}{h^2} m^2 \cdot V^2 \cdot \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2}{h^2} m \cdot m \cdot V^2 \cdot \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} = - \frac{4\pi^2}{h^2} m \cdot 2 \cdot E_c \cdot \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{4\pi^2}{h^2} m \cdot 2 \cdot (E - E_p(x)) \cdot \psi_0 \cos \frac{2\pi x}{\lambda} = - \frac{8\pi^2}{h^2} m \cdot (E - E_p(x)) \cdot \psi(x)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} m \cdot E \psi(x) - \frac{8\pi^2}{h^2} m \cdot E_p(x) \cdot \psi(x) = 0 \dots \dots \dots (21)$$

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} + E_p(x) \cdot \psi(x) = E\psi(x) \quad \text{Equation de SCHRÖDINGER}$$

Les inconnus sont E et $\psi(x)$.

La fonction d'onde ψ satisfait à l'équation dite de SCHRÖDINGER doit être :

1. Il faut que $\psi(x, y, z)$ soit définie en tout point de l'espace ;
2. Il faut que $\psi(x, y, z)$ soit continu en tout point de l'espace ;
3. Quand $(x, y, z) \rightarrow \infty \Rightarrow \psi(x, y, z) \rightarrow 0$.

IV.4. Résultats de la résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de SCHRÖDINGER s'écrit :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \Delta - \frac{e^2}{4 \cdot \pi \epsilon_0 r} \right) \cdot \psi = E\psi \dots \dots \dots (22)$$

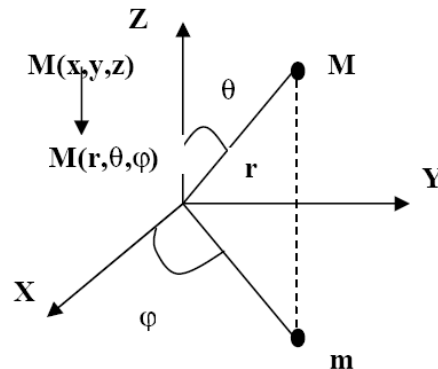
Le choix des coordonnées cartésiennes pour étudier le problème n'est pas approprié, et à cause de la symétrie sphérique de l'atome, on choisit les coordonnées sphériques (r, θ, φ)

$$\text{Avec : } x = r \cdot \sin \theta \cos \varphi \quad 0 < r < \infty$$

$$y = r \cdot \sin \theta \sin \varphi \quad 0 < \theta < \pi$$

$$z = r \cdot \cos \theta \quad 0 < \varphi < 2\pi$$

$$\text{Où : } dv = dx dy dz = 4\pi r^2 dr$$



$$dv = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot r^2 dr = [\cos \theta]_0^\pi \cdot [\sin \varphi]_0^{2\pi} r^2 dr$$

Remarque : $\psi(x, y, z) \rightarrow \psi(r, \theta, \varphi)$

La résolution se fait en mettant la fonction $\psi(r, \theta, \varphi)$ sous forme d'un produit de deux fonctions :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

La résolution de l'équation de l'équation de $H\psi = E\psi$ ne conduira à des solutions acceptables que pour certaines valeurs de l'énergie ; et compte tenu des valeurs propres de l'énergie et des fonctions propres :

$$H\psi_n = E_n \psi_n \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

En effet, à chaque solution de l'équation de SCHRÖDINGER correspond une valeur , E .

Pour l'atome d'hydrogène, les valeurs propres de l'énergie sont données par la relation :

$$E_n = \frac{m \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0 \cdot n^2 \cdot h^2}$$

Pour $n = 1$ $E_1 = -13,6 \text{ eV}$

La résolution rigoureuse de ces équations différentielles est possible. Une infinité de solution existe. Les conditions mathématiques du calcul des orbitales introduisent trois nombres entiers n, l, m tels que :

$$n \in \mathbb{N}^*; \quad 0 < l \leq n - 1 ; \quad -l < m < +l$$

Dans le cas de l'atome d'hydrogène la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER est possible et elle donne :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \dots \dots \dots (23)$$

$$\text{Et : } \psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \dots \dots \dots (24)$$

IV.5 LES NOMBRES QUANTIQUES ET NOTION D'ORBITALE ATOMIQUE

IV.5.1. LES NOMBRES QUANTIQUES

L'état quantique de l'électron est défini par quatre nombres quantiques

a. Nombre quantique principal (n)

Il est caractérisé le niveau occupé par l'électron ou la couche qu'il occupe. Cette couche, elle est parfois désignée par une lettre majuscule.

$$n = 1 \quad \rightarrow \text{couche } K$$

$$n = 2 \quad \rightarrow \text{couche } L$$

$$n = 3 \quad \rightarrow \text{couche } M$$

$$n = 4 \quad \rightarrow \text{couche } N$$

b. Nombre quantique secondaire (ou azimutal) (l) :

Il caractérise la sous couche occupée par l'électron. Avec $0 \leq l \leq n - 1$

$$l = 0 \rightarrow \text{sous couche } s$$

$$l = 1 \rightarrow \text{sous couche } p$$


$$l = 2 \rightarrow \text{sous couche } d$$

$$l = 3 \rightarrow \text{sous couche } f$$

c. Nombre quantique magnétique (m) :

Il caractérise la case quantique occupée par l'électron et fixe son orientation dans le champ magnétique. Sa valeur est fonction de la valeur du nombre quantique secondaire (l).

$$-l \leq m \leq +l ; \text{ soit } 2l + 1 \text{ Valeurs différentes.}$$

Graphiquement, ce nombre est représenté par un **rectangle** :  on représente autant de rectangle qu'il y a de valeurs possibles de (m)

Ces trois nombres quantiques définissent une case quantique et celle-ci contient deux électrons. Pour distinguer entre les deux électrons, on introduit un quatrième nombre quantique de *spin* (s).

d. Nombre quantique de spin (s) :

Il caractérise le mouvement de l'électron sur lui-même et peut prendre seulement deux valeurs différentes ($\pm \frac{1}{2}$)

$$\text{Par convention : } S = +\frac{1}{2} :: \uparrow ; \quad S = -\frac{1}{2} :: \downarrow ; \quad \boxed{\uparrow\downarrow}$$

IV.5.2. Orbitales atomiques

On appelle les orbitales atomiques les fonctions propres de $H\psi_n = E_n\psi_n$. Chaque fonction d'ondes, solution de l'équation de SCHRÖDINGER, est appelée habituellement **orbitale atomique**.

Une orbitale définit à la fois un niveau d'énergie et la géométrie de la région de l'espace dans laquelle l'électron se trouve.

$$\psi_{1,0,0} = 1S = A_1 e^{-r/a_0}$$

$$\psi_{2,0,0} = 2S = A_2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2.a_0}$$

a_0 : rayon de la 1^{ère} orbite de BOHR

A_1 et A_2 : sont des constantes se déduisant de la conditions de normalisation de la fonction d'onde (la probabilité de présence de l'électron dans tout l'espace = 1).

Remarque :

Les fonction d'onde e 1S et 2S ne dépendent que de (r) (pas de partie angulaire). Ce sont des orbitales atomiques de symétrie sphérique.

$$\psi_{2,1,0} = 2p_0 = B_0 \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2.a_0}} \cdot \cos \theta$$

$$\psi_{2,1,1} = 2p_1 = B_1 \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2.a_0}} \cdot \sin \theta \cos \varphi$$

$$\psi_{2,1,-1} = 2p_{-1} = B_2 \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{2.a_0}} \cdot \sin \theta \sin \varphi$$

Les fonctions d'ondes ($2p$) dépendent de r, θ et φ . Ce sont des orbitales atomiques directionnels.

CONCLUSION : L'état d'un électron est défini par : n, l, m et s

IV.5.2.1. Description des orbitales atomiques :

a- Orbitale S : $l = m = 0$

Indépendance par rapport à θ et φ . Ceci définit une sphère de rayon (r) et centrée sur le noyau.



Orbitale 1S



Orbitale 2S

b- Orbitale p : $l = 1$; $m = -1, 0, +1$: (p_{-1}, p_0, p_{+1})

Pour un électron dans un état décrit par l'orbitale (p_x) : la probabilité est maximale selon (x) , nulle selon les axes $(y$ et $z)$ sur le noyau.

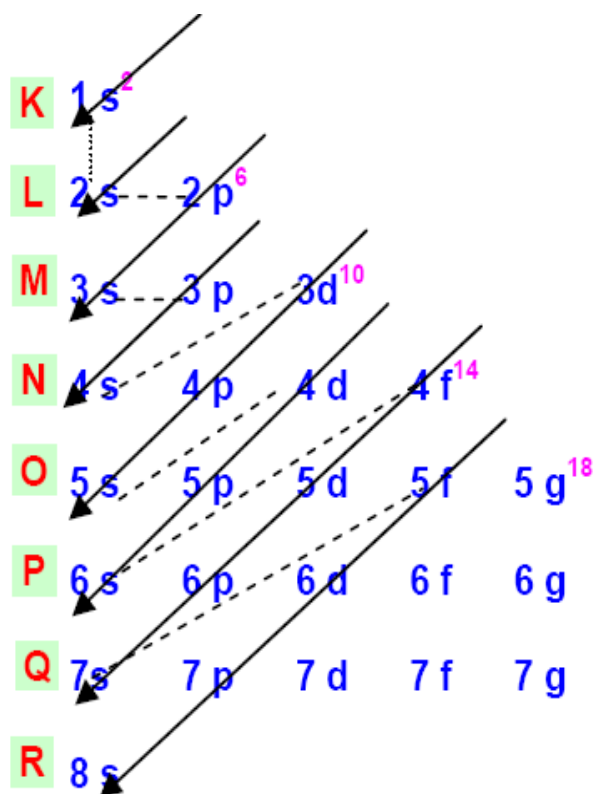
V. ATOMES POLYELECTRONIQUES EN MECANIQUE ONDULATOIRE

Soit un atome poly-électronique dont les orbitales atomiques sont définies par $\psi_{n,l,m}$ auxquelles correspondent des énergies $E_{n,l,m}$. Le remplissage de ces orbitales par les Z électrons suit les règles suivantes :

1. Chaque sous couche a un niveau d'énergie associée qui lui est propre
2. Les cases quantiques de la même sous couche ont la même énergie indépendamment de m et de s
3. L'ordre des niveaux d'énergie des sous couches est donné par la règle de **KLECHOWSKI**

V.a Règle de KLECHOWSKI

L'ordre de remplissage des diverses couches et sous couches se fait par ordre croissant d'énergie $(n + l)$. D'où : $1s / 2s \ 2p / 3s \ 3p / 4s \ 3d \ 4p / 5s \ 4d \ 5p / 6s \ 4f \ 5d \ 6p / 7s \ 5f \ 6d \ 7p$



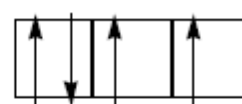
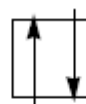
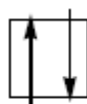
Exemple : comparaison entre E_{4s} et E_{3d}

$$E_{4s} : n + l = 4 + 0 = 4$$

$$E_{3d} : n + l = 3 + 2 = 5$$

$$E_{3d} > E_{4s}$$

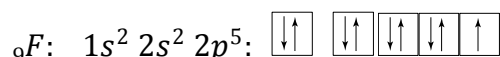
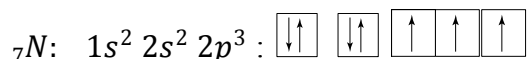
Exemple : ${}_{80}\text{O}$ ($z = 80$): $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^4$



V.3. Règles de remplissages des orbitales atomiques:

Lorsqu'on désire obtenir la configuration électronique de l'état fondamental, il faut savoir combien d'électrons doivent être distribués mais aussi comment et où il faut les placer. Cette construction est régie par le principe d'édification qui utilise les règles suivantes :

- Principe de la stabilité** : le remplissage des orbitales atomiques se fait par ordre croissant de leur énergie, c-à-d, de la plus basse énergie à la plus élevée.
- Principe de PAULI** : deux électrons d'un atome ne peuvent pas avoir les mêmes nombres quantiques (n,l,m,s), c-à-d, ne peuvent pas avoir le même état quantique.
- Règle de HUND** : dans une même sous couche, les électrons occupent le maximum de cases quantiques.

Exemple :**Utilisation des cases quantiques :**

- Le nombre de cases quantiques pour une sous couche donnée est égal à $(2l+1)$

Exemple : sous couche p : $l = 1$; $m = -1, 0, +1$ dont 03 orbitales : $\begin{array}{|c|c|c|} \hline & & \\ \hline \end{array}$

- Pour un (n) donné, le nombre d'électron maximale est égal : **$2 \cdot n^2$**

Exemple : $n = 3, l = 2, m = 2l+1 = 5$ valeurs : $-2, -1, 0, +1, +2$

Configuration électronique simplifiée**Configuration du gaz rare + couche externe**

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

Gaz rare	Symbole	Nombre d'électrons	
Helium	He	2	$2 < Z < 10$
Néon	Ne	10	$10 < Z < 18$
Argon	Ar	18	$18 < Z < 36$
Krypton	Kr	36	$36 < Z < 54$
Xénon	Xe	54	$54 < Z < 86$
Radon	Rn	86	$Z > 86$

Exemple :

Pour : $Z = 53$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$

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

Couche de valence :

C'est la couche la plus externe occupée par les électrons ou bien la couche dont le (n) est plus élevée (si une sous couche interne n'est pas totalement remplie, on considère cette sous couche comme faisant partie de la couche de valence). C'est cette couche qui est l'origine des propriétés chimiques des éléments.

Exemple :

$$Z=32 \quad {}_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2 \quad n=4 \text{ couche de valence}$$

$$Z=23 : {}_{18}[\text{Ar}] \underline{4s^2 3d^3} \text{ couche de valence (partie soulignée)}$$

Les électrons de valences :

Ce sont les électrons appartenant à la couche de valence.

Structure électronique des ions :**Exemple :**

$${}_{11}\text{Na} : {}_{10}[\text{Ne}] 3s^1 \quad ; \quad {}_{11}\text{Na}^+ : {}_{10}[\text{Ne}] 3s^0$$

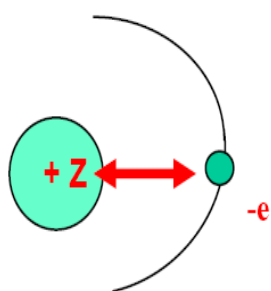
$${}_{17}\text{Cl} : {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^5 \quad ; \quad {}_{17}\text{Cl}^- : {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$$

$${}_{26}\text{Fe} : {}_{18}[\text{Ar}] 4s^2 3d^6 \quad ; \quad {}_{26}\text{Fe}^{2+} : {}_{18}[\text{Ar}] 4s^0 3d^6 \quad ; \quad {}_{26}\text{Fe}^{3+} : {}_{18}[\text{Ar}] 4s^0 3d^5$$

V.4. EFFET D'ECRAN : Approximation de SLATER

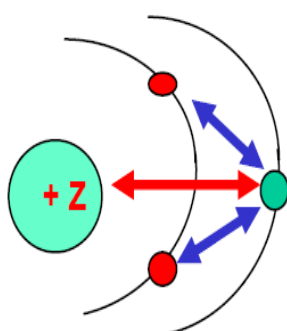
Les règles de SLATER permettent d'appliquer les résultats du modèle de BOHR aux atomes poly-electroniques.

Atome Hydrogénoïde



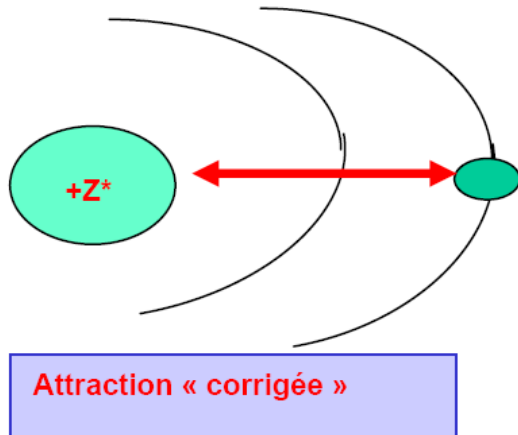
Attraction

Atome polyélectronique



Attraction et répulsion

Les autres électrons font écran entre le noyau et l'électron étudié.

Modèle de SLATER :

La charge réelle Z est remplacée par une charge hypothétique (Z^*).

La charge nucléaire effective (Z^*) tient compte à la fois de l'attraction *noyau – électron* et des répulsions *électrons – électron* (effet d'écran).

Avec :

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

σ : constante d'écran .

SLATER a énoncé les règles qui permettent d'exprimer cet effet d'écran (σ)

V.4.1. Règles de SLATER :

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

Groupes de SLATER :

[1S] ; [2 s, 2 p] ; [3 s, 3 p] ; [2 d] ; [4 s, 4 p] ; [4 d] ; [4 f] ; [5 s, 5 p] ; [5 d] ; [5 f] ...

2. Valeurs des constantes d'écran :

2.1. Électron du même groupe : $\sigma = 0,35$ (sauf pour 1 s où $\sigma = 0,3$)

2.2. Electron d'un groupe plus externe : l'électron est situé à droite du groupe étudié :
 $\sigma = 0$

2.3. Electron d'un groupe plus interne : l'électron est situé à gauche du groupe étudié, on désigne deux cas :

a. les électrons du groupe immédiatement inférieur (n-1) ont un effet d'écran : $\sigma = 0,85$

b. les électrons des groupes plus internes (n-2), (n-3), (n-4)... ont un effet d'écran : $\sigma = 1$

2.4. L'électron étudié appartient à un groupe (nd) ou (nf) :

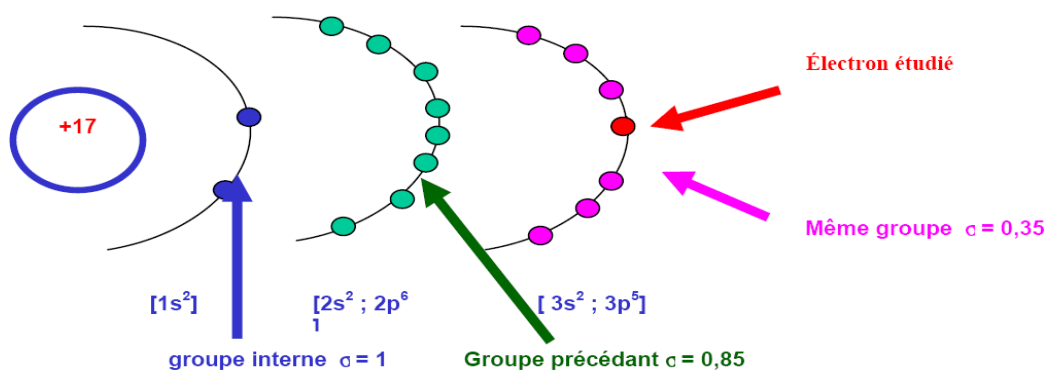
- Les électrons de tous les groupes plus internes (n-1), (n-2), (n-3)... ont un effet d'écran :
 $\sigma = 1$

Résumé des constantes d'écran

Constantes d'écran

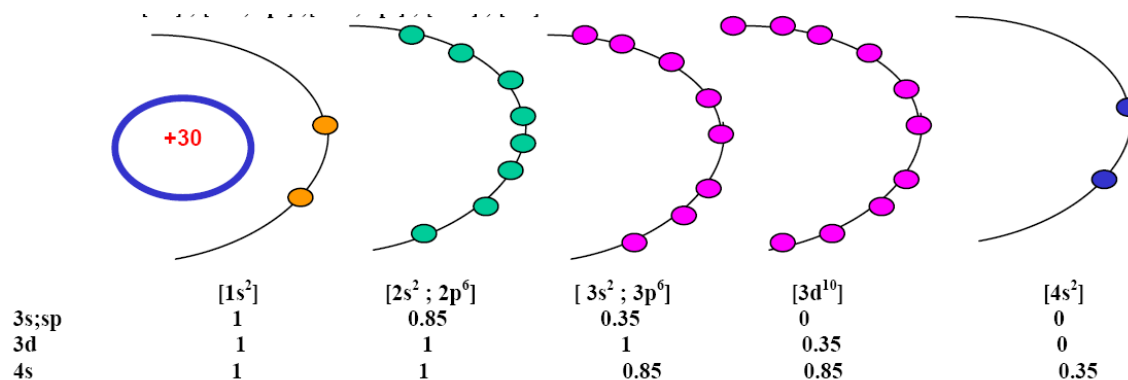
Electron d'origine	Contribution des autres électrons					
	n-2, n-3...	n-1	n			n+1, n+2...
			s, p	d	f	
s, p	1	0,85	0,35	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

Exemple 1 : Cl : Z = 17 : $1s^2$; $2s^2 2p^6$; $3s^2 3p^5$



$$Z^* = 17 - (6 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 6,1$$

Exemple 2 : Zn : Z = 30 : $1s^2$; $2s^2 2p^6$; $3s^2 3p^6$; $3d^{10}$; $4s^2$



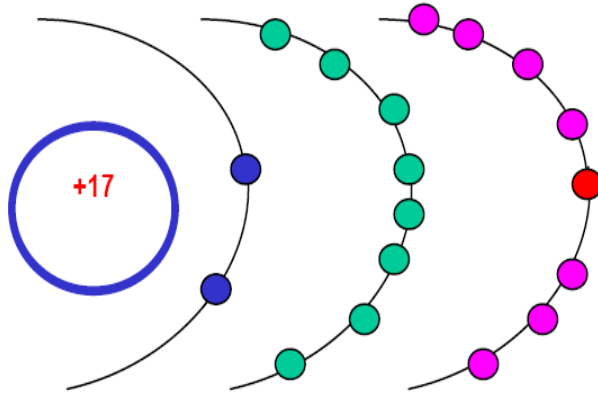
$$Z_{4s}^* = 30 - (1 * 0,35) - (18 * 0,85) - (8 * 1) - (2 * 1) = 4,35$$

$$Z_{3d}^* = 30 - (9 * 0,35) - (8 * 1) - (8 * 1) - (2 * 1) = 8,85$$

$$Z_{3s,3p}^* = 30 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 18,75$$

Pour les ions :

$$Z^* = 17 - (7 * 0,35) - (8 * 0,85) - (2 * 1) = 5,75$$



Pour un hydrogénoïde :

BOHR . : $r = a_0 \cdot \frac{n^2}{Z}$ avec : $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$

Pour les atomes poly-electroniques, on remplace (Z) par (Z^*) et (n) par (n^*) :

$$r = a_0 \cdot \frac{n^{*2}}{Z^*}$$

Avec :

$$n^* = 1 \text{ pour } n = 1$$

$$n^* = 2 \text{ pour } n = 2$$

$$n^* = 3 \text{ pour } n = 3$$

$$n^* = 3,7 \text{ pour } n = 4$$

$$n^* = 4 \text{ pour } n = 5$$

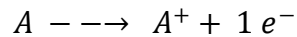
$$n^* = 4,2 \text{ pour } n = 6$$

Rayon ionique :

L'ajout d'un ou plusieurs électrons augmente l'effet d'écran et diminue (Z^*) ce qui fait augmenter le rayon. Les anions sont donc toujours plus gros que leurs atomes neutres d'origines. Inversement, si on enlève des électrons, l'effet d'écran diminue donc (Z^*) augmente ce qui fait diminuer le rayon. Les cations sont donc toujours plus petits que leurs atomes d'origine.

$$\text{Ajout d'électrons} \rightarrow \text{effet d'écran} \uparrow \Rightarrow Z^* \downarrow \Rightarrow r \uparrow$$

$$\text{Retrait d'électrons} \rightarrow \text{effet d'écran} \downarrow \Rightarrow Z^* \uparrow \Rightarrow r \downarrow$$

V.4.3. ENERGIE D'IONISATION

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

L'énergie de l'électron est nulle puisqu'il y a eu ionisation et que l'électron est à l'infini et n'a plus d'interaction avec le noyau

$$E_{e^-} = 0 \text{ (pas d'interaction avec le noyau).}$$

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

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

Energies orbitales

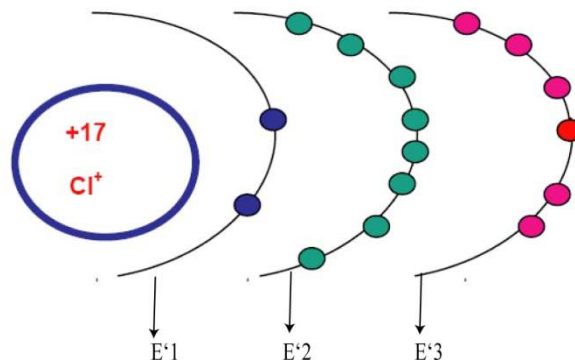
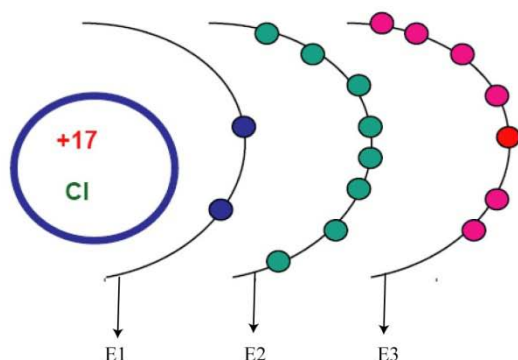
$$\text{Selon BOHR : } E_n = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\text{Selon SLATER : } E_{n,l} = -13,6 \cdot \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

L'énergie de l'atome = somme des énergies orbitales de tous les électrons.

Exemple :

chlore



$$: [1 s^2]: [2 s^2, 2 p^6]: [3 s^2, 3 p^5]$$

$$[1 s^2]: [2 s^2, 2 p^6]: [3 s^2, 3 p^4]$$

$$E_{Cl} = 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3$$

$$E_{Cl^+} = 2 E'_1 + 8 E'_2 + 6 E'_3$$

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

$$\text{Slater} : E_{n,l} = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$$

L'énergie orbitale d'un électron ne dépend que Z^* et de n ; si ces deux grandeurs sont identiques , l'énergie sera la même. C'est le cas des couches internes qui ne sont pas concernées par l'ionisation. On a donc : $E_1 = E'_1$; $E_2 = E'_2$

$$E_{I1} = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 2 E'_1 + 8 E'_2 + 6 E'_3 - 2 E_1 + 8 E_2 + 7 E_3 = 6 E'_3 - 7 E_3$$

$$Z_{E3}^* = 17 - (6.0,35) - (8.0,85) - (2.1) = 6,1$$

$$E_3 = -13,6 \cdot \frac{(6,1)^2}{(3)^2} = -56,23 \text{ eV}$$

$$Z_{E'_3}^* = 17 - (5.0,35) - (8.0,85) - (2.1) = 6,45$$

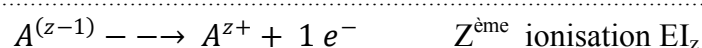
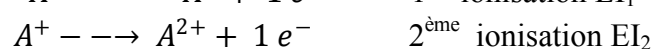
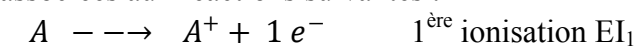
$$E'_3 = -13,6 \cdot \frac{(6,45)^2}{(3)^2} = -62,866 \text{ eV}$$

$$E_{I1} = E_{Cl^+} - E_{Cl} = 6 E'_3 - 7 E_3 = 16,39 \text{ eV}$$

La valeur expérimentale est de 13 eV. Le modèle permet d'accéder à l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation d'un atome.

Energie d'ionisation successives

Il s'agit des énergies associées aux réactions suivantes :



EXERCICES

Exercice 1 :

La raie la plus petite longueur d'onde du spectre d'émission de l'hydrogénoïde de ${}^9_4\text{Be}^{3+}$ se situe à $57,3 \text{ \AA}$.

- A quelle transition électronique correspond t-elle ?
- A quelle série appartient cette raie ? en déduire son domaine dans le spectre électromagnétique.
- Calculer l'énergie correspondante en eV.

Données : $R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$

Exercice 2 :

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

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

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

Exercice 3 :

On donne la fonction d'onde suivante pour l'atome d'hydrogène :

$$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (2 - r) e^{-r/2}$$

- Quelle orbitale atomique décrit t-elle ?
- Que représente le terme $4\pi r^2 \psi^2(r)$?
- Cette fonction s'annule pour certaines valeurs de (r) . Que représentent ces valeurs.
- Ce terme $4\pi r^2 \psi^2(r)$ présente un maximum pour une valeur donnée de (r) . Déterminer cette valeur. Que représente t-elle ?

Exercice 4

La fonction d'onde qui décrit le comportement de l'électron d'un hydrogénoïde (${}^4_2\text{He}^+$) est de la forme suivante :

$$\psi_{1S} = N e^{-Zr/a_0} \text{ avec } a_0 = 0,529 \text{ \AA}$$

- Identifier le numéro atomique Z de cet élément
- Déterminer la constante de normalisation N
- Donner l'expression de la densité de probabilité de présence entre la distance (r) et $(r + dr)$.

Données :

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.S} ; R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} ; \int_0^\infty e^{-ax} x^n dx = \frac{n!}{a^{n+1}} ; c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Exercice 5

Lorsqu'une lumière de longueur d'onde égale à 300 nm frappe une surface métallique, on observe l'émission d'électrons. L'énergie cinétique de ces électrons est de 0,74 eV.

Calculer :

1. La vitesse maximale des électrons émis
2. L'énergie d'extraction en J et en eV
3. La fréquence de seuil ν_0 de ce élément.

$$\text{Données : } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s; } m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg; } e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C ;}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}; 1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

Exercice 6

Une cellule photoélectrique au césium est éclairée successivement par deux radiations de fréquences $\nu_1 = 42857 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ et $\nu_2 = 55556 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. L'énergie d'extraction d'un électron de ce métal est de $E_0 = 3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

1. Calculer la fréquence de seuil ν_0
2. Dans quel cas il y a effet photoélectrique ?
3. Dans le cas où il y aurait effet photoélectrique, calculer la vitesse maximale des électrons arrachés du métal
4. Calculer le potentiel d'arrêt dans ce cas.

$$\text{Données : } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s; } m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg; } e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C ;}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Exercice 7

On excite l'électron de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental avec des énergies égales à 10,20 ; 12,08 et 12,74 eV.

1. Déterminer les énergies de l'électron sur les différents niveaux
2. Représenter le diagramme d'énergie associé. De quelle série d'adsorption s'agit-il ?
3. Quelle est la longueur d'onde de chaque transition ?

Données :

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s; } c = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}; \text{ l'énergie d'ionisation est égale à } 13,59 \text{ eV.}$$

Exercice 8

L'énergie de liaison de l'électron au noyau de l'atome d'hydrogène est sous la forme :

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

Où (n) est un nombre entier et E_n est exprimé en electron-volts (eV)

1. Ecrire cette expression de l'énergie totale en exprimant E_n dans le système SI.
2. Calculer :
 - a. Les énergies qui correspondent aux trois premiers niveaux ;
 - b. Les rayons, en nanomètre, des orbites correspondantes.

$$\text{Données : } e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C; } K = 9 \cdot 10^9 \text{ MKSA}$$

Exercice 9

La fonction d'onde de l'état 1 s de l'atome de l'hydrogène est :

$$\psi_{1s} = C e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Avec $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$: rayon de la 1ère orbite de Bohr.

Calculer :

1. La probabilité dP de trouver l'électron par rapport au noyau entre r et $r + dr$.
2. La constante de normalisation C
3. Le rayon le plus probable. Représenter graphiquement $\frac{dP}{dr}$ en fonction de r.
4. La probabilité pour que l'électron soit situé entre deux sphères de rayon $0,5 a_0$ et a_0

$$\text{Données: } I_n = \int_0^\infty e^{-x} X^n dx; \quad I_2 = 2$$

Exercice 10 :

La fonction d'onde de l'état 2 s de l'atome de l'hydrogène est :

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

Avec $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$: rayon de la 1ère orbite de Bohr.

1. Donner les nombres quantiques n, l, m qui sont rattachés à cette orbitale.
2. Calculer
 - a. La densité de probabilité de présence de l'électron entre deux sphères de rayon r et $r + dr$
 - b. Représenter $\frac{dP}{dr}$ en fonction de r.

Exercice 11

1. Etablir pour un atome hydrogénoïde (noyau de charge $+Ze$ autour duquel gravite un électron), les formules donnant :

a- Le rayon de l'orbite de rang n.

b- L'énergie du système noyau-électron correspondant à cette orbite.

c- Exprimer le rayon et l'énergie totale de rang n pour l'hydrogénoïde en fonction des mêmes grandeurs relatives à l'atome d'hydrogène.

2. Calculer en eV et en joules, l'énergie des quatre premiers niveaux de l'ion hydrogénoïde Li^{2+} , sachant qu'à l'état fondamental, l'énergie du système noyau-électron de l'atome d'hydrogène est égale à -13,6 eV.

3. Quelle énergie doit absorber un ion Li^{2+} , pour que l'électron passe du niveau fondamental au premier niveau excité.

4. Si cette énergie est fournie sous forme lumineuse, quelle est la longueur d'onde λ_{1-2} du rayonnement capable de provoquer cette transition ?

Données : Li ($Z=3$) $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Joules ; $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s ; $c = 3 \cdot 10^8$ m/s

Exercice 12 :

1. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est composé de plusieurs séries de raies. Donner pour chacune des trois premières séries, les longueurs d'onde de la première raie et de

la raie limite. On établira d'abord la formule donnant $1/\lambda_{ij}$, où λ_{ij} représente la longueur d'onde de la radiation émise lorsque l'électron passe du niveau n_i au niveau n_j . ($n_i > n_j$)

Dans quel domaine spectral (visible, ultra-violet, infrarouge,...) observe-t-on chacune de ces séries ?

2. La première raie de la série de Brackett du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène a pour longueur d'onde 4,052 mm. Calculer, sans autre donnée, la longueur d'onde des trois raies suivantes.

Exercice 13

1. Quelle est la dimension de la quantité : h/mv ?

2. Quelle est la longueur d'onde associée ?

- ✓ à un électron dont l'énergie cinétique est de 54 eV ;
- ✓ à une balle dont la vitesse est de 300 m.s⁻¹ et dont la masse est de 2g.
- ✓ à un proton accéléré sous une différence de potentiel de 1 MV (10⁶V).

Données : masse de l'électron : $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg ; masse du proton : $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27}$ kg
constante de Planck : $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Js.

3. Quelle est la condition pour qu'un électron engendre sur une trajectoire circulaire, une onde stationnaire ? Peut-on en déduire la condition de quantification de Bohr ?

Exercice 14

L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène a pour expression :

$$\psi_{1s} = N_{1s} e^{-r/a_0}$$

1. Exprimer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'un volume compris entre les sphères r et $r + dr$.

2. Définir la densité de probabilité de présence radiale.

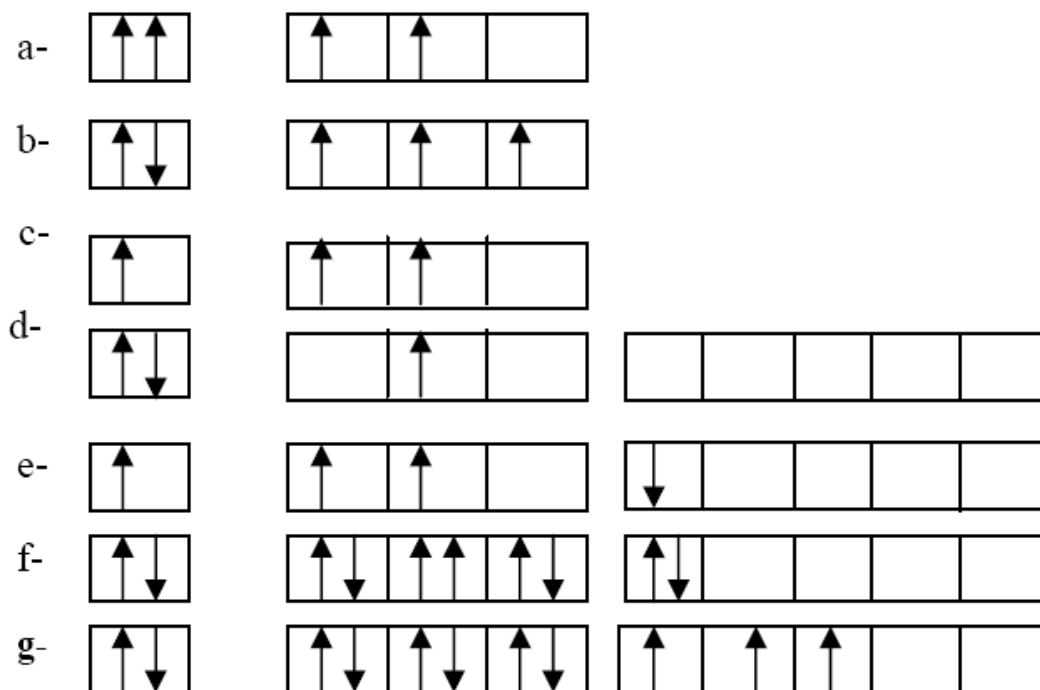
3. Quel est le rayon r de la sphère sur laquelle la densité de probabilité de présence est maximale ?

4. Calculer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'une sphère de rayon $0,2$ et a_0 et au-delà de cette sphère.

$$\text{Données : } \int r^n \cdot e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{(n+1)}} \text{ avec } \alpha > 0 \text{ et } n \text{ entier } \geq 0$$

Exercice 15

Parmi les structures électroniques suivantes, quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de remplissages. Expliquer.



CHAPITRE V

CLASSIFICATION PERIODIQUE
DES ELEMENTS**I. Classification périodique de MENDELEÏEV**

Au XIX siècle, seulement une soixantaine d'éléments étaient connus. Les chimistes avaient constaté que certains éléments avaient des propriétés chimiques relativement semblables. Ces éléments semblaient former des familles relativement homogènes. Par exemple la famille des halogènes (Fluor, Chlore, Brome et Iode) ou celles des métaux alcalins (Lithium, Sodium et Potassium). On chercha donc à classer les éléments de manière à faire apparaître ces familles.

La classification périodique telle que nous la connaissons est essentiellement due à MENDELEÏEV. En 1870 il publia une table dans laquelle les éléments étaient sensiblement classés par ordre de masses atomiques. D'autre part, les éléments ayant des propriétés semblables étaient classés sur la même colonne. Pour que sa classification tienne compte des familles il n'hésita pas à inverser l'ordre de certains éléments et à laisser des cases vides. Il pensait qu'on découvrirait plus tard les éléments manquants. Il décrivit par avance les propriétés que devraient avoir ces éléments. Ces éléments furent bien découverts par la suite et ils présentaient bien les propriétés prévues.

II. Classification périodique moderne

De nos jours, les éléments chimiques sont rangés par *numéro atomique* croissant. Les atomes ayant le même nombre d'électrons sur leur couche externe se trouvent sur une même colonne. Les atomes ayant le même nombre de couches électroniques occupées se trouvent sur une même ligne appelée période.

Cette classification se fait dans un tableau à sept (7) lignes (période) et 18 colonnes (groupes ou sous-groupes).

III. Principe de construction

A. Période : sont au nombre de sept (7) et de longueurs différentes. Il existe une relation simple qui permet de trouver le nombre d'élément (x) que peut contenir une période complète de rayon (n) :

$$\text{Pour } n \text{ impair : } x = \frac{(n+1)^2}{2}$$

$$\text{Pour } n \text{ pair : } x = \frac{(n+2)^2}{2}$$

B. Blocs : les éléments se trouvent placés suivant trois blocs :

Bloc(s) : correspond au remplissage de la sous couche (ns) de la $n^{\text{ième}}$ couche.

Bloc(p) : correspond au remplissage de la sous couche (np) de la $n^{\text{ième}}$ couche.

Bloc(d) : correspond au remplissage de la sous couche $((n-1)d)$ de la $n^{\text{ième}}$ couche.

Bloc(f) : correspond au remplissage de la sous couche $((n-2)f)$ de la $n^{\text{ième}}$ couche. Dans ce bloc, on trouve deux familles :

- *Familles des lanthanides* : correspond au remplissage de la sous couche (4f)
- *Familles des actinides* : correspond au remplissage de la sous couche (5f)

Bloc S		Bloc D										Bloc P						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
ns^1	ns^2	$n'd^1$ ns^2	$n'd^2$ ns^2	$n'd^3$ ns^2	$n'd^4$ ns^2	$n'd^5$ ns^2	$n'd^6$ ns^2	$n'd^7$ ns^2	$n'd^8$ ns^2	$n'd^9$ ns^2	$n'd^{10}$ ns^2	ns^2 np^1	ns^2 np^2	ns^2 np^3	ns^2 np^4	ns^2 np^5	ns^2 np^6	
1	$1H$	$n' = n - 1$														2	He	
2	$3Li$	$4Be$	valeurs de n										$5B$	$6C$	$7N$	$8O$	$9F$	$10Ne$
3	$11Na$	$12Mg$											$13Al$	$14Si$	$15P$	$16S$	$17Cl$	$18Ar$
4	$19K$	$20Ca$	$21Sc$	$22Ti$	$23V$	$24Cr$	$25Mn$	$26Fe$	$27Co$	$28Ni$	$29Cu$	$30Zn$	$31Ga$	$32Ge$	$33As$	$34Se$	$35Br$	$36Kr$
5	$37Rb$	$38Sr$	$39Y$	$40Zr$	$41Nb$	$42Mo$	$43Tc$	$44Ru$	$45Rh$	$46Pd$	$47Ag$	$48Cd$	$49In$	$50Sn$	$51Sb$	$52Te$	$53I$	$54Xe$
6	$55Cs$	$56Ba$	$57La$	$58Ce$	$59Pr$	$60Nd$	$61Pm$	$62Sm$	$63Eu$	$64Gd$	$65Tb$	$66Dy$	$67Ho$	$68Er$	$69Tm$	$70Yb$	$71Lu$	
7	$87Fr$	$88Ra$	$89Ac$	$90Th$	$91Pa$	$92U$	$93Np$	$94Pu$	$95Am$	$96Cm$	$97Bk$	$98Cf$	$99Es$	$100Fm$	$101Md$	$102No$	$103Lr$	

C. Groupes chimiques

Les colonnes forment des groupes chimiques aux propriétés analogues, c-à-d, ayant la même structure externe. Ils sont notés par des chiffres romains de I à VIII.

On distingue deux types de sous-groupes : A et B tels que :

C.1. Sous groupe A : Présente une structure externe (ns np) (les électrons de valence sont les électrons des sous couches s et p). Dans ce cas, les groupes chimiques sont notés : I_A à $VIII_A$.

Dans ce groupe, on trouve les familles suivantes :

- *La famille des alcalins* de structure électronique (ns¹) excepté l'hydrogène (colonne 1).

- La famille des alcalino-terreux de structure électronique (ns^2) (colonne 2).
- La famille des chalcogènes de structure électronique (ns^2np^4) (colonne 16).
- La famille des halogènes de structure électronique (ns^2np^5) (colonne 17).

C.2. Sous groupe B : la structure de la couche externe est : ($ns^2(n-1)d^x$). Ce sont les éléments appartenant aux colonnes 3 à 7 et 11 et 12. Ils sont appelés les **éléments de transitions**.

Remarque :

- Les éléments des colonnes 8 à 10 (bloc d) appartiennent au groupe (VIII). On les appelle : **les triades**.
- **Particularité dans les éléments de transitions :** Certains éléments dans le bloc d dont la structure externe est sous la forme : ($ns^1(n-1)d^x$) où ($x = 5$ ou 10) (sous-couche d est partiellement ou complètement remplie) ; cette structure leur confère une plus grande stabilité.

Ainsi pour le chrome : ${}_{24}\text{Cr}$: $1s^2/2s^22p^6/3s^23p^6/4s^13d^5$ au lieu de $4s^23d^4$

Le cuivre : ${}_{29}\text{Cu}$: $1s^2/2s^22p^6/3s^23p^6/4s^13d^{10}$ au lieu de $4s^23d^9$

En toute rigueur, le chrome et le cuivre ne sont pas des éléments de transition.

D. Gaz rares ou nobles :

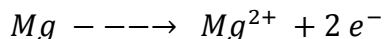
Se sont des éléments se trouvant sur la colonne 18 ($VIII_A$). Ces éléments sont présents en très faible quantité dans l'atmosphère et très peu réactifs. Ils sont caractérisés par des sous couches (s et p) complètement remplies qui leur donne une meilleure stabilité.

Bloc S		Bloc S		Bloc P						Bloc P					
1	2	1	2	13	14	15	16	17	18	13	14	15	16	17	18
ns^1	ns^2	ns^1	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2	ns^2
np^1				np^1	np^2	np^3	np^4	np^5	np^6	np^1	np^2	np^3	np^4	np^5	np^6
1	${}_1\text{H}$	1	${}_1\text{H}$						${}_2\text{He}$						${}_2\text{He}$
2	${}_3\text{Li}$ ${}_4\text{Be}$	2	${}_3\text{Li}$ ${}_4\text{Be}$												
3	${}_{11}\text{Na}$ ${}_{12}\text{Mg}$	3	${}_{11}\text{Na}$ ${}_{12}\text{Mg}$	${}_5\text{B}$ ${}_6\text{C}$ ${}_7\text{N}$ ${}_8\text{O}$ ${}_9\text{F}$ ${}_{10}\text{Ne}$						${}_5\text{B}$ ${}_6\text{C}$ ${}_7\text{N}$ ${}_8\text{O}$ ${}_9\text{F}$ ${}_{10}\text{Ne}$					
4	${}_{19}\text{K}$ ${}_{20}\text{Ca}$	4	${}_{19}\text{K}$ ${}_{20}\text{Ca}$	${}_{13}\text{Al}$ ${}_{14}\text{Si}$ ${}_{15}\text{P}$ ${}_{16}\text{S}$ ${}_{17}\text{Cl}$ ${}_{18}\text{Ar}$						${}_{13}\text{Al}$ ${}_{14}\text{Si}$ ${}_{15}\text{P}$ ${}_{16}\text{S}$ ${}_{17}\text{Cl}$ ${}_{18}\text{Ar}$					
5	${}_{37}\text{Rb}$ ${}_{38}\text{Sr}$	5	${}_{37}\text{Rb}$ ${}_{38}\text{Sr}$	${}_{31}\text{Ga}$ ${}_{32}\text{Ge}$ ${}_{33}\text{As}$ ${}_{34}\text{Se}$ ${}_{35}\text{Br}$ ${}_{36}\text{Kr}$						${}_{31}\text{Ga}$ ${}_{32}\text{Ge}$ ${}_{33}\text{As}$ ${}_{34}\text{Se}$ ${}_{35}\text{Br}$ ${}_{36}\text{Kr}$					
6	${}_{55}\text{Cs}$ ${}_{56}\text{Ba}$	6	${}_{55}\text{Cs}$ ${}_{56}\text{Ba}$	${}_{49}\text{In}$ ${}_{50}\text{Sn}$ ${}_{51}\text{Sb}$ ${}_{52}\text{Te}$ ${}_{53}\text{I}$ ${}_{54}\text{Xe}$						${}_{49}\text{In}$ ${}_{50}\text{Sn}$ ${}_{51}\text{Sb}$ ${}_{52}\text{Te}$ ${}_{53}\text{I}$ ${}_{54}\text{Xe}$					
7	${}_{87}\text{Fr}$ ${}_{88}\text{Ra}$	7	${}_{87}\text{Fr}$ ${}_{88}\text{Ra}$	${}_{81}\text{Tl}$ ${}_{82}\text{Pb}$ ${}_{83}\text{Bi}$ ${}_{84}\text{Po}$ ${}_{85}\text{At}$ ${}_{86}\text{Rn}$						${}_{81}\text{Tl}$ ${}_{82}\text{Pb}$ ${}_{83}\text{Bi}$ ${}_{84}\text{Po}$ ${}_{85}\text{At}$ ${}_{86}\text{Rn}$					

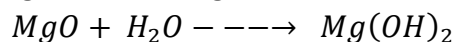
E. Métaux et non-métaux :

La majorité des éléments du tableau périodique sont des métaux. Ils occupent la partie gauche du tableau.

- **Les métaux** ont tendance à former des cations (céder des électrons)



Et



- **Les non-métaux** occupent la partie droite du tableau. Ils ont tendance à former des anions (capter des électrons).

Entre les deux types, il existe les métalloïdes qui à la fois présentent un comportement métallique et non-métallique ; on les appelle semi-conducteurs (bore, silicium, arsenic, antimoine, tellure, astate)..

- **Règle de SANDERSON :**

Un élément est métallique si le nombre d'électron de sa couche de (n) le plus élevé est inférieur ou égal au numéro de sa période (sauf pour H et Ge).

Exemple :

- $Mg : Z = 12 : {}_{10}[Ne] 3s^2 ; n = 3 ; 2 \text{ electrons} < n = 3 \Rightarrow Mg \text{ est un métal}$
- $Bi : Z = 83 : {}_{54}[Xe] 4sf^{14}5d^{10}6s^26p^3 ; n = 6 ; 5 \text{ electrons} < n = 6$
 $\Rightarrow Bi \text{ est un métal}$

CONCLUSION

On classe les éléments par ordre croissant du numéro atomique. Dans une ligne ou période on classe les éléments appartenant à la même couche. Dans une même colonne, les éléments ayant la même structure électronique externe ou même nombre d'électron de valence.

Tous les éléments du bloc (s) et (p) sont du sous groupe A ; les éléments du bloc (d) dont la sous-couche (d) est incomplètement remplie sont les métaux de transition et de sous-groupe B

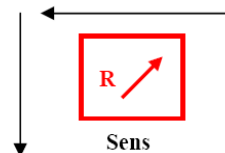
IV. Evolution de la périodicité des propriétés physico-chimique des éléments :**4.1.Rayon atomique(R) :**

- *Suivant une période*, le rayon diminue de gauche vers la droite ($I_A \longrightarrow VIII_A$)

car : $Z \uparrow \sim F_{att} \uparrow \sim \text{rapprochement des électrons du noyau} \Rightarrow R \downarrow$

- *Suivant une période*, $R \uparrow$ de haut en bas car $n \uparrow$ (éloignement des électrons du noyau).

- *Le cation (perte d'électron)* a un rayon plus petit que l'atome neutre.

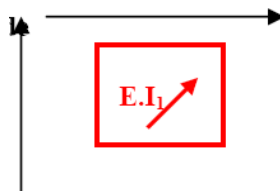


- L'anion (gain d'électron) a un rayon plus grand que celui de l'atome neutre.

IV.2. Energie d'ionisation (EI) :

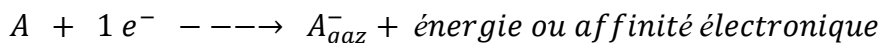
C'est l'énergie qu'il faut fournir à un atome pour lui arracher des électrons. L'énergie d'ionisation augmente en allant de gauche vers la droite du tableau périodique, car plus on se dirige vers la droite plus le nombre d'électrons augmente (Z augmente), l'attraction entre noyau –électron augmente et les électrons seront plus liés au noyau. Donc, pour les arracher à l'atome, il nous faut fournir plus d'énergie par conséquent, l'énergie d'ionisation augmente suivant la même période.

Suivant la même colonne, l'énergie d'ionisation diminue du haut vers le bas car plus on se dirige vers le bas, plus le nombre de couches augmentent, plus les électrons sont éloignés du noyau et l'attraction entre noyau - électron diminue, par conséquent, l'énergie d'ionisation diminue.

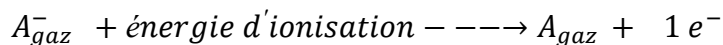


IV.3. Affinité électronique (EA):

C'est l'énergie mise en jeu lors de l'addition d'un électron à l'atome gazeux neutre. Cette addition produit un ion négatif selon le schéma :



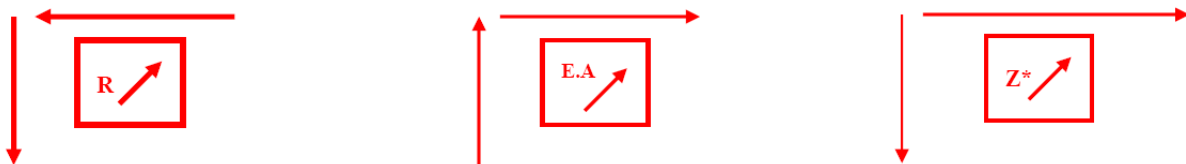
Les affinités électroniques ne sont pas faciles à mesurer. Plusieurs méthodes existent, la plus courante consiste à mesurer l'énergie d'ionisation de l'ion négatif :



Ces deux équations étant l'inverses l'une de l'autre on a :

Energie d'ionisation = affinité électronique en valeur absolue

En général, les affinités électroniques ont tendance à augmenter avec Z au cours d'une période puisque ce sont les halogènes qui ont les affinités électroniques les plus élevés.



Remarque : pour les gaz nobles, il faut s'attendre à des affinités électroniques très faibles car ici un électron supplémentaire devrait occuper un nuage électronique où n est supérieur à n de ces électrons de valence, il ne serait donc pas bien retenu par le noyau.

L'énergie d'ionisation de l'ion A^{-} , c'est-à-dire l'affinité électronique de A variera comme l'énergie

d'ionisation de l'atome ionisé.

IV.4. *Electronégativité :*

Elle représente l'aptitude d'un élément dans une molécule, à acquérir une charge négative. C'est un concept qui permet de décrire d'une manière qualitative le partage d'électrons dans une liaison chimique entre deux atomes différents.

L'électronégativité d'un atome ne se manifeste pas lorsqu'il est isolé, mais seulement quand il participe à une liaison chimique avec un autre élément.

Trois échelles différentes sont utilisées pour mesurer cette tendance des atomes à attirer plus ou moins fortement les électrons :

- **Echelle de PAULING :** c'est la plus utilisée. Dans cette échelle, la différence d'électronégativité entre deux éléments est évaluée par la relation :

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = \Delta_{(eV)} = E_{A-B} - \sqrt{(E_{A-A} - E_{B-B})}$$

Avec : E_{A-B} , $E_{A-A} - E_{B-B}$ sont les énergies de liaison $A - B$, $A - A$ et $B - B$ respectivement exprimé en (eV). L'élément de référence est le fluor (F) auquel PAULING a attribué une électronégativité $\chi_F = 4$.

- **Echelle de MULLIKEN :**

Pour MULLIKEN, l'électronégativité est la moyenne arithmétique entre l'énergie de première ionisation et l'électroaffinité de l'élément :

$$\chi_m = \frac{1}{2}(EI_1 + EA)$$

Pour avoir des valeurs de même ordre de grandeur que PAULING, le coefficient $\left(\frac{1}{2}\right)$ a été modifié d'une façon arbitraire tels que :

$$\chi_m = 0,21 * (EI_1 + EA)$$

- **Echelle ALLRED et ROCHOW**

L'électronégativité est la force d'attraction entre un atome et un électron séparé du noyau de cet atome par une distance égale au rayon covalent de l'atome :

$$\chi = \frac{0,35 \cdot Z_{eff}^2}{r^2} + 0,744$$

EXERCICES

Exercice 1

Soient les atomes suivants :

N ($Z=7$), K ($Z=19$), Sc ($Z=21$), Cr ($Z=24$), Mn ($Z=25$), Fe ($Z=26$), Cu ($Z=29$), Zn ($Z=30$), Ag ($Z=47$), Au ($Z=79$).

1. Donner les configurations électroniques des atomes. 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 grouper si possible par famille ou par période.
3. Le césium (Cs) appartient à la même famille que le potassium (K) et à la même période que l'or (Au). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

Exercice 2

Trouver la configuration électronique des éléments suivants et donner les ions possibles qu'ils peuvent former :

- a. D'un alcalin de numéro atomique Z supérieur à 12.
- b. D'un alcalino-terreux de numéro atomique égale à 12.
- c. D'un halogène de numéro atomique inférieur à 18.
- d. D'un gaz rare de même période que le chlore ($Z = 17$).
- e. Du troisième halogène.
- f. Du deuxième métal de transition.
- g. Du quatrième alcalin.

Exercice 3

On considère deux éléments de la quatrième période dont la structure électronique externe comporte trois électrons célibataires.

1. Ecrire les structures électroniques complètes de chacun de ces éléments et déterminer leur numéro atomique.
2. En justifiant votre réponse, déterminer le numéro atomique et donner la configuration électronique de l'élément situé dans la même période que le fer ($Z = 26$) et appartenant à la même famille que le carbone ($Z = 6$).

Exercice 4

Soient les éléments suivants : F ($Z=9$), Na ($Z=11$) ; K ($Z=19$)

1. Classer ces éléments par rayons atomiques croissants, en justifiant la réponse.
2. Quels sont les ions les plus probables auxquels conduisent ces éléments ?
3. Classer l'ensemble des atomes et ions par rayons atomiques ou ioniques croissants.

Exercice 5

Connaissant les rayons atomiques des éléments du premier groupe et de la troisième période du tableau périodique

	Li	Na	K	Rb	Cs
--	----	----	---	----	----

Z	3	11	19	37	55
R (A ⁰)	1,50	1,86	2,27	2,43	2,62

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Z	11	12	13	14	15	16	17
R (A ⁰)	1,86	1,60	1,48	1,17	1,00	1,06	0,97

1. Préciser dans quel sens varie l'énergie d'ionisation lorsqu'on parcourt le groupe de Li au Cs et la période de Na à Cl.
2. Quel est l'élément le plus réducteur ?

Exercice 6 :

Calculer les électronégativités (χ) dans l'échelle de Pauling des éléments H, Cl et Br en vous servant des données du tableau suivant :

	H-H	F-F	Cl-Cl	Br-Br	H-F	H-Cl	H-Br
Longueur de liaison en (A ⁰)	0.74	1.42	1.99	2.28	0.92	1.28	1.42
ΔH_{298} de dissociation (kJ/mol)	431.5	150.5	238.5	150	560.1	430.5	360

L'électronégativité du fluor (χ_F) est égale à 4.

La différence d'électronégativité entre 2 éléments dans l'échelle de Pauling obéit à la relation :

$$\Delta H_{298} = \frac{1}{2} (\Delta H_{A-A} + \Delta H_{B-B}) + 96,63 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (Kj.mol^{-1})$$

Exercice 7

Considérons la molécule F-Cl

1. Quel est l'atome le plus électronégatif ?
2. Calculer l'électronégativité de PAULING du fluor sachant que :

$$\chi_{(Cl)} = 3,2; D(F_2) = 155 \frac{KJ}{mol}; D(Cl_2) = 240 \frac{KJ}{mol}; D(F - Cl) = 249 KJ/mol$$

Exercice 8

Calculer l'électronégativité de Mulliken de Br et de I.

Données: Energie d'ionisation (EI) et affinité électronique (A) des éléments:

$$\begin{aligned} \text{Brome} : EI &= 1140 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}} \text{ et } A = 324,6 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}} \\ \text{Iode} : EI &= 1013 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \text{ et } A = 332,0 \frac{\text{Kj}}{\text{mol}} \\ 1\text{eV} &= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} ; N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \end{aligned}$$

CHAPITRE VI

LIAISONS CHIMIQUES

1. La liaison covalente dans la théorie de LEWIS

On désigne par liaison par liaison toutes les interactions mises en jeu pour maintenir les atomes ensembles formant ainsi des molécules stables.

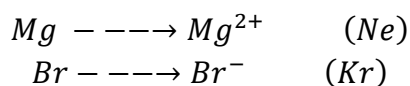
Considérations :

- Plus la liaison chimique est forte, plus l'énergie nécessaire pour la rompre est grande;
- Le système formé est stable quand son énergie est minimale ;
- Quand deux atomes s'unissent, le système formé (molécule) a une énergie plus basse que celle des deux atomes isolés ;
- Les électrons des atomes participant aux liaisons sont les électrons des couches ou électrons de valence.

Les gaz rares (ns^2np^6) sont les éléments les plus stables ; leur structure correspond à un minimum d'énergie; et delà, on déduit **la règle de l'octet**.

Règle de l'octet : un atome ou un ion qui présente une structure électronique similaire à celle des gaz rares, soit 08 électrons, dans la couche de valence, présentera une stabilité importante. En d'autres termes : « *pour former un ensemble stable, les atomes tendent à échanger des électrons de façon à acquérir la configuration électronique des gaz rares* ».

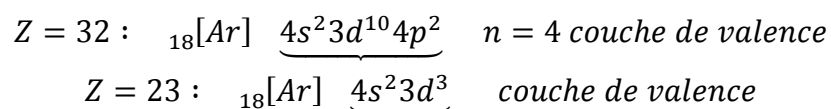
Exemple :



1.1.Couche de valence :

C'est la couche la plus externe occupée par les électrons (la couche dont le n le plus élevé). Si une sous couche interne n'est pas totalement remplie, on considère cette sous-couche comme faisant partie de la couche de valence.

Exemple :



C'est cette couche qui est à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

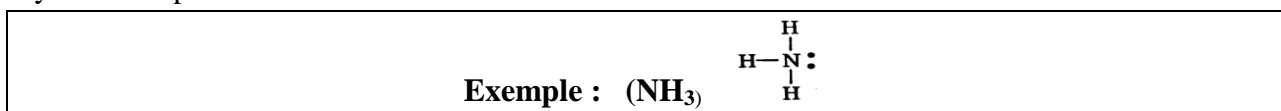
- **Les électrons de valence** : sont les électrons appartenant à la couche de valence.

1.2. Les différents types de liaisons :

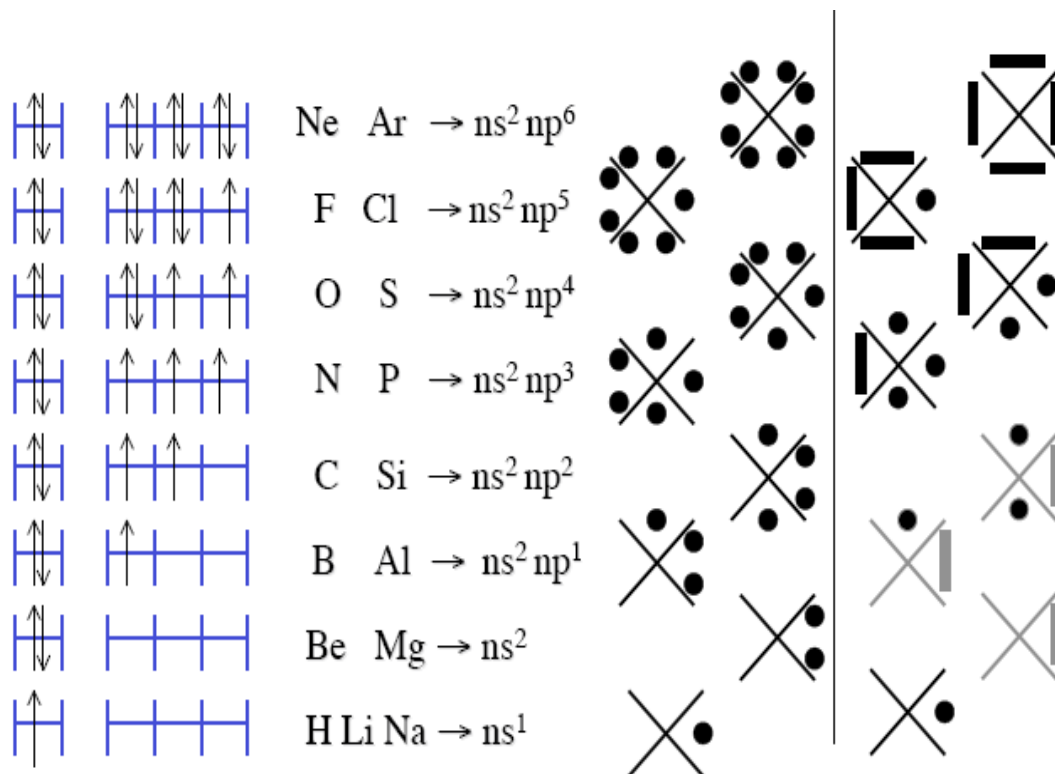
- Liaison covalente** : elle résulte de la formation d'une paire d'électrons à spin opposés appartenant aux deux atomes (CH_4).
- Liaison dative ou liaison covalente de coordination** : c'est une liaison covalente entre deux atomes pour lesquels les deux électrons partagés dans la liaison proviennent du même atome (NH_4^+).
- Liaison ionique** : elle se forme entre des ions signe opposés (les liaisons purement ionique n'existent pas (C'est une limite de la liaison covalente) ($NaCl$)).
- Liaison polarisée** : c'est une liaison partiellement covalente. On la considère entre deux éléments d'électronégativité différente.

1.3. Diagramme de LEWIS (modèle de la liaison covalente) :

Ce modèle est commode pour représenter simplement la molécule. Il ne considère que les électrons de valence qui participent effectivement aux liaisons. La liaison covalente est symbolisée par un tiret.

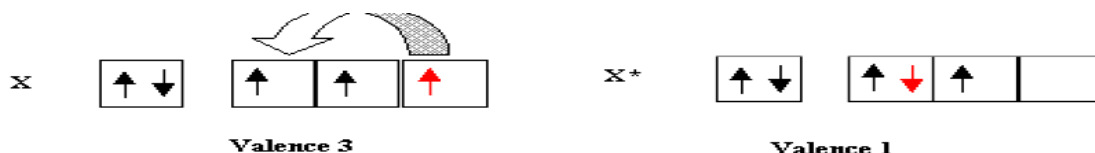


Structure de LEWIS des atomes

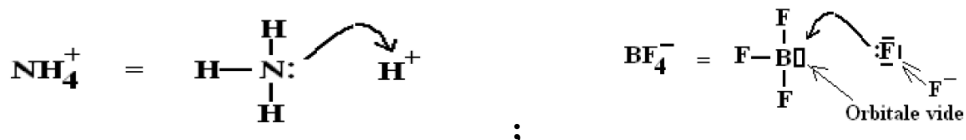
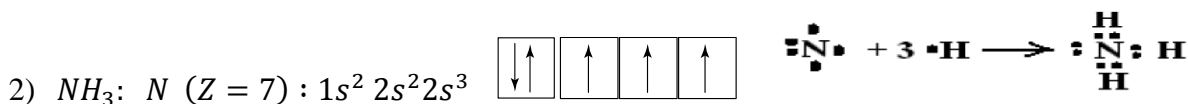


Remarque :

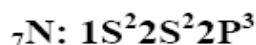
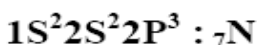
Les états excités sont signalés par des étoiles (*) placées en exposant. Le nombre d'étoiles correspond au nombre d'excitations. Toutes les excitations envisagées permettent d'augmenter la valence de l'atome. Il est parfois intéressant de diminuer celle-ci. Cela est possible par le mécanisme inverse. Au lieu de désappairier des doublets pour obtenir des électrons célibataires, il est possible d'apparier des électrons célibataires pour obtenir des doublets et ainsi diminuer la valence.

**Exemples :**

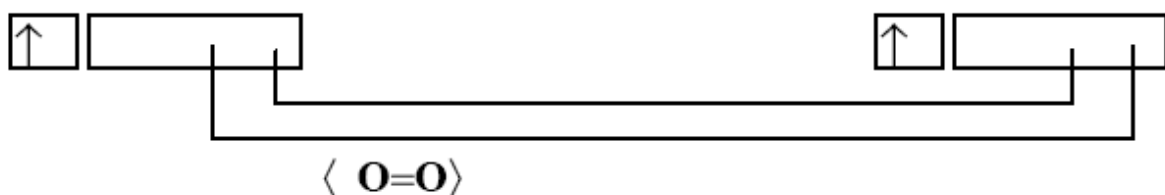
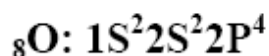
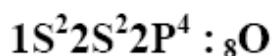
La représentation de la molécule : **$H \bullet - \bullet H$**



Il peut arriver que deux atomes s'unissent entre eux par plusieurs liaisons simultanément ; on parle de liaisons multiples. Il existe seulement 03 types de liaison : simple, double et triple.

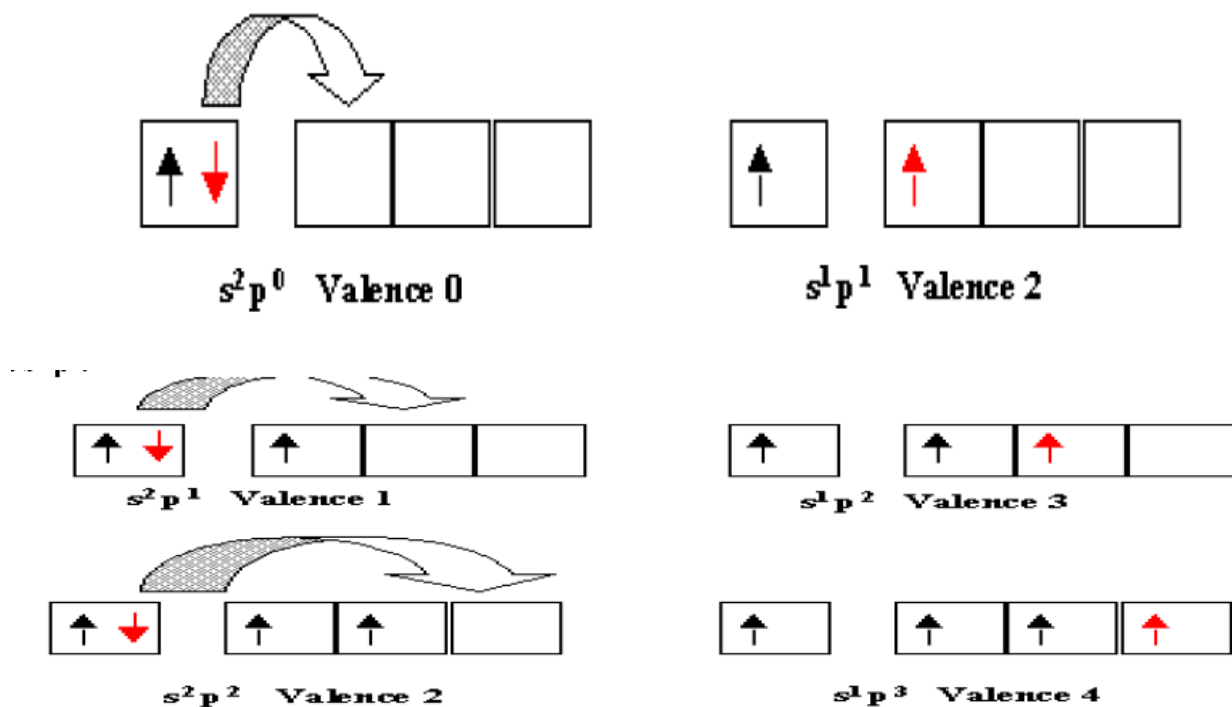
1) N_2 :

2) O_2 :

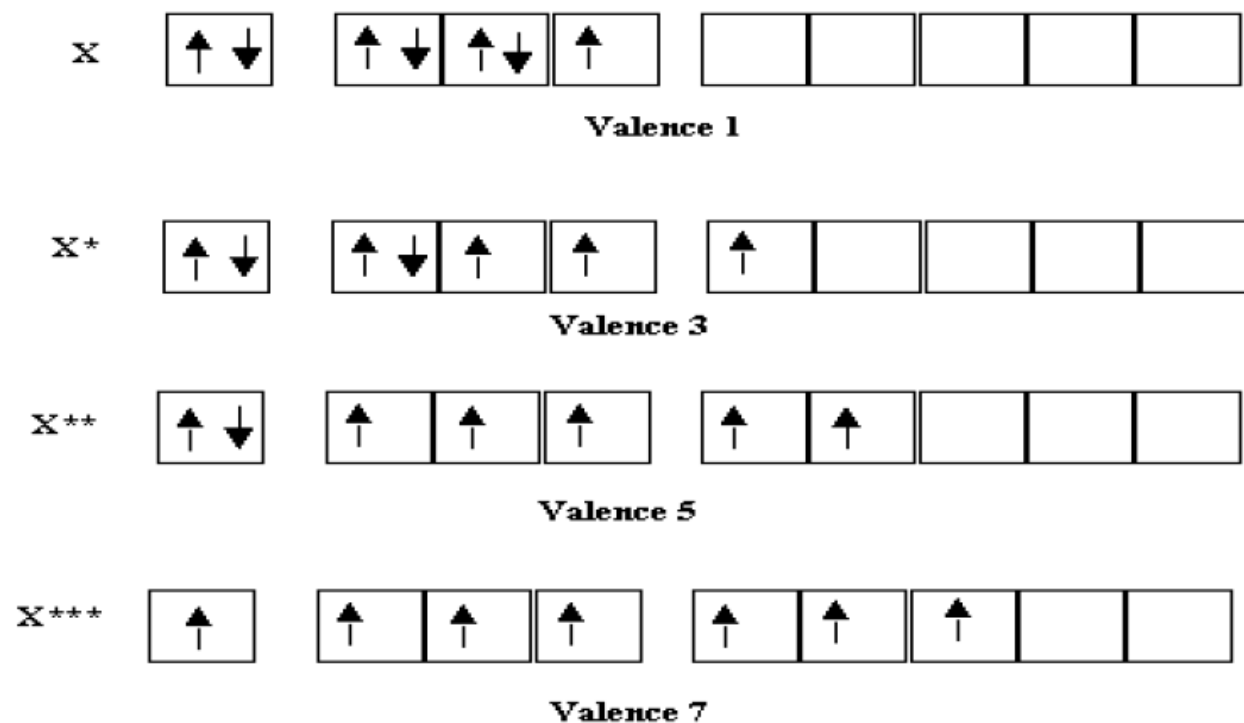


• *Notions de valence excitations des atomes :*

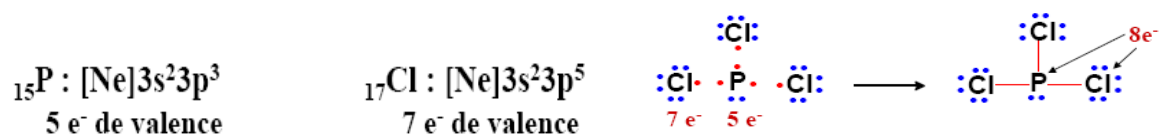
Pour avoir le schéma des molécules selon LEWIS, l'état fondamental 'est pas suffisant pour toutes les possibilités ; alors on est amener à modifier le schéma de Lewis pour pouvoir obtenir plus facilement les liaisons voulues. Ces modifications correspondent à la création des états excités. Dans le modèle de Lewis ce sont les électrons célibataires qui forment les liaisons chimiques.



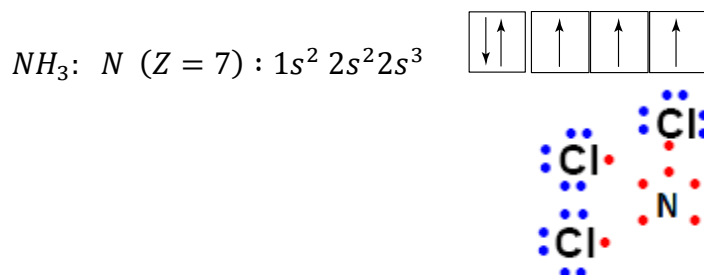
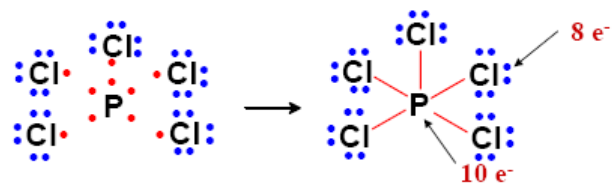
D'autres éléments peuvent avoir plusieurs valences comme les halogènes et acquérir les valences 3, 5 et 7 par l'excitation successive sur les sous niveaux (d):



Formation de PCl_3 ; PCl_5 ; NCl_3 ; $NC l_5$



En utilisant la sous couche (d), la valence du phosphore passe à 8 (8 électrons célibataires) :



Le (NCl_5) n'existe pas car la sous couche (2d) n'existe pas et l'excitation des électrons est impossible.

- **Techniques de construction des schémas de Lewis des molécules**
- **Charge formelle**

Si on a des problèmes pour voir ces charges formelles une règle simple permet leur calcul à priori.

$$q = n - l - 2.e$$

Avec :

n = nombre d'électron de la couche de valence de l'atome considéré dans son état normal isolé.

l = nombre de liaisons formé par l'atome considéré dans la molécule étudiée.

e = nombre de doublets libres pour l'atome considéré dans la molécule étudiée.

- **Détermination rapide des schémas de Lewis**

1. On suppose que l'atome central peut utiliser tous les électrons présents sur sa couche de valence pour contracter des liaisons avec les atomes latéraux. Ce qui signifie l'existence d'un état excité hypothétique. Donc on compte tous les électrons de la couche de valence de l'atome central. **Soit (C) ce nombre.**
2. Dans le cas des ions moléculaires la charge de l'ion est supposée être celle de l'atome central. On ajoute donc autant d'électrons à l'atome central qu'il y a de charges négatives. Inversement on enlève autant d'électrons à l'atome central qu'il y a de charges positives. On ajoute (ou enlève) donc la charge (**Q**) de l'ion au nombre (**C**) trouvé précédemment. Soit (**N**) le nombre trouvé.

$$N = C \pm Q$$

3. On suppose que les atomes latéraux n'utilisent que leurs électrons célibataires pour se lier à l'atome central. Cela revient à dire qu'ils s'unissent à lui par une liaison simple s'il possède 1 électron célibataire, double s'ils en possèdent 2 et triple s'ils en possèdent 3.
4. Sur la base des règles précédentes, on construit un premier schéma de Lewis moléculaire, faisant apparaître les diverses liaisons simples ou multiples unissant l'atome central aux autres atomes.
5. On dénombre ensuite les électrons appartenant à l'atome central engagés dans des liaisons. Ce nombre est égal au nombre total des liaisons puisqu'on a supposé qu'il n'y avait que des liaisons de covalence normales dans lesquelles chaque atome fournit un électron. Soit (**L**) le nombre trouvé.
6. Retrancher ensuite le nombre total des électrons de liaison (**L**) du nombre total d'électrons de l'atome central (**N**). Le nombre (**E**) obtenu correspond au nombre d'électrons de l'atome central non utilisés pour des liaisons.

$$E = N - L$$

Il suffit de diviser ce nombre par deux (2) pour obtenir le nombre de doublets libres de l'atome central.

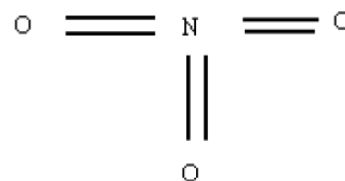
7. On complète ensuite le schéma de Lewis moléculaire en y faisant figurer les doublets libres de l'atome central ainsi que ceux des atomes latéraux. On y fait aussi figurer les éventuelles charges formelles.
8. Le schéma obtenu correspond souvent à une forme mésomère de faible poids statistique, voire à une forme impossible. On corrigera donc le schéma obtenu par des déplacements électroniques judicieux pour obtenir une forme plus représentative à haut poids statistique.

Exemple :**L'ion NO_3^-**

N :  (5 électrons : $C = 5$)

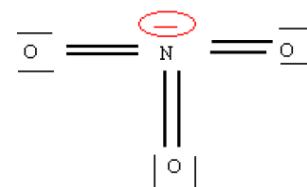
3 O : 

- Une charge négative : ($Q = 1$)
- $N = C + Q = 5 + 1 = 6$
- Schéma de Lewis moléculaire provisoire :

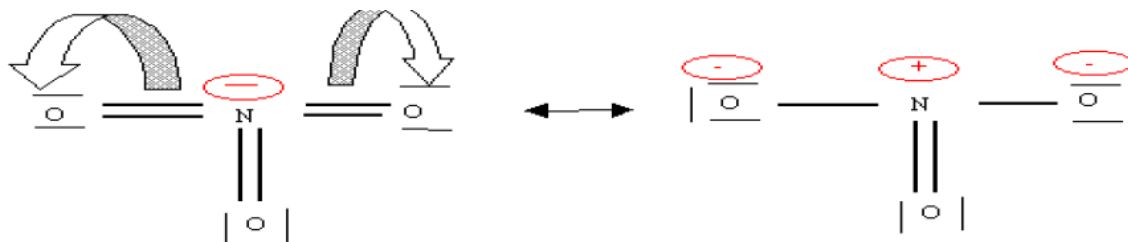


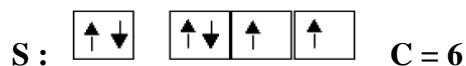
Le nombre d'électrons engagé dans des liaisons L est de 6, puisqu'il y a 6 liaisons et que chaque atome y contribue à égalité. L'atome d'azote utilise donc tous ses électrons pour faire des liaisons et ne possède donc pas de doublets libres $E = N - L = 6 - 6 = 0$

Il suffit d'ajouter les doublets libres des atomes d'oxygène et à faire figurer les charges formelles pour obtenir la structure de Lewis moléculaire complète.



La structure obtenue par cette technique possédera toujours un maximum de liaisons. Ici on obtient 6 liaisons autour de l'azote, ce qui est impossible puisqu'en tant qu'élément de la deuxième période il ne peut en avoir que 4 au maximum. De plus l'électronégativité n'est pas respectée puisque l'oxygène (O) est plus électronégatif que l'azote (N) ; c'est l'oxygène (O) qui devrait porter la charge négative. Par des déplacements électroniques, en respectant les l'électronégativité de l'oxygène et de l'azote on aura :

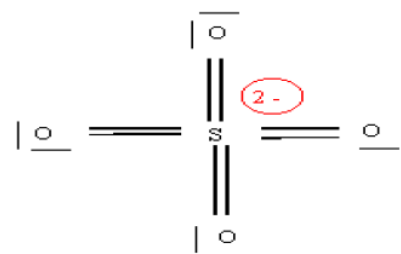
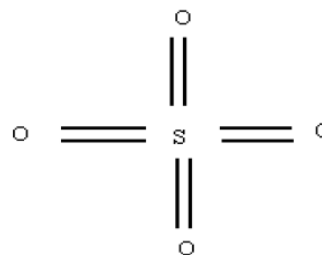


L'ion SO_4^{-2} 

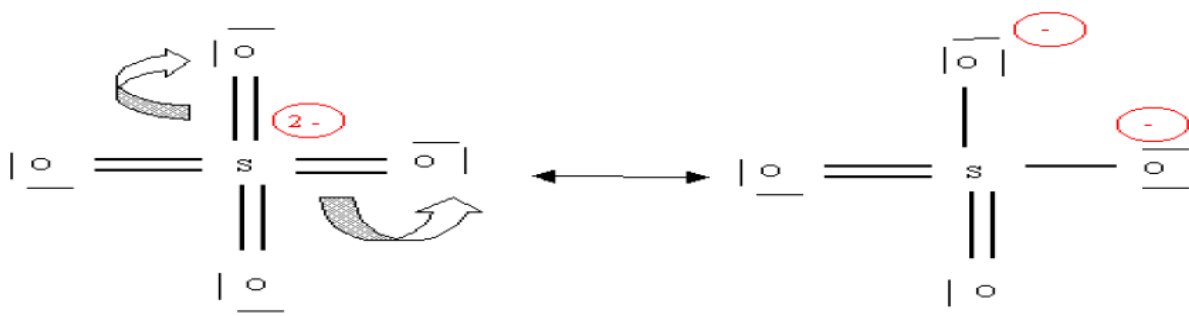
- Charge négative : $Q = 2$
- $N = 6 + 2 = 8$ électrons impliqués dans les liaisons.
- Schéma provisoire :
- Il y a quatre doubles liaisons : $L = 8$
- $E = N - L = 8 - 8 = 0$. Le soufre ne possède pas de doublets libres.

On a :

- 16 paires d'électrons
- 8 paires de liaisons
- 8 doublets libres
- $q_O = 6 - 4 - 2 = 0$; $q_S = 6 - 8 = -2$



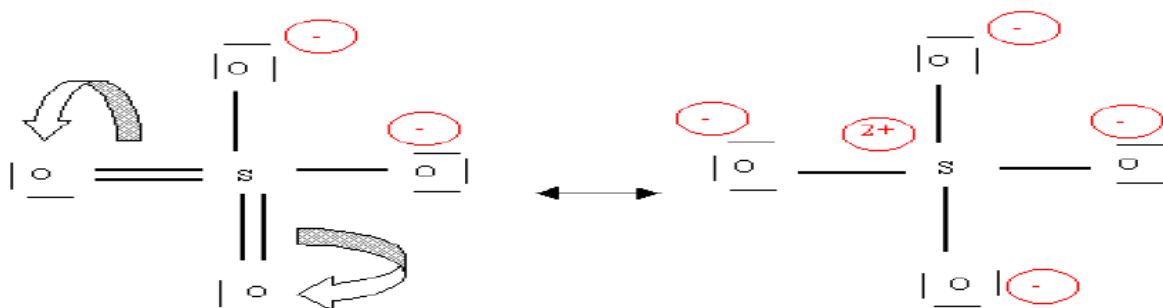
Cette structure possède huit (8) liaisons, chose qui n'est pas impossible puisque le soufre (S) est de la 3^{ème} période. En tenant compte de l'électronégativité du soufre et de l'oxygène on peut écrire :



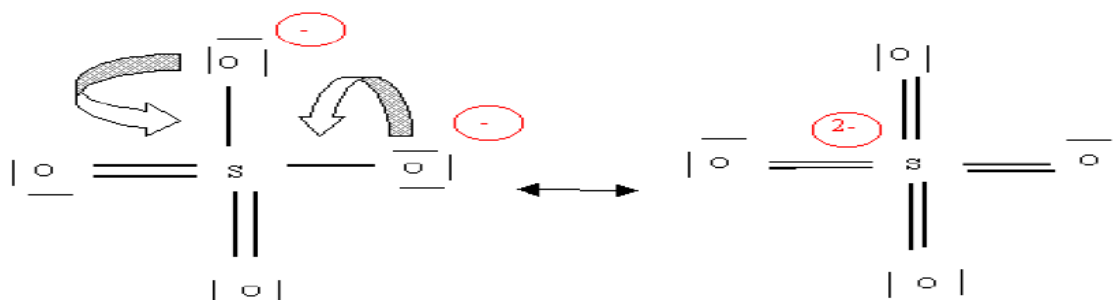
C'est une forme parmi d'autres formes mésomères, mais les autres formes ont un poids statistiquement faible. Six autres formes mésomères peuvent exister.



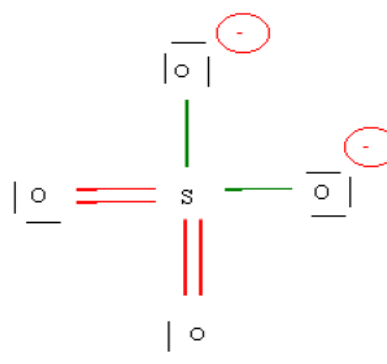
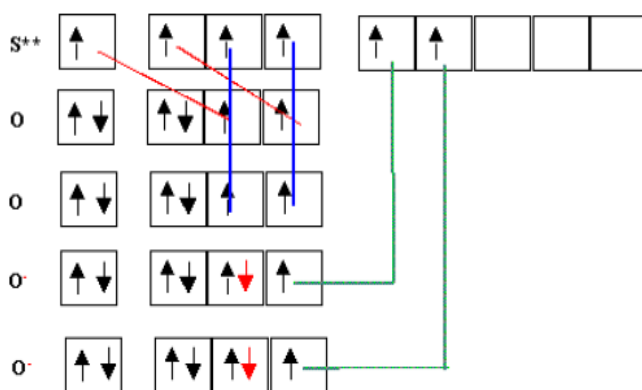
Exemple : une forme à quatre liaisons simples :




Ou une forme à quatre double liaisons :



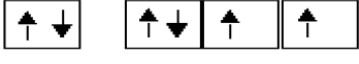
Il reste de vérifier le schéma de Lewis par l'utilisation des cases quantiques pour la forme la plus représentative :



La molécule d'ozone O_3

0 :  Atome central : $C = 6$; Charge : $N = C = 6$

0 :  Atome lateral

0 :  Atome lateral

Prévision de nombre total de paires : $3 * 6 = 18$ soit 9 paires

- Schéma de Lewis provisoire :

2 double liaisons soit 4 liaisons et $L = 4$

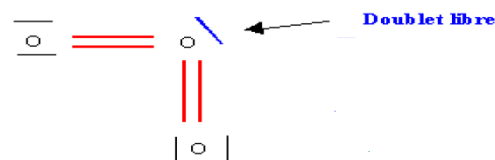
$$E = N - L = 6 - 4 = 2$$

$E/2 = 1$; donc l'atome central possède un doublet libre :

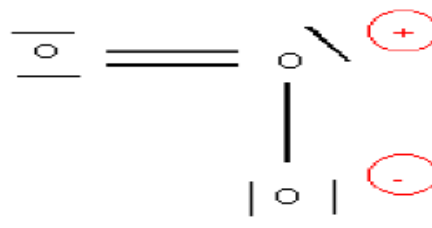
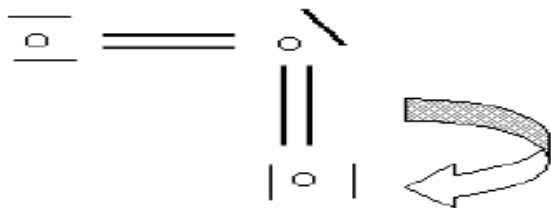


- Pas de charge formelle : $q_o = 6 - 4 - 6 = 0$ (Atome central)

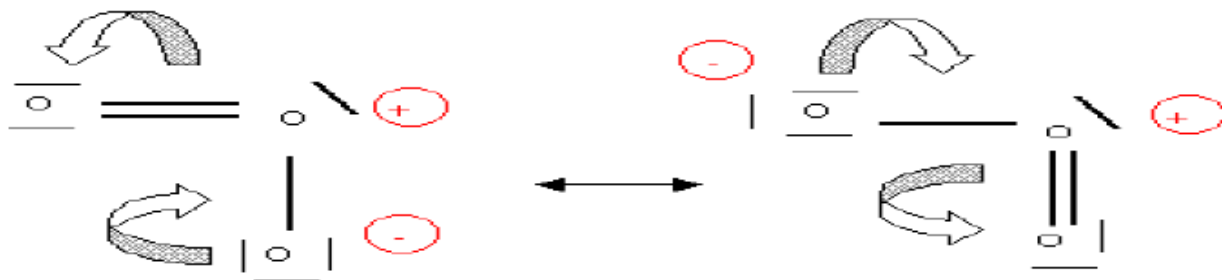
$$q_o = 6 - 4 - 6 = 0 \text{ (Atome lateral)}$$



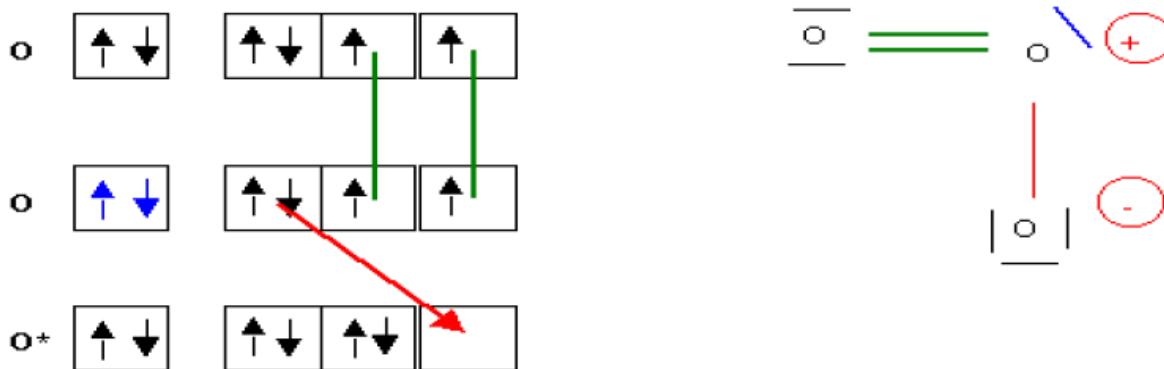
Cette structure est impossible. L'oxygène porte cinq (05) liaisons chose qui est impossible. On fait un déplacement électronique :



Ou bien deux autres formes mésomères :



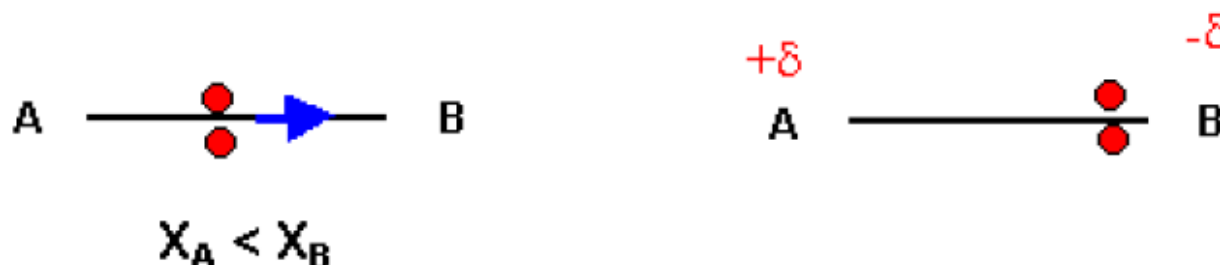
La vérification par les cases quantiques du schéma de Lewis :



II . Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et le caractère ionique partiel de la liaison

Lorsque la liaison est formée, par des atomes de même espèce ($A_2, X_3 \dots$) il y a répartition symétrique du nuage électronique assurant la liaison covalente. La liaison est alors **non-polaire**.

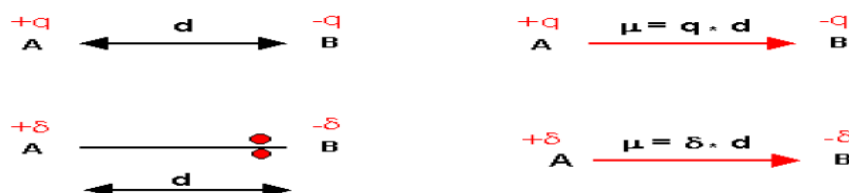
Quand la liaison n'est pas symétrique l'atome le plus électronégatif reçoit un excès d'électrons et acquiert une charge positive négative. Inversement, l'autre atome perd des électrons et acquiert une charge positive. La molécule est considérée comme un **dipôle électrique**, on dit que la **liaison est polarisée**.



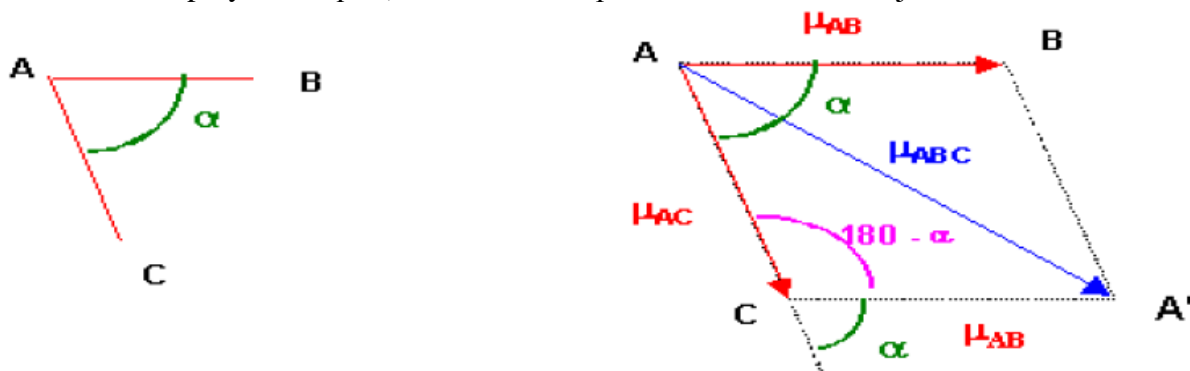
Cette liaison polarisée possède un moment dipolaire (μ) qui est une grandeur vectorielle caractérisée par :

- Une direction : celle de la liaison ;
- Sens : du pôle (+) vers pôle (-) ;
- Intensité : $\mu = q * d$
 - q : charge électrique
 - d : distance séparant les deux charges

Il est exprimé en Coulomb.mètre (C.m) ou en DEBYE (D) avec $1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} C.m$



Pour les atomes poly-atomiques, les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement



Théorème de Pythagore : Le triangle ACA' :

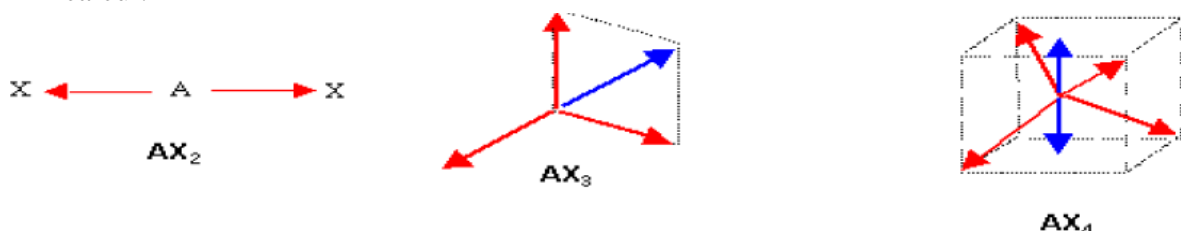
$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \cdot \mu_{AB} \cdot \mu_{AC} \cos(180 - \alpha)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 + 2 \cdot \mu_{AB} \cdot \mu_{AC} \cos(\alpha)$$

A priori, on peut calculer le moment dipolaire global d'une molécule si l'on connaît les moments dipolaires partiels associés à chaque liaison ou inversement calculer les moments dipolaires de liaisons si on connaît le moment dipolaire global.

Remarque :

1. La présence de liaison polarisée n'implique pas l'existence d'un moment dipolaire global de la molécule. En effet, les moments dipolaires des liaisons peuvent s'annuler les uns les autres pour des raisons géométriques. On peut citer les molécules linéaires symétriques de type AX₂ ne peuvent pas avoir de moment dipolaire puisque les moments des liaisons s'annulent mutuellement. Il en sera de même pour les molécules symétriques de type AX₃ ou AX₄. On peut assez facilement le voir graphiquement. On peut aussi le vérifier par le calcul.



2. Cette méthode est assez approximative. D'une part les moments dipolaires de liaisons donnés par les tables ne sont que des valeurs moyennes, d'autre part l'environnement influe sur leurs valeurs. Ainsi la présence de doublets libres modifie parfois sensiblement la valeur des moments dipolaires globaux, en effet le doublet libre possède lui aussi son propre moment dipolaire partiel et il faudrait normalement en tenir compte dans le calcul du moment global. Dans la pratique on néglige cet effet et on ne tient pas compte des doublets libres ce qui peut parfois modifier sensiblement le résultat.

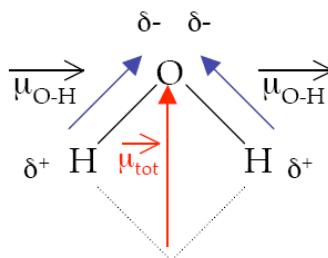
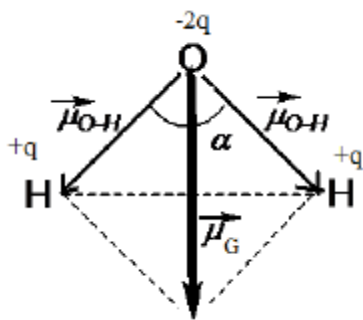
II.1. Ionicté des liaisons

On exprime l'ionicté d'une liaison par son pourcentage d'ionicté. Il est donné par la relation :

$$C.I = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{theorique}} \cdot 100 = \frac{q \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100 = \frac{q}{e} \cdot 100$$

Exemple :

Calculer μ_{OH} et le caractère ionique partielle de cette liaison dans la molécule d'eau (H_2O) sachant que $d(O, H) = 0,958 \text{ \AA}$, $\angle H\hat{O}H = 105^\circ$, $\mu_{HOH} = 1,87D$



$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{\mu_G}{2} \Rightarrow \mu_{O-H} = \frac{\mu_G}{2} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} = \frac{1,87}{2} \cdot 0,609 = 1,535 D = 5,06 \cdot 10^{-30} C.m$$

$$\mu_{O-H} = q \cdot d \Rightarrow q = \frac{\mu_{O-H}}{d} = \frac{5,06 \cdot 10^{-30}}{0,958 \cdot 10^{-10}} = 5,28 \cdot 10^{-20} \text{Coulomb}$$

$$C.I = \frac{q}{e} = \frac{5,28 \cdot 10^{-20}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,33$$

Le caractère ionique partiel est de 33%.

2^{ème} méthode :

$$\mu_{tot} = \mu_1 + \mu_2 \Rightarrow \mu_{tot}^2 = (\mu_1 + \mu_2)^2 \Rightarrow \mu_{tot}^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2$$

$$\text{On a : } \mu_1 = \mu_2 \Rightarrow \mu_{tot}^2 = 2 \cdot \mu_1^2 + 2\mu_1^2 \cos \alpha$$

III. Géométrie des molécules :

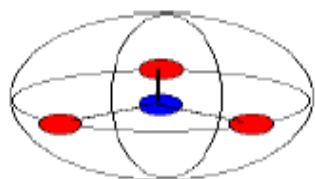
Méthodes de V.S.E.P.R ou Gillespie

Elle permet de prévoir de manière simple la forme géométrique des molécules à partir de leur schéma de Lewis.

V.S.E.P.R signifie : *Valence Shell Electronic Pairs Repulsion* ou *Repulsion des Paires Electronique de la Couche de Valence*.

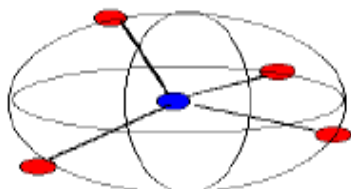
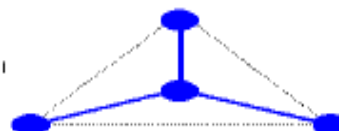
Gillespie est basée sur la répartition des doublets électroniques autour d'un noyau centrale et de leur répulsion. En fonction du nombre de doublets autour du noyau centrale on obtient plusieurs formes géométriques de la molécule :

- Deux doublets vont se placer aux deux extrémités d'un diamètre de la sphère. La figure de répulsion est un segment de droite.
- Trois doublets vont se placer sur un plan équatorial de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un triangle équilatéral à 120° les uns des autres.
- Quatre doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un tétraèdre à $109,5^\circ$ les uns des autres.
- Cinq doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'un bipyramide à base triangulaire. Les trois premiers se plaçant à 120° les uns des autres sur un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.
- Six doublets vont se placer sur la surface de la sphère, dans des directions correspondant à celles d'une bipyramide à base carrée ou octaèdre, les quatre premiers se plaçant aux sommets d'un carré dans un plan équatorial, les deux autres venant se placer de part et d'autre de ce plan.



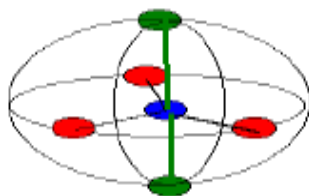
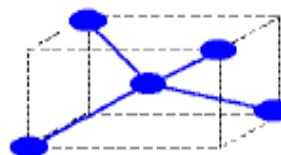
3 doublets

Figure de répulsion : Triangle équilatéral
3 angles de 120°
Figure plane
Tous les sommets sont équivalents



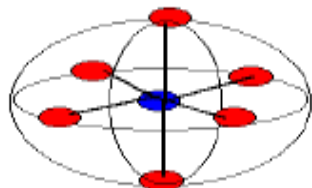
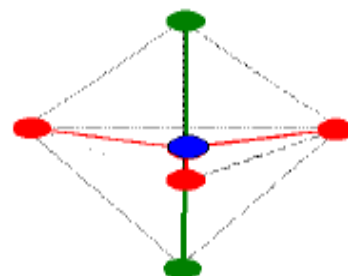
4 doublets

Figure de répulsion : Tétraèdre
Angles de $109^\circ 27'$
Figure inscrite dans un cube
Tous les sommets sont équivalents



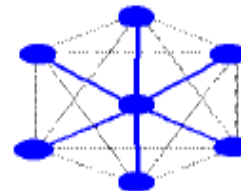
5 doublets

Figure de répulsion : bi-pyramide à base triangulaire
Angles de 120° et de 90°
Les sommets ne sont pas équivalents :
Sommets de type équatorial
Sommets de type axial



6 doublets

Figure de répulsion : Octaèdre
Angles de 90°
Tous les sommets sont équivalents



Détermination de la Géométrie

Un modèle moléculaire sera décrit par la forme suivante :



Où : **A** désigne l'atome central,

n : désigne le nombre de doublets liants

m : désigne le nombre de doublets non-liants

Ainsi, en fonction de $n+m$ on prévoit la géométrie de la molécule.

$n+m = 2$ forme linéaire $\alpha = 180^\circ$

$n+m = 3$ forme triangulaire $\alpha = 120^\circ$

$n+m = 4$ forme tétraédrique $\alpha = 109.5^\circ$

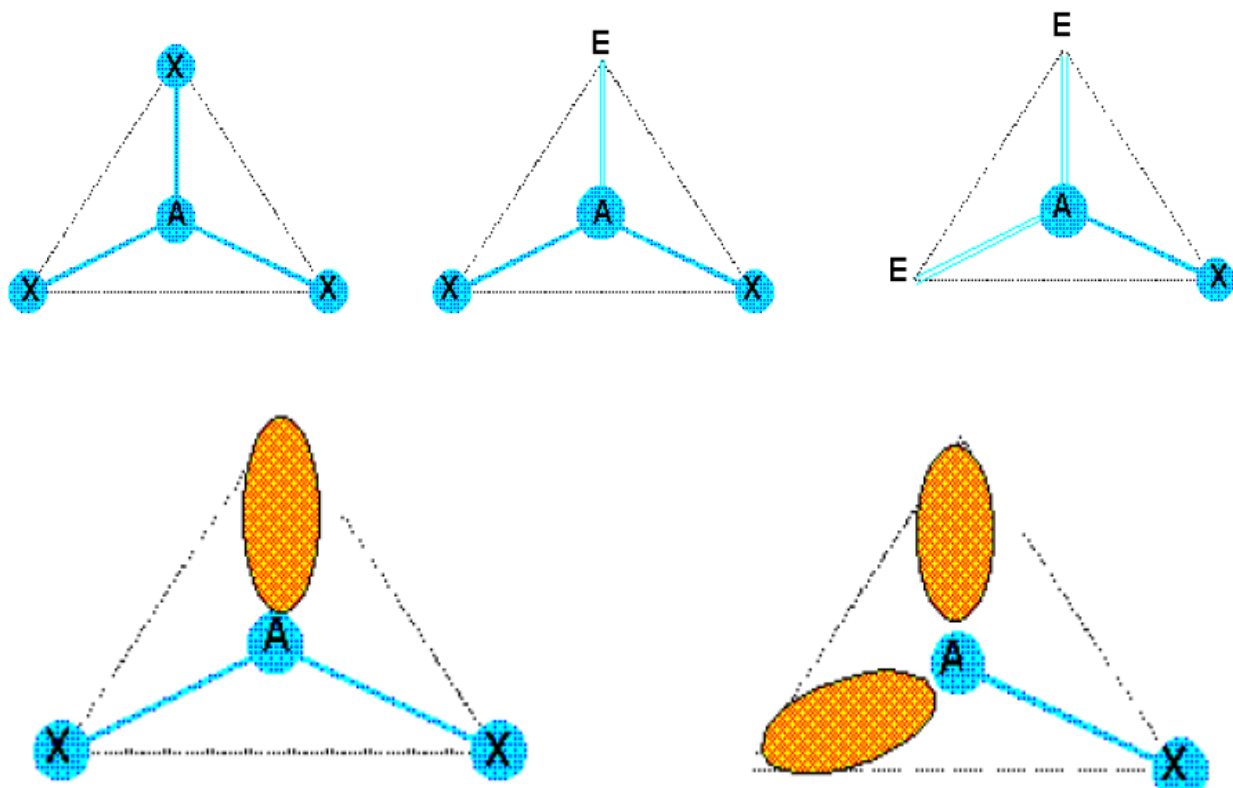
$n+m = 5$ forme bipyramide à base triangulaire $\alpha = 90^\circ \text{ et } 120^\circ$

$n+m = 6$ Forme octaèdre $\alpha = 90^\circ$

a. $n+m = 3$

Figure de répulsion : Triangle équilatéral

Types moléculaires : AX_3 - AX_2E - AXE_2



La molécule AX_3 est bien une molécule triangulaire plane.

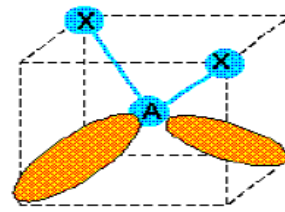
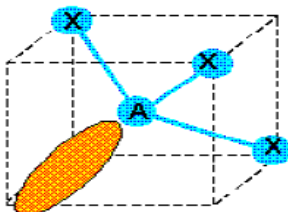
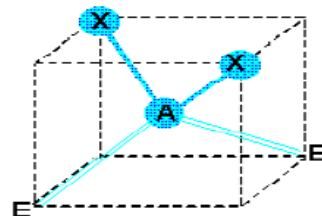
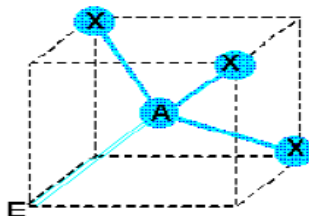
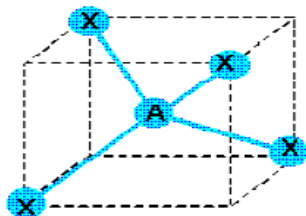
La molécule AX_2E aura la forme d'un V avec un angle de 120° .

La molécule AXE_2 sera linéaire.

b. $n+m = 4$

Figure de répulsion : Tétraèdre

Types moléculaires : AX_4 , AX_3E , AX_2E_2 , AXE_3



La molécule de type AX_4 est bien tétraédrique

La molécule de type AX_3E est en réalité un tétraèdre amputé d'un de ses sommets, la molécule sera donc en fait pyramidale.

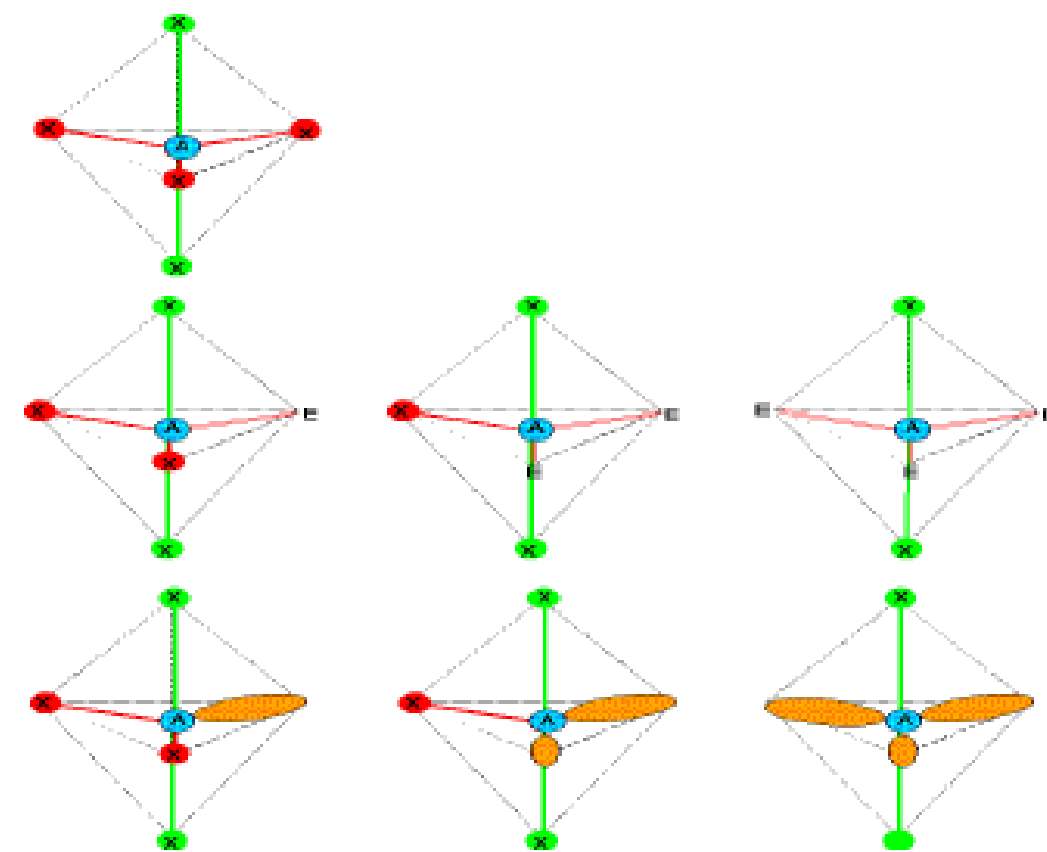
La molécule de type AX_2E_2 aura la forme d'un V avec un angle de $109,5^\circ$.

La molécule de type AXE_3 (non représentée) sera bien évidemment linéaire.

c. $n+m = 5$

Figure de répulsion : Bi-pyramide à base triangulaire

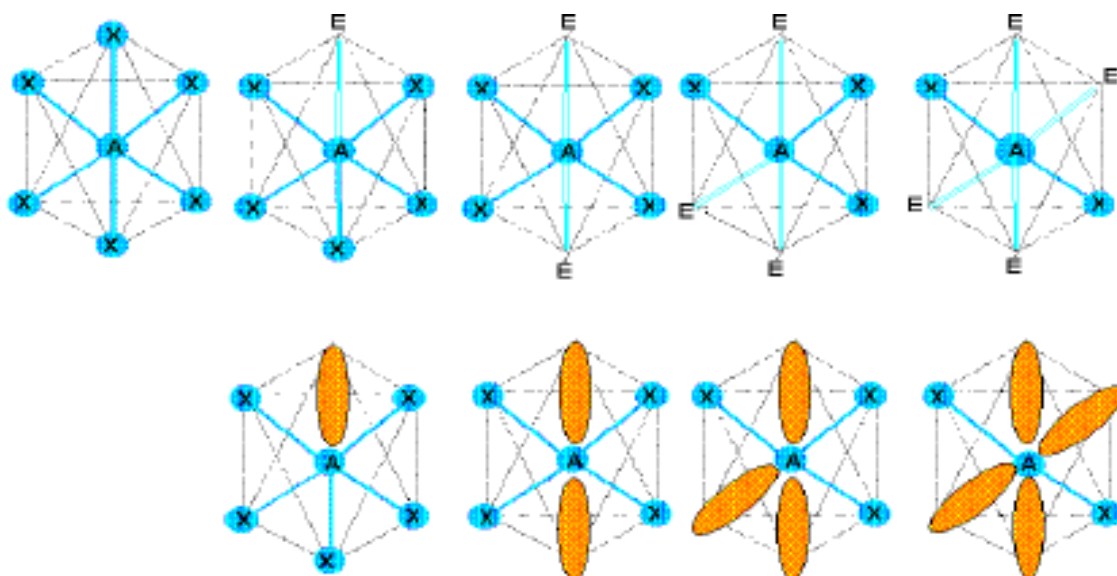
Types moléculaires : AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 , AX_2E_3 , AXE_4



d. $n+m = 6$

Figure de répulsion : Octaèdre

Types moléculaires : AX_6 , AX_5E , AX_4E_2 , AX_3E_3 , AX_2E_4 , AXE_5



Les figures obtenues montre que :

- La molécule AX₆ sera octaédrique
- La molécule AX₅E aura la forme d'une pyramide à base carrée.
- La molécule AX₄E₂ sera plan carrée.
- La molécule AX₃E₃ aura la forme d'un T.
- La molécule AX₂E₄ sera linéaire.

Tableau récapitulatif des formes géométrique des molécules

p	n	m	type	Figure de répulsion	Géométrie	Angles	Exemples
2	2	0	AX ₂	Droite	Linéaire	180	<u>Be</u> Cl ₂ , <u>C</u> O ₂ , <u>H</u> CN
2	1	1	AXE	Droite	Linéaire	180	
3	3	0	AX ₃	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	120	<u>B</u> F ₃ , <u>Al</u> Cl ₃
3	2	1	AX ₂ E	Triangle équilatéral	Coudée Forme de V	120	<u>S</u> O ₂ , <u>Sn</u> Cl ₂ , O ₃
3	1	2	AXE ₂	Triangle équilatéral	Linéaire	180	
4	4	0	AX ₄	Tétraèdre	Tétraèdre	109,5	<u>C</u> H ₄ , <u>N</u> H ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻
4	3	1	AX ₃ E	Tétraèdre	Pyramide déformée	109,5	<u>N</u> H ₃ , H ₃ O ⁺
4	2	2	AX ₂ E ₂	Tétraèdre	Coudée Forme de V	109,5	H ₂ <u>O</u> , H ₂ <u>S</u>
4	1	3	AXE ₃	Tétraèdre	Linéaire	180	
5	5	0	AX ₅	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	120 et 90	<u>P</u> Cl ₅
5	4	1	AX ₄ E	Bi-pyramide triangle	Pyramide déformée	120 et 90	<u>S</u> F ₄ , <u>I</u> eCl ₄
5	3	2	AX ₃ E ₂	Bi-pyramide triangle	Forme de T	90	<u>I</u> Cl ₃ , <u>Cl</u> F ₃
5	2	3	AX ₂ E ₃	Bi-pyramide triangle	Linéaire (3 atomes)	180	I ₃ ⁻ , <u>Xe</u> F ₂ , ICl ₂ ⁻
5	1	4	AXE ₄	Bi-pyramide triangle	Linéaire (2 atomes)	180	
6	6	0	AX ₆	Octaèdre	Octaèdre	90	<u>S</u> F ₆
6	5	1	AX ₅ E	Octaèdre	Pyramide carrée	90	<u>Br</u> F ₅ , IF ₅
6	4	2	AX ₄ E ₂	Octaèdre	Carrée (plane)	90	<u>Xe</u> F 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	

IV. La liaison chimique dans le modèle quantique

IV.1. Théorie des orbitales moléculaires (Méthode LCAO)

Dans l'atome, chaque électron est décrit par une orbitale atomique Ψ . Dans la molécule, chaque électron sera décrit par une fonction d'onde Φ qui est une orbitale moléculaire. La théorie des orbitales moléculaires repose sur les principes suivants analogues à ceux qui se rapportent aux atomes.

1°) le carré du module $|\Phi|^2$ représente la densité de probabilité de présence de l'électron. La fonction doit de plus être normée. $\int \Phi^* \Phi d\tau = 1$

2°) A chaque fonction d'onde Φ correspond une énergie bien définie.

3°) le principe d'exclusion de PAULI s'applique à tout système électronique tant atomique que moléculaire.

Remarque : la résolution rigoureuse de l'équation de Schrodïnger est possible pour un système monoélectronique, mais le problème est beaucoup plus difficile que celui de l'atome d'hydrogène à cause de la perte de la symétrie sphérique et les calculs sont considérablement plus conséquents. A défaut d'une solution exacte du problème, nous cherchons une solution approchée. Parmi ces méthodes d'approximations, nous choisissons la méthode générale L.C.A.O. (Linear Combinations of Atomic Orbitals). L'étude de l'ion moléculaire (He_2^+) va nous permettre d'introduire simplement les notions fondamentales d'orbitales liantes et antilliantes.

Traitement de l'ion (He_2^+) par la méthode L.C.A.O.

Nous supposons que la fonction d'onde Φ , qui décrit l'électron dans (He_2^+), est une combinaison linéaire des orbitales atomiques ψ_A et ψ_B de deux atomes d'hydrogène isolés, A et B.

On a $\Phi = C_A \psi_A + C_B \psi_B$ et chacune des fonctions ψ_A et ψ_B est une orbitale atomique 1S. Les coefficients réels C_A et C_B sont inconnus ; d'où $H\Phi = E\Phi$

Avec H est l'Hamiltonien monoélectronique et E l'énergie de l'électron dans l'ion moléculaire. En multiplions les deux membres de l'équation par la fonction Φ et en intégrant dans tout l'espace :

$$\int \Phi H \Phi d\tau = \int \Phi E \Phi d\tau = E \int \Phi \Phi d\tau \text{ Puisque } E = \text{constante}$$

D'où :

$$E = \frac{\int_{\infty} \Phi H \Phi d\tau}{\int_{\infty} \Phi \Phi d\tau} = \frac{\langle \Phi / H \Phi \rangle}{\langle \Phi / \Phi \rangle} = \frac{\int_{\infty} (C_A \psi_A + C_B \psi_B) H (C_A \psi_A + C_B \psi_B) d\tau}{\int_{\infty} (C_A \psi_A + C_B \psi_B)(C_A \psi_A + C_B \psi_B) d\tau}$$

$$\langle \Phi / \Phi \rangle = C_A^2 \langle \psi_A / \psi_A \rangle + C_B^2 \langle \psi_B / \psi_B \rangle + 2C_A C_B \langle \psi_A / \psi_B \rangle$$

Avec $S = \langle \psi_A / \psi_B \rangle$ mesure l'importance du recouvrement entre les orbitales. D'où :

$$\langle \Phi / \Phi \rangle = C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S$$

Puisque ψ_A et ψ_B sont normées donc : $\langle \psi_A / \psi_A \rangle = 1 = \langle \psi_B / \psi_B \rangle$

$$\langle \Phi / H \Phi \rangle = C_A^2 \langle \psi_A / \psi_A \rangle + C_B^2 \langle \psi_B / \psi_B \rangle + C_A C_B \langle \psi_A / H \psi_B \rangle + C_A C_B \langle \psi_B / H \psi_A \rangle$$

On pose : $\langle \psi_A / \psi_A \rangle = H_{AA} = \langle \psi_B / \psi_B \rangle = H_{BB}$ et $\langle \psi_A / H \psi_B \rangle = H_{AB} = \langle \psi_B / H \psi_A \rangle = H_{BA}$ à cause de la symétrie. On a donc :

$$\langle \Phi / H \Phi \rangle = C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB}$$

D'où :

$$E = \frac{C_A^2 H_{AA} + C_B^2 H_{BB} + 2C_A C_B H_{AB}}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S}$$

Les meilleures valeurs des coefficients C_A et C_B seront celles qui minimisent l'énergie E car les états moléculaires trouvés doivent être des états stables.

Remarque : comme toute combinaison linéaire de ψ_A et ψ_B donne un niveau d'énergie associé, inférieur au niveau énergétique des atomes d'hydrogène pris séparément, le maximum de E sera un minimum par rapport à C_A et C_B , et la condition mathématique s'écrira :

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0$$

Ce calcul, appelé calcul des variations, conduit à deux valeurs du rapport : $\frac{C_A}{C_B}$

$$\frac{C_A}{C_B} = +1 \quad \text{et} \quad \frac{C_A}{C_B} = -1$$

D'où : $\Phi_+ = C_A(\psi_A + \psi_B)$ et $\Phi_- = C_A(\psi_A - \psi_B)$

La résolution de l'équation de SCHRÖDINGER donne deux valeurs d'énergies :

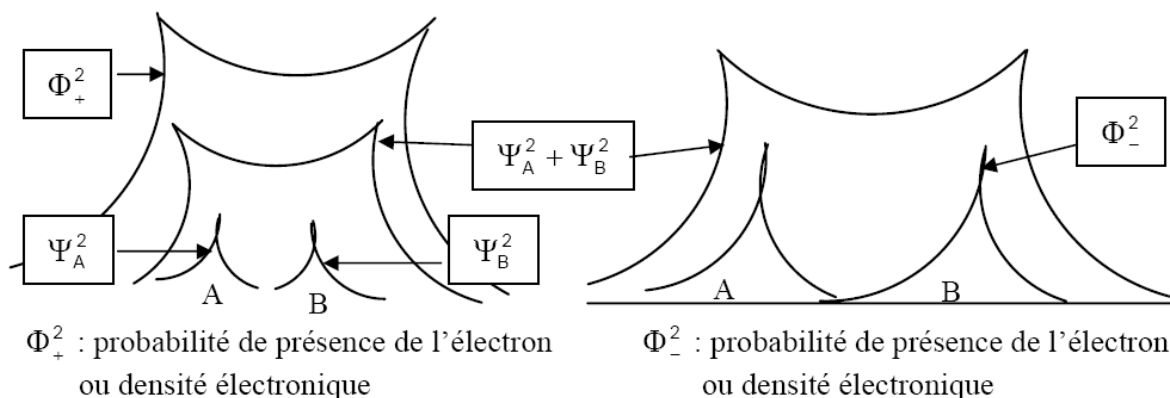
$$E_+ = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \quad \text{et} \quad E_- = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$$

Et

$$C_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \text{et} \quad C_B = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

et les orbitales moléculaires sont : $\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_A + \psi_B)$ fonction symétrique (orbitale moléculaire liante).

$\Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_A - \psi_B)$ fonction antisymétrique (orbitale moléculaire antiliante).

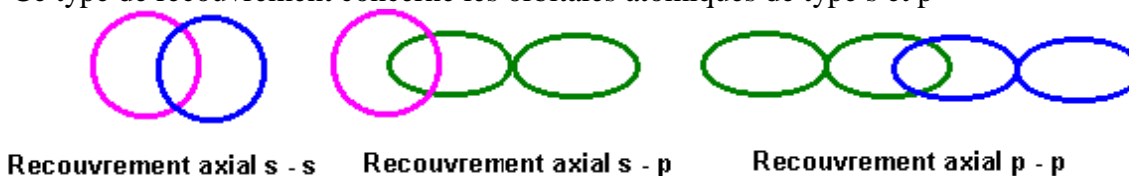


a- Formation et nature des liaisons :

Dans le modèle de Lewis la liaison résultait de la mise en commun d'un doublet électronique entre deux atomes, cette idée simple reste grossièrement valable dans le modèle quantique dans lequel la liaison chimique résultera du recouvrement de deux orbitales atomiques pour donner deux orbitales moléculaires. Il existe deux types de recouvrements qui conduiront à deux types de liaisons différentes. Dans cette partie nous développerons seulement les liaisons faisant intervenir des orbitales atomiques de type s ou p.

• Recouvrement axial : Liaison σ

Ce type de recouvrement concerne les orbitales atomiques de type s et p



• Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type π

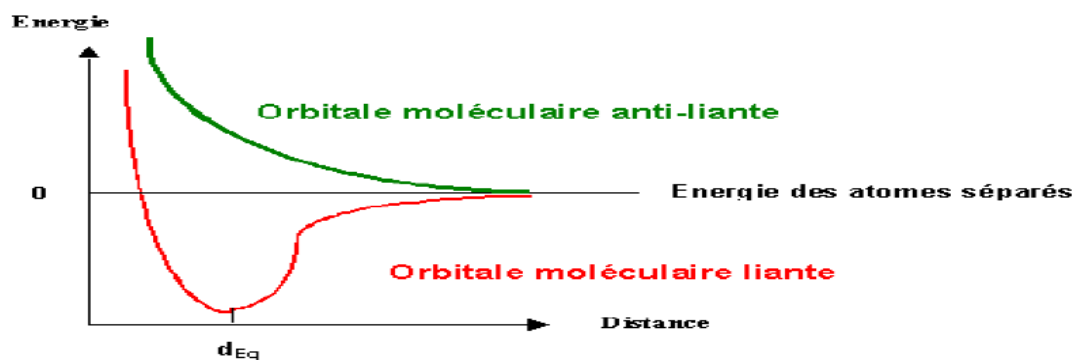
Ce type de recouvrement ne concerne que les orbitales p.



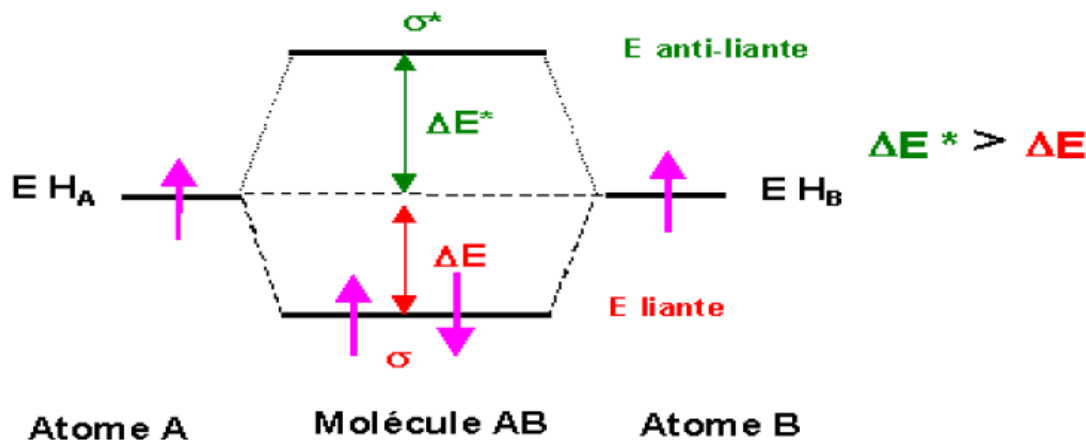
Les liaisons σ et π sont deux types de liaisons différentes, en général les liaisons de type σ sont plus fortes que les liaisons de type π , car elles correspondent à un meilleur recouvrement.

b. Aspect énergétique :

La résolution complète de l'équation de Schrödinger conduit à la valeur des énergies des deux orbitales moléculaires. On trouve que l'énergie de l'orbitale liante est plus basse que celle des atomes séparés ce qui correspond bien à une stabilisation. Inversement l'orbitale anti-liante correspond à une énergie plus élevée ce qui correspond à une déstabilisation.



En définitive, en se recouvrant les deux orbitales moléculaires de même énergie donnent naissance à deux orbitales moléculaires d'énergies différentes, l'une liante stabilisée et l'autre anti-liante déstabilisée. On peut montrer et nous l'admettons que la déstabilisation de l'orbitale anti-liante est supérieure à la stabilisation de l'orbitale liante. Par convention les orbitales sont désignées par la lettre σ ou π et on met une étoile $*$ en exposant pour les orbitales anti-liantes.



Les flèches symbolisent comme d'habitude les électrons participant aux liaisons. Ces électrons vont se répartir dans les orbitales moléculaires en respectant les règles de Hund et de Pauli comme pour les atomes. On peut donc mettre les deux électrons dans l'orbitale moléculaire liante σ . L'énergie de la molécule sera plus faible que celle des deux atomes séparés et la molécule H_2 existera donc de préférence à des atomes d'Hydrogène libres.

On définit l'indice de liaison n_l comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n^* : $n_l = 1/2 (n - n^*)$

Dans le cas de H_2 : $n_l = 1/2 (2 - 0) = 1$ on retrouve la liaison simple du modèle de Lewis.

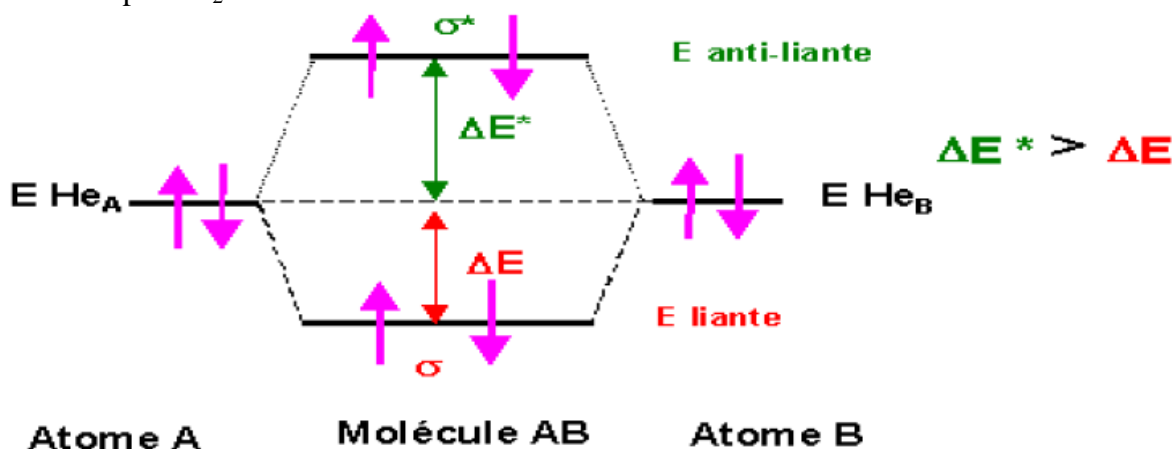
En général, on définit le caractère liant global :

$$\text{Caractère liant global} = (\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}) / 2$$

IV.2. Généralisation aux molécules diatomique homo-nucléaires :

Les résultats obtenus pour la molécule H_2 sont généralisés aux autres molécules diatomiques homonucléaires He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 et Ne_2 .

La molécule He_2 : les orbitales atomiques (O.A) à considérer sont les orbitales 1s de He occupées par deux électrons puisque la configuration de He est $1s^2$. Le schéma sera identique à celui obtenu pour H_2 .



Calcul de l'indice de liaison : $nl = 1/2 (2 - 2) = 0$

L'indice de liaison est nul, cela signifie qu'il ne se forme pas de liaison entre les deux atomes d'Hélium. Ce fait est confirmé par l'expérience ; l'Hélium est un gaz inerte qui ne forme pas de molécules. Si on tient compte du fait que $\Delta E^* > \Delta E$ on voit même que He_2 est moins stable que les deux atomes d'Hélium séparés, la formation d'une molécule correspondrait à une déstabilisation et la molécule ne peut donc exister.

La molécule Li_2 : La configuration de Li est $1s^2 2s^1$, nous devrions donc considérer deux types d'orbitales atomiques différentes 1s et 2s. En fait les orbitales atomiques de cœur 1s ne participent pas aux propriétés chimiques et donc aux liaisons. Nous ne ferons intervenir que les orbitales atomiques de la couche de valence pour construire les liaisons comme nous l'avons fait dans le cadre du modèle de Lewis. Nous avons donc à considérer le recouvrement de deux orbitales 2s de même énergies et sphériques toutes deux, le recouvrement sera donc axial et donnera naissance à deux orbitales atomiques de type s comme dans le cas de H_2 . Le schéma est totalement identique à celui obtenu pour H_2 il suffit de remplacer 1s par 2s. L'indice de liaison est donc 1.

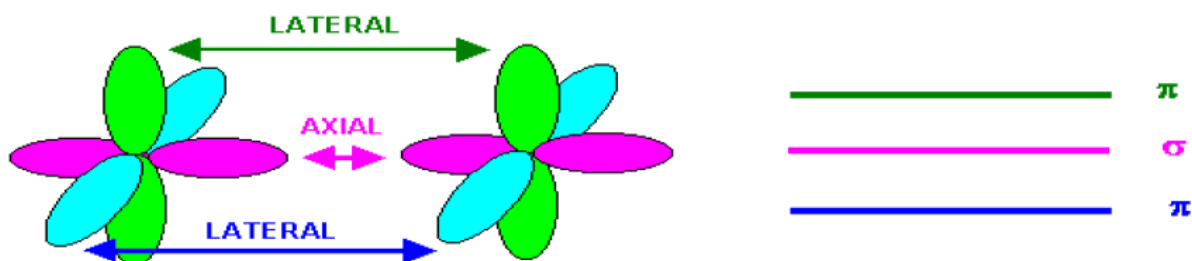
La molécule Be_2 : La configuration de Be est $1s^2, 2s^2$. Seules les orbitales atomiques 2s participeront aux liaisons, nous retrouvons un cas totalement similaire à He_2 . La molécule Be_2 ne pourra pas exister.

Le cas des molécules B₂, C₂, N₂, O₂, F₂ et Ne₂ :

A partir de B₂, les orbitales atomiques de type (p) vont faire leur apparition. La configuration de B est 1s², 2s², 2p¹.

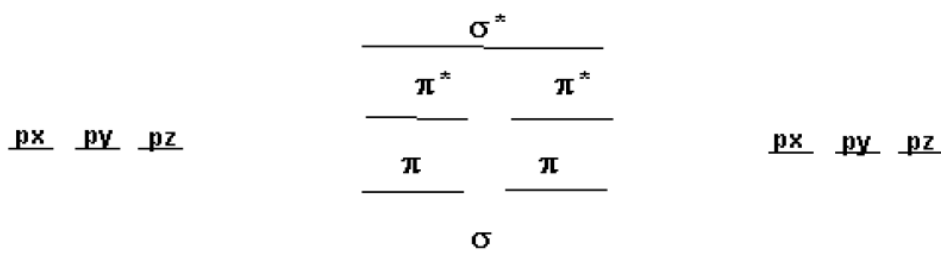
Nous allons devoir faire intervenir deux types d'orbitales atomiques : 2s et 2p. Il en sera de même pour les autres molécules de cette série. La situation est donc un peu plus complexe que précédemment.

- les interactions entre orbitales (s) sont obligatoirement des recouvrements axiaux conduisant à des orbitales σ .
- les interactions entre orbitales (p) sont soit axiales, soit équatoriales. Nous aurons les deux types d'orbitales moléculaires σ et π . Etant donné la forme géométrique des orbitales p leur rapprochement conduira à la formation d'une liaison σ et de deux liaisons π .

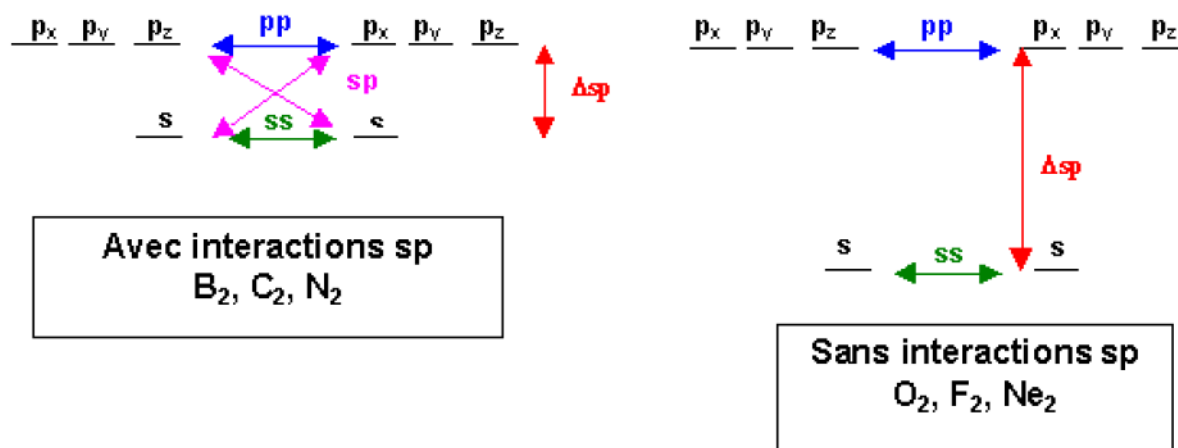


La liaison σ étant plus "solide" en raison d'un meilleur recouvrement que la liaison π son énergie sera plus basse. Les deux liaisons π étant identiques elles posséderont la même énergie. Enfin à chaque orbitale moléculaire liante correspond une orbitale moléculaire anti-liante.

On obtient le classement suivant :

**Interactions entre orbitales atomiques s et p :**

Les orbitales s et p ont des énergies différentes, une règle générale veut que seules des orbitales atomiques d'énergies proches puissent interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires. Il existera donc des interactions ss, des interactions pp et éventuellement des interactions sp. Ces interactions mixtes sp n'interviendront que si l'écart Δsp entre les niveaux s et p est suffisamment petit, en pratique nous admettrons que de telles interactions sp existent pour B₂, C₂ et N₂ alors qu'elles n'existent pas pour O₂, F₂ et Ne₂.



Dans le cas où des interactions sp existent, le diagramme énergétique des orbitales moléculaires est légèrement modifié et l'ordre des O.M n'est plus le même.

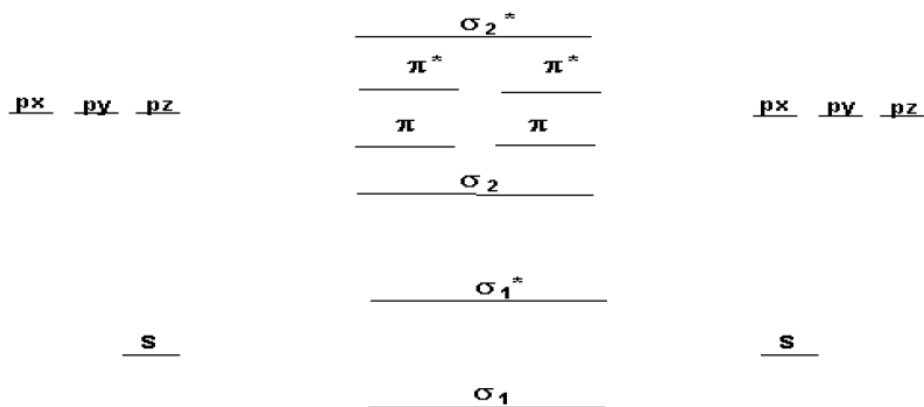


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires sans interactions sp O_2 , F_2 et Ne_2

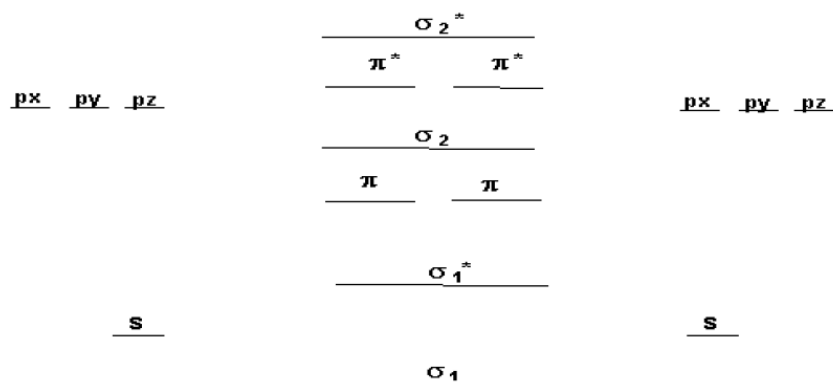
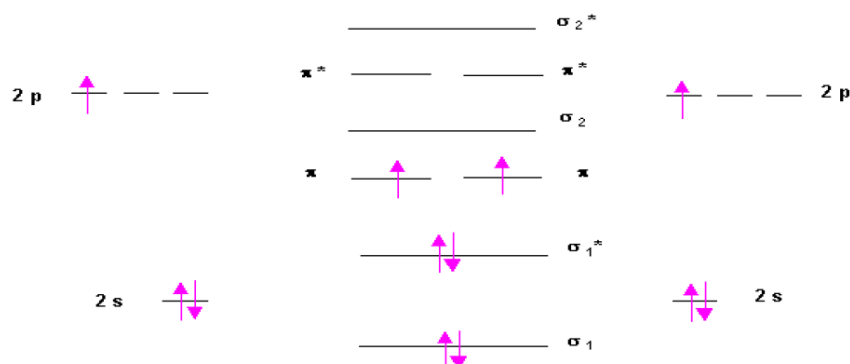


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires avec interactions sp B_2 , C_2 et N_2

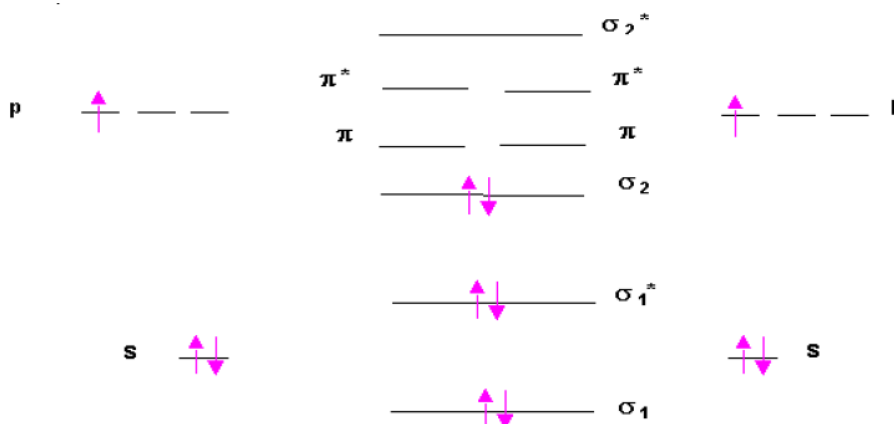


Application à la molécule B₂ (avec interaction sp)

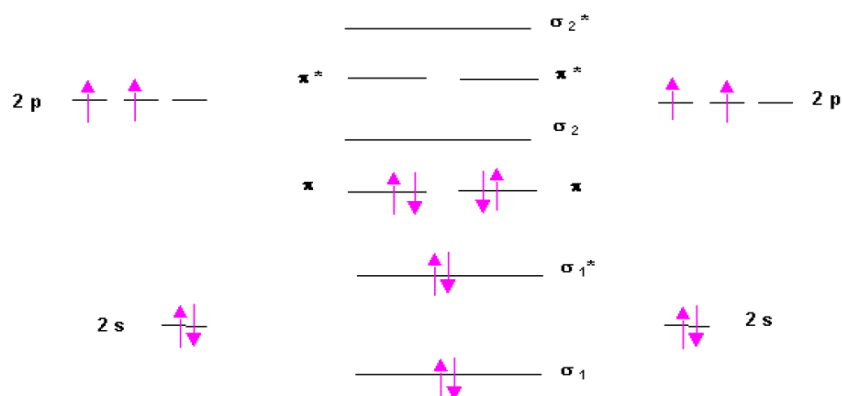
$$\text{Indice de liaison : } n_l = \frac{1}{2}(4 - 2) = 1$$

La molécule possède 2 électrons célibataires et est **paramagnétique**

Cela confirmé expérimentalement. Si les interactions sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été **diamagnétique** (pas d'électrons célibataires).



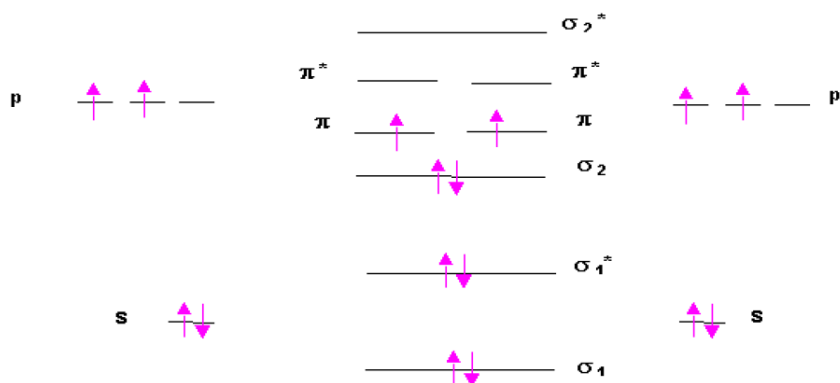
Molécule B₂ (supposée sans interaction sp) : **Diamagnétique**



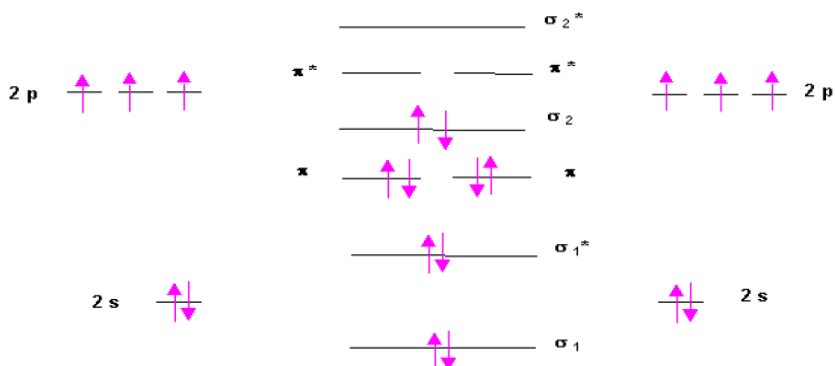
Application à la molécule C₂ (avec interaction sp)

Indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$

La molécule ne possède pas d'électrons célibataires et est diamagnétique. Cela confirmé expérimentalement. Les interactions sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été paramagnétique (2 électrons célibataires)

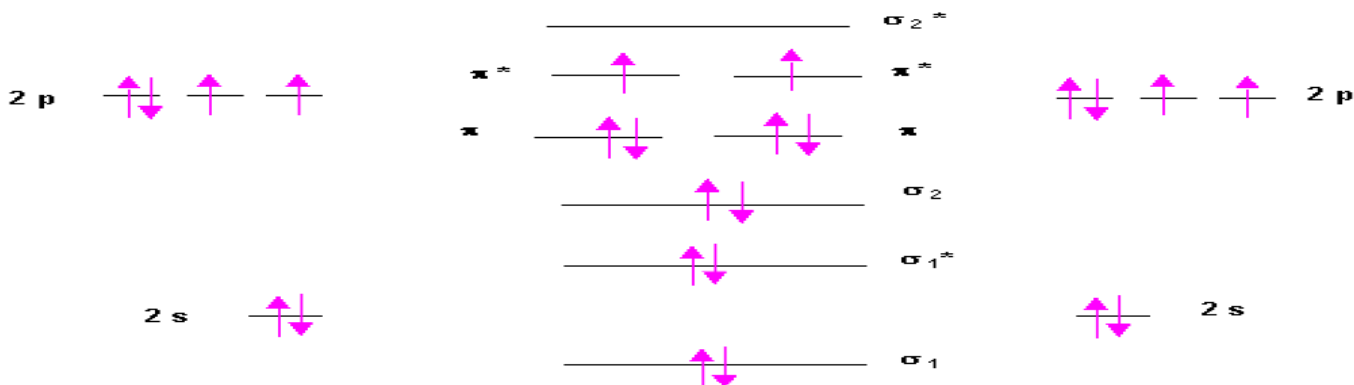


Molécule C_2 (supposée sans interactions sp) : **Paramagnétique**



Application à la molécule N_2 (avec interaction sp)

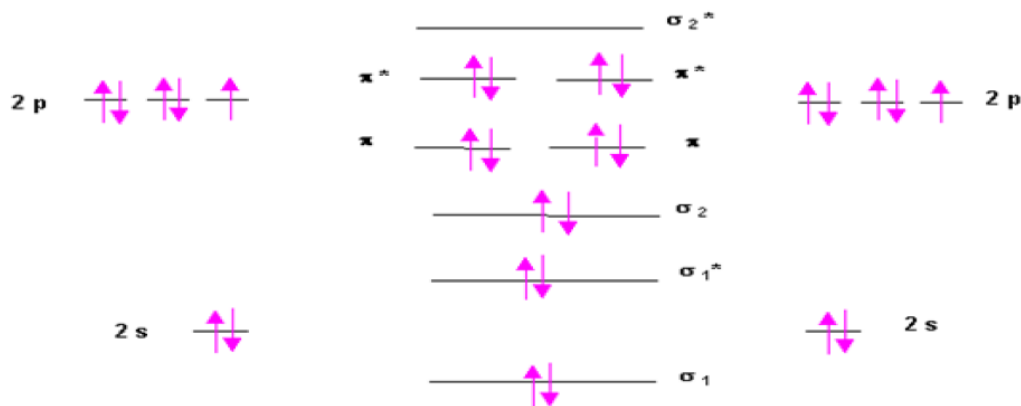
$$\text{Indice de liaison } n_l = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$



Application à la molécule O_2 (sans interactions sp)

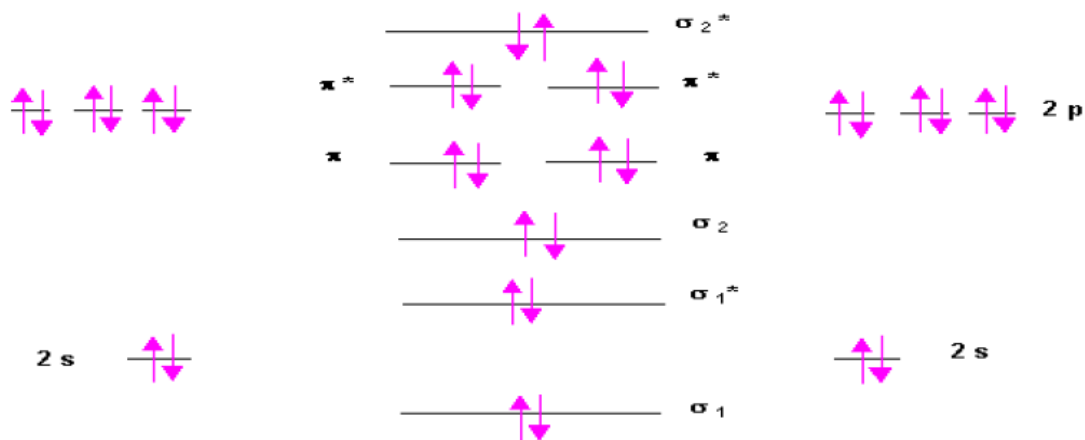
Indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$

La molécule possède deux électrons célibataires et est paramagnétique. Cela confirmé expérimentalement.



Application à la molécule F_2 (sans interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(6 - 4) = 1$



Application à la molécule Ne_2 (sans interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = \frac{1}{2}(6 - 6) = 0$

La molécule Ne_2 n'existera pas. Cela est conforme à l'expérience. Le néon (Ne) est un gaz rare, ne donne pas de molécule et n'existe qu'à l'état atomique.

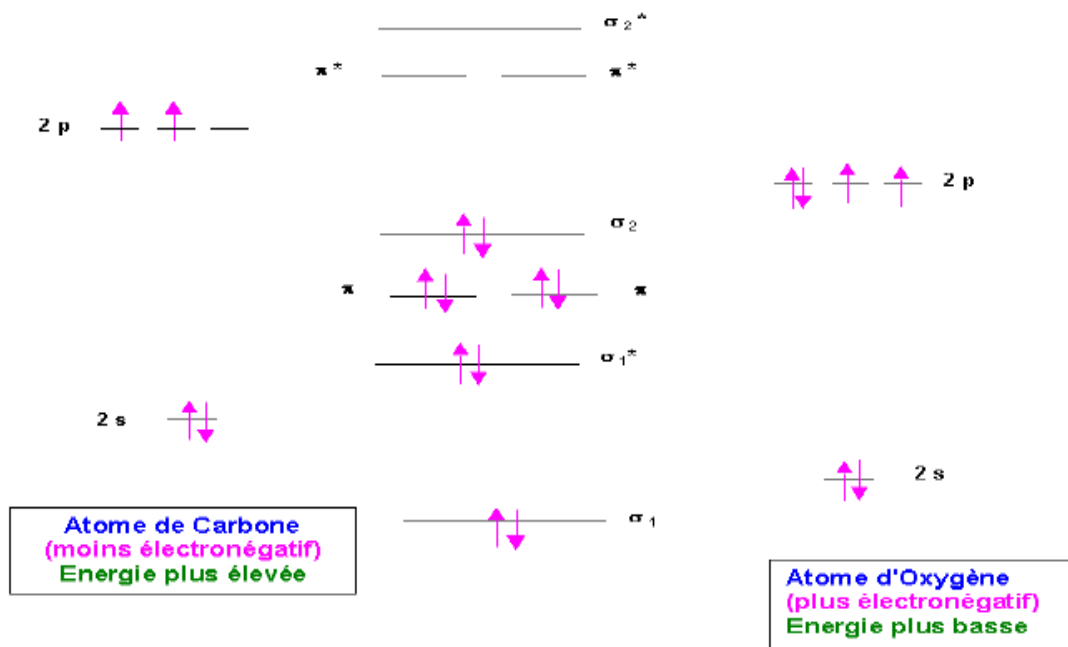
Généralisation aux molécules hétéro-nucléaire A-B

Nous allons supposer que les résultats obtenus pour les molécules homonucléaires A_2 peuvent au moins qualitativement être généralisés aux molécules hétéronucléaires AB. Une complication supplémentaire va apparaître car les orbitales atomiques utilisées ne sont plus identiques et présentent des énergies différentes. **Une règle générale veut que les atomes les plus électronégatifs qui retiennent fortement leurs électrons possèdent des orbitales atomiques d'énergie plus basse pour un niveau donné que les atomes moins électronégatifs.**

Les interactions entre orbitales atomiques n'étant importante que si leurs énergies sont proches, il y aura ici apparition de véritables niveaux non liants correspondants aux doublets libres des schémas de Lewis. En toute rigueur la construction des schémas de corrélation des orbitales moléculaires nécessite donc la connaissance préalable des niveaux d'énergies des orbitales atomiques pour prévoir lesquels pourront interagir entre eux et lesquels ne seront pas concernés par la formation des liaisons. On peut toutefois se donner une idée correcte de la molécule quand les deux atomes concernés ont des électronégativités relativement proches.

Exemple : la molécule de CO :

Nous supposons que les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour leur niveau respectif s et p puissent interagir entre eux. Nous supposons de plus que des interactions sp sont possibles. On peut alors construire le schéma de corrélation des orbitales moléculaires suivants :



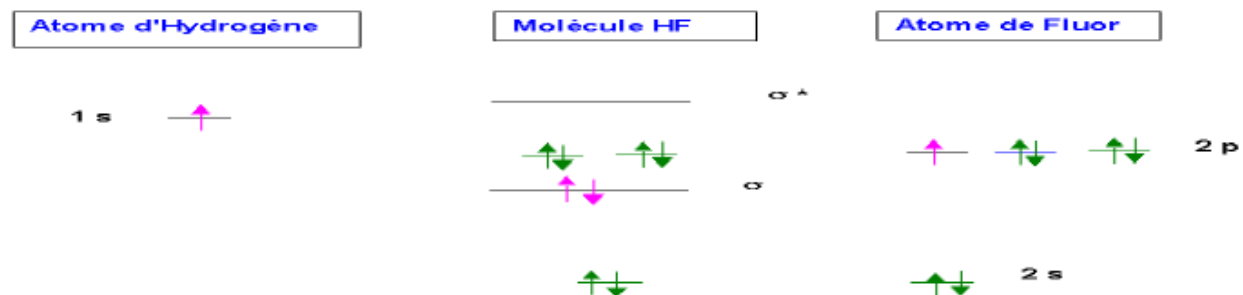
Molécule CO (avec interaction sp)

$$\text{Indice de liaison : } n_l = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

La molécule est isoélectronique (avec 10 électrons)

La molécule HF

Ici les électronégativités sont très différentes et seuls les niveaux 2 p de l'atome de Fluor pourront interagir avec le niveau 1s de l'atome d'Hydrogène. Un seul des trois niveaux p du Fluor intervient, l'interaction avec le niveau 1 s de H sera axiale et conduira à la formation de deux orbitales moléculaires de type σ . Le schéma de corrélation des orbitales moléculaires est alors le suivant :



La molécule HF

Les niveaux 2s, p_y et p_z du fluor sont non-liants et leur énergie n'est pas affectée par la formation de la molécule.

IV.3. molécules poly-atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

Le cas des molécules à plus de deux atomes est bien entendu plus complexe que celui des molécules diatomiques. La principale difficulté supplémentaire consiste à faire intervenir la géométrie moléculaire. L'utilisation des orbitales atomiques normales ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques.

Pour tourner cette difficulté on fait appel à la notion *d'hybridation des orbitales atomiques*.

On peut montrer mathématiquement (et nous l'admettons) que toute combinaison linéaire de deux ou plusieurs fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger est elle-même solution de cette équation de Schrödinger. C'est cette propriété mathématique qui est à la base de la technique d'hybridation des orbitales atomiques.

Nous n'allons pas entrer dans le détail de cette technique mathématique mais nous allons illustrer simplement son intérêt.

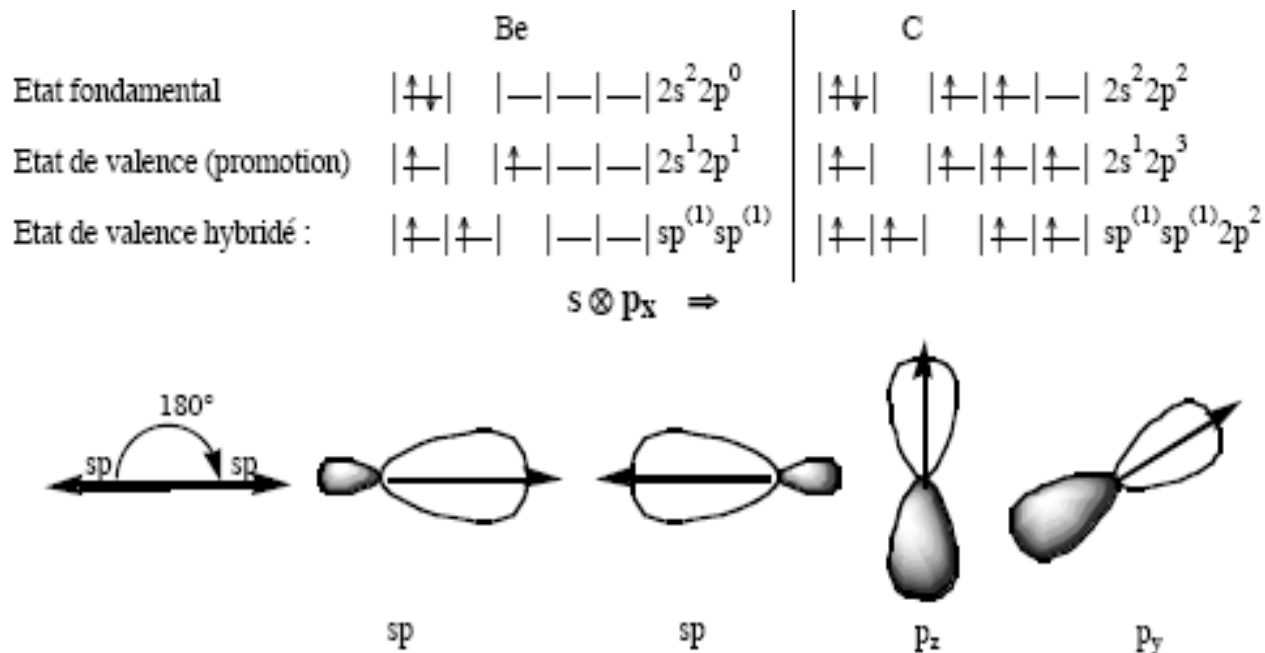
On commence par identifier les orbitales atomiques intervenant dans les liaisons envisagées. À chaque orbitale atomique est associée une fonction mathématique et une forme géométrique propre. On détermine la forme géométrique réelle de la molécule soit expérimentalement soit par application de la méthode V.S.E.P.R. On connaît donc la géométrie des liaisons de la molécule (l'angle qu'elles font entre elles). On détermine ensuite mathématiquement la combinaison linéaire des orbitales atomiques initiales qui conduiront à de nouvelles orbitales appelées orbitales hybrides dont la forme géométrique correspondra à la forme réelle de la molécule étudiée. Ce tour de "passe-passe" mathématique permet ensuite d'expliquer la formation des orbitales moléculaires par recouvrement de ces orbitales atomiques hybrides.

Il existe trois types d'hybridation adaptés à la description de la géométrie des molécules

IV.3.1. L'hybridation sp (linéaire ou digonale) :

Cette première forme d'hybridation correspond à un mélange de l'orbitale s et d'une orbitale p , les deux autres restant inchangées (d'où le nom sp). Un tel mélange remplace deux des fonctions initiales par deux hybrides colinéaires pointant le long d'un segment de droite. Ces deux fonctions sont donc bien adaptées à la description des molécules linéaires telles que BeCl_2 , l'acétylène, HCN ,.....

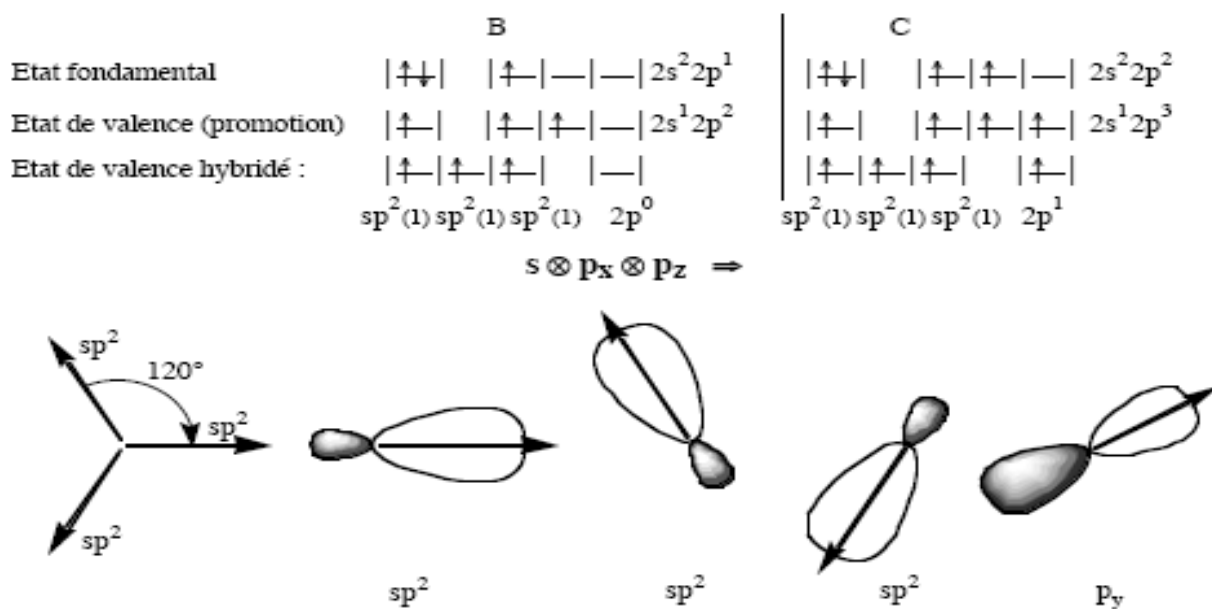
Considérons les couches de valence des atomes de béryllium et de carbone



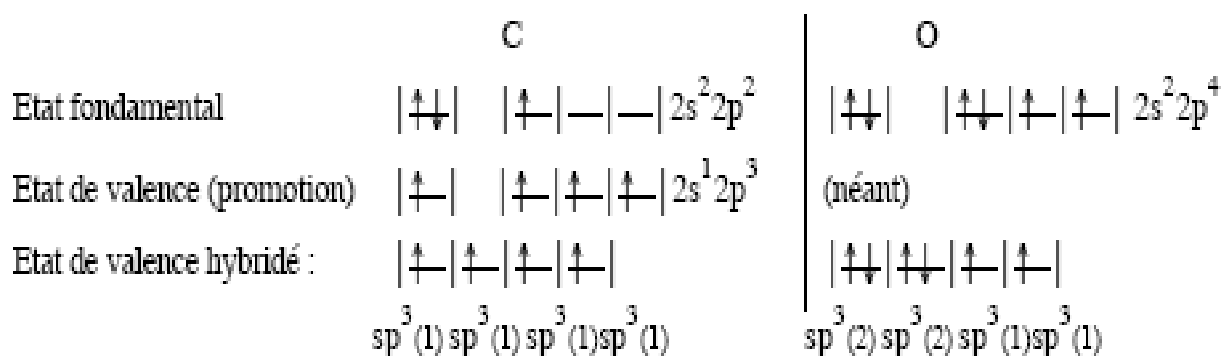
Représentation symbolique des hybrides sp

IV.3.12. L'hybridation sp^2 (trigonale) :

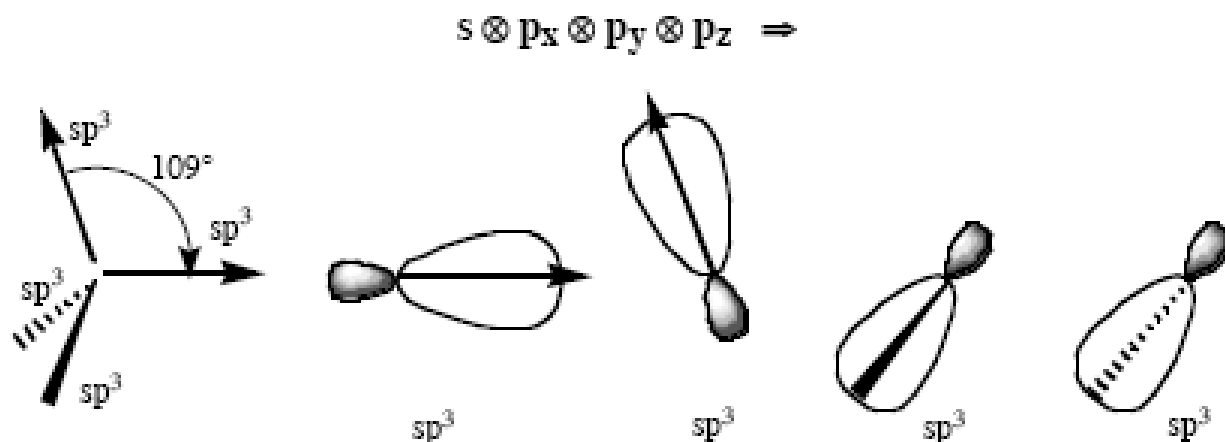
Elle correspond à un mélange de l'orbitale s et de deux orbitales p , la troisième restant inchangée (d'où le nom sp^2). Un tel mélange remplace trois des fonctions initiales par trois hybrides coplanaires pointant vers le sommet d'un triangle équilatéral. Elles sont donc bien adaptées à la description des molécules planes telles que les dérivés du bore ou les composés à liaison double comme l'éthylène, le formaldéhyde (H_2CO),.....

Représentation symbolique des hybrides sp²**IV.3.12. L'hybridation sp³:**

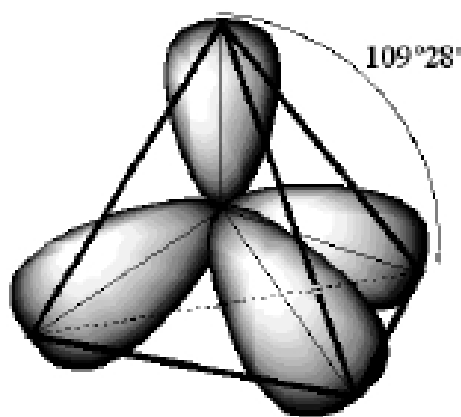
Cette hybridation correspond à un mélange de l'orbitale s et des trois orbitales p (d'où le nom sp³). Un tel mélange remplace les quatre fonctions initiales par quatre hybrides pointant vers le sommet d'un tétraèdre. Ces nouvelles fonctions sont donc tout à fait adaptées à la démarche décrite précédemment et s'applique à toutes les structures moléculaires impliquant des atomes à environnement tétraédrique. Prenons l'exemple de l'atome de carbone et de l'atome de l'oxygène.



Les paires électronique de l'oxygène correspondent ainsi à des hybrides sp³ doublement occupées.



Soit globalement :



Représentation symbolique des hybrides sp^3

Autre types d'hybridations :

Pour obtenir les autres types de géométrie moléculaire AX_5 et AX_6 , nous ferons appel à des orbitales hybrides faisant intervenir des orbitales atomiques de type d. sp^3d pour AX_5 et sp^3d^2 ou d^2sp^3 pour AX_6 . Le tableau ci-dessous récapitule les différents types d'hybridation les plus fréquemment rencontrés et la géométrie moléculaire correspondante dans la méthode V.S.E.P.R.

Nombre de voisins	Type principal moléculaire	Figure de répulsion	Hybridation
2	AX_2	Droite	sp
3	AX_3	Triangle équilatéral	sp^2
4	AX_4	Tétraèdre	sp^3
5	AX_5	Bi-pyramide triangulaire	sp^3d
6	AX_6	Octaèdre	sp^3d^2 ou d^2sp^3

EXERCICES

Exercice 1 :

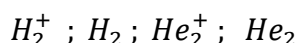
1. Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants :



2. Quels sont parmi ces composés ceux qui ne respectent pas la règle de l'Octet ?
3. En se basant sur les structures électroniques des atomes de soufre et de phosphore, expliquer la formation des molécules SF_6 et PCl_5 .
4. Prévoyez les différentes valences possibles du phosphore. Les deux chlorures PCl_3 et PCl_5 existent. Expliquer pourquoi on ne connaît que le composé NCl_3 alors que le composé NCl_5 n'existe pas.

Exercice 2 :

Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (O M) et la structure électronique moléculaire des espèces chimiques suivantes :



2. Calculer leur nombre de liaisons.
3. Attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire, une longueur de liaison et une énergie de dissociation :
 $l(\text{\AA}) : 0,74 ; 1,06 ; 1,08 \quad E_{\text{diss}}(\text{J/mol}) : 251 ; 256 ; 432$
4. Classer ces espèces chimiques par ordre de stabilité.

Exercice 3 :

La famille du carbone ($Z=6$) comporte dans l'ordre les éléments suivants :

C, Si, Ge, Sn, Pb.

- Donner la configuration électronique :

1. De l'atome de carbone à l'état fondamental.
2. De l'atome de germanium (Ge) à l'état fondamental et de l'ion Ge^{2+} .
3. D'un atome X, sachant qu'il appartient à la même période que celle du germanium (Ge) et au groupe VI_B .
4. Classer par ordre croissant le rayon atomique des éléments suivants : C, Si, Ge, Sn, Pb.
5. Expérimentalement, on constate que la molécule C_2 est diamagnétique. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de cette molécule en justifiant votre réponse. C ($Z=6$).

Exercice 4

La famille du bore B ($Z=5$) comporte dans l'ordre les éléments suivants :

B ; Al ; Ga ; In.

1. Donner la configuration électronique

a) De Al, Ga et In à l'état fondamental.

b) D'un élément X, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique I_A .

c) D'un élément Y, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique VII_A .

2. A quelles familles appartiennent les éléments X et Y ?

3. Peut-on prévoir la nature de la liaison dans la molécule XY. Justifier votre réponse.

4. Comment varie l'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore ?

5. Comparer les énergies d'ionisation des éléments Y, Al et X.

6. Donner le diagramme énergétique des orbitales atomiques de la molécule de B_2 . En déduire la configuration électronique de B_2 . Prévoir les propriétés magnétiques de B_2 .

Exercice 5

Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de N_2 et CN.

2. En déduire les propriétés magnétiques de N_2 et CN.

3. Comparer la stabilité des espèces chimiques suivantes en justifiant vos réponses.

N_2 et N_2^+ ; CN et CN^-

Exercice 6 :

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) des molécules hétéro-nucléaire de : CO ; CO^+ et CO^- .

2. En déduire leur configuration électronique et leur indice de liaison.

3. Laquelle, parmi ces espèces, celle qui a la plus courte liaison ?

4. Indiquer leur propriété magnétique.

Exercice 7

Classer les éléments suivants par ordre des électronégativités croissantes :

C ($Z=6$) ; N ($Z=7$) ; O ($Z=8$) ; F ($Z=9$) ; S ($Z=16$) ; Cl ($Z=17$) ; Se ($Z=34$) ; Br ($Z=35$) ; I ($Z=53$).

2. Connaissant l'électronégativité des atomes H (2,2), F(4), Cl(3,1), K(0,8), prévoir le caractère principal (ionique, polaire, covalent) des liaisons dans les molécules suivantes :

K-F ; H-F ; K-Cl ; H-Cl et H-H.

3. Calculer le pourcentage ionique et le pourcentage covalent des liaisons dans ces molécules.

Dans le tableau suivant, sont données la valeur en Å de leur distance internucléaire (d) et celle en Debye (D) de leur moment dipolaire (μ). On sait que $1 \text{ e Å} = 4,8D$

	KF	KCl	HF	HCl	H ₂
$d(\text{Å})$	2,17	2,67	0,92	1,27	0,95
$\mu_{\text{exp}}(D)$	9,62	10,10	1,82	1,07	0

4. Donner le diagramme énergétique de la formation HF

Exercice 8

1. On considère les molécules HF, HCl, HBr et HI. Si la liaison entre l'hydrogène et l'halogène était purement ionique, quelle serait en unité Debye, la valeur du moment dipolaire de chacune de ces molécules.

On donne les longueurs de liaisons en angströms (Å) :

	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
$d(\text{Å})$	0,92	1,27	1,40	1,61

2. En fait, on trouve expérimentalement les valeurs suivantes des moments dipolaires exprimées en unités Debye.

$$\mu_{\text{H-F}} = 1,82D \quad \mu_{\text{H-Cl}} = 1,07D \quad ; \quad \mu_{\text{H-Br}} = 0,79D \quad ; \quad \mu_{\text{H-I}} = 0,38D$$

Ces valeurs étant différentes de celles trouvées précédemment, on est amené à supposer que la liaison est partiellement ionique. Ce qui se traduit par l'écriture $H^{\delta+}X^{\delta-}$.

Calculer les valeurs de (δ) pour les quatre molécules considérées.

Quelle remarque peut-on faire concernant la série des halogénures d'hydrogène proposés ?

Exercice 9:

Dans la molécule d'eau, l'angle $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ a pour valeur expérimentale 105° .

1. Calculer le moment dipolaire de cette molécule, en considérant qu'il est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons O-H.

2. Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans H₂O.

On donne $\mu_{\text{O-H}} = 1,51D$ et $l_{\text{O-H}} = 0,96 \text{ Å}$.

Exercice 10 :

Donner le diagramme énergétique, la structure électronique, l'ordre de liaison et la nature des liaisons de la molécule N₂.

Exercice 11:

1. Etablir le diagramme énergétique des orbitales moléculaires pour CN, sachant que la différence d'énergie des orbitales 2s et 2p est faible. En déduire la configuration électronique, l'ordre de liaison et la nature des liaisons dans les composés : CN, CN^+ et CN^-
2. Lesquelles sont paramagnétiques et lesquelles sont diamagnétiques ?
3. Donner la formule développée pour chacun des composés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Armand Lattes, Gérard Montel. Introduction à la chimie structurale. Edition Dunod, 1969, Paris France.

Christos Comnenellis, Claude K.W. Friedli, Araksi Sahil Migirdicyan. Exercices de chimie generale. Presse Polytechnique et Universitaire Romande. 2010 Lausanne, Suisse.

Elisabeth le Masne de Chermont, Arnaud le Masne de Chermont. Chimie physique, Atomistique-cinétique-Thermodynamique-chimie des solutions- PCEM. Editions Heure de France, 1998, France.

Maurice Griffé. Chimie. Presses universitaires de NAMUR, 1998, Belgique.

Ouahes R., Devallez B. Chimie générale, édition PUBLISUD, 1997, paris, France.

Pierre Grécias, J.P. Migeon. Chimie 1 : Cours et tests d'application, édition TEC-OC, 2003, Paris, France.

Smail Meziane. Chimie générale structure de la matière Editions BERTI 2010, Algerie

Yves Jean. Les orbitales moléculaires dans les complexes, cours et exercices corrigés. Edition de l'école Polytechnique 2006, France.