

Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique



Université de Ghardaïa

Faculté des Sciences et Technologies



Département Automatique et électromécanique

**Module :** Structure de la matière

**Domaine :** Science et technologie

**Niveau :** 1<sup>er</sup> Année Licence

*Polycopie conformément au programme officiel (L1 ST):*

# *Cours et Exercices Corrigés de Structure de la Matière*

Établie par : Dr. Khane Yasmina

Année universitaire : 2020/2021

## Avant-propos

Ce Polycopie de « structure de la matière » s'adresse aux étudiants de L1 de Sciences et Technologies (ST) et Sciences de la Matière (SM) des premières années d'études supérieures. Ce manuel traite la structure de la matière avec un ensemble des notions et des méthodes très pédagogique et il s'appuie sur une série d'ouvrages de référence ont mené à la compréhension actuelle des propriétés de la matière, connaissance essentielle à tout étudiant s'orientant vers le domaine scientifique. Les données théoriques sont présentées de manière logique et progressive au fil des chapitres, avec un texte clair, illustré de nombreux d'exercices corrigés dans chaque chapitre pour l'accompagner des étudiants dans son parcours pédagogique d'exploration de la chimie.

Le cours est présenté en six chapitres comprenant 110 pages, selon le programme officiel du socle commun de domaine Sciences et Technologies 2018/2019 de l'université de Ghardaia, il est renforcé avec des exemples d'application afin d'aider l'étudiant à mieux assimiler les nouvelles notions pour mener à bien son examen.

Le premier chapitre étudie les Notions fondamentales de la structure de la matière, une présentation de l'aspect qualitatif et quantitatif de la matière.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de principaux constituants de la matière avec une description de l'atome : constituants, stabilité, propriétés, formation de liaison et molécule.

Le troisième chapitre est abordé à l'étude des différents types de radioactivité ; les réactions nucléaire.

Le quatrième chapitre est représenté la structure électronique de l'atome et les théories de la probabilité de présence et la quantification de l'énergie dans les modèles semi-atomique et quantique de l'atome ;

Le cinquième chapitre est indiqué les différentes règles de construction et la classification périodique des éléments.

Enfin ; Le sixième chapitre décrit les différents types de la liaison chimique à travers les différentes théories.

Dr. Khane Yasmina  
Email. yasminekhane@yahoo.fr  
Maître de conférence B

<b>1 Année (S01)</b> <b>Unité d'enseignement :</b> UE Fondamentale <b>Crédits: 6</b> <b>Coefficient: 3</b>	<b>Programme de</b> <b>La Structure de la Matière</b> (CHIMIE 1)	<b>Semestre 1 : 15 semaines</b> <b>Volume horaire semestriel 67h30</b> min <b>Volume horaire hebdomadaire</b> 4h30 min (3H00 min cours et 1h30 min TD)
--	--	---

### Contenu de la matière:

#### **Chapitre 1 : Notions fondamentales (2 Semaines)**

Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière, changements d'états de la matière, notions d'atome, molécule, mole et nombre d'Avogadro, unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire, Loi pondérale : Conservation de la masse (Lavoisier), réaction chimique, Aspect qualitatif de la matière, Aspect quantitatif de la matière.

#### **Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière (3 Semaines)**

Introduction : Expérience de Faraday : relation entre la matière et l'électricité, Mise en évidence des constituants de la matière et donc de l'atome et, quelques propriétés physiques (masse et charge), Modèle planétaire de Rutherford, Présentation et caractéristiques de l'atome (Symbole, numéro atomique Z, numéro de masse A, nombre de proton, neutrons et électron), Isotopie et abondance relative des différents isotopes, Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome : Spectrométrie de masse : spectrographe de Bainbridge, Energie de liaison et de cohésion des noyaux, Stabilité des noyaux.

#### **Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires (2 Semaines)**

Radioactivité naturelle (rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ), Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires, Cinétique de la désintégration radioactive, Applications de la radioactivité.

#### **Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome (2 Semaines)**

Dualité onde-corpuscule, Interaction entre la lumière et la matière, Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène, L'atome d'hydrogène en mécanique ondulatoire, Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire.

#### **Chapitre 5 : Classification périodique des éléments (3 Semaines)**

Classification périodique de D. Mendeleiev, Classification périodique moderne, Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments, Calcul des rayons (atomique et

ionique), les énergies d'ionisation successives, affinité électronique et l'électronégativité (échelle de Mulliken) par les règles de Slater.

### **Chapitre 6 : Liaisons chimiques (3 Semaines)**

La liaison covalente dans la théorie de Lewis, la Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison, Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR, La liaison chimique dans le modèle quantique.

## Unités de Mesure et constantes

### Unités de Base (SI)

Grandeur physique	Symbole de la grandeur	Unité S.I	Symbole de l'unité	Expression de l'unité
Longueur	l	le mètre	m	
Masse	m	le kilogramme	kg	
Volume	V	le mètre cube ou Litre	m <sup>3</sup>	1L = 1 dm <sup>3</sup>
aire, superficie	S	mètre carré	m <sup>2</sup>	
Temps	T	la seconde	s	1h = 60 min = 3600 sec
Quantité de matière		la mole	mol	1mol = 6,022 10 <sup>23</sup> entités
Température	T	le kelvin ou degré Celsius	K ou °C	K= (°C) + 273.15
force	F	le newton	N	m· kg· s <sup>-2</sup> = J.m <sup>-1</sup>
pression	P	le pascal	Pa	
énergie	E	le joule	J	N.m = kg.m <sup>2</sup> .s <sup>-2</sup> = C.V=V.A.s
courant		l'ampère	A	N.m <sup>-1</sup> = Kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-2</sup>
Charge électrique	Q	le coulomb	C	A.s
fréquence	v	hertz	Hz	s <sup>-1</sup>
activité d'un radionucléide		becquerel	Bq	s <sup>-1</sup>

### Les multiples et sous-multiples des unités SI

Facteur	Nom	Symbole	Facteur	Nom	Symbole
10 <sup>1</sup>	deca	da	10 <sup>-1</sup>	deci	d
10 <sup>2</sup>	hecto	h	10 <sup>-2</sup>	centi	c
10 <sup>3</sup>	kilo	k	10 <sup>-3</sup>	milli	m
10 <sup>6</sup>	mega	M	10 <sup>-6</sup>	micro	μ
10 <sup>9</sup>	giga	G	10 <sup>-9</sup>	nano	n
10 <sup>12</sup>	tera	T	10 <sup>-12</sup>	pico	p
10 <sup>15</sup>	peta	P	10 <sup>-15</sup>	femto	f
10 <sup>18</sup>	exa	E	10 <sup>-18</sup>	atto	a
10 <sup>21</sup>	zetta	Z	10 <sup>-21</sup>	zepto	z
10 <sup>24</sup>	yotta	Y	10 <sup>-24</sup>	yocto	y

### Quelques unités recommandées

Grandeur	Nom	Symbole	Valeur
Distance	Angström	Å	1 Å = 10 <sup>-10</sup> m = 0,1 nm = 100 pm
Energie	Calorie Electron volt	cal eV	1cal = 4.18 J 1 eV = 1.602.10 <sup>-19</sup> J =

			= 96,485 KJ.mol <sup>-1</sup>
Moment dipolaire	Debye	D	1 D = 3,33 . 10 <sup>-30</sup> C.m
Pression	Atmosphère	atm	1 atm = 101,325 KPa = 1,01325 N.m <sup>-2</sup>

### Quelques constantes

Nom	Symbole	Valeur
Vitesse de la lumière	C	2.99 . 10 <sup>8</sup> m.s <sup>-1</sup>
Nombre d'Avogadro	N <sub>A</sub>	6,022 . 10 <sup>23</sup>
Charge du proton	e	1,602 . 10 <sup>-19</sup> C
Charge de l'électron	-e	-1,602 . 10 <sup>-19</sup> C
Constante de Faraday	F	9,64846.10 <sup>4</sup> C.mol <sup>-1</sup>
Constante de Boltzman	K	1,38.10 <sup>-23</sup> J.K <sup>-1</sup>
Constante des gaz parfaits	R	8,314 J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> (0.082 l.atm.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Constante de Planck	h	6,62.10 <sup>-34</sup> J.s
Unité de masse atomique	u (u.m.a)	1,66.10 <sup>-27</sup> Kg
Masse de l'électron	m <sub>e</sub>	9,10953.10 <sup>-31</sup> Kg
Masse du proton	m <sub>p</sub>	1.67265.10 <sup>-27</sup> Kg
Masse de neutron	m <sub>n</sub>	1,67495.10 <sup>-27</sup> Kg
Permittivité du vide	ε <sub>0</sub>	8,854188.10 <sup>-12</sup> J <sup>-1</sup> .C <sup>2</sup> .m <sup>-1</sup>
Rayon de Bohr	a <sub>0</sub>	5,29177.10 <sup>-11</sup> m
Constante de Rydberg	R <sub>h</sub>	2.179908.10 <sup>-18</sup> J

## SOMMAIRE

Avant-propos

### Chapitre 1 : Notions fondamentales

Introduction	01
1.1. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière	01
1.2. Changement d'état de la matière	02
1.2.1. Changement chimique	02
1.2.2. Changement physique	02
1.3. Notions d'atome, molécule, mole et nombre d'Avogadro	03
1.4. Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire	04
1.4.1. Masse molaire atomique et moléculaire:	04
1.4.2. Unité de masse atomique (uma, u)	05
1.5. Les lois pondérales et les lois volumétriques	05
1.5.1. Conservation de la masse (Lavoisier-1877-), réaction chimique	06
1.5.2. Loi des proportions définies (1801)	06
1.5.3. Loi des proportions multiples (1808)	07
1.5.4. Théorie atomique de Dalton	07
1.5.5. Lois volumétriques de Gay Lussac (1808)	07
1.5.6. Loi d'Avogadro et Ampère (1811)	08
1.6. Aspect qualitatif de la matière	08
1.7. Aspect quantitatif de la matière	10
1.7.1. Les solutions :	10
1.7.2. Les lois	11
1.8. Résumé des unités de concentrations	16
Exercices Chapitre I	17
Corrigés des exercices Chapitre I	18

### Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

II. 1. Mise en évidence des constituants de la matière	20
II.2. Modèle planétaire de Rutherford (1911)	20
II.2. 1. Mise en évidence : Expérience de Rutherford	21

II.2. 2. Constitution du noyau atomique	21
II. 3. Présentation et caractéristiques de l'atome	22
II. 4. Isotopie et abondance relative des différents isotopes	23
II. 4. 1 Isotopes d'un élément chimique	23
II. 4. 2. Masse atomique moyenne d'un élément chimique	24
II. 5. Energie de liaison et de cohésion des noyaux	25
II. 5. 1. Energie de liaison (E)	25
II. 5. 2. Energie de cohésion (É)	25
II. 5. 3. Equivalence : Masse-Energie	25
II. 5. 4. Energie de liaison (cohésion) par nucléon	27
II. 6. Stabilité des noyaux	28
II. 6. 1. Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston	28
II. 6. 2. La Zone de stabilité	28
Exercices Chapitre II	29
Corrigés des exercices Chapitre II	30

### **Chapitre III : Radioactivité –Réactions nucléaires**

Introduction	34
III.1. Radioactivité naturelle (rayonnements $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ )	34
III.2. Types de radioactivité	34
III.2.1. Courbe de stabilité	34
III.2.2. rayonnements radioactifs	35
III.3. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires	37
III.3.1. Réactions de a transmutation nucléaire	37
III.3.2. La fission nucléaire	38
III.3.3. La fusion nucléaire	38
III.4. Cinétique de la désintégration radioactive	39
III.4. 1. Aspect énergétique	39
III.4. 2. Aspect cinétique	39
III.4. 2. 1. La loi de désintégration radioactive	39

III.4. 2. 2. Période radioactive (T) ou temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ )	41
III.4. 2. 3. L'Activité radioactive	42
III.5. Applications de la radioactivité	43
III.6. Dangers de la radioactivité	43
Exercices chapitre III	44
Corrigés des exercices chapitre III	44

### **Chapitre IV: Structure électronique de l'atome**

IV. 1. Dualité onde-corpuscule	47
IV. 1. 1. Principe de la mécanique ondulatoire : la dualité onde-corpuscule	47
IV. 2. Interaction entre la lumière et la matière	50
IV. 2. 1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène	52
IV. 3. Relation empirique de Balmer-Rydberg	52
IV. 4. La formule de RITZ-RHYDBERG autres séries du spectre	54
IV. 5. Interprétation du spectre optique d'émission	54
IV. 5. 1. Absorption lumineuse :	54
IV. 5. 2. Émission lumineuse	54
IV. 6. Modèles classique de l'atome	54
IV. 6. 1. Modèle de Rutherford	54
IV. 6. 2. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène	58
IV. 7. Les nombre quantiques et notion d'orbitale atomique	63
IV. 7. 1. Les nombres quantiques	64
IV. 7. 2. Représentation des orbitales atomiques	65
IV. 7. 3. Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire	66
IV. 8. Configuration électronique des éléments	67
IV. 8. 1. Règle de construction (ou de remplissage)	67
IV. 8. 2. Règle de Klechkowski (ordre de remplissage)	67
IV. 8. 3. Règle de remplissage des orbitales atomiques	68
IV. 8. 4. Notations de la configuration	69
IV. 8. 5. Configuration électronique simplifiée	69
IV. 8. 6. Exceptions à la règle de Klochowski	70

Exercices chapitre IV	71
Corrigé des exercices chapitre IV	72
<b>Chapitre V: La classification périodique des éléments</b>	
V.1. Classification périodique de D. Mendeleïev	75
V.2. La classification périodique moderne	75
V.3. 1. 2. Le Rayon Ionique	80
V.3. 1. 3. Energie d'ionisation	80
V.3. 1. 4. Affinité électronique $A_e$	81
V.3. 1. 5. L'électronégativité	82
V.3. 1. 6. Le Caractère métallique	83
Exercices Chapitre V	84
Corrigé des exercices chapitre V	84
<b>Chapitre VI : Liaisons Chimique</b>	
VI. 1. La liaison covalente dans la théorie de Lewis	88
VI. 1. 1. couche de valence	88
VI. 1. 2. Les différents types de liaisons : la liaison covalente, la liaison dative, la liaison ionique et la liaison polarisée	89
VI. 1. 3. diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires	91
VI. 1. 4. La liaison covalente dans la théorie de Lewis	94
VI. 1. 5. La Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison	95
VI. 2. Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR	96
VI. 3. Formation et nature des liaisons :	102
IV.4 : Théorie des orbitales moléculaires	105
IV.4.1 : Définition :	105
IV.4.2 : Connaitre la liaison.	105
IV.4.3 : Position des OM par rapport aux OA :	
IV.4.4 : Construction d'un diagramme d'OM :	105
IV.4.5 : Niveau d'énergie des OM $\sigma 1S$ (liantes) et $\sigma 1S^*$ (anti liantes).	106
IV.4.6 : Caractéristiques de la liaison.	107
IV.4.7 : Molécules diatomiques homonucléaires $A_2$	107
IV.4.7.1 : diagramme des énergies des OM des molécules diatomiques	107

homonucléaires sans Interaction entre S et P ( $Z \geq 8$ )	
IV.4.7.2 : Diagramme des Energies des OM des molécules diatomiques homonucleaires avec Interaction S-P ( $Z < 8$ )	108
IV.4.8 : Diagramme des niveaux d'énergie des OM pour les molécules de type AB.	109
Références	

# *Chapitre 1 :*

# *Notions fondamentales*

**Pré-requis/ Compétences visées :**

- Se familiariser avec certaines notions de base en langue français.
- Connaître les mots et les informations de base de la chimie.

## Chapitre 1 :

### Notions fondamentales

#### **Introduction :**

La chimie est une science expérimentale qui étudie les divers constituants atomique et moléculaire, les propriétés des objets cristallisables ou volatils, naturels ou artificiels, et la loi des phénomènes de combinaison ou décomposition résultant de leur action moléculaire les uns sur les autres.

La matière est partout présente autour de nous. Elle est de nature discontinue (qui ne se répète pas d'une façon continue). Elle est constituée de grains élémentaires : les atomes.

Les chimistes ont mis en évidence une centaine d'éléments qui entrent dans la composition de toutes les substances matérielles.

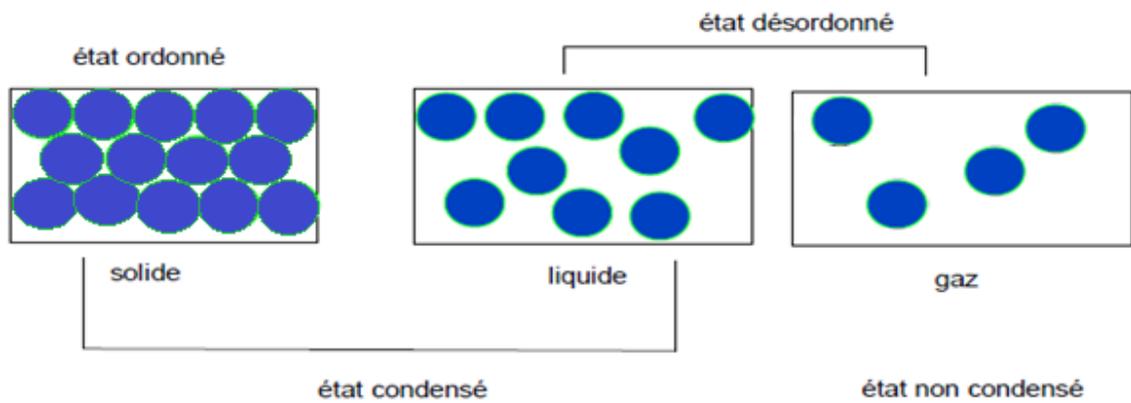
#### **1.1. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière**

La matière peut exister sous trois états physiques différents : solide, liquide et gaz. La chaleur et le froid interviennent comme facteurs essentiels dans le passage d'un corps d'un état à un autre.<sup>[1]</sup>

**a. État solide:** ce sont des corps rigides qui possèdent un volume et une forme déterminée, ils sont incompressibles. Les molécules ont moins de liberté, cet état est condensé qui peut être ordonné (état cristallin) ou désordonné (état amorphe).

**b. État liquide:** les liquides constituent un état fluide. Ils sont déformables, possède un volume défini mais aucune forme précise, il prend la forme du récipient qui les contient. Les molécules sont au contact les unes des autres, leurs mouvements sont très limités mais il existe encore une agitation moléculaire, c'est un état condensé et désordonné, un liquide possède un volume propre mais pas de forme propre.

**c. État gazeux:** les molécules sont très éloignées les unes des autres, c'est un état non condensé et totalement désordonné. Un gaz n'a ni volume propre ni forme définis, il prend le volume de son contenant et ils occupent tout l'espace qui leur est offert. Les gaz sont compressibles et se dilatent facilement.



**Figure I. 1:** Les états physiques de la matière

## 1.2. Changement d'état de la matière

### 1.2.1. Changement chimique

Un changement chimique est une transformation qui change la nature d'une substance au moyen d'une réaction chimique, Exemple : Corrosion : le fer donne la rouille, Combustion : le bois brûle pour donner de la cendre et des gaz.

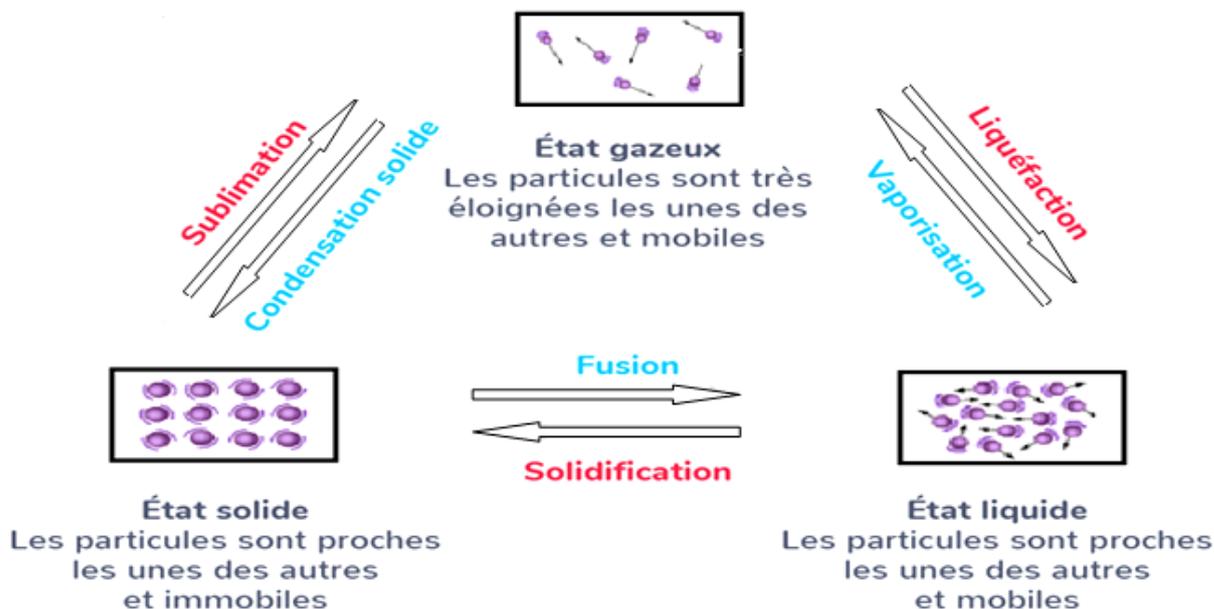
On peut reconnaître un changement chimique à certains indices :

- Formation d'un gaz
- Formation d'un précipité
- Changement de couleur
- Production de l'énergie se forme de lumière et de chaleur.

### 1.2.2. Changement physique

Les changements d'état physique se produisent à des températures qui sont caractéristiques de la substance. <sup>[2]</sup>

Un changement physique est une transformation qui ne change pas la nature d'une substance, il implique simplement un changement dans son état, sa forme ou ses dimensions physiques. Nous résumons ci-après (figure I.2) les noms des différents changements d'état d'agrégation de la matière.



**Figure I.2 :** Changements d'état physique de la matière

### 1.3. Notions d'atome, molécule, mole et nombre d'Avogadro <sup>[3]</sup>

**L'atome :** du latin : atomus et du grec : atomos qui signifie la partie indivisible.

C'est un constituant essentiel de la matière et la plus petite particule possible d'un élément qui puisse exister. Les premières preuves expérimentales de l'existence des atomes ont été rassemblées en 1805 par

Il existe approximativement 114 espèces d'atomes (éléments), ceux-ci diffèrent l'un de l'autre par leurs structures et masses ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques.

**Molécule :**

La molécule est l'association de deux ou plusieurs atomes (NaCl, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>), c'est la plus petite partie d'un composé qui a les mêmes propriétés. Une molécule est caractérisée par sa formule moléculaire et sa masse molaire moléculaire

**Mole et nombre d'Avogadro**

La grandeur utilisée par les chimistes pour spécifier la quantité d'éléments ou de composés chimiques est appelée 'quantité de matière', l'unité de quantité de matière est appelée la mole, symbole mol.

*'La mole est définie comme le nombre d'atomes de carbone 12 contenus dans 12 g de carbone 12'.*

La définition de la mole permet aussi de déterminer la valeur de la constante universelle qui relie le nombre d'entités à la quantité de matière d'un échantillon.

Cette constante est appelée constante d'Avogadro, symbole  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$

1 mole (d'atomes, ions, molécules....) =  $6,023 \times 10^{23}$  (atomes, ions, molécules....)

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 mole (de carbone 12)  $\rightarrow$  12g  $\rightarrow$  N atomes  
 $1.9926 \cdot 10^{-26}$   $\rightarrow$  1 atome

$$1 \text{ mole} = \frac{12}{1.9926 \cdot 10^{-26}} = 6.023 \cdot 10^{23}$$

### Conversion du nombre d'atomes en moles :

Soit un échantillon contenant  $1,29 \cdot 10^{24}$  atomes d'hydrogène

Nombre de moles d'H = nombre d'atome H /  $N_A = (1,29 \cdot 10^{24}) / (6.022 \cdot 10^{23} \text{ g}) = 2,14$  moles

## 1.4. Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire

### 1.4.1. Masse molaire atomique et moléculaire:

La masse molaire d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément (c'est donc la masse de N atomes).

La masse molaire d'un composé moléculaire, C'est la masse d'une mole de molécules. Elle est égale à la somme des masses molaires des éléments constituants.

Exemple :

Masse molaire d'H :  $M(\text{H}) = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ g} \times N_A = 1,0079 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire d'O :  $M(\text{O}) = 2,657 \cdot 10^{-23} \text{ g} \times N_A = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse molaire de  $\text{H}_2\text{O}$  :  $M(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{O}) + 2 \cdot M(\text{H}) = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Masse atomique :

Masse atomique =  $N_A$  x masse d'un seul atome (g/mol)

### 1.4.2. Unité de masse atomique (uma, u) :

Elle représente  $1/12$  <sup>ème</sup> de la masse d'un atome neutre de l'isotope carbone-12 ( $^{12}\text{C}$ ) dans son état fondamental

$$1 \text{ uma} = 1 \text{ u} = 1/12 m(^{12}\text{C}) = \frac{12 \text{ g/mol}}{N_A} \times \frac{1}{12} = 1,6605402 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

Masse d'un atome de carbone-12 ( $^{12}\text{C}$ ) = 12 uma

$$\text{Donc : } 1 \text{ u.m.a} = 1/N_A = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Exemple 01:

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

Solution :

$$1 \text{ mole} \rightarrow 23 \text{ g} \rightarrow 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atome}$$

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

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

Exemple 02:

Déterminer la masse de La molécule  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Solution :

La masse molaire est :

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

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

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

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

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

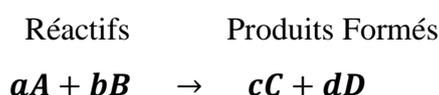
### 1.5. Les lois pondérales et les lois volumétriques <sup>[4]</sup>

Ce sont des lois quantitatives qui ont joué un rôle prépondérant dans le développement de la chimie. Les lois pondérales ont permis de mettre au point les premières données concernant les masses atomiques. Les lois volumétriques ont permis de déterminer dans quelles proportions se font les réactions chimiques.

### 1.5.1. Conservation de la masse (Lavoisier-1877-), réaction chimique

a) **Réaction chimique**: Une réaction chimique est une transformation de composés chimiques (réactifs) en d'autres composés (produits). On présente généralement cette transformation en indiquant les molécules de départ (les réactifs) à gauche et celles obtenues à l'issue de la transformation (les produits) à droite, les deux entités sont séparées par une flèche.

On peut écrire une équation qui montre le bilan d'une réaction chimique:



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

- de masse (la masse des réactifs disparus est égale à la masse des produits formés)
- de charge
- de matière

La conservation de la matière (Lavoisier) permet de faire un bilan matière sur chaque élément dans les deux membres de l'équation et par conséquent de déterminer les coefficients stoechiométriques a, b, c et d.

Exemple :  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

### b) *Loi pondérale de Conservation de la masse (Lavoisier)*

La loi de conservation de la masse au cours d'une réaction énoncée par Lavoisier est : *“rien ne se perd et rien ne se crée au cours d'une réaction chimique”*

En s'appuyant sur un certain nombre d'expériences, Lavoisier eut l'idée que les transformations physico-chimiques de la matière n'impliquaient aucune création ou destruction de la matière mais seulement son réarrangement

Donc, lors d'une réaction chimique, la masse totale des réactifs est égale à la masse totale des produits formés, selon le même principe, il ne peut se créer de charge au cours de la réaction et, en conséquence la charge globale des réactions doit être égale à celle des produits, la réaction est dite équilibrée.

### 1.5.2. Loi des proportions définies (1801)

À la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, Lavoisier, Proust et Richter montrèrent que non seulement la matière se conservait lors des transformations chimiques mais aussi la quantité d'éléments restait constante.

Si des éléments se combinent pour former un corps composé les proportions des masses des éléments combinés sont invariables.

Exemple : dans 18 g de H<sub>2</sub>O il y a : 2 g d'hydrogène et 16 g d'oxygène.

### 1.5.3. Loi des proportions multiples (1808)

Cette loi stipule que « lorsque deux éléments peuvent s'unir en donnant plusieurs composés, le rapport des masses d'un élément qui s'associe à une même masse de l'autre dans deux de ces combinaisons est égal au rapport de deux nombres entiers ».

Exemple :

composé	pourcentages		Rapports	
	N	H	N/H	H/N
NH <sub>3</sub>	82.25	17.75	4.64	0.216
HNO <sub>3</sub>	22.20	1.60	13.90	0.072

### 1.5.4. Théorie atomique de Dalton

Dalton a déduit une théorie atomique qui se résume ainsi :

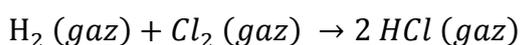
- ✓ les atomes des éléments sont les particules fondamentales de la matière. Ils sont indivisibles et ne peuvent être créés ou détruits.
- ✓ les atomes d'un élément donné sont identiques ; ils ont le même poids et les mêmes propriétés chimiques.
- ✓ les atomes d'éléments différents se combinent pour former des molécules selon des rapports simples de nombres entiers.
- ✓ les atomes d'éléments différents peuvent se combiner dans plusieurs rapports simples pour former plusieurs composés différents.

### 1.5.5. Lois volumétriques de Gay Lussac (1808)

Les lois pondérales s'appliquent à toutes les réactions chimiques tandis que les lois volumétriques concernent les substances gazeuses. Dans les mêmes conditions de températures et de pression il existe un rapport simple entre les volumes :

- ✓ des gaz qui rentrent en combinaison.
- ✓ du gaz formé et la somme des volumes des gaz composants.

Exemple 1:



1 vol            1 vol            2 vol

$$\frac{V_{\text{Cl}_2}}{V_{\text{H}_2}} = \frac{1}{1} \quad \text{et} \quad \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2} + V_{\text{Cl}_2}} = \frac{2}{2}$$

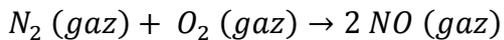
### 1.5.6. Loi d'Avogadro et Ampère (1811)

Le rapport des volumes des gaz ( $V_1$  et  $V_2$ ), pris dans les mêmes conditions de températures et de pression, est égal au rapport des nombres des molécules qui occupent ces volumes exprimés par :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \text{ ou } \frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2} \text{ si } V_1 = V_2 \text{ alors } n_1 = n_2$$

Pris dans les mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de tous les gaz quels qu'ils soient contiennent le même nombre de molécules.

Exemple :

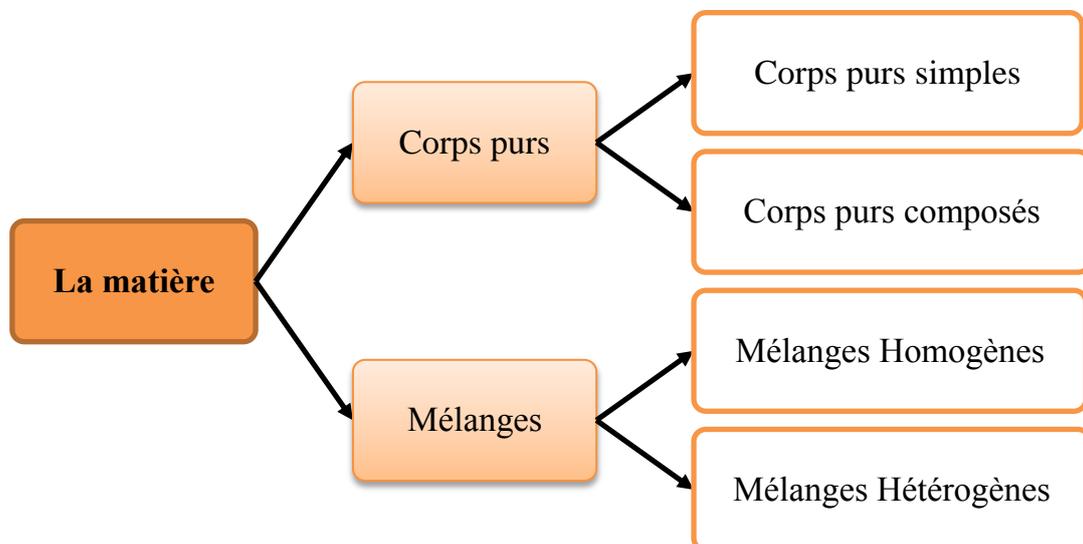


V1            V2

n1            n2

### 1.6. Aspect qualitatif de la matière <sup>[4]</sup>

La matière se trouve sous forme de mélanges homogène ou hétérogène de corps purs. L'analyse immédiate permet de séparer les constituants d'un mélange en corps purs. Cette séparation est basée sur les différences des propriétés physiques de ses constituants.



**a) Corps purs** un corps qui résiste à tous les essais de séparation, possède un seul type de constituant et il est caractérisé par ses propriétés physiques (température de fusion, température d'ébullition, masse volumique, indice de réfraction, etc.) ou chimiques.

On distingue deux types de corps :

**Corps purs simples** : substance constituée d'un même élément ou par des molécules dont les atomes sont identiques. Ils sont indécomposables par les procédés de séparation (Exp : S, Fe, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>...etc).

**Corps purs composés** : ce sont des molécules possédant plusieurs types d'élément chimique (les atomes sont différents). Ils sont décomposables en d'autres corps par les procédés de séparation (Exp : H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl....etc).

### ***b) mélange homogène et hétérogène***

**Mélange** : La matière se présente en général sous forme de mélanges : c'est un mélange qui se présente sous plusieurs parties appelées phases. L'état de la phase peut être gaz, liquide ou solide. Une phase est la partie distincte d'un mélange.

Un mélange est une substance composée de molécules différentes (Exp: NaCl + l'eau, huile +eau).

Les mélanges peuvent être rangés en deux catégories :

**Mélange hétérogène** : est constitué de plus d'une phase (nous pouvons distinguer, à l'oeil nu ou à l'aide d'instruments grossissant les particules des corps qui les constituent) ; on observe, des variations discontinues de propriétés en passant d'un point à un autre. Exp : huile + eau + vinaigrette, Mélange eau et le sable

- Si le mélange est constitué de plusieurs solides, on utilise : le tamisage (différence de taille des particules), la lévigation (différence de masse volumique, comme dans le cas de la séparation de l'or et du sable par lavage par un courant d'eau qui entraîne le sable), la dissolution, etc.
- Si le mélange est constitué de solides et de liquides, on utilise la filtration ou la centrifugation.
- Si le mélange est constitué de liquides, on utilise la décantation, comme dans le cas du mélange eau-huile.

**Mélange homogène** : est constitué d'une seule phase (nous ne pouvons pas distinguer les particules des corps qui les constituent) ; aucune variation des propriétés physicochimiques ne peut être décelée lorsqu'on passe d'un point à un autre.

Dans ce cas, on peut utiliser les techniques de séparation telles que la distillation fractionnée (différence de température d'ébullition des liquides), la précipitation (cristallisation d'un solide à partir d'une solution), etc. L'analyse chimique, notamment par spectrophotométrie de masse, permet d'identifier les éléments présents dans le composé et de déterminer leurs proportions.

Exemple :

- Eau / sucre

- Ethanol/ eau : (on dit que les deux liquides sont miscibles)

- L'air sec : constitué de plusieurs gaz : azote, oxygène, hydrogène, Argon .. etc.

L'air est un mélange homogène de différents gaz: la composition moyenne est : Azote  $N_2$  :

78,05%, oxygène  $O_2$  :20,97%, Dioxyde de carbone  $CO_2$  : 0,03%, gaz rares (He : 0,00046%, Ne : 0,0016%, Ar :0,93270%, Kr :0,0011%, Xe :0,00001%) :0,94, hydrogène  $H_2$  : 0,01%.

Rq : le type de mélange Eau-Sel (NaCl) : avant la saturation, à la saturation et après saturation

✓ **Avant la saturation** : le mélange est homogène puisque la totalité de sel est soluble, on observe une seule phase liquide

✓ **À la saturation** : le mélange est toujours homogène, puisque la précipitation de sel dans la solution n'a pas commencée.

✓ **Après la saturation (sursaturation)** : le mélange est hétérogène : formation de deux phases (après précipitation du sel NaCl) : phase liquide constituée de l'eau-NaCl et une phase solide de NaCl

## 1.7. Aspect quantitatif de la matière.<sup>[5]</sup>

### 1.7.1. Les solutions :

a) **Solution** : est un mélange homogène, en phase gazeuse, liquide ou solide, d'au moins deux substances.

**Solvant** : Constituant qui est présent en plus grande quantité et qui se trouve dans le même état physique (phase) que la solution.

**Soluté** : Toute substance qui peut être dissoute dans le solvant.

Une phase est un milieu (liquide, gaz, ou solide) dont les propriétés varient de façon continue dans l'espace.

Une phase peut être constituée d'un seul corps pur (toutes les molécules constitutives ont la même formule), ou être un mélange homogène de plusieurs corps (plusieurs molécules différentes).

b) **Solution aqueuse** : est une phase liquide contenant l'eau comme solvant ( $H_2O$ , espèces chimiques majoritaire), et des espèces minoritaires, les solutés ou « espèces chimiques dissoutes ».

Exemple :

L'obtention d'un verre d'eau sucrée exige la dissolution d'un morceau de sucre dans l'eau. Le sucre constitue le soluté, tandis que l'eau joue le rôle du solvant.

La solution ainsi formée (eau sucrée) est appelée solution aqueuse, puisque le solvant est l'eau.

c) **Saturation** : On dit qu'une solution est saturée si la quantité maximale de soluté à dissoudre par le solvant est dépassée (ne peut plus se dissoudre) et forme un précipité à la fin de la dissolution.

**d) La dilution**

La dilution est un procédé consistant à réduire la concentration d'une solution de départ (solution mère), soit par ajout de solvant, soit par prélèvement d'une partie de la solution et en complétant avec du solvant pour garder le même volume pour obtenir une solution finale diluée qui se nomme la solution fille. La dilution se caractérise par son taux de dilution. Cette notion présuppose que le corps dilué soit soluble dans le solvant utilisé.

Après la dilution la quantité de soluté ne varie pas :

Donc :  $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$  conservation du masse

« L'addition de solvant à une solution ne modifie pas la quantité de soluté (nombre de mole), mais elle change la concentration de solution. »

Or :  $n_{\text{mère}} = C_0 \times V_0$  et  $n_{\text{fille}} = C_1 \times V_1$

D'où :  $C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$

Ex : Quel est le volume de  $\text{KMnO}_4$  (solution aqueuse) 0.038 M nécessaire pour préparer 250 ml de solution de  $\text{KMnO}_4$  à  $1.5 \cdot 10^{-3}$  M.

On a :  $C_1 = 0.038$  M,  $C_2 = 1.5 \cdot 10^{-3}$  M et  $V_2 = 250$  ml

Dans le cas de dilution :  $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$  donc :  $V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} = \frac{1.5 \cdot 10^{-3} \times 250}{0.038} = 9.87 \cdot 10^{-3}$  ml

**1.7.2. Les lois<sup>[5]</sup>**

**a- Quantité de matière : le nombre de mole**

n : quantité de matière en moles est le quotient de la masse de substance et sa masse molaire.

$$n \text{ (mol)} = \frac{m \text{ (g)}}{M \text{ (g/mol)}} \quad (1)$$

**b- Concentration molaire ou Molarité**

Concentration molaire ou molarité : la molarité C est le rapport de la quantité de soluté (en moles) par le volume de la solution (en litres).

$$C \text{ (mol. L}^{-1}\text{)} = \frac{n \text{ (soluté)(mol)}}{v \text{ (solution) (litre)}} = \frac{m \text{ (soluté)}}{M \times V} \quad (1\text{M}=1 \text{ mol/l}) \quad (2)$$

### **c- Molalité**

Concentration molale (ou molalité) : la molalité C est le rapport de la quantité de soluté exprimée en mole par 1 000 grammes de solvant.

$$C \text{ (mol. Kg}^{-1}\text{)} = \frac{n \text{ (soluté) (mol)}}{m \text{ (solvant) (Kg)}} \quad (3)$$

### **e- Concentration normale ou Normalité N (éq.g/l)**

C'est le nombre d'équivalent gramme de soluté (n d'éq) par litre de solution. Dans le cas des réactions acide-base, l'équivalent-gramme est le nombre de protons échangeables alors que dans les réactions d'oxydo-réductions, il s'agit du nombre d'électrons.

$$C_N = \frac{N_{eq-gr} \text{ de soluté}}{V}; \text{ le nombre d'eq-gr} = \frac{m_{soluté}}{m_1(1eq-gr) \text{ de soluté}}; m_1(1eq-gr) = \frac{M}{Z} \quad (4)$$

D'où :

$$C_N = \frac{m_{soluté} \frac{Z}{M}}{V} = C_M \times Z \text{ (Z=?)} \quad (5)$$

Donc : Elle existe une relation entre la normalité (N) et la molarité (M) :  $N = n \text{ d'éq. M}$

Exemple 01: dans le cas d'un acide Z est le nombre de proton  $H^+$  libéré après la dissociation ( $HCl$ )  $\Rightarrow Z=1$  et  $H_2SO_4 \Rightarrow Z=2$ ) et dans le cas d'une base Z est le nombre de  $OH^-$  libéré ( $NaOH \Rightarrow Z=1$  et  $Ca(OH)_2 \Rightarrow Z=2$ ).

Exemple 02:

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 :

$$M(H_2SO_4) = 1 \times 2 + 32 + 16 \times 4 = 98 \text{ g/mol}; m_{eq} = \frac{M}{Z} = \frac{98}{2} = 49$$

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

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

### **d- Concentration pondérale (massique)**

La concentration massique d'une espèce chimique en solution est le rapport de la masse de soluté par le volume de la solution (en litres). La concentration massique se note  $C_m$ , elle s'exprime en  $\text{g.L}^{-1}$ .

$$C_m(\text{g.L}^{-1}) = \frac{m(\text{soluté})(\text{grammes})}{v(\text{solution})(\text{litre})} \quad (6)$$

**e- Volume molaire :**

Le volume molaire ( $V_m$ ) est le volume occupé par une mole de substance, il dépend de l'état de la substance.

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (7)$$

Comme  $n = \frac{m}{M}$  donc  $V_m = \frac{MV}{m}$  et  $\frac{V}{m}$  est l'inverse de la masse volumique  $\rho$  donc  $V_m = M/\rho$

- cas des liquides : acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $V_m = 53,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$

- cas des composés gazeux: Loi d'Avogadro-Ampère

Dans des conditions normales de température et de pression (CNTP)  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P= 1 \text{ atm}$ , une mole de molécules de gaz occupe toujours le même volume. Ce volume est le volume molaire ( $V_m$ ) :  $V_m= 22,4 \text{ l/mol}$

Dans ces conditions, le nombre de moles devient :  $n=v/V=v/22.4$

**f- Fraction pondérale ou massique**

La fraction massique :

$$W_i = \frac{m_i}{\text{masse totale du mélange}} = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \text{ en } \left(\frac{\text{g}}{\text{g}}\right) \quad (8)$$

- La fraction massique est sans unité (g/g; les unités s'annulent)
- La somme des fractions massiques de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1.  $\sum_{i=1}^n W_i = 1$
- Le *pourcentage massique* est sa fraction massique multipliée par 100%.

$$\% \text{massique} = \frac{m_i}{\text{masse totale du mélange}} \times 100 \quad (9)$$

**g-La fraction volumique**

$$\Phi_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n v_i} \quad (10)$$

- La somme des fractions volumiques de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1.

Exemple : un mélange de gaz est constitué de 0.2 g de H<sub>2</sub>; 0.21g de N<sub>2</sub> et 0.51g de NH<sub>3</sub> sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C. Calculer les fractions molaires

Solution : On a :  $\bar{X}_i = \frac{m_i}{m_{\text{total}}}$

Soit :  $m_{\text{tot}} = m_{\text{H}_2} + m_{\text{N}_2} + m_{\text{NH}_3} = 0,2 + 0,21 + 0,51 = 0,92 \text{ mol.}$

$$\bar{X}_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{total}}} = \frac{0.2}{0.92} = 0.2174 \text{ soit } 21.74 \% \text{ en masse;}$$

$$\bar{X}_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{m_{\text{total}}} = \frac{0.21}{0.92} = 0.2282 \text{ soit } 22.82 \% \text{ en masse;}$$

$$\bar{X}_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{m_{\text{total}}} = \frac{0.51}{0.92} = 0.5543 \text{ soit } 55.43 \% \text{ en masse.}$$

$$\sum \bar{X}_i = 0.2174 + 0.2282 + 0.5543 = 0.999 \approx 1$$

### ***h-La fraction molaire***

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \text{ en } \left( \frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right) \quad (11)$$

- La fraction molaire est sans unité (mol/mol; les unités s'annulent)
- La somme des fractions molaires de toutes les composantes de la solution est toujours égale à 1.  
 $\sum x_i = 1$
- Le *pourcentage molaire* est sa fraction molaire multipliée par 100%.

Exemple : un mélange de gaz est constitué de 0.2 g de H<sub>2</sub>; 0.21g de N<sub>2</sub> et 0.51g de NH<sub>3</sub> sous la pression d'une atmosphère et à une température de 27°C. Calculer les fractions molaires

Solution :

$$\text{On a : } X_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}; n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} = \frac{0.2}{2} = 0.1 \text{ mol}; n_{\text{N}_2} = \frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} = \frac{0.21}{28} = 0.0075 \text{ mol}; n_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}} = \frac{0.51}{17} = 0.03 \text{ mol}$$

$$\text{Soit : } n_{\text{tot}} = n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3} = 0.1 + 0.0075 + 0.03 = 0.1375 \text{ mol.}$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{0.1}{0.1375} = 0.7272;$$

$$X_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{0.0075}{0.1375} = 0.05454;$$

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{total}}} = \frac{0.03}{0.1375} = 0.2181.$$

$$\sum X_i = 0.7272 + 0.05454 + 0.2181 = 0.999 \approx 1$$

### ***i- Titre***

**Le titre massique** d'une solution est égal à la masse  $m$  de soluté divisée par le volume  $V$  de solvant et qui s'exprime en  $\text{g.L}^{-1}$ .

$$T_{AB} = \frac{m_A(\text{soluté})}{V_B(\text{solvant})} \quad (12)$$

Exemple : le titre d'une solution renfermant 60 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dans 200 ml d'eau :

$$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{eau}} = \frac{60}{200} = 0.3 \text{ g/ml}$$

### ***j- Masse volumique et densité***

#### ***a) Masse volumique***

Elle exprime la masse d'un certain volume de solution sous certaines conditions de température et de pression. Elle est notée  $\rho$  et son unité est le ( $\text{g/L} = \text{g/d m}^3$ ); ( $\text{Kg/m}^3$ ); ( $\text{g/cm}^3$ )

$$\rho = \frac{\text{masse du solution}}{\text{volume de la solution}} \quad (13)$$

Exemple :

Déterminer la masse volumique de mercure (Hg) sachant que 14  $\text{cm}^3$  de ce dernier pèsent 190.4

$$\text{g. } \rho = \frac{m}{V} = \frac{190.4}{14} = 13.6 \text{ g/cm}^3$$

#### ***b) Densité des solides et des liquides par rapport à l'eau***

La densité relative ( $d$ ) est le rapport entre la masse volumique d'une substance et la masse volumique d'un corps de référence, pour les solides et les liquides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C dont la masse volumique est de 1 Kg/litre.

La densité d'un liquide ou d'un solide est le rapport de la masse volumique de ce liquide ou de ce solide par la masse volumique de l'eau.

$$d = \frac{\rho_{\text{corps solide}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad (14)$$

Exemple : Calculer la densité du fer sachant que la masse volumique du fer et d'eau sont respectivement  $7.8 \text{ g/cm}^3$  et  $1 \text{ g/cm}^3$ , ( $1 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ l}$  et  $1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3$ ).

$$d = \frac{\rho_{\text{fer}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{7.8}{1} = 7.8$$

c) Densité des gaz par rapport à l'air

La densité d'un gaz par rapport à l'air est le rapport de la masse d'un certain volume de ce gaz à la masse de même volume d'air dans les mêmes conditions de Température et de 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 :

$1 \text{ mol d'air} \rightarrow 22.4 \text{ l}$

Donc la masse d'air correspondante à  $22.4 \text{ L}$  correspond à la masse molaire d'air :

$1 \text{ mol d'air} \rightarrow 22.4 \text{ l} \rightarrow M(\text{air})$

$1 \text{ litre d'air} \rightarrow 1.293 \text{ g}$

$22.4 \text{ litre d'air} \rightarrow M(\text{air})$

$M(\text{air}) = 1.93 \times 22.4 = 29$

En général :

$$d = \frac{\text{masse d'un volume } V \text{ du gaz}}{\text{masse du même volume } V \text{ d'air}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}; M_{\text{gaz}} = d_{\text{gaz}} \times 29 \quad (15)$$

### III. 8. Résumé des unités de concentrations <sup>[6]</sup>

**Table I.1.** Les lois des concentrations

Concentrations	Formules	Les unités
Concentration molaire C ou Molarité (Mol/l ou M)	$M = C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution(L)}}$	M : molarité (mol/L) n : nombre de moles de soluté (mol)

	$n = \frac{m}{M}; \rho = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{soluté}}}$	V : Volume de solution (L) m : masse de soluté (g) $\rho$ : masse volumique (g/ml) M: Masse molaire g/mol
Concentration Normale ou Normalité ( N Eq.g / L ou N)	$N = \frac{n_{\text{Eq.g}}}{V_{\text{solution(L)}}$ $n_{\text{Eq.g}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{eq}}}; m_{\text{eq}} = \frac{M}{Z}$	N: Normalité (Eq.g / L) m: masse de soluté pur (g) M: Masse molaire (g/mol) V: Volume de la solution(L) Z : Charge (+, -), H <sup>+</sup> et OH <sup>-</sup> échangées, libérées lors d'une réaction.
Concentration Molale ou Molalité (molale ou mol/Kg)	$m = \frac{n_{\text{soluté}}}{Kg_{\text{solvant}}}$	n: nombre de moles de soluté (mol) KgS: Masse de solvant (Kg)
Fraction molaire (%)	$\%_{\text{massique}} = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$ $n_{\text{total}} = \sum n_i$	$n_i$ : nombre de mole de soluté (mol) $n_{\text{totale}}$ : nombre de moles totales dans la solution (mol) V : volume de la solution
Fraction massique ou Pourcentage massique (%)	$\%_{\text{massique}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}$ $m_{\text{solution}} = V_{\text{solution}} \cdot \rho_{\text{solution}}$	$m_{\text{soluté}}$ : Masse de soluté (g) $m_{\text{solution}}$ : masse de la solution (g) $V_{\text{solution}}$ : volume de la solution $\rho_{\text{solution}}$ : masse volumique de la solution
Fraction volumique %	$\%_{\text{volumique}} = \frac{V_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$	$V_{\text{soluté}}$ : Volume de soluté (L) $V_{\text{solution}}$ : Volume de la solution (L)
Masse Volumique ( $\rho$ )	$\rho = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{soluté}}}$ $\rho_{\text{eau}} = 1000\text{g/L}$ ou $\rho_{\text{eau}} = 1\text{g/cm}^3$ ou $\rho_{\text{eau}} = 1000\text{kg/m}^3$	$\rho$ : masse volumique ( g/ml ou g/cm <sup>3</sup> ) $V_{\text{soluté}}$ : (ml) masse soluté :g
Densité (d)	$d_{\text{liquide}} = \rho_{\text{liquide}} / \rho_{\text{eau}}$	d : la densité (sans unité) $\rho$ : masse volumique (g/ml) $\rho_{\text{eau}} = 1\text{g/cm}^3$

## Exercices Chapitre I <sup>[4, 7]</sup>

### Exercice 01.

Lequel des échantillons suivants contiennent le plus de fer ? 0.2 moles de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> , 20g de fer, 0.3 atome- gramme de fer, 2.5x10<sup>23</sup> atomes de fer

Données : M<sub>Fe</sub>=56g.mol<sup>-1</sup> , M<sub>S</sub> =32g.mol<sup>-1</sup>

Nombre d'Avogadro N<sub>A</sub> =6,023. 10<sup>23</sup>

### Exercice 02.

Un échantillon d'oxyde de cuivre CuO a une masse m = 1,59 g.

Combien y a-t-il de moles et de molécules de CuO et d'atomes de Cu et de O dans cet échantillon ?

$$M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exercice 03.

On dissout complètement 1g de NaCl dans 90 ml d'eau dont la masse volumique est de 0.998 g/ml .On obtient une solution aqueuse de Chlorure de Sodium de 90ml.

1-Quel est le pourcentage massique en NaCl de cette solution.

2- Quelle est la fraction molaire de NaCl de cette solution.

3-Quelle est la molalité de NaCl.

4-Quelle est la concentration molaire de NaCl.

$$M_{\text{Na}} : 23 \text{ g/mole} ; M_{\text{Cl}} : 35.5 \text{ g/mole}$$

### Corrigés des exercices Chapitre I

#### Exercice 01.

*Rappel:* Dans une mole, il y a  $N$  particules (atomes ou molécules)

0.2 moles de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  correspond à 0,4 moles d'atomes (ou atome-gramme) de fer

20g de fer correspond à  $n = m/M_{\text{Fe}} = 20/56 = 0,357$  moles d'atomes de fer.

0.3 atome-gramme de fer ou 0,3mole d'atomes de fer.

$2.5 \times 10^{23}$  atomes de fer correspond à  $n = \text{nombre d'atomes} / N_A = 0,415$  moles d'atomes de fer

C'est ce dernier échantillon qui contient le plus de fer.

#### Exercice 02.

Nombre de mole de CuO :  $n = m/M_{\text{CuO}} = 1,59/(63,54+16) = 0,01999$  moles

Nombre de molécules de CuO =  $(m/M_{\text{CuO}}) \cdot N = 0,12 \cdot 10^{23}$  molécules

Nombre d'atomes de Cu = nombre d'atomes de O =  $(m/M_{\text{CuO}}) \cdot N = 0,12 \cdot 10^{23}$  atomes

#### Exercice 03.

1-le pourcentage massique en NaCl de cette solution.

$$\% \text{ NaCl} = m_{\text{NaCl}} / (m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}) \times 100$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}} = 0.998 \times 92 = 89.82 \text{ g}$$

$$\% \text{ NaCl} = 1 / (1 + 89.82) \times 100 = 1.1 \%$$

2-la fraction molaire de NaCl de cette solution.

$$\% \text{ NaCl (molaire)} = n_{\text{NaCl}} / (n_{\text{NaCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}) \times 100$$

$$n_{\text{NaCl}} = m_{\text{NaCl}} / M_{\text{NaCl}} = 1 / (23 + 35.5) = 0.017 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} = 89.82/18 = 4.99 \text{ mol}$$

$$\% \text{ NaCl (molaire)} = 0.017 / (0.017 + 4.99) \times 100 = 0.34\%$$

3-la molalité de NaCl.

$$\square \text{ Molalité} = n_{\text{NaCl}} / m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.017 / 89.82 \times 10^{-3} = 0.19 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$$

4-la concentration molaire de NaCl.

$$C_M = n_{\text{NaCl}} / V_{\text{H}_2\text{O}} = 0.017 / 90 \times 10^{-3} = 0.188 \text{ mol/l}$$

# Chapitre 2 :

## Principaux constituants de la matière

### **Pré-requis :**

- Avoir des connaissances élémentaires sur la matière

### **Compétences visées :**

- L'historique de la découverte de constituants de l'atome.
- Utiliser un vocabulaire précis : atome, élément, masse atomique, nombre de masse, numéro atomique,...
- Connaître les méthodes de calcul de la masse et l'énergie de l'atome.
- Connaître les isotopes et la différence entre les atomes stables et instables

## Chapitre 2 :

### Principaux constituants de la matière

#### **II. 1. Mise en évidence des constituants de la matière** <sup>[3, 8]</sup>

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.

1- **Electron** : les caractéristiques d'électron ont été obtenues à partir des travaux de :

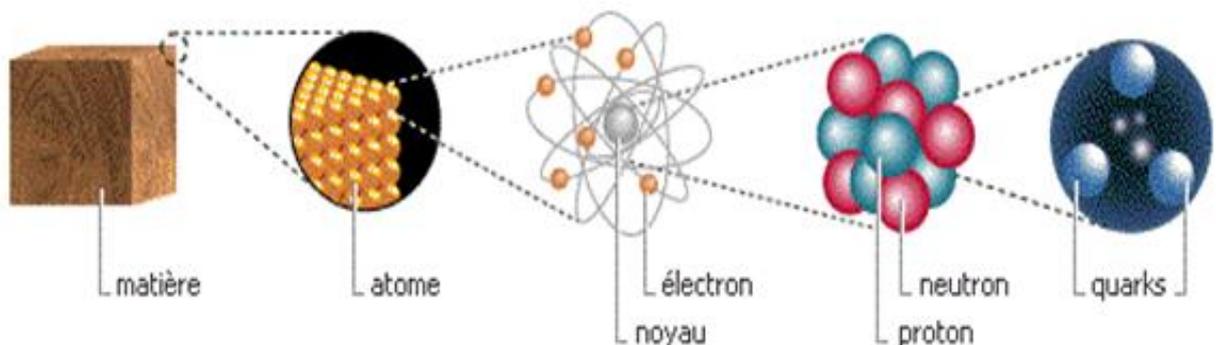
a- Expérience de Crooks (1879) et caractéristiques des rayonnements cathodiques.

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

c- Expérience de Robert Millikan (1908) : Détermination de la charge  $|e|$  de l'électron et déduction de sa masse.

2- **Proton** : expérience de Goldstein : mise en évidence de la charge positive du noyau

3- **Neutron** : expérience de Chadwick : mise en évidence du neutron existant dans le noyau.

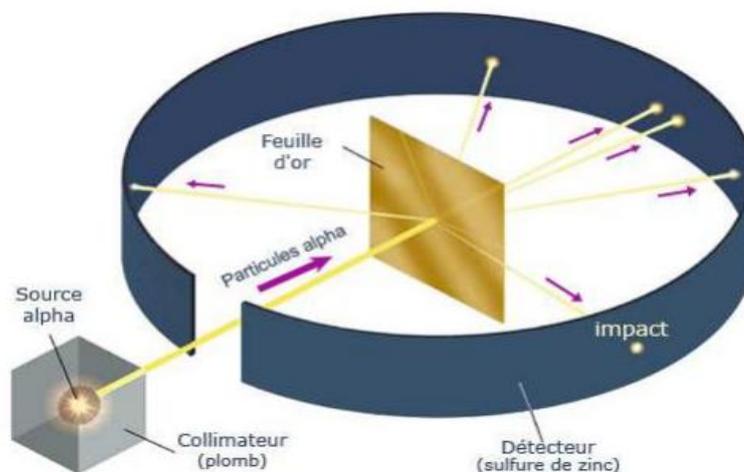


**Figure II. 1.** Les différents constituants de la matière

#### **II.2. Modèle planétaire de Rutherford (1911)** <sup>[8]</sup>

##### **II.2. 1. Mise en évidence : Expérience de Rutherford**

L'expérience consiste à bombarder une très mince feuille de métal (Or) par le rayonnement constitué de noyaux d'Helium ( $\text{He}^{2+}$ ).



**Figure II. 2.** Schéma de l'expérience de Rutherford.

Interprétation Bombardant de très fines feuilles d'or par des particules alpha, Hans Geiger et Ernest Marsden, alors étudiants de Rutherford, observèrent qu'une fraction minimale (1 sur 8000) de ces particules étaient défléchies à grand angle comme si elles rebondissaient sur un obstacle massif. Les impacts étaient observés dans l'obscurité au microscope sur un écran de sulfure de zinc scintillant. Rutherford en conclut que l'atome contenait un cœur massif, de charge électrique positive, capable de repousser les alphas <sup>[9]</sup>.

### II.2. 2. Constitution du noyau atomique <sup>[2]</sup>

Avec ces trois particules fondamentales : électron, proton et neutron on peut construire un nouveau modèle de l'atome (une entité électriquement neutre) : le modèle de Rutherford. Dans ce modèle l'atome est constitué d'un noyau dans lequel est concentré presque toute sa masse et situé en son centre; il ressemble au soleil, Il renferme un nombre donné de protons chargé positivement et de neutrons appelés aussi nucléons, entourés d'électrons chargé négativement (les planètes). Alors que les électrons (les planètes) gravitent autour du noyau formant ainsi un nuage électrique.

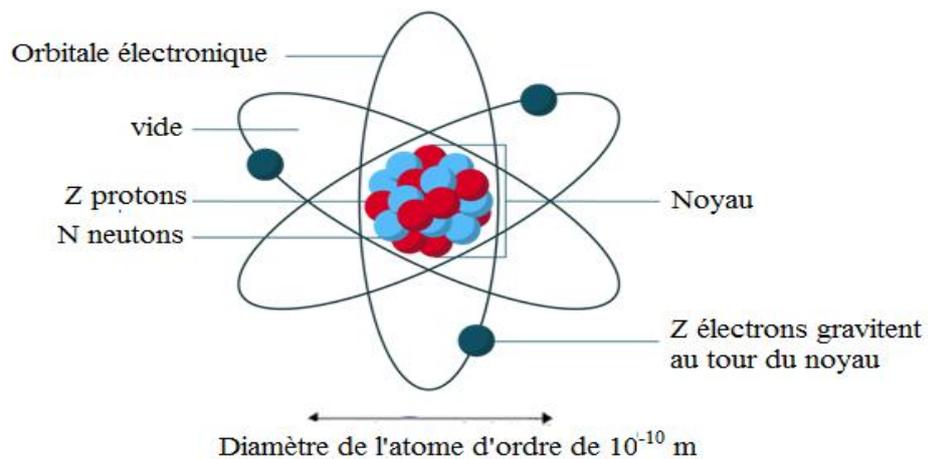
La neutralité électrique est due à l'égalité du nombre de charges nucléaires (protons) et des électrons. Ce nombre, appelé numéro atomique est désigné par Z.

- Les électrons sont des particules très légères et chargées négativement, ils sont notés (é)

Avec e : charge élémentaire

- Les nucléons sont les neutrons (n) neutres électriquement et les protons (p) chargés positivement et portant la charge +e.

**Remarque** : Dans un atome neutre, il y a exactement le même nombre de protons et d'électrons



**Figure II. 3.** Modèle planétaire (Rutherford) de l'atome

**Tableau II. 1.** Les constituants de noyaux

	Neutron	Proton	Electron
Charge q(C)	0	$1,60 \cdot 10^{-19}$	$-1,60 \cdot 10^{-19}$
Masse (kg)	$1,674 \cdot 10^{-27}$	$1,672 \cdot 10^{-27}$	$9,109 \cdot 10^{-31}$
Masse (en u)	1,008 665	1,007 277	0,000 549
Energie au repos (MeV)	939,57	938,28	0,511 003

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 'unité de masse atomique (u.m.a) avec :  $1 \text{ u.m.a} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$

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

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

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

$m_p \approx m_n \approx 1 \text{ u. m. a}$  Et la masse des électrons restant négligeables

#### IV. 3. Présentation et caractéristiques de l'atome

La matière est formée à partir de grains élémentaires appelée les atomes, il existe 112 atomes ou éléments qui ont été découverts et chacun d'eux est désigné par son nom et son symbole.

L'atome est caractérisé par deux nombres <sup>[8]</sup>:



Z : Le nombre de charge ou numéro atomique : il désigne le nombre de protons ou d'électrons Z, pour un élément quelconque la charge du noyau est +Z.e. De même la charge des électrons sera - Z.e

Donc : Z= nombre de protons = nombre d'électrons (à condition que l'élément soit neutre, à l'état fondamental)

➤ A : le nombre de masse : il désigne le nombre de nucléons (nombre de protons Z + nombre de neutrons N) avec : A= Z+N

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

Exemple : constituant de quelque élément

Elément	Nombre de protons	Nombre de mass A	Nombre de neutron N	Nombre d'électron
${}^9_4\text{Be}$	4	9	5	4
${}^{16}_8\text{O}$	8	16	8	8
${}^{12}_6\text{C}$	6	12	6	6
${}^{19}_9\text{F}$	9	19	10	9

## II. 4. Isotopie et abondance relative des différents isotopes <sup>[3]</sup>.

### II. 4. 1 Isotopes d'un élément chimique :

Les isotopes sont des atomes (nucléide) d'un même élément chimique dont les noyaux présentent le même nombre de proton (Z) et un nombre de neutrons (N) différents (donc des nombres de mass atomique différents).

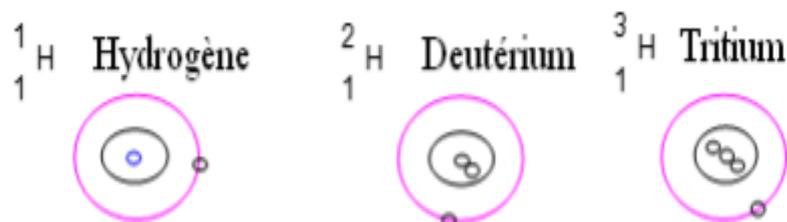
Exemple :

L'hydrogène naturel est constitué de trois isotopes

${}^1_1\text{H}$  : hydrogène 1 électron + 1 proton + 0 neutron

${}^2_1\text{H}$  : deutérium 1 électron + 1 proton + 1 neutron

${}^3_1\text{H}$  : tritérium 1 électron + 1 proton + 2 neutron



Isotopes du carbone :  $^{12}_6\text{C}$  le carbone-12 présente trois isotopes  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{13}_6\text{C}$ ,  $^{14}_6\text{C}$  contenant respectivement 6, 7 et 8 neutrons, l'abondance dans la nature : 98,9 %, 1,09%, 0,01%.

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

#### II. 4. 2. Masse atomique moyenne d'un élément chimique <sup>[2]</sup>

Dans la nature, tous les éléments sont mélange d'isotope. 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 atomique moyenne d'un élément chimique, exprimée en gramme par mol (g/mol) calculée par la relation suivante :

$$M = \frac{\sum M_i X_i}{100} \quad (16)$$

Exemple :

Déterminer la masse atomique moyenne du magnésium (la masse atomique du magnésium naturel) à partir de ses trois isotopes naturels :

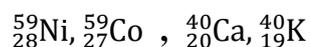
Isotopes	Masse atomique (g/mol)	Abondance relative (%)
$^{24}_{12}\text{Mg}$	23.9850	78.99
$^{25}_{12}\text{Mg}$	24.9858	10.00
$^{26}_{12}\text{Mg}$	25.9826	11.01

$$M = \frac{78,99 \cdot 23,9850 + 10,00 \cdot 24,9858 + 11,01 \cdot 25,9826}{100} = 24,3050 \text{ g/mol}$$

**Remarque :**

Les isotopes possèdent les mêmes propriétés chimiques, mais des propriétés physiques différentes.

- On appelle noyaux isotones des noyaux ayant le même nombre de neutrons (N) :  $^{40}_{20}\text{Ca}$ ,  $^{40}_{19}\text{K}$
- On appelle noyaux isobares, des noyaux ayant le même nombre de masse (A) :



## II. 5. Energie de liaison et de cohésion des noyaux <sup>[1, 2]</sup>

### II. 5. 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.

### II. 5. 2. Energie de cohésion (É) :

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:  $\dot{E} = -E$

Expérimentalement, on constate que la masse du noyau n'est pas égale, comme on pourrait s'y attendre à la somme des masses des nucléons, c'est-à-dire que l'on a:  $m_p \cdot Z + m_n (A-Z) > m_{\text{noyau}}$

On sait aujourd'hui que ce défaut de masse (différence de masse  $\Delta m$ ) correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour assurer la cohésion du noyau. Cette différence de masse est appelée :  
Défaut de masse :

$$\Delta m = [Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n] - m_{\text{noyau}} \quad (17)$$

$[Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n]$  : représente la masse des nucléons

#### Remarque :

*En négligeant la masse des électrons devant la masse des nucléons, on peut assimiler la masse d'un atome à celle de son noyau.*

### II. 5. 3. Equivalence : Masse-Energie <sup>[4]</sup>

En effet, Einstein (1905) a établi que le défaut de masse  $\Delta m$  et l'énergie  $\Delta E$  étaient proportionnelles selon la formule :

$$\Delta E = \Delta m C^2 \quad (18)$$

Où C : célérité (vitesse) de la lumière dans le vide  $= 3.10^8$  m/s

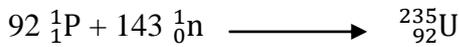
Selon Einstein, la perte de masse se transforme en énergie permettant de maintenir la cohésion des nucléons dans le noyau.

Exemple 1 :

Déterminer la perte de masse lors de la formation du noyau d'uranium  ${}^{235}_{92}\text{U}$  à partir de ses nucléons

Données :  $m_p = 1,00728 \text{ u}$  ;  $m_n = 1,00866 \text{ u}$  ,  $m_U = 234,9942 \text{ u}$

Le noyau de l'uranium  ${}^{235}_{92}\text{U}$  est formé de 92 protons et 143 neutrons



$$\Delta m = (92 \cdot 1,00728 + 143 \cdot 1,00866) - 234,9942$$

$$\Delta m = 1,91394 \text{ u}$$

**Remarque :** pour une réaction nucléaire donnée l'énergie est-elle dégagée ou absorbée ???

Pour savoir en vérifier le signe de  $\Delta E$  qui dépend uniquement du signe de  $\Delta m$  puisque le  $C^2$  est toujours positif



Le défaut de masse de la réaction nucléaire  $\Delta m = \Sigma m(\text{Produits}) - \Sigma m(\text{réactifs})$

Si  $\Delta m < 0$  donc  $\Leftrightarrow \Delta E < 0$  l'énergie est dégagée (libérée)

Par contre si  $\Delta m > 0$  donc  $\Leftrightarrow \Delta E > 0$  l'énergie est Absorbée (consommée)

Exemple 2 :

Calcul de défaut de masse pour l'hélium  ${}^4_2\text{He}$ , sachant que la masse exacte de l'hélium est égale à 4,0026u.

Le noyau d'hélium est formé de deux protons et deux neutrons

$$\text{d'où } \Delta m = (2 \times 1,0074 + 2 \times 1,0086) - m_{\text{noyau}} (4,0026\text{u})$$

$$\Delta m = 0,0294 \text{ u}, 1\text{u} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

Maintenant calculons l'énergie pour un noyau d'hélium c-à-d un atome.

$$\Delta m = 0,0294 \times 1,6605 \cdot 10^{-27} = 4,98 \cdot 10^{-29} \text{ Kg}$$

- **L'énergie par noyau :**

$$\Delta E = \Delta m \cdot C^2 = 4,98 \cdot 10^{-29} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 \Leftrightarrow \Delta E = 4,48 \cdot 10^{-12} \text{ joule par noyau (J/noyau)}$$

- **L'énergie par mole :**

$$\text{On multiplie par le nombre d'Avogadro } N_A \text{ donc } \Delta E = 4,48 \cdot 10^{-12} \times 6,022 \cdot 10^{23}$$

$$\Leftrightarrow \Delta E = 2,7 \cdot 10^{12} \text{ J/mol}$$

- **l'énergie pour un atome-gramme d'hélium:**

$$\Delta m = 0,0294 \text{ u}$$

$$\text{Donc } \Delta m = 0,0294 \text{ g/mol} = 0,0294 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/mol}$$

$$\Delta E = \Delta m \cdot C^2 = 0,0294 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 \Leftrightarrow \Delta E = 2,64 \cdot 10^{12} \approx 2,7 \cdot 10^{12} \text{ J}$$

## II. 5. 4. Energie de liaison (cohésion) par nucléon <sup>[2]</sup>:

L'équivalence énergétique du défaut de masse, donné par la relation d'Einstein ( $\Delta E = \Delta m C^2$ ), représente l'énergie de liaison (cohésion) des nucléons dans le noyau

Un noyau donné contient A nucléons (protons Z + neutrons (A-Z))

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

**L'électron-volte** (eV) est l'énergie acquise par un électron accéléré par une différence de potentiel (ddp) de 1Volte sur 1 m avec  $1eV = 1,6 \cdot 10^{-19}$  J.

### Energie d'un u.m.a

$E = \Delta m \cdot C^2$  avec : La masse de 1 uma =  $1,66056 \cdot 10^{-27}$  Kg

$\Delta m = 1 \text{ u.m.a} = 1,66 \cdot 10^{-27}$  Kg

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

$1eV = 1,6 \cdot 10^{-19}$  J  $\iff E = 14,94 \cdot 10^{-11} / 1,6 \cdot 10^{-19} = 933 \cdot 10^6$  eV = 933MeV

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  ${}^A_Z X$  on a :  $A = Z + N$  donc :  $N = A - Z$

	A	Z	N	e
Deutérium ${}^2_1\text{H}$	2	1	1	1

2. Energie de cohésion :

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

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

$E = [(1,007277 + 1,008665) - 2,014102] (\text{uma}) \cdot (3 \cdot 10^8)^2$

$E = 0,00184 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} (\text{kg}) (3 \cdot 10^8)^2 (\text{m/s})^2 = 2,75 \cdot 10^{-13}$  J/noyau

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

- E (MeV/nucleon)

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

- E (MeV/mole d'atome) (1mole =  $6,023 \cdot 10^{23}$  atomes)

1,72 MeV  $\rightarrow$  1 atome

$$E \rightarrow 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

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

## II. 6. Stabilité des noyaux : [2]

### II. 6. 1. Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston

La stabilité d'un noyau est d'autant plus élevée que l'énergie de liaison par nucléon est grande, elle est voisine de 8 MeV/nucléon pour la plupart des noyaux stables

Exemple :

Pour l'uranium  $^{235}\text{U}$  :

$$E/A = \frac{(1,91394) \cdot C^2 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}}{1,6 \cdot 10^{-19}} / 235$$

$$E/\text{nucléon} (\text{l'uranium } ^{235}\text{U}) = 7,605 \text{ MeV}$$

La courbe d'Aston ci-dessous montre la variation de  $[E_{\text{liaison}}/\text{nucléon}(A)]$  en fonction de nombre A du nucléon

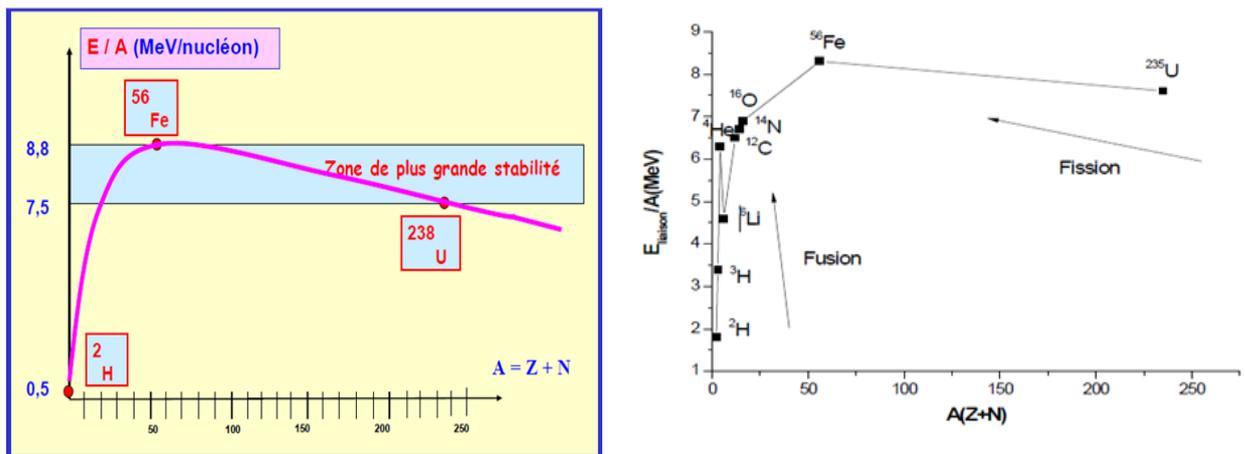


Figure II. 4. Courbe d'Aston

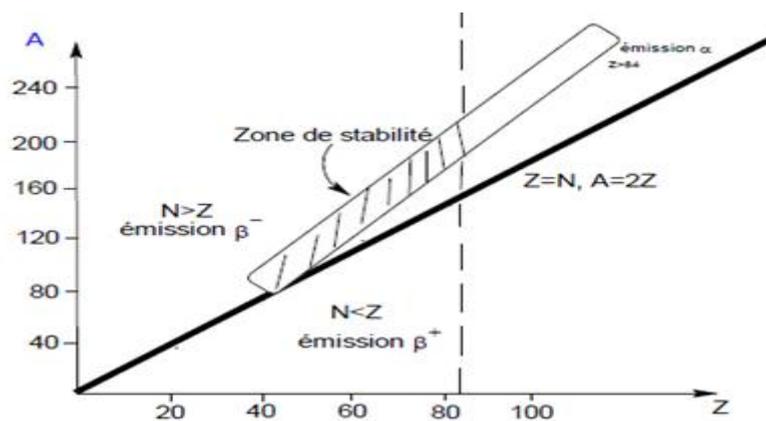
La règle dit que : "Les noyaux dont l'énergie de liaison par nucléon est la plus grande sont les plus stables."

Ou bien dit que : Un noyau sera d'autant plus stable que son énergie de cohésion sera grande.

Et d'après la courbe d'Aston  $E_{\text{liaison}}/A = f(A)$  la zone la plus stable :  $7.5 < E_L/A < 8.8 \text{ MeV}$

### II. 6. 2. La Zone de stabilité

Le diagramme ci-dessous représente la variation du nombre de masse A en fonction du numéro atomique Z dans les noyaux



**Figure II. 5.** Diagramme de stabilité des isotopes

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'ajoute de neutrons stabilisé les nucléides par effet de dilution des charges positives des protons qui en étant plus éloignées les une des autre auront tendance 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 égale ou très proche.

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

Si  $Z \geq 84$ : Les nucléides sont radioactifs. Le nombre de neutrons devient insuffisant. Les neutrons supplémentaires nécessaires à a stabilité ne trouvent plus de place pour se loger dans le noyau.

## Exercices Chapitre II [4, 10,11]

### Exercice 01.

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

### Exercice 02.

Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons qui participent à la composition des structures suivantes :  $^{12}_6\text{C}$ ;  $^{14}_6\text{C}$ ;  $^{16}_8\text{O}$ ;  $^{16}_8\text{O}^{2-}$ ;  $^{35}_{17}\text{Cl}^-$ ;  $^{40}_{20}\text{Ca}$ ;  $^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$ ;  $^{59}_{27}\text{Co}$ .

### Exercice 03.

L'élément gallium Ga ( $Z=31$ ) possède deux isotopes stables  $^{69}\text{Ga}$  et  $^{71}\text{Ga}$ .

1. Déterminer les valeurs approximatives de leurs abondances naturelles sachant que la masse molaire atomique du gallium est de  $69,72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
2. Pourquoi le résultat n'est-il qu'approximatif ?
3. Il existe trois isotopes radioactifs du gallium  $^{66}\text{Ga}$ ,  $^{72}\text{Ga}$ , et  $^{73}\text{Ga}$ .  
Prévoir pour chacun son type de radioactivité et écrire la réaction correspondante.

### Exercice 04.

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

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

1. Quel est l'isotope du silicium le plus abondant ?
2. Calculer l'abondance naturelle des deux autres isotopes

### Exercice 05.

- 1- Calculer l'énergie en (MeV) des nucléons dans le noyau de l'isotope de l'hélium  $^4_2\text{He}$  sachant que sa masse vaut  $6,018900 \text{ u.m.a.}$
- 2- La masse de l'isotope  $^4_2\text{He}$  est  $4,001503 \text{ u.m.a.}$ , quel est l'isotope le plus stable?

## Corrigés des exercices Chapitre II

### Exercice 02.

1. Définition de l'unité de masse atomique : L'unité de masse atomique (u.m.a.): c'est le douzième de la masse d'un atome de l'isotope de carbone  $^{12}_6\text{C}$  (de masse molaire  $12 \text{ g/mol}$ )

La masse d'un atome de carbone est égale à :  $12 \text{ g/N}$

Avec N (nombre d'Avogadro) =  $6,023 \cdot 10^{23}$

$$1 \text{ u.m.a} = 1/12 \times (12/N) = 1/N = 1,66030217 \times 10^{-24} \text{ g.}$$

2. Valeur en u.m.a. des masses du proton, du neutron et de l'électron.

$$m_p = 1,007277 \text{ u.m.a.}$$

$$m_n = 1,008665 \text{ u.m.a.}$$

$$m_e = 0,000549 \text{ u.m.a.}$$

$$E (1 \text{ u.m.a}) = \Delta m \times C^2 = 1,66030217 \times 10^{-24} \times 10^{-3} \times (3.10^8)^2 = 1,494271957 \times 10^{-10} \text{ J}$$

$$E = 1,494271957 \cdot 10^{-10} / 1,6 \cdot 10^{-19} (\text{eV}) = 934 \text{ MeV.}$$

### Exercice 02.

La composition des atomes:  $^{12}_6\text{C}$   $^{14}_6\text{C}$   $^{16}_8\text{O}$   $^{16}_8\text{O}^{2-}$   $^{35}_{17}\text{Cl}^-$   $^{40}_{20}\text{Ca}$   $^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$   $^{59}_{27}\text{Co}$

Atome	Numéro atomique Nb de proton Z	Masse atomique A	Nbre de neutron N (A-Z)	Nbre d'électron	La charge
$^{12}_6\text{C}$	6	12	12-6=6	6	0
$^{14}_6\text{C}$	6	14	14-6=8	6	0
$^{16}_8\text{O}$	8	16	16-8=8	8	0
$^{16}_8\text{O}^{2-}$	8	16	16-8=8	8-(-2)=10	-2
$^{35}_{17}\text{Cl}^-$	17	35	35-17=18	17-(-1)=18	-1
$^{40}_{20}\text{Ca}$	20	40	40-20=20	20	0
$^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$	20	40	40-20=20	20-(+2)=22	+2
$^{59}_{27}\text{Co}$	27	59	59-27=32	32	0

### Exercice 03.

1. Les deux isotopes de gallium Ga (Z=31) sont notés (1) pour  $^{69}\text{Ga}$  et (2) pour  $^{71}\text{Ga}$ .

$$M = X_1 M_1 + X_2 M_2 \text{ avec } M_1 = A_1 = 69 \text{ et } M_2 = A_2 = 71$$

$$\text{On a } 69,72 = 69 X_1 + 71 X_2 \text{ avec } X_1 + X_2 = 1$$

$$\Rightarrow 69,72 = 69 X_1 + 71 (1 - X_1)$$

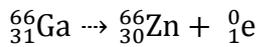
$$\Rightarrow X_1 = 0,64 \text{ et } X_2 = 0,36$$

Donc : 64 % de  $^{69}\text{Ga}$  et 36 % de  $^{71}\text{Ga}$

2. L'élément naturel est composé de plusieurs isotopes en proportion différente. Sa masse molaire étant la somme de ces proportions molaires, elle ne peut être un nombre entier. Elle n'est donc pas strictement égale au nombre de masse car ce dernier est un nombre entier pour chaque isotope (voir exercice précédent).

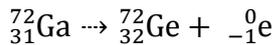
3.  $^{66}\text{Ga}$  : 31 protons et 35 neutrons - Isotope stable

Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un défaut de neutrons. Pour se stabiliser, il cherchera à transformer un proton en neutron, il émettra donc de l'électricité positive, c'est un émetteur  $\beta^+$ .



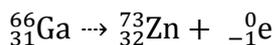
${}^{72}\text{Ga}$  : 31 protons et 41 neutrons - Isotope Instable.

Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un excès de neutrons. Pour se stabiliser il cherchera à transformer un neutron en proton, il émettra donc de l'électricité négative, c'est un émetteur  $\beta^-$ .



${}^{73}\text{Ga}$  : 31 protons et 42 neutrons - Isotope Instable.

Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un excès de neutrons. Pour se stabiliser il cherchera à transformer un neutron en proton, il émettra donc de l'électricité négative, c'est un émetteur  $\beta^-$ .



#### Exercice 04.

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

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

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

2. Appelons X l'abondance de l'isotope 29 et Y celle de l'isotope 30.

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

$$28,085 = 28 \times 0,9223 + 29 X + 30 Y$$

$$2,2606 = 29 X + 30 Y$$

$$0,9223 + X + Y = 1$$

$$0,0777 = X + Y$$

$$Y = 0,0777 - X$$

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

$$X = 0,0704 = 7,04\% \text{ et } Y = 0,0073 = 0,73\%.$$

#### Exercice 05.

1. Calculer l'énergie de la liaison en (MeV) des nucléons dans le noyau de l'isotope de l'hélium  ${}^6_2\text{He}$  sachant que sa masse vaut 6,018900 uma.

$$\text{Défaut de masse: } \Delta m = [m_p \times Z + m_n \times (A - Z)] - m_{\text{noyau}}$$

$$\Delta m = (2 \times 1,0072765 + 4 \times 1,0086649) - 6.0189 = 0,0303126 \text{ uma} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 0,0503 \cdot 10^{-27} \text{ Kg.}$$

L'énergie de liaison en (MeV) de noyau:

$$E = \Delta m \cdot c^2 = 0,0503 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 0,4527 \cdot 10^{-11} \text{ joule} / 1,66 \cdot 10^{-19} = 0,283 \cdot 10^8 \text{ eV} = 28,3 \text{ MeV/noyau.}$$

Ou bien la 2 méthode:  $E = 0,0303126 \text{ uma} \cdot 933 = 28,3 \text{ MeV/noyau,}$

L'énergie de liaison en (MeV) des nucléons :

$$E_{\text{noyau}}/A = 28,3/6 = 4,716 \text{ MeV/nucleon.}$$

La masse de l'isotope  ${}^4_2\text{He}$  est 4,001503 uma, quel est l'isotope le plus stable ?

Pour l'hélium  ${}^4_2\text{He}$  :

$$\Delta m = (2 \times 1,0072765 + 2 \times 1,0086649) - 4,001503 = 0,0303798 \text{ uma}$$

$$E_{\text{liaison}} = 0,0303798 \cdot 933 = 28,34 \text{ MeV,}$$

$$E_{\text{liaison}}/A = 28,34/4 = 7,08 \text{ MeV/nucleon.}$$

La règle dit que : "Les noyaux dont l'énergie de liaison par nucléon est la plus grande sont les plus stables."

Et d'après la courbe d'Aston  $E_{\text{liaison}}/A = f(A)$  la zone la plus stable :  $7,5 < E_L/A < 8,8 \text{ MeV}$

Donc d'après les résultats obtenu de calcul  $E_L/A$  on peut déduire que le l'hélium  ${}^4_2\text{He}$  est le plus stable par rapport l'hélium  ${}^6_2\text{He}$

# Chapitre 3

## Radioactivité - Réactions nucléaires

### Compétences visées :

- Etablir les lois de désintégration et l'activité pour suivre les réactions radioactives.
- Connaître les réactions radioactives

## Chapitre III

### Radioactivité – Réactions nucléaires

#### **Introduction**

Pour certains éléments, il existe des isotopes naturels ou artificiels instables appelés radioactifs. Parmi la centaine d'éléments connus seuls les 83 premiers (à l'exception du Technétium ( $Z = 43$ ) et du Prométhium ( $Z = 61$ )) possèdent au moins un isotope stable. A partir du Polonium ( $Z = 84$ ) il n'existe plus de nucléides stables, ils sont tous radioactifs.

#### **III.1. Radioactivité naturelle (rayonnements $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ ) <sup>[12]</sup>**

La radioactivité, terme inventé vers 1898 par Marie Curie, est un phénomène physique naturel au cours duquel des noyaux atomiques instables se désintègrent en dégageant de l'énergie sous forme de rayonnements divers, pour se transformer en des noyaux atomiques plus stables. Les rayonnements ainsi émis sont appelés, selon le cas :

- Des particules matérielles :
  - ✓ Des *rayons Alpha*  $\alpha$ , composés de noyaux  ${}^4_2\text{He}$  ( ${}^4_2\alpha$ ) ;
  - ✓ Des *rayons*  $\beta$ , composés d'électrons  ${}^0_{-1}e$  ( ${}^0_{-1}\beta^-$ ) ou de positrons (antiélectrons)  ${}^0_1\bar{e}$  ( ${}^0_1\beta^+$ ) ;
  - ✓ Neutron  ${}^1_0n$  ;
  - ✓ Protons  ${}^1_1P$  ( ${}^1_1H$ ) ;
- Des *rayons*  $\gamma$  constitué de photons de très grande énergie (très grande fréquence).

La transformation d'un noyau vers un autre noyau s'appelle : transmutation radioactive (désintégration)

On distingue deux types de transmutation :

Spontanée: désintégration radioactive naturelle (celle qui existe naturellement dans la nature)

Provoquée: radioactivité artificielle, est celle obtenue par bombardement de noyaux atomiques par des particules (neutrons, protons, particules  $\alpha$ , électrons, positrons, ...).

**Remarque** : lors de la désintégration nucléaire il y a conservation du nombre de charge  $Z$  et du nombre de masse  $A$  c'est le principe de conservation.

#### **III.2. Types de radioactivité**

Certains noyaux sont très stables, alors que d'autres ne le sont pas, et on donc tendance à se désintégrer pour se transformer en un autre noyau plus stable.

### III.2.1. Courbe de stabilité <sup>[5]</sup>

La courbe de stabilité des nucléides indique l'allure du nombre de neutrons en fonction du nombre de protons pour les quelque 1500 nucléides stables connus.

#### a. Noyaux stables

Les noyaux stables se trouvent dans la « vallée de stabilité » ( $N=Z$ ).

Pour les noyaux tels que  $A < 50$ , les noyaux stables se répartissent au voisinage de la 1<sup>ère</sup> bissectrice.

Pour les noyaux tels que  $A > 50$ , les noyaux comportent plus de neutrons que de protons.

#### b. Noyaux instables

De part et d'autre de la « vallée de stabilité », les nucléides possèdent un excès ou un défaut de neutron ou proton, et ils sont radioactifs.

En principe les noyaux stables entourent la courbe de près tandis que les noyaux radioactifs s'en écartent davantage.

Les noyaux ont tendance à se rapprocher de la courbe de stabilité par l'émission de rayonnements radioactifs.

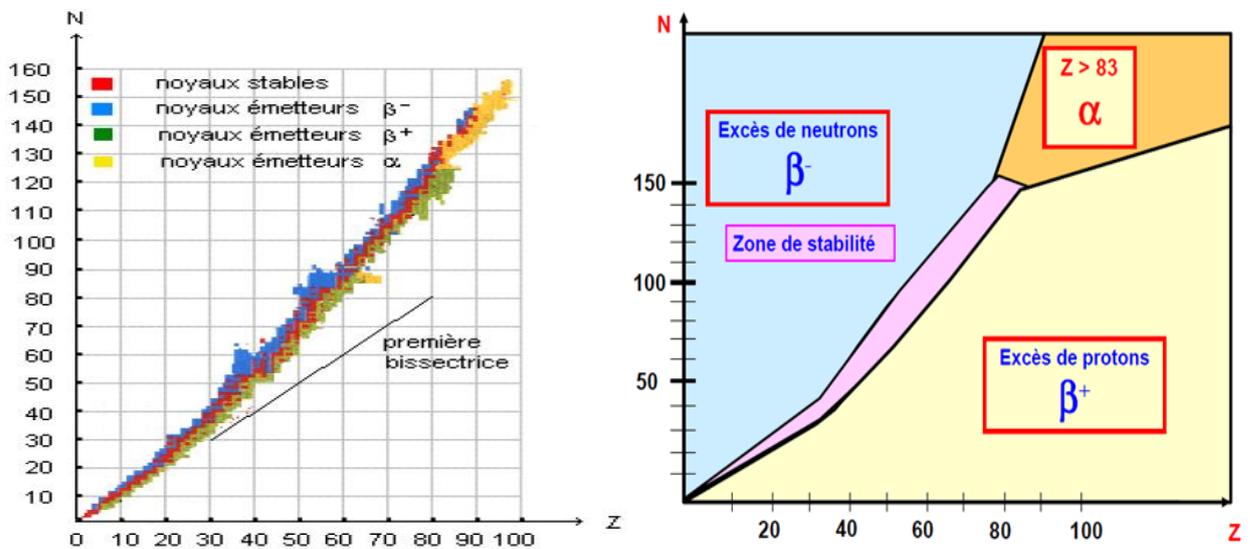
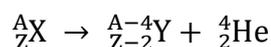


Figure III. 1. Diagramme de stabilité des isotopes

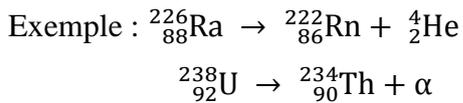
### III.2.2. rayonnements radioactifs <sup>[8]</sup>

#### 1. Rayonnement $\alpha$

Les noyaux instables situés en bout de la vallée de stabilité sont des noyaux lourds ( $N+Z > 200$  et  $Z \geq 83$ ) qui se désintègrent en émettant des particules Alpha  $\alpha$  (noyaux d'hélium  ${}^4_2\text{He}$ ) et rejoignent la vallée de stabilité.

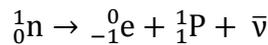


Le rayonnement  $\alpha$  est très ionisant, très énergétique mais peu pénétrant.

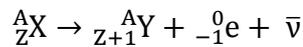


## 2. Rayonnement $\beta^-$

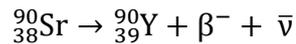
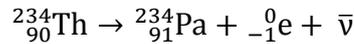
Les noyaux instables qui possèdent un excès en (situés à gauche de la courbe de stabilité) émettent **un électron**  ${}^0_{-1}e$  ( ${}^0_{-1}\beta^-$ ) qui provient de la décomposition d'un neutron en un proton et un antineutrino électronique selon la réaction ci-dessous :



Equation bilan :



Exemple :

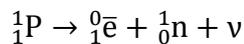


L'antineutrino garantit la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie.

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

## 3. Rayonnement $\beta^+$

Les noyaux instable qui possèdent un excès de protons (ou trop peu de neutrons, donc situés à droite de la courbe de stabilité) émettent un positron qui provient de la décomposition d'un proton en un positron, un neutron et un neutrino électronique:

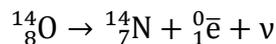


Le positron est 'antiparticule de l'électron, il possède une même masse mais une charge opposée.

Equation bilan :



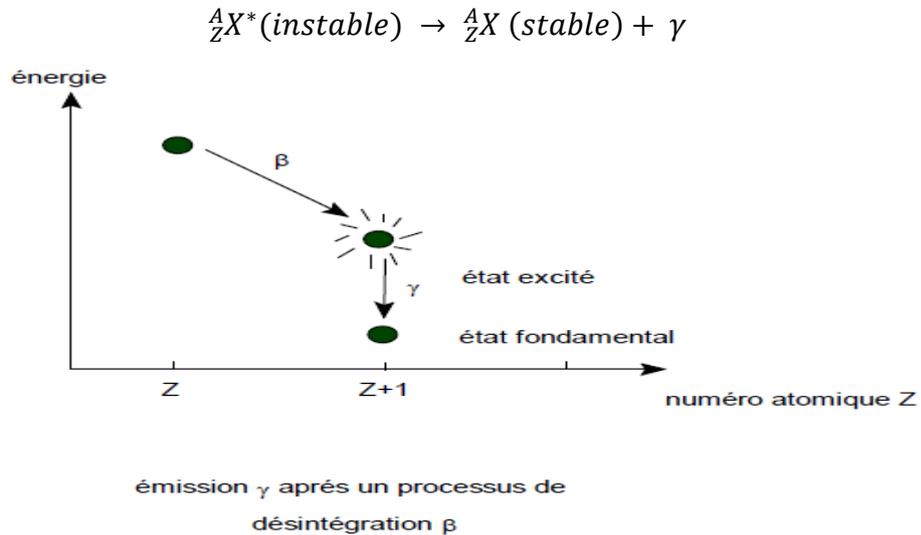
Exemple :



## 4. Le rayonnement $\delta$ : désexcitation

En général lorsqu'un noyau est formé lors d'une désintégration  $\alpha$  ou  $\beta$ , il n'atteint pas immédiatement son état fondamental il se trouve dans un état excité. Le passage de l'état excité à

l'état fondamental libère un photon  $\gamma$  ou une cascade de photons de grande énergie. Le rayonnement  $\gamma$  est un rayonnement électromagnétique pur, donc sans masse ni charge mais très énergétique de même nature que la lumière (c'est le photon) mais de très courtes longueurs d'onde dans le vide.



Rq : L'émission  $\gamma$  ne modifie ni le numéro atomique, ni le nombre de masse.

### III.3. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires <sup>[8]</sup>

Il s'agit de la radioactivité provoquée sur certains noyaux à la suite d'une intervention humaine. Les premiers noyaux radioactifs artificiels ont été obtenus par Rutherford en 1919 en bombardant des atomes d'azote avec des particules  $\alpha$  qui conduit à la formation de nouveaux noyaux :

- a- Les transmutations
- b- Fission nucléaire
- c- Fusion nucléaire

#### III.3.1. Réactions de a transmutation nucléaire <sup>[7]</sup>

Ces réactions produisent des nucléides de nombre de masse égal ou très proche de celui du nucléide qui a servi de cible, les nucléides formés sont stables ou radioactifs :

${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$  ;  ${}^{14}_7\text{N} (\alpha, p) {}^{17}_8\text{O}$  (Ecrire simplifiée ou abrégée)(1<sup>ère</sup> réaction réalisée par Rutherford. Elle a parmi la découverte de proton en 1919).

${}^6_3\text{Li} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^7_3\text{Li} + {}^1_1\text{H}$  ;  ${}^6_3\text{Li} (d, p) {}^7_3\text{Li}$

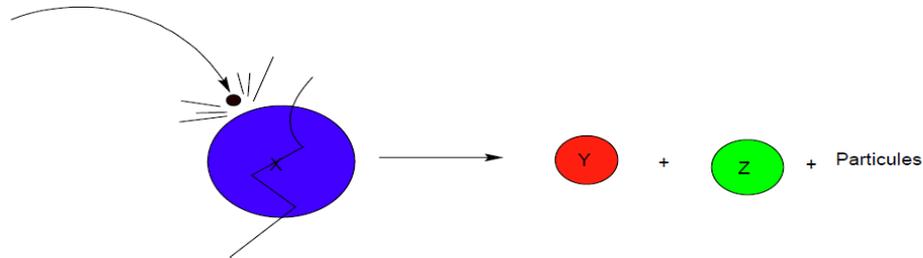
${}^{23}_{11}\text{Na} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^{23}_{12}\text{Mg} + {}^1_0\text{n}$  ;  ${}^{23}_{11}\text{Na} (p, n) {}^{23}_{12}\text{Mg}$

${}^{32}_{16}\text{S} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{32}_{15}\text{P} + {}^1_1\text{p}$  ;  ${}^{32}_{16}\text{S} (n, p) {}^{32}_{15}\text{P}$

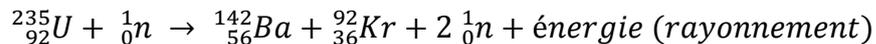
Nucléide : Un type de l'atome est caractérisé par les valeurs des deux nombres Z (protons ou électrons) et N (neutrons). Un couple de ces deux valeurs définit un nucléide, en effet un nucléide est l'ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons donc  $N=Z$ .

### III.3.2. La fission nucléaire <sup>[8]</sup>

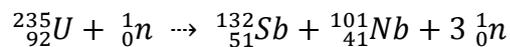
Un noyau lourds se désintègrent pour donner au moins deux noyaux plus légers de masses comparables avec émission de neutrons qui à leur tour peuvent bombarder d'autres noyaux voisins et provoquent la leur fission, c'est la réaction nucléaire en chaîne. Cette réaction nucléaire s'accompagne souvent d'un grand dégagement d'énergie.



Exemple : fission d'un noyau d'uranium 235 :



Un noyau d'uranium fissionne s'il est heurté par un neutron, il émet alors deux neutrons, si le processus ne cesse pas il donne lieu à une réaction nucléaire en chaîne.



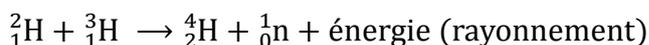
Fission nucléaire non contrôlée  $\Rightarrow$  Bombe atomique

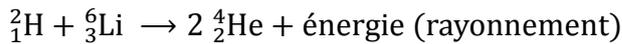
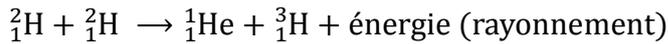
Fission nucléaire contrôlée  $\Rightarrow$  Centrale nucléaire

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

### III.3.3. La fusion nucléaire <sup>[8]</sup>

C'est la réunion de deux ou plusieurs noyaux légers en un noyau plus lourds sous haute température et avec une perte de masse et dégagement d'une quantité considérable d'énergie, parmi les réactions de fusions connues citons :





### III.4. Cinétique de la désintégration radioactive <sup>[13]</sup>

#### III.4. 1. Aspect énergétique

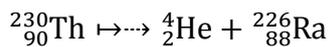
Lors de a réaction nucléaire, il y a conservation du nombre total de nucléons et de la charge globale mais accompagnée par une perte de masse  $\Delta m$  correspond à la libération de l'énergie donnée par par la relation d'Einstein :

$$E = \Delta m \cdot C^2 \quad (19)$$

Avec :

$$\Delta m = \sum m (\text{produits}) - \sum m (\text{réactifs}) \quad (20)$$

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:

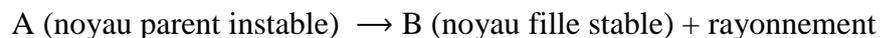
$$\Delta m = (226,0957 + 4,0039) - 230,1047 = -0,0051 \text{ uma}$$

$$E = -0,0051 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} (\text{kg}) \cdot (3 \cdot 10^8)^2 (\text{m}^2/\text{s}^2) = -0,076194 \cdot 10^{-11} (\text{j/atome})$$

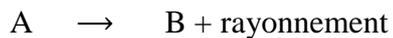
$$= -0,076194 \cdot 10^{-11} / 1,6 \cdot 10^{-19} (\text{eV}) = -7,76 \text{ MeV}.$$

#### III.4. 2. Aspect cinétique <sup>[14]</sup>

##### III.4. 2. 1. La loi de désintégration radioactive ( Loi de décroissance radioactive ) :



Par analogie à une réaction chimique, la vitesse de réaction est d'ordre 1



$$\text{a } t=0 \quad N_0 \quad 0$$

$$\text{a } t=t \quad N_t \quad N_0 - N_t$$

$$\text{a } (t+dt) \quad N_0 + dN$$

L'expérience montre que le nombre d'atomes radioactifs  $\left(\frac{dN}{dt}\right)$  qui se désintègrent entre  $t$  et  $(t+dt)$  est proportionnel au nombre d'atomes instables ( $N$ ) présents à l'instant ( $t$ ) donnée

La vitesse de désintégration s'écrit :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (21)$$

Avec :

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

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

$\lambda$  : 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 (désintégration par second).

Par intégration :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N; \text{ A } t = 0 \text{ on a: } N = N_0 \text{ et A } t \neq 0 \text{ on a } N = N_t$$

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

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

$$\ln N - \ln N_0 = -\lambda t$$

$$\ln (N/N_0) = -\lambda t \Rightarrow N/N_0 = e^{-\lambda t} \quad (22)$$

La loi de désintégration s'écrit ainsi comme suit:

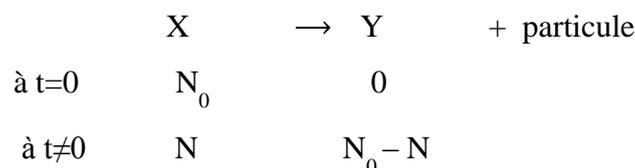
$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (23)$$

Avec :

$N$  : nombre de noyaux à l'instant ( $t$ ) (le nombre de noyaux qui reste après un temps ( $t$ ) donnée)

$N_0$  : nombre de noyaux à l'instant ( $t=0$ )

$N-N_0$  : représente le nombre de noyaux radioactifs désintégrés au bout d'un temps  $t$  donné



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

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

Dans 1 mole de l'élément on a  $N_A$  le nombre d'Avogadro

$$1 \text{ mol} \quad \rightarrow \quad N_A$$

$$n \text{ mol de l'élément (m/M)} \quad \rightarrow \quad N$$

Donc  $N = m \cdot N_A / M$  et de la même façon  $N_0 = m_0 \cdot N_A / M$  je remplace  $N$  et  $N_0$  par sa formule il en résulte que :

$$m \cdot N_A / M = (m_0 \cdot N_A / M) \cdot e^{-\lambda t} \text{ donc } m = m_0 \cdot e^{-\lambda t} \text{ ou } n = n_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

Avec :

$n$  : nombre de mole de l'élément

$m$  : la masse de l'élément radioactif à l'instant  $t \neq 0$

$m_0$  : la masse de l'élément radioactif à l'instant  $t=0$ .

### III.4. 2. 2. Période radioactive (T) ou temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) :

On caractérise généralement un élément radioactif par sa période (T) ou temps de demi-vie : est le temps au bout duquel la moitié des noyaux initiaux a subi la désintégration ( $N = N_0 / 2$ ).

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

Quand  $N = N_0 / 2$  donc on est à  $t = t_{1/2}$

$$N_0 / 2 = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}} \text{ il convient d'écrire :}$$

$$e^{-\lambda t_{1/2}} = 1/2$$

$$\ln(e^{-\lambda t_{1/2}}) = \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$-\lambda t_{1/2} = \ln(1/2) \text{ or } \ln(1/2) = -\ln 2 \text{ d'où } -\lambda t_{1/2} =$$

$$-\ln 2$$

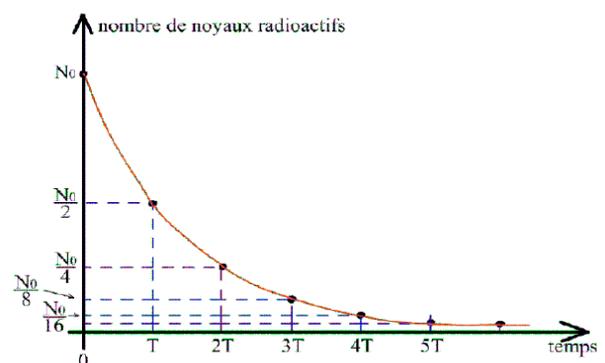
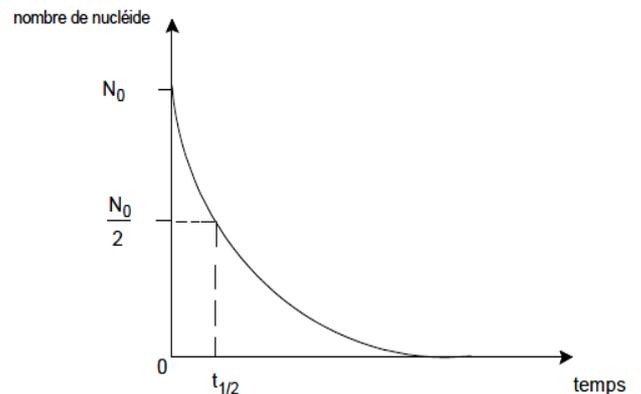
Donc :

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda \quad t_{1/2} = T = 0,69 / \lambda \text{ et } \lambda = \ln 2 / t_{1/2} \quad (24)$$

Exemple : La période de  $^{238}\text{U}$  :  $4,5 \cdot 10^9$  ans,  $^{131}\text{I}$  : 8,1 jours

**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 :

$$N_A = \frac{N_{Ao}}{2^n}$$



### III.4. 2. 3. L'Activité radioactive:

C'est une vitesse de désintégration, elle représente le nombre de noyaux d'un élément radioactif qui se désintègre par unité du temps et pour une masse donnée.

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (25)$$

Où A : représente l'activité qui est le nombre de désintégration par second

Elle peut s'exprimer en : désintégration par second dps ou par minute dpm ou par heure donc dph

Le becquerel Bq où  $1 \text{ Bq} = 1. \text{ désintégration} \cdot \text{s}^{-1}$  (dps)

le curie Ci avec  $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10}$  dps (Bq).

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

$$A = \lambda \cdot N$$

*Calcul de la constante radioactive :*

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0.69}{1560.365.24.3600 \text{ (seconde)}} = 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}.$$

*Calcul de nombre de noyaux :*

$$226 \text{ g de } ^{226}\text{Ra} \rightarrow 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atomes}$$

$$1 \text{ g de } ^{226}\text{Ra} \rightarrow N \text{ atomes}$$

$$N = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{226} = 2,66 \cdot 10^{21} \text{ atomes dans } 1 \text{ g de } (^{226}\text{Ra})$$

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

On note  $A_0$  l'activité de la source à un instant initial à  $t=0$  on a :  $A_0 = \lambda N_0$  d'où  $N_0 = A_0 / \lambda$

Et on a : l'activité à l'instant  $t \neq 0$  :  $A = \lambda N$  d'où  $N = A / \lambda$

la loi de désintégration peut être donnée par la relation suivante :

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \text{ je remplace } N \text{ et } N_0$$

$$A/\lambda = A_0/\lambda e^{-\lambda t} \quad \text{d'où: } A = A_0 e^{-\lambda t}$$

### III.5. Applications de la radioactivité <sup>[12]</sup>

- Traceurs pour le contrôle de nombreux procédés de fabrication industriels.
- Source d'énergie (production de l'électricité)
- Médecine (l'iode radioactif est utilisé dans l'examen scintigraphique (suivi d'un marqueur radioactif dans l'organisme) de la thyroïde, irradiations de tumeurs, etc...)
- **Datation en archéologie** (Datation d'échantillons anciens): L'isotope C-14 est radioactif  $\beta^-$  avec une demi-vie de 5730 années.  $^{14}\text{C}$  est créé dans l'atmosphère par bombardement par rayons cosmiques. Il est ensuite absorbé par les plantes sous forme de dioxyde de carbone. A la mort des plantes, l'absorption cesse et le carbone C-14 se désintègre au cours du temps.

$\Rightarrow$  L'activité renseigne sur la date de la mort de l'organisme.

Exemple : Dans un échantillon de carbone prélevé sur une momie, l'activité du C-14 a diminué à la valeur 60 % de la valeur initiale. Calculer la date de la mort de la personne.

On a :  $A/A_0 = 60\% = 0,60$ . Et  $T(\text{C-14}) = t_{1/2} = 5730$  ans

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \Leftrightarrow A = A_0 e^{-(\ln 2/T) \cdot t} \Leftrightarrow t = -T \cdot \ln A/A_0 / \ln 2 \quad \text{donc : } t = -5730 \cdot \ln 0,60 / \ln 2 = 4222 \text{ ans.}$$

- **Datation en géologie** : Plusieurs éléments radioactifs peuvent être utilisés pour la datation de roches. Nous prenons le cas du plomb. Les isotopes du plomb 206, 207 et 208 proviennent de la désintégration de l'uranium 238, 235 et du thorium. Si on connaît le rapport du nombre d'atomes de plomb N' par rapport au nombre de noyaux d'uranium, on peut calculer la date du début de la désintégration de

### III.6. Dangers de la radioactivité

- Essais nucléaires et bombes
- Déchets
- Accidents

✓ Les effets des rayonnements nucléaires :

Le rayonnement nucléaire est un rayonnement ionisant il est assez énergétique pour arracher les électrons des atomes, en effet quand une particule nucléaire à travers un rayonnement traverse une substance (la chair) elle entre en collision avec des électrons et ionise ainsi les atomes qu'elles rencontrent. Elle détruit les molécules organiques : tissus, ces effets sont :

- effets pathologiques : lésions, production de cancers et leucémies
- effet génétique : modification des gènes.

De même chaque rayonnement a ces caractéristiques :

- ✓ rayonnements  $\alpha$  : peu pénétrants stoppés par la peau, très dangereuses en cas d'ingestion
- ✓ rayonnements  $\beta$  : plus pénétrants (1 cm dans la chair) stoppés par interaction avec les noyaux
- ✓ rayonnements  $\gamma$  : très pénétrants ils traversent le corps humains
  - Tous ces rayonnements provoquent des cancers.

**Tableau** : Propriétés de la radiation nucléaire

Type de rayonnement	Vitesse	Pénétration relative	Protection contre le rayonnement
$\alpha$	10% C	1	Papier, peau
$\beta$	< 90% C	100	3 mm d'aluminium
$\gamma$	C	100000	Béton, plomb

### Exercices chapitre III <sup>[12, 7]</sup>

#### Exercice 01

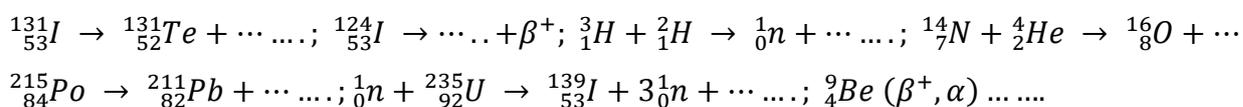
La masse atomique de  ${}_{26}^{56}\text{Fe}$  est de 55,9388uma, de  ${}_{92}^{235}\text{U}$  est de 235,0706 uma et celle de  ${}_{1}^2\text{H}$  est de 2,0142 uma.

- 1) Pour chaque noyau, calculer l'énergie de liaison par nucléon en MeV.
- 2) Classer ces noyaux du plus stable au moins stable.

Données :  $m_p = 1,0076$  uma;  $m_n = 1,0089$  uma;  $m({}_1^2\text{H}) = 2,0142$  uma ;  $m({}_1^3\text{H}) = 3,0247$ uma ;  $m({}_2^4\text{He}) = 4,0015$  uma

#### Exercice 02

Compléter les réactions nucléaires suivantes. Pour chaque équation, indiquer le type de réaction dont il s'agit :



#### Exercice 03

1. Par radioactivité naturelle, le radium se transforme en gaz inerte et en radon. Une désintégration de 35,38% de radium a lieu tous les 1000 ans.

- a) Déterminer la constante radioactive de cette transformation et la période T.
- b) Quelle est la masse du radium dont l'activité est de 1Ci ?

2. Quelle est l'activité, exprimée en curie d'une source radioactive constituée par 500 mg de Strontium ( ${}_{38}^{90}\text{Sr}$ ) si sa période est de 28 ans.

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

### Corrigés des exercices chapitre III

#### Exercice 01

1) n Calcul de l'énergie de liaison par nucléon

$$E_{\text{liaison}} = |\Delta m| \cdot C^2$$

$$\Delta m = m_{\text{(noyau)}} - m_{\text{(nucléons)}}$$

a) Fer

-Energie de liaison du Fe

$$\Delta m = 55,9388 - (26 \times 1,0076 + 30 \times 1,0089) = -0,5258 \text{ uma} = -0,8728 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$E_{\text{liaison}}(\text{Fe}) = |-0,8728 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2 = 7,855 \times 10^{-11} \text{ J} = 4,909 \times 10^8 \text{ eV} = 490,9 \text{ MeV}$$

- Energie de liaison par nucléon de Fe :

$$E(\text{Fe}) = E_{\text{liaison}} / A$$

$$E(\text{Fe}) = 490,9 / 56 = 8,76 \text{ MeV / nucléon}$$

b) Uranium  $\Delta m = 235,0706 - (92 \times 1,0076 + 143 \times 1,0089) = -1,9013 \text{ uma} = -3,1561 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$E_{\text{liaison}}(\text{U}) = |-3,1561 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2 = 28,405 \times 10^{-11} \text{ J} = 1775,33 \text{ MeV}$$

$$E(\text{U}) = 1775,33 / 235 = 7,55 \text{ MeV / nucléon}$$

c) Deutérium

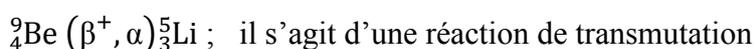
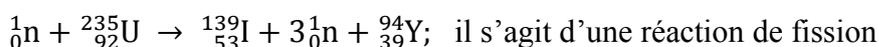
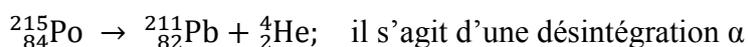
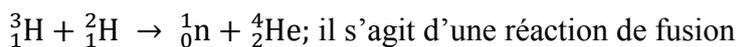
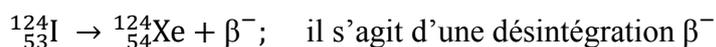
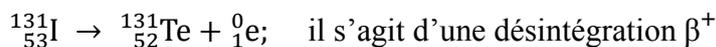
$$\Delta m = 2,0142 - (1,0076 + 1,0089) = -0,00234 \text{ uma} = -0,00388 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$E_{\text{liaison}}(\text{D}) = |0,00388 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2 = 0,0349 \times 10^{-11} \text{ J} = 2,18 \text{ MeV}$$

$$E(\text{D}) = 2,18 / 2 = 1,09 \text{ MeV / nucléon}$$

2)  $E(\text{Fe}) > E(\text{U}) > E(\text{D})$ , ce résultat indique que le noyau de l'atome de Fer 56 est plus stable que l'uranium et le deutérium.

#### Exercice 02



### Exercice 03

$^{226}_{88}\text{Ra}$  radium,  $^{222}_{86}\text{Rn}$  radon

Une désintégration de 35,38 %

$$100 - 35,38 = 64,62$$

$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$ ,  $N_t$  : nombre de noyaux restant,  $N_0$  : nombre de noyaux initial

$N_0 - N_t$  : nombre de noyaux désintégrés = 35,3 %

$$\ln N_0 / N_t = -\lambda t,$$

$$\lambda = 1/t \ln N_0 / N_t = 1/1000 \ln 100/64,62 = 0,436 \times 10^{-3} \text{ ans}$$

$$\text{La période } T = \ln 2 / \lambda = \ln 2 / 0,436 \times 10^{-3} = 1589,8 \text{ ans.}$$

Masse du radium  $^{226}_{88}\text{Ra}$

$$A_0 = \lambda N_0$$

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ dps}$$

$$\lambda N = 3,7 \times 10^{10} \text{ dps},$$

$$N = 3,7 \times 10^{10} / \lambda$$

$$226 \text{ g de Ra} \rightarrow N \text{ noyaux} \quad m = 226 N / N'$$

$$M \rightarrow N'$$

$$m = 3,7 \times 10^{10} / \lambda \times 226 / N' = 1 \text{ g}$$

$$\text{b) } \lambda = \ln 2 / T = \ln 2 / 28 = 2,47 \times 10^{-2} \text{ an}^{-1}$$

$$N' = m / M \times N = 0,5 / 90 \times 6,023 \times 10^{23} = 3,34 \times 10^{21} \text{ noyaux}$$

$$A_0 = \lambda N_0 = 3,34 \times 10^{21} \times 2,47 \times 10^{-2} = 8,26 \times 10^{19} \text{ dp ans}$$

$$A = 2,26 \times 10^{12} \text{ dps} = 71 \text{ Ci}$$

$$\text{- Un an plus tard } A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} = 71 \times e^{-2,47 \cdot 10^{-2} (1)} = 69,4 \text{ Ci}$$

- Une réduction de 10 % de l'activité initiale

$$A = 0,9 \times A_0,$$

$$0,9 \times A_0 = A_0 \times e^{-\lambda t} \Rightarrow 0,9 = e^{-\lambda t}$$

$$T = -\ln 0,9 / \lambda = 4,7 \text{ ans.}$$

# Chapitre IV:

## Structure électronique de l'atome

### Pré-requis :

- Grandeurs physiques caractérisant une onde électromagnétique.
- La relation d'Einstein  $E = mc^2$
- L'énergie cinétique, l'énergie potentielle et le moment cinétique.
- Notions mathématiques : dérivées, intégrales, équations différentielles.

### Compétences visées :

- Double aspect de l'électron.
- Etablir un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électronique de l'hydrogène et interpréter son spectre d'émission.
- Connaître les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$  d'un électron.

## Chapitre IV:

### Structure électronique de l'atome

#### IV. 1. Dualité onde-corpuscule <sup>[14]</sup>

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).

##### IV. 1. 1. Principe de la mécanique ondulatoire : la dualité onde-corpuscule

On distingue en physique classique deux concepts en apparence disjoints : **onde** et **corpuscule**. Les corpuscules sont des petits (grains) de matière, localisés dans l'espace et possédant des trajectoires définies. Tout au long de sa trajectoire, position et vitesse du corpuscule peuvent être connues. Les ondes, pour leur part, ne sont pas localisées. Elles ont une étendue spatiale et n'ont pas une trajectoire à proprement parler ; elles ne transportent pas de matière mais information, quantité de mouvement et énergie.

Tout comme la lumière, certains phénomènes optique comme la diffraction, la diffusion, les interférences témoignent d'un aspect ondulatoire. D'autre prouvent un comportement corpusculaire et envisagent la lumière comme un jet de particules (les photons) : effet photoélectrique (A. Einstein 1921), donc les particules de la lumière possèdent à la fois un caractère corpusculaire (photon, électron, ...) et un caractère ondulatoire ( $\lambda$ ,  $\nu$ ).

##### a- Aspect ondulatoire de la lumière <sup>[8]</sup>

Les ondes électromagnétiques ou lumineuses sont dues à un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires oscillants en phase (figure). Elles se propagent dans l'espace à une vitesse constante de l'ordre de  $2,99.10^8$  m/s. chacune de ces ondes est caractérisée par sa longueur ou sa fréquence :

- Sa longueur d'onde (en m)  $\lambda = c T = c/\nu$
- Le nombre d'onde  $\sigma$  ( $m^{-1}$ )  $= \frac{1}{\lambda}$
- Sa période T (en s)  $T (S) = \frac{1}{\nu(Hertz (s^{-1}))}$
- La fréquence de l'onde, définie par  $\nu$  ( $Hertz (s^{-1})$ )  $= \frac{1}{T (S)} = \frac{c}{\lambda}$
- Son énergie E (en J)  $E_{\text{photon}} = E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}$  (responsable des phénomènes de diffraction et de réflexion) h : la constante de Planck  $h=6,62.10^{-34}$  j.s

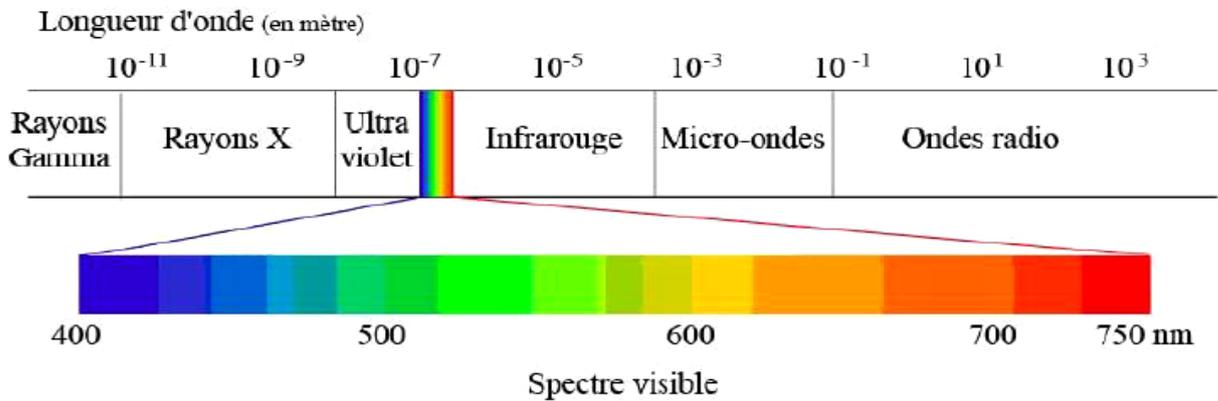
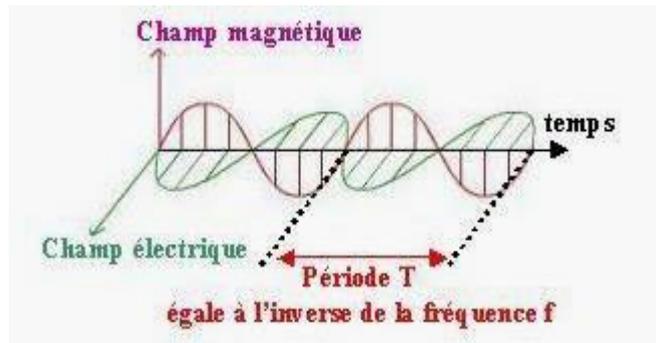


Figure IV.1. Onde électromagnétique ou lumineuse

**b- Aspect corpusculaire de la lumière : Effet photoélectrique <sup>[6]</sup>**

L'effet photoélectrique a été découvert vers 1885 par le physicien Heinrich Hertz. 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  $\nu_0$ ; les deux branches de l'électromètre s'écartent : signe de présence d'électricité, ce phénomène est appelé effet photoélectrique

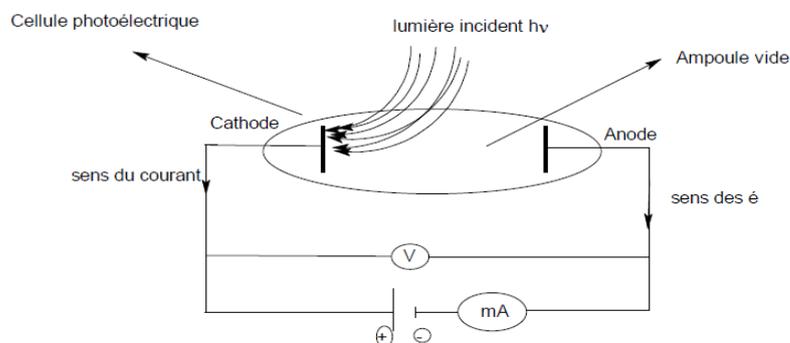


Figure IV.2. L'expérience de l'effet photoélectrique

L'étude montre que :

- les  $e^-$  ne sont émis que si la fréquence de la lumière est supérieure à une valeur  $\nu_0$  appelée fréquence seuil caractéristique d'un métal donné, ce phénomène a été interprété plus tard par Einstein en 1905, il supposait que :

✓ la lumière s'écoule en discontinues, est constituée par un ensemble de corpuscules (grains d'énergie) appelé Photons et transportant un quantum d'énergie, et l'énergie de chaque photon s'écrit :

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (26)$$

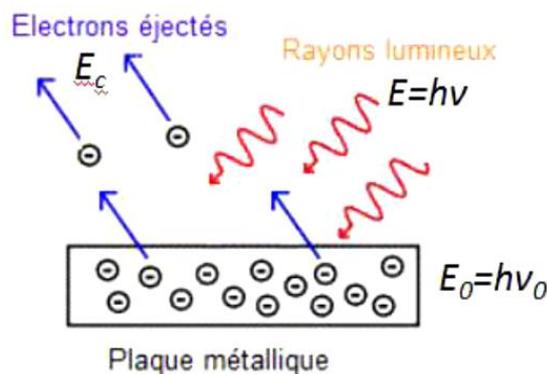
✓ L'effet photoélectrique est l'interaction entre un photon incident de fréquence  $\nu$  supérieure et un électron du métal à la fréquence seuil  $\nu_0$ .

L'excès d'énergie par rapport à l'énergie caractéristique du métal  $E_0 = h \cdot \nu_0$  est dissipé sous forme cinétique  $E_c$  pris par les électrons.

$E$  (de rayonnement incident qui vient frappée la surface métallique) =  $E_0$  (l'énergie de la liaison électron-métal caractéristique de chaque métal) +  $E_c$

$$E_c = E - E_0 = \frac{1}{2} m_e v_e^2 \quad m_e \text{ est la masse de l'électron } m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$$

$$E_c = E - E_0 = h \cdot \nu - h \cdot \nu_0 = h \cdot (\nu - \nu_0) = hc \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)$$



**Figure IV.3.** Les différentes énergies constituant l'effet photoélectrique

Donc : L'effet photoélectrique est l'émission d'électron par un métal lorsqu'il est éclairé par une lumière convenable.

• **Application** <sup>[11]</sup>

Une lumière polychromatique comprenant 3 radiations :  $\lambda_1=450 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2= 610 \text{ nm}$  et  $\lambda_3= 750 \text{ nm}$  irradie un échantillon de potassium contenu dans une ampoule. L'énergie nécessaire à arracher un électron de l'atome de potassium est de 2.14 eV.

- Etablir la relation  $E \text{ (eV)} = \frac{1241,25}{\lambda \text{ (nm)}}$

- Quelle radiation qui donne lieu à l'effet photoélectrique ?

- Quelle est la vitesse des électrons émet par le métal ?

*Solution* :  $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ,  $1 \text{ nm} = 10^9 \text{ nm}$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-24})(3 \cdot 10^8) \cdot (10^9)}{1,6 \cdot 10^{-19} \lambda} = \frac{1241,25}{\lambda \text{ (nm)}}$$

$$E_1 = \frac{1241,25}{450} = 2,76 \text{ eV}, E_2 = \frac{1241,25}{610} = 2,03 \text{ eV}, E_3 = \frac{1241,25}{750} = 1,65 \text{ eV}$$

$\lambda_1 = 450 \text{ nm}$  est suffisante pour arraché 'électron de l'atome de potassium.

L'énergie cinétique de 'électron est :  $E_c = E_1 - E_0 = 2,76 - 2,14 = 0,62 \text{ eV}$ .

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = E_c \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2 E_c}{m_e}} = \sqrt{\frac{2 (0,62 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19})}{9,31 \cdot 10^{-31}}} = 4,7 \cdot 10^5 \text{ m/s}$$

D'après la relation d'équivalence masse-énergie, l'énergie transportée par une photo égale à  $mC^2$  ou  $m$  représente la masse fictive du photon (dont la masse a repos est nulle), on a :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = mC^2 \quad (27)$$

## IV. 2. Interaction entre la lumière et la matière <sup>[16]</sup>

Lorsqu'une source d'énergie lumineuse vient frapper un objet, celui-ci va renvoyer un rayonnement à une certaine longueur d'onde et apparaître par conséquent d'une couleur précise- en fonction de mécanismes d'émission, de réflexion, d'absorption et de transmission.

### IV. 2. 1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

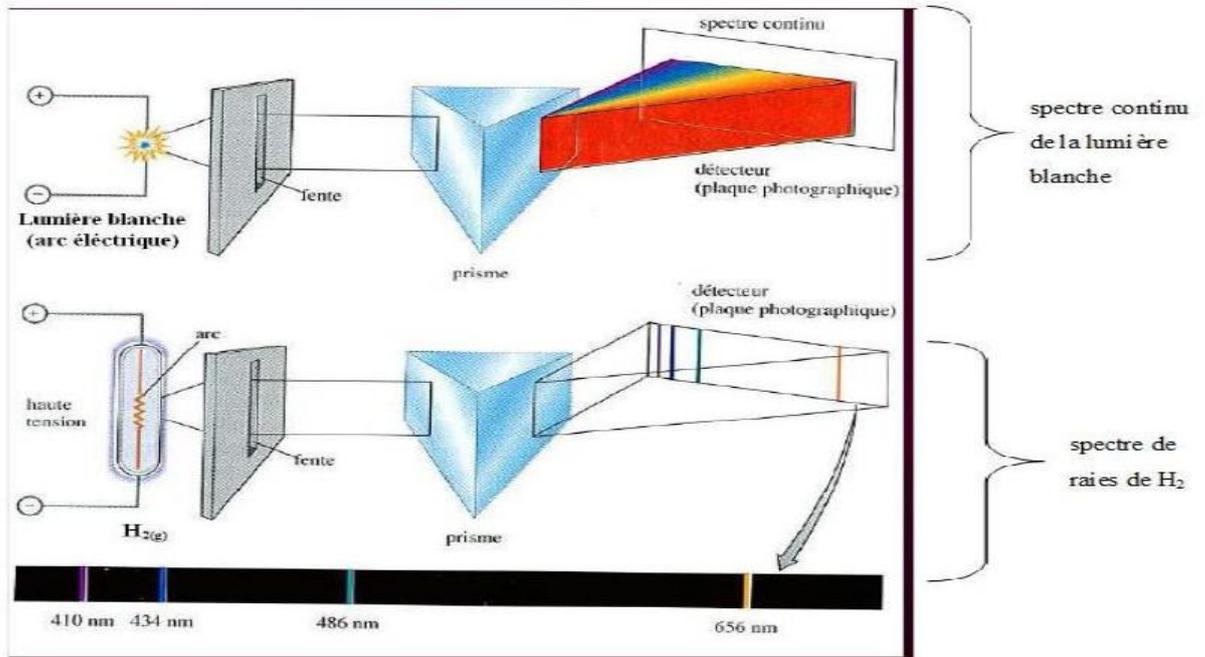
#### a- Principe :

C'est le spectre d'émission atomique le plus simple, il est obtenu par décharge électrique dans un tube cathodique contenant le gaz de l'hydrogène sous faible pression ( $\approx 1 \text{ mmHg}$ ). Cette décharge dissocie la liaison H-H dans la molécule de dihydrogène et excite ainsi les atomes d'hydrogènes, les atomes excités possèdent d'énergie qu'ils libèrent en émettant de rayonnement électromagnétique à différentes longueurs d'ondes pour retourner à l'état fondamentale.

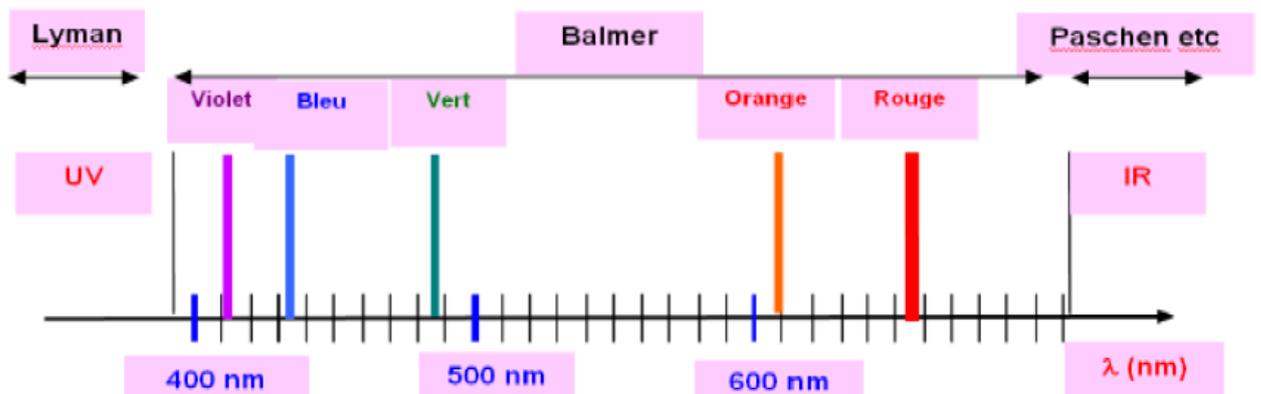
Le rayonnement émis traverser un prisme qui sélectionne les radiations monochromatiques (de même fréquence, même longueur d'onde). Le spectre obtenu, sur la plaque photo, est un spectre d'une série de raies de longueur d'ondes différentes (des couleurs variées). C'est le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène (spectre discontinue).

#### b- Spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène :

L'analyse du rayonnement électromagnétique émis par les atomes d'hydrogène excités, montre qu'il est constitué de quatre raies lumineuses, bien séparées rouge (R), bleu (B), indigo (I), et violette (V) appelées respectivement  $H\alpha$ ,  $H\beta$ ,  $H\gamma$  et  $H\delta$  : c'est le spectre de raies visibles de l'atome d'hydrogène.



- **Figure IV.4.** dispositif expérimental l'expérience de  $H_2$  soumis à une décharge électrique- spectre de raies- et de la lumière – spectre contenu-
- Les rayonnements apparaissent par groupe (séries de raies), la première est observée par BALMER (série située dans le domaine visible), LYMAN découvre une série dans l'ultraviolet, puis PASCHEN localise une nouvelle série dans le domaine infra-rouge, à la suite BRACKET et PFUND identifient deux nouvelles raies.



**Figure IV.4.** Les séries de raies

### IV. 3. Relation empirique de Balmer-Rydberg <sup>[2]</sup>

Balmer a démontré d'abord que la représentation graphique de l'inverse des longueurs d'onde en fonction de  $1/n^2$  (ou  $n$  est un nombre entier compris entre 3 et 6) est une droite

Relation de Balmer :

$$\lambda = \frac{B \cdot n^2}{n^2 - 4} \text{ avec } n=3, 4, 5, 6, \dots, B=\text{constante}$$

Par la suite, Rydberg a proposé l'équation empirique suivante qui relie les longueurs d'onde (ou les fréquences) observées à des nombres entiers.

Relation de Rydberg :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (27)$$

**Remarque :** relation entre longueur d'onde ( $\lambda$ ), fréquence ( $\nu$ ) et nombre d'onde ( $\bar{\nu}$ )

Le nombre d'onde  $\bar{\nu} = \nu/c = 1/\lambda$  ( $m^{-1}$ )

La fréquence  $\nu$  ( $s^{-1}$ , Hz) =  $c/\lambda$

La relation de Balmer permet de retrouver leurs longueurs d'ondes (ou les fréquences) de chaque raie :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (28)$$

Avec  $n$  entier : 3, 4, 5 .....

$R_H$  : constante exprimée en unité de distance déterminée expérimentalement appelée constante de

Rydberg, dont la valeur est  $R_H = 1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$

En appliquant cette équation à  $n=3$ , on obtient la longueur d'onde de l'une des raies de l'hydrogène, soit une valeur calculée de 656.3nm, ce qui correspond d'ailleurs à la longueur d'onde observée.

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \cdot 10^7 \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{3^2} \right) = 6,563 \cdot 10^{-7} m^{-1} = 656,3 \text{ nm}^{-1}$$

Les autres valeurs de  $n$ , soit 4, 5, 6, ont ainsi fourni ce qui a fait désigner la série de Balmer, la première série de longueurs d'onde des raies de l'hydrogène dans le visible.

### IV. 4. La formule de RITZ-RYDBERG autres séries du spectre <sup>[2]</sup>

Ritz a généralisé la formule de Balmer et l'équation de Rydberg à toutes les raies du spectre d'émission atomique de l'hydrogène pour tenir compte de la découverte d'autres raies dans les parties spectrales de l'ultraviolet et de l'infrarouge du spectre de l'hydrogène.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (29)$$

$n_1$  et  $n_2$  (nombre quantique principal) sont des entiers avec  $n_1 < n_2$

$\bar{\nu}$  : Nombre d'onde ( $\text{m}^{-1}$ )

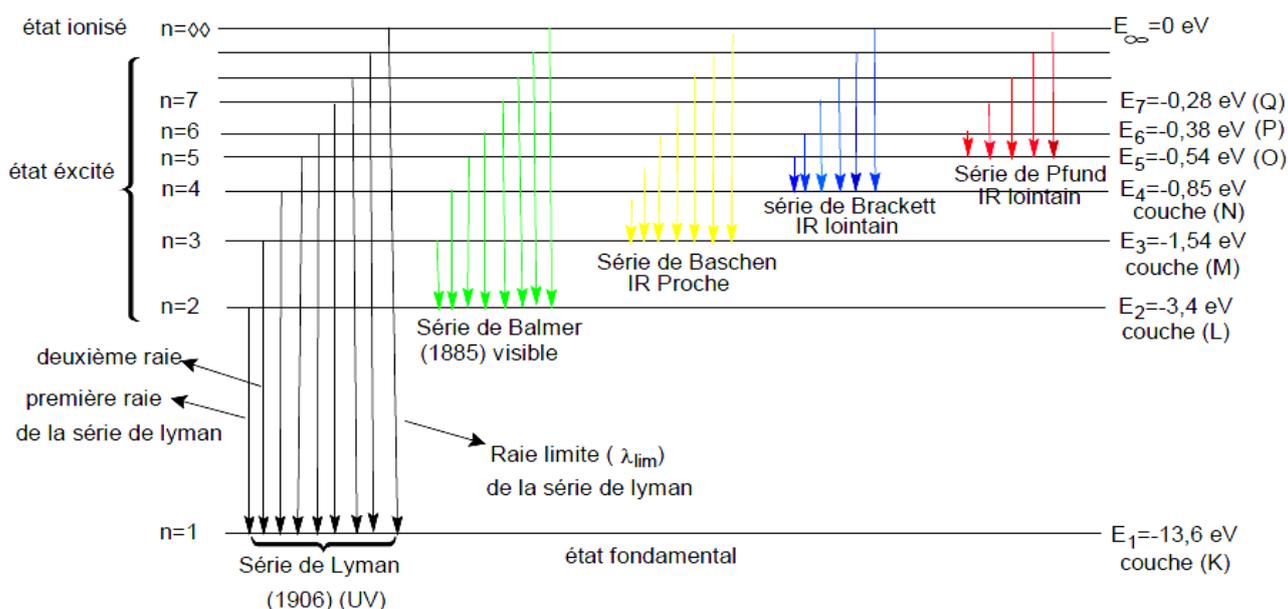
$\lambda$  : longueur d'onde

$R_H$  : constante de Rhydberg =  $1,097.10^7 \text{ m}^{-1}$

Ces raies sont groupées en séries spectrales, situées dans divers domaines de longueur d'onde, chaque série est distinguée par le nom du savant qu'il a découvert et correspond à la relaxation sur un niveau d'énergie. La première série par exemple, appelée série de Lyman correspond au retour de l'électron excité à l'état fondamental ( $n_1$  et  $n_2 \geq 2$ )

**Tableau IV.4.** série du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Série	$n_1$	$n_2$	Domaine spectral
Lyman (1916)	1	$\geq 2$ (2, 3, 4, ..... $\infty$ )	UV
Balmer (1885)	2	$\geq 3$ (3, 4, 5 ..... $\infty$ )	visible
Paschen (1908)	3	$\geq 4$ (4, 5, 6 ..... $\infty$ )	IR proche
Brackett (1922)	4	$\geq 5$ (5, 6, 7, ..... $\infty$ )	IR proche
Pfund (1924)	5	$\geq 6$ (6, 7, 8, ..... $\infty$ )	IR lointain



**Figure IV.5.** Spectre d'émission de l'atome de l'hydrogène (diagramme énergétique)

## IV. 5. Interprétation du spectre optique d'émission <sup>[2]</sup>

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 pas d'énergie par du milieu extérieur. Dans le cas contraire, l'électron peut occuper que certains niveaux désignés par  $n$  (nombre quantique). L'électron ne peut occuper que des niveaux 1, 2, 3, 4,.....ce qui signifie qu'énergie est quantifiée et elle ne peut varier que par quanta d'énergie.

On distingue deux types de spectre :

### IV. 5. 1. Absorption lumineuse :

Quand l'atome d'hydrogène n'est pas excité l'électron se trouve sur une orbite de faible énergie on dit qu'il est à l'état fondamental, de même quand cet atome est soumis à un potentiel, il absorbe de l'énergie qui se traduit par une transition électronique du niveau fondamental à un niveau (permis) de plus haute énergie (niveau supérieur) on dit qu'il est dans un état excité. L'électron sauté d'une orbite de rang  $n$  à une orbite de rang  $m$  ( $n < m$ )(figure ci-dessous)

### IV. 5. 2. Émission lumineuse

L'électron de l'atome excité se trouve dans un état instable, il revient à son niveau d'énergie le plus stable (le niveau inférieur) c'est l'état fondamental en émettant les radiations. L'électron sauté d'une orbite de rang  $m$  à une orbite de rang  $n$  ( $m < n$ )(figure ci-dessous)

Le spectre de raies de l'hydrogène montre que seuls certains niveaux d'énergie sont permis.

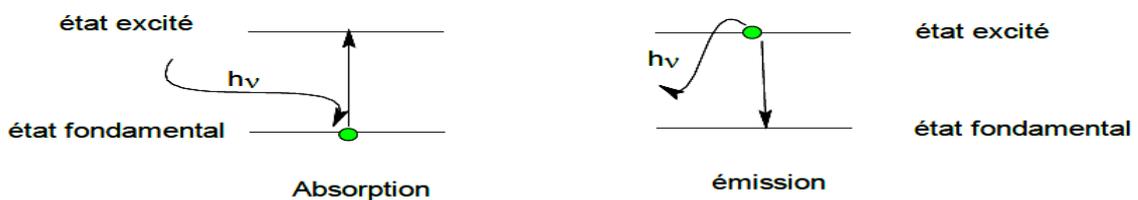


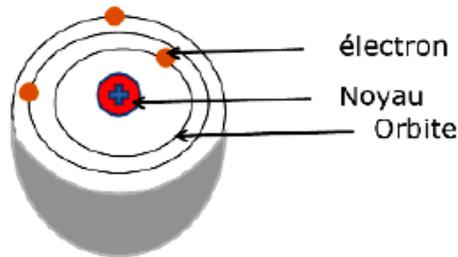
Figure IV.6. Absorption et émission de lumière

## IV. 6. Modèles classique de l'atome

### IV. 6. 1. Modèle de Rutherford <sup>[17]</sup>

Dans ce modèle, Rutherford a supposé que l'atome est constitué d'un noyau chargé positivement (+e) et concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel les électrons tournent comme les planètes autour du soleil sous l'effet des forces d'attraction gravitationnelle (modèle planétaire).

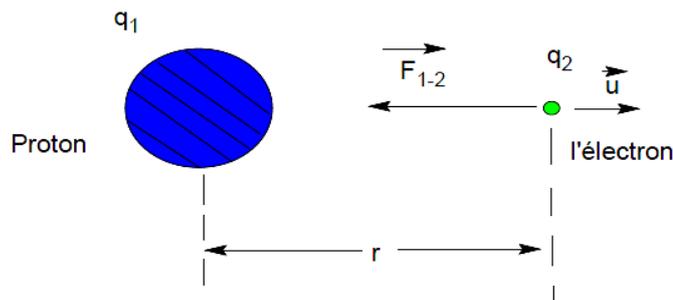
Étudions ce modèle dans le cas de l'atome d'hydrogène  ${}^1_1H$  celui-ci est constitué d'un électron (léger) de charge  $(-e)$  tourne autour du noyau en parcourant d'un mouvement uniforme très rapide selon une trajectoire circulaire.



La force responsable de la stabilité mécanique de mini-système planétaire est la force électrique existant entre le noyau et l'électron.

On rappelle que la force électrique exercée par une charge  $q_1$  sur une charge  $q_2$  s'exprime par :

$$\vec{F}_{1-2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u} \quad (30)$$

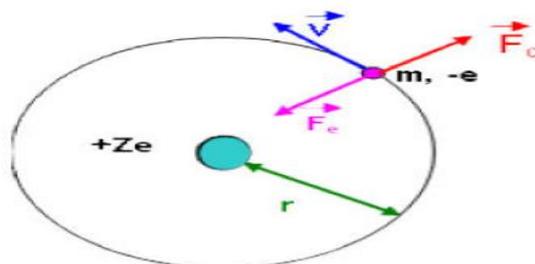


Où

$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9$  SI (Système international MKSA) est constante et  $\epsilon_0$ : permittivité du vide =  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

$\vec{u}$  est un vecteur unitaire dirigé de  $q_1$  vers  $q_2$ .

Le modèle d'atome d'hydrogène présente l'allure suivante : on suppose une trajectoire circulaire (de rayon  $r$ ) et avec vitesse  $V$  :



**Figure IV.7.** Différences forces exercées sur 'électron d'un atome.

Il a utilisé la mécanique classique comme loi physique pour étudier le mouvement de l'électron en considérant que : L'électron est soumis à deux forces égales et opposées : Force d'attraction coulombienne du noyau (force électrostatique) et force de répulsion (centrifuge).

**a. Force électrostatique**

$$F_1 = F_e = -Z \cdot K \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.10^9 \text{ SI avec } \epsilon_0: \text{permittivité du vide} \quad (31)$$

Pour l'atome d'hydrogène :

$$Z = 1 \text{ donc } F_1 = -K \cdot \frac{e^2}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (32)$$

**b. Force centrifuge**

$$F_2 = F_c = m_e \cdot \frac{V^2}{r} \text{ avec } m: \text{masse d'électron et } V: \text{la vitesse} \quad (33)$$

Pour que l'électron reste sur 'orbitale : condition de stabilité  $|\vec{F}_e| = |\vec{F}_c|$

$$F_1 = -F_2 \Rightarrow -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = m_e \cdot \frac{V^2}{r} \dots \dots \dots (1) \quad (34)$$

$$\Rightarrow m_e V^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \quad (35)$$

On a : L'énergie totale du système = l'énergie cinétique + l'énergie potentielle.

$$E_T = E_P + E_C \text{ avec } E_C = \frac{1}{2} \cdot m_e V^2 \dots \dots \dots (2) \quad (36)$$

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

$$E_P = -\int_{\infty}^r F_a \, dr = -\int_{\infty}^r -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \, dr = \left[ -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \right] \quad (37)$$

$$E_P = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \dots \dots \dots (3) \quad (38)$$

$$E_T = E_P + E_C = \frac{1}{2} \cdot m_e V^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (39)$$

D'après (1) :

$$V^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r m_e} \quad (40)$$

Donc :

$$E_T = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (41)$$

$$\Rightarrow E_T = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (42)$$

$$\Rightarrow E_T = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (43)$$

L'énergie de l'électron est donc en fonction du rayon de sa trajectoire. Cette trajectoire est circulaire il y a donc une accélération et l'électron rayonne de l'énergie. On conclut l'atome de Rutherford n'est pas fiable, pour décrire l'atome car l'électron doit rayonner de l'énergie durant son mouvement, si bien qu'après un laps de temps suffisamment court, il finirait par tomber sur le noyau de même l'énergie lumineuse émise varie de façon continue ces deux constatations sont en contradiction avec l'expérience par ce que l'atome de l'hydrogène existe toujours.

**Remarque :**

Cas général pour un atome hydrogènoïde :

$$E_T = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z e^2}{r} \quad (44)$$

#### IV. 6. 2. Modèle atomique de Bohr : atome d'hydrogène <sup>[17]</sup>

##### a- Les postulats de Bohr

BOHR a pris 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 possèdent qu'un seul électron qu'on appelle **Hydrogènoïde** tels que :  $H, He^+, Li^{2+}, \dots$

Pour pallier les contradictions précédentes Bohr propose quatre hypothèses :

- dans l'atome le noyau est immobile alors que l'électron de masse  $m$  se déplace autour du noyau selon une orbite circulaire de rayon ( $r$ )
- l'électron ne peut se trouver que sur des orbites privilégiées sans émettre de l'énergie on les appelle orbites stationnaires
- lorsqu'un électron passe d'un niveau à un autre il émet ou absorbe de l'énergie  $\Delta E = h\nu$
- le moment cinétique de l'électron ne peut prendre que des valeurs entières :  $m_e \cdot V \cdot r = nh/2\pi$

avec :

$V$  : vitesse de l'électron en mouvement

$h$  : constante de Planck

$r$  : rayon de l'atome (distance électron-noyau)

$m_e$  : masse de l'électron

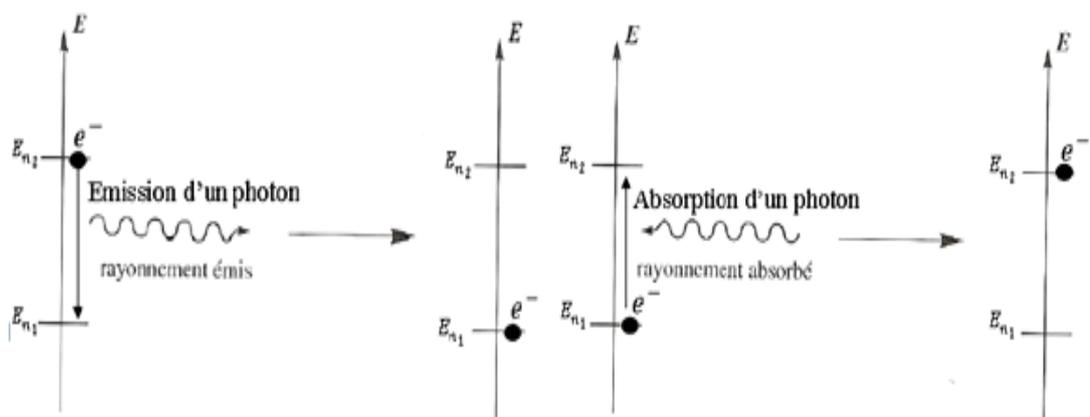
3- Au cours d'une transition entre deux états stationnaires d'énergies respectives  $E_{n_1}$  et  $E_{n_2}$  il ya émission ou absorption d'une quantité d'énergie égale à :

$$|E_{n_2} - E_{n_1}| = \Delta E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} \quad (45)$$

Avec :  $h : 6,623 \cdot 10^{-27}$  j.s (constante de planck) et  $\nu$  : fréquence de rayonnement mis en jeu.

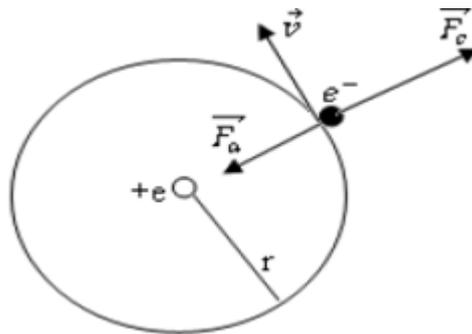
Ainsi, au cours du processus d'émission, un électron d'énergie  $E_{n_2}$  ; peut revenir à l'état d'énergie  $E_{n_1}$  inférieure, mais il abandonnera son excédent d'énergie sous forme de lumière. Le rayonnement émis sera tel que :  $E_{n_1} - E_{n_2} < 0$  .

Au cours du processus d'absorption, un électron d'énergie  $E_{n_1}$  sera susceptible d'absorber un rayonnement si celui-ci permet d'atteindre l'état d'énergie  $E_{n_2}$  : La radiation absorbé sera telle que :  $E_{n_2} - E_{n_1} > 0$



**Figure IV.8.** a) processus d'émission b) Processus d'absorption  
L'absorption ou l'émission correspond à un changement d'orbite de l'électron

**b- Rayon des orbitaux stationnaires**



D'après le premier postulat de Bohr, le système est en équilibre :

$$\vec{F}_a + \vec{F}_c = 0 \Rightarrow \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \tag{46}$$

Avec :

$$\|\vec{F}_c\| = \frac{m_e V^2}{r} \text{ et } \|\vec{F}_c\| = K \cdot \frac{|q||q|}{r^2} = K \cdot \frac{e^2}{r^2} \text{ avec: } K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \tag{47}$$

$$\text{On a : } \|\vec{F}_a\| = \|\vec{F}_c\| \Rightarrow \frac{m_e V^2}{r} = K \cdot \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow m_e V^2 = K \cdot \frac{e^2}{r^2} \dots \dots \dots (1) \tag{48}$$

D'après le deuxième postulat de Bohr décrivant la quantification du moment cinétique orbitale,

on a :

$$m_e V r = \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow (m_e V r)^2 = \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2 \Rightarrow m_e V^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m_e} \dots \dots \dots (2) \tag{49}$$

La combinaison de l'équation (1) avec (2) conduit à l'expression du rayon de l'orbitale :

$$r = \frac{h^2}{4K\pi^2 m_e e^2} n^2 \tag{50}$$

Si  $\pi$ ,  $m_e$ ,  $h$ ,  $K$ , et  $e$  sont des constantes alors  $r$  ne dépend que de valeur du nombre positif  $n$  appelé nombre quantique principal soit :

$$r_n = \frac{h^2}{4K\pi^2 m_e e^2} n^2 \tag{51}$$

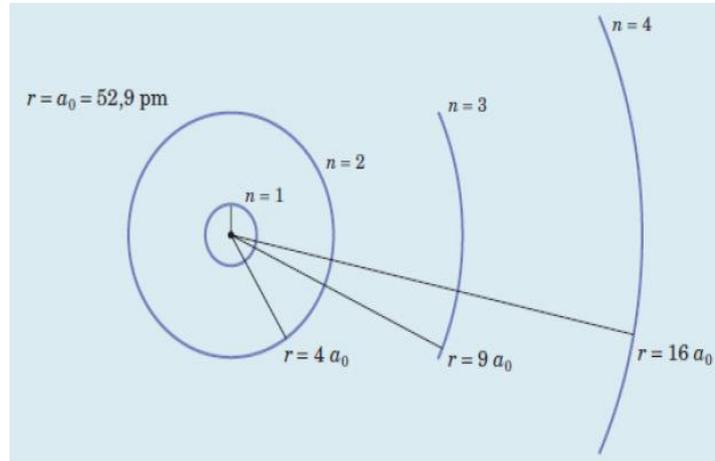
Pour  $n=1$ , premier rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène qu'on note:  $a_0 = \frac{h^2}{4K\pi^2 m_e e^2} \cdot 1 = 0.529$

Avec  $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9 \left(\frac{N.m^2}{C^2}\right)$ ,  $m_e = 9,110 \cdot 10^{-31} \text{Kg}$  et  $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$

Donc:  $r_n = r_1 = 0.529 \text{ \AA}$

$$r_n = r_1 \cdot n^2 = a_0 \cdot n^2 = 0.5290 n^2 (\text{\AA}) \tag{52}$$

Pour  $n=2$ , 2<sup>ème</sup> orbite de Bohr  $r_2 = 4. a_0$   
 Pour  $n=3$ , 3<sup>ème</sup> orbite de Bohr  $r_3 = 9. a_0$   
 Pour  $n=4$ , 4<sup>ème</sup> orbite de Bohr  $r_4 = 16. a_0, \dots$ etc



**Figure IV.9.** Représentation des orbitales circulaires partielles de l'atome d'Hydrogène.

### c- Énergie de l'électron sur un orbital stationnaire <sup>[18]</sup>

L'énergie totale du système considéré est la somme de l'énergie potentielle  $E_P$  et l'énergie cinétique  $E_C$  :

$$E_T = E_P + E_C \Rightarrow E_T = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{Ke^2}{r} \quad (53)$$

on remplaçant l'expression de  $r$  dans l'équation (53), L'énergie totale du système en fonction de  $n$  sera donc :

$$E_T = -\frac{Ke^2 4K\pi^2 m_e e^2}{2h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad (54)$$

L'énergie  $E_T$  de l'électron sur l'orbite dépend uniquement de  $n$ . Elle est donc quantifiée et ne peut prendre que quelques valeurs particulières selon l'expression :

$$E_n = -\frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad (55)$$

Pour  $n=1$ ,

$$E_n = E_1 = -\frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{h^2} \frac{1}{1^2} = -21,76. 10^{-19} \text{J} = -13,6 \text{ eV} \quad (56)$$

Cette valeur représente l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène ( $-13,6 \text{ eV}$ ).

L'état fondamental est l'état électronique d'énergie minimale correspondant à  $n=1$  et les états correspondant à un  $n$  supérieur sont qualifiés d'état d'excitation d'un électron, ayant reçu un excédent d'énergie.

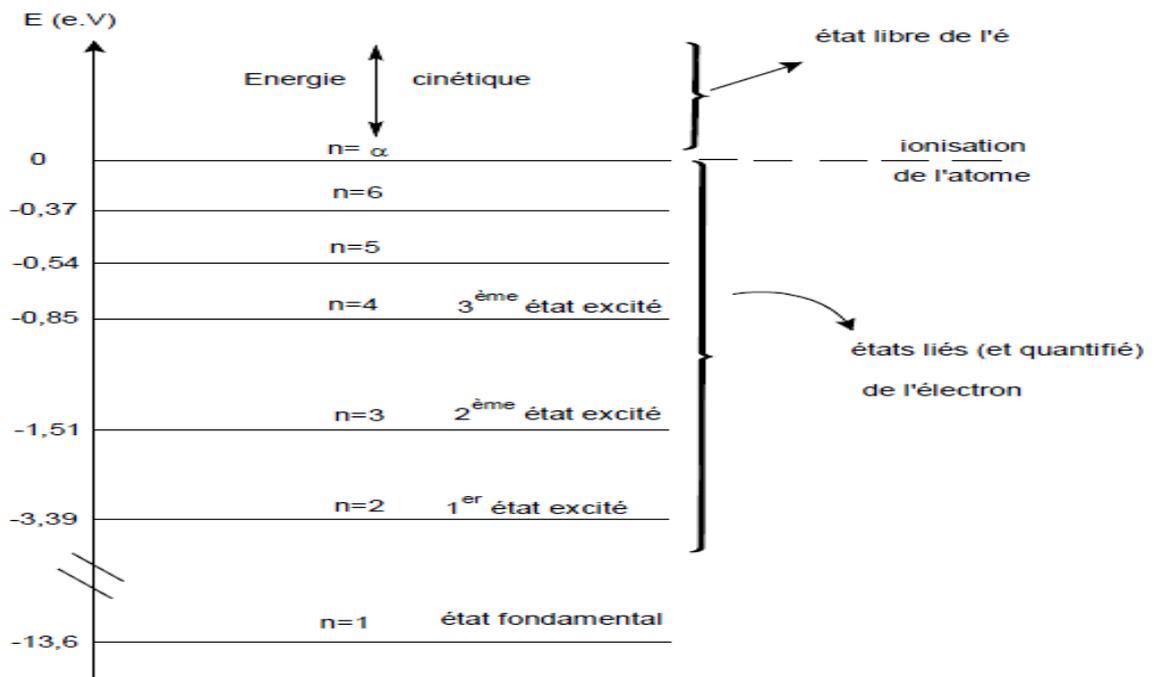
On a :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ (eV)} \quad (57)$$

Le modèle de Bohr justifie bien que l'énergie de l'électron est quantifiée, elle ne dépend que de nombre quantique  $n$  (0,1,2,3,...,)

Les différents états quantifiés de l'énergie son :  $E_1, E_2 = \frac{E_1}{2^2}, E_3 = \frac{E_1}{3^2}, \dots$  etc

Il est possible de calculer l'énergie des divers états dans lesquels l'atome d'hydrogène peut se trouver, ces valeurs sont représentées dans le diagramme énergétique ci-dessous avec les différentes séries du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène. si on reporte les différentes énergies sur un diagramme, on obtient ainsi, le diagramme d'énergie de l'atome de l'hydrogène.



**Figure IV.10.** Le diagramme énergétique

\* Le système le plus stable correspond à la plus petite valeur algébrique de l'énergie:

$$E_1 = -13.6 \text{ eV .}$$

\* état stationnaire : état décrivant une position fixe de l'électron par rapport au noyau.

\* Etat fondamental : état d'énergie le plus bas des électrons d'un atome.

\* L'énergie d'excitation de l'atome est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite  $n_1$  à une orbite  $n_2$  ( $n_1 < n_2$ ).

\* L'énergie d'ionisation  $E_I$  de l'atome est l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de l'orbite  $n_1 = 1$  à  $n_2 = \infty$ . Ce phénomène correspond à l'arrachement de l'électron de l'atome c'est-à-dire envoyée cet électron sur le niveau d'énergie  $E=0$

Exemple : L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est :

$$H \rightarrow H^+ + 1e^1 \quad E_I = E_\infty - E_1 \Rightarrow E_I = 0 - 13,6 = +13,6 \text{ eV}$$

#### **d- Interprétation par théorie de BOHR du spectre d'émission de l'atome d'Hydrogène**

(relation entre nombre d'onde et les niveaux énergétiques)

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 :

$$\Delta E_{1,2} = E_2 - E_1 = -\frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{h^2} \frac{1}{n_2^2} - \left( -\frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{h^2} \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (58)$$

$$\Rightarrow \Delta E_{1,2} = \frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (59)$$

Cette variation d'énergie correspond à une radiation lumineuse de fréquence  $\nu$  tels que :

$$\Delta E_{1,2} = h \cdot \nu \quad (60)$$

D'où :

$$\nu = \frac{\Delta E_{1,2}}{h} = \frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (61)$$

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

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \text{ Donc: } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{c \cdot h^3} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (62)$$

Posons :

$$R_H = \frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e}{c \cdot h^3} \quad (63)$$

On trouve la formule de Hertz :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ et } R_H = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ (constante de Rhydberg)}. \quad (64)$$

#### **e- Application aux Hydrogénéoïdes**

On appelle ions hydrogénéoïdes, des cations qui possèdent un seul électron et Z proton.

Ex :  ${}^4_2\text{He}^{+1}$ ;  ${}^7_3\text{Li}^{+2}$ ;  ${}^9_4\text{Be}^{+3}$ ; ...

Le calcul du rayon et de l'énergie de l'électron d'un ion hydrogénéoïdes sur une orbite n aboutit aux expressions suivantes :

$$r_n = \frac{h^2}{4K\pi m_e Z e^2} n^2 = a_0 \frac{n^2}{Z} = 0,529 \frac{n^2}{Z} (\text{Å}) \quad (65)$$

$$r_{\text{hydrogénéoïde}} = \frac{r_{\text{hydrogène}}}{Z} \quad (66)$$

$$E_T = -\frac{2K^2\pi^2 m_e Z^2 e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} = E_1 \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) \quad (67)$$

$$E_{\text{hydrogénéoïde}} = E_{\text{hydrogène}} \cdot Z^2 \quad (68)$$

Les nombres d'onde des séries observées dans le spectre des ions hydrogénéoïdes sont données par :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \cdot Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (69)$$

## IV. 7. Les nombre quantiques et notion d'orbitale atomique<sup>[19]</sup>

### IV. 7. 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. Elle est parfois désignée par une lettre majuscule.

n=1 ⇒ Couche K

n=2 ⇒ Couche L

n=3 ⇒ Couche M

n=4 ⇒ 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 ⇒ sous couche S

l=1 ⇒ sous couche P

l=2 ⇒ sous couche d

l=3 ⇒ sous couche f.

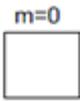
#### c. Nombre quantique magnétique (m) :

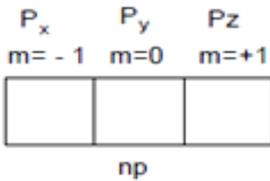
Il caractérise la case quantique occupée par l'électron et fixe son orientation dans le champ magnétique. Sa valeur est fonction de la valeur du nombre quantique secondaire (l).

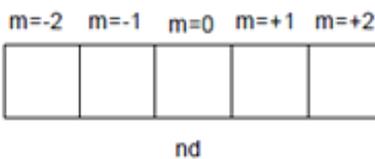
$$-l \leq m_l \leq +l; \text{ soit } 2l + 1 \text{ valeurs différentes.}$$

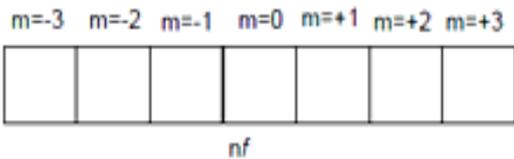
Graphiquement, ce nombre est représenté par un rectangle □ on représente autant de rectangle qu'il y a de valeurs possibles de (m).

Exemple :

Pour L=0, m=0 orbite S 

Pour L=1, m=+1, 0, -1 orbite p 

Pour L=2, m=+2, +1, 0, -1, -2 orbite d 

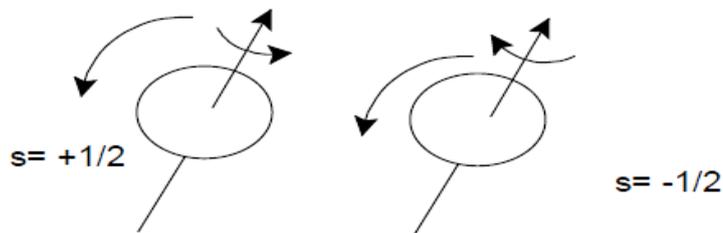
Pour L=3, m=+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 orbite f 

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

d. Nombre quantique de spin (S)

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

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



#### IV. 7. 2. Représentation des orbitales atomiques <sup>[20]</sup>

On appelle les orbitales atomiques, les fonctions d'ondes des électrons atomiques. En 1926, Schrödinger a montré que la fonction d'onde et l'énergie E sont solutions d'une équation aux dérivées partielles du second ordre. L'équation de Schrödinger s'écrit <sup>[12]</sup>:

$H\psi_n = E_n\psi_n$  C'est le principe fondamental de la mécanique quantique.

Avec : E : énergie totale de l'électron, appelée valeur propre  $\Psi$  : fonction d'onde appelée fonction propre H est appelé l'opérateur Hamiltonien de l'atome d'hydrogène, il s'exprime :

$$H = \left( \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \right) \Delta + V$$

m : masse de l'électron  $\Delta$  est le Laplacien  $= \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$  ; V : Opérateur de l'énergie potentiel.

Cette équation peut se mettre sous la forme :  $\left( \left( \frac{-\hbar^2}{8\pi^2m} \right) \Delta + V \right) \psi = E\psi$

La résolution de cette équation conduit aux différentes valeurs de E et de  $\Psi$  :

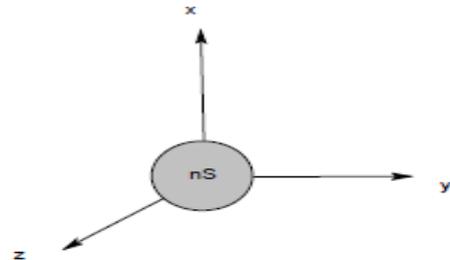
$$E_n = - \frac{2K^2 e^4 \pi^2 m_e Z^2}{h^2} \frac{1}{n^2}$$

C'est la même expression que celle trouvée par le modèle de Bohr. Avec la mécanique quantique on peut aussi expliquer la quantification de l'énergie.

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

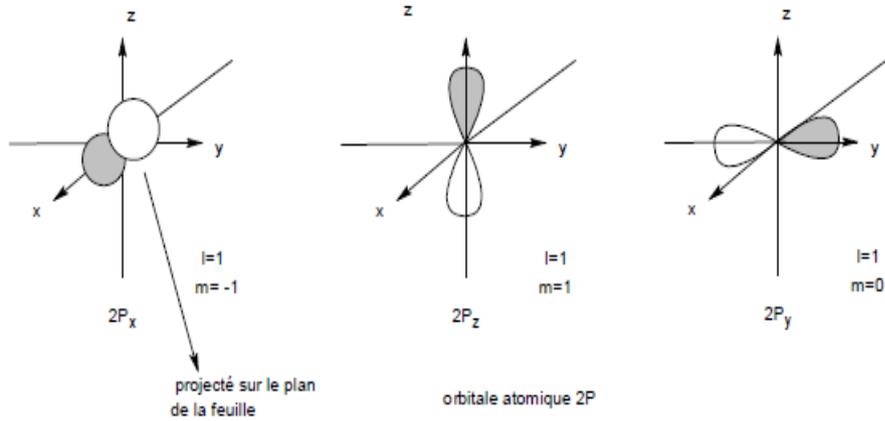
### Orbitale S :

Les orbitales (S) sont caractérisées par  $l=0$ ,  $m=0$ , toutes les orbitales (S) ou ( $n_s$ ) ont une symétrie sphérique car la probabilité de présence de l'électron varie de la même façon dans toutes les directions autour de noyau



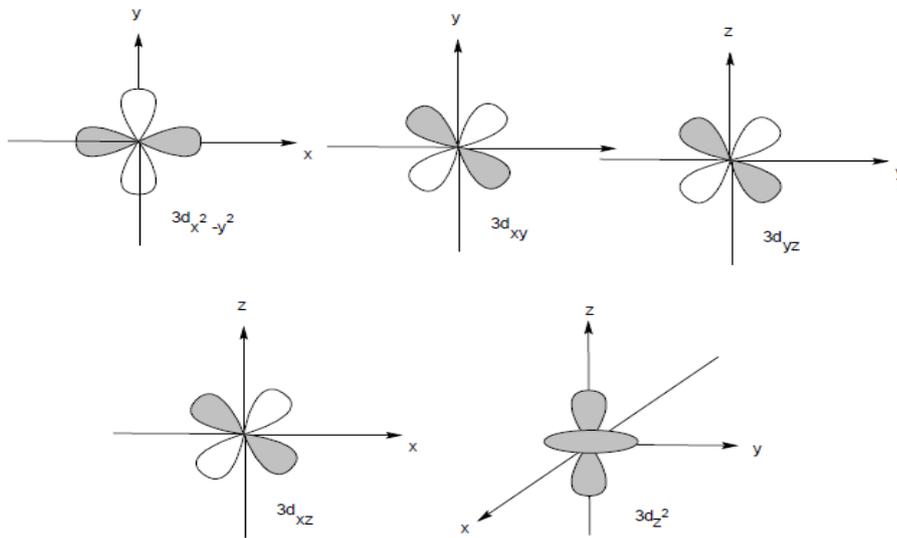
### Orbitale P :

pour  $l=1$ , on a  $m=-1,0,+1$ , trois orbitales P on parle des orbitales  $P_x, P_y, P_z$  ayant la même forme mais chacune est allongée sur une des trois axes perpendiculaires.



**Orbitale d :**

si  $l=2$ ,  $m=-2,-1,0,+1,+2$  :donc on à cinq orbitales d:



**Orbitale f :**

si  $l=3$ ,  $m=-3,-2,-1,0,+1,+2,+3$  donc sept orbitales *f*.

**IV. 7. 3. Atomes poly électroniques en mécanique ondulatoire <sup>[21]</sup>**

Dans le cas d'un atome poly électronique, chaque électron est soumis à l'attraction du noyau mais aussi à des forces de répulsion dues aux autres électrons du cortège. La résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger dans ce cas n'est pas possible, il faut donc faire appel à des méthodes d'approximation. L'approximation de Slater, consiste à remplacer pour chaque électron le numéro atomique ( $z$ ) par  $z$  effectif ( $z_{\text{eff}}$ ).

Soit un atome dont les orbitales atomiques sont définies par  $\psi_{n,l,m}$  aux quelles correspondent des énergie  $E_{n,l,m}$ . Le remplissage des 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  $s$
3. L'ordre des niveaux d'énergie des sous couches est donné par la règle de KLECHOWSKI.

#### IV. 8. Configuration électronique des éléments

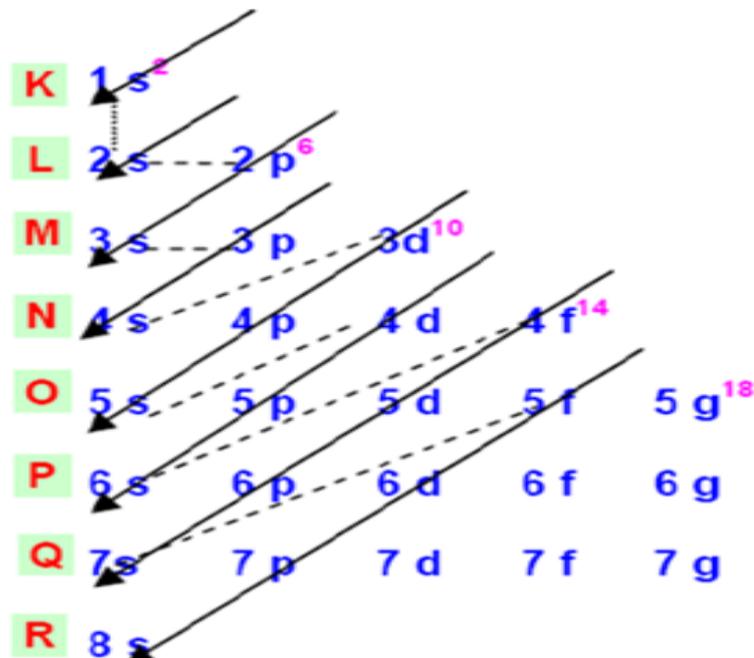
On construit la configuration en suivant les règles empiriques suivantes :

##### IV. 8. 1. Règle de construction (ou de remplissage) <sup>[2]</sup>

On répartit le nombre d'électrons de façon à ce que l'atome ait l'énergie la plus basse possible à l'état fondamental. On « remplit » donc les orbitales en respectant le principe de Pauli, en commençant par les énergies les plus basses, de proche en proche (règle de Klechkowski), jusqu'à épuisement des électrons. L'énergie de l'atome est la somme des énergies hydrogéoïdes des électrons individuels.

##### IV. 8. 2. Règle de Klechkowski (ordre de remplissage) <sup>[8]</sup>

Empiriquement, on constate que le remplissage des orbitales s'effectue dans l'ordre suivant :



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

✓ Pour deux valeurs on remplit lieu l'OA de plus n

Exemple :

Entre l'OA 4s et l'OA 3d

Dans le cas de 'orbitale s le nombre quantique  $l=0$  et dans le cas de 'orbitale d on à que  $l=2$

Donc :  $E(4s)=4+0=4$

$$E(3d)=3+2=5 \quad \Rightarrow 4s \text{ sera occupée avant } 3d$$

Entre l'OA 4p et l'OA 3d

Dans le cas de 'orbitale p le nombre quantique  $l=1$  et dans le cas de 'orbitale d on à que  $l=2$

Donc :  $E(4p)=4+1=5$

$E(3d)=3+2=5 \quad \Rightarrow$  On remarque qu'on à la même valeur de  $(n+l)$  mais comme  $n(4p) > n(3d)$  donc 3d sera occupée et remplit avant 3d

Rq : En fait, il y a beaucoup d'atomes qui font exception à cette règle ; par ordre de Z croissant : Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, La, Gd, Pt, Au, Ac, Th, Pa, U...

#### IV. 8. 3. Règle de remplissage des orbitales atomiques

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

a- 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.

b- 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.

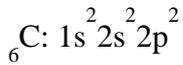
c- Règle de HUND :

Lorsque les électrons peuvent occuper des orbitales de même énergie de différentes manières distinctes, l'état de plus basse énergie est celui où le plus grand nombre de spins sont parallèles.

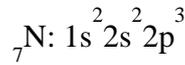
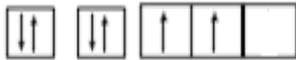
Lorsqu'une sous couche n'est pas complète, les électrons occupent le maximum d'orbitales (cases quantiques) avec des spins de même sens <sup>[26]</sup>.

Lorsque des électrons sont dans des orbitales dégénérées (de même énergie) la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre quantique magnétique total de spin  $M_s$  est Maximal avec  $M_s = \sum m_s$  autrement dit à spin parallèle :

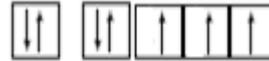
Exemple:



$$M_s = 1/2 + 1/2 = 1$$



$$M_s = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$$



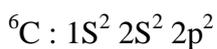
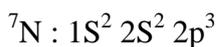
La règle de Hund est indispensable lorsqu'on s'intéresse à une configuration électronique détaillée, comme celle où les orbitales sont représentées par des cases. Ainsi, chaque orbitale atomique est remplie avec au plus deux électrons, et alors leurs spins sont forcément opposés (antiparallèles).

#### IV. 8. 4. Notations de la configuration

Deux notations sont couramment utilisées pour donner les configurations électroniques des atomes.

Dans la première notation, on écrit les symboles  $nl$  de l'orbitale et on met en exposant le nombre d'électrons. Rappelons qu'une sous-couche  $l$  a  $2l+1$  orbitales, correspondant aux valeurs possibles de  $m_l$ .

Exemples (à l'état fondamental) :



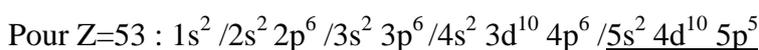
#### IV. 8. 5. Configuration électronique simplifiée

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	
Hélium	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	$Z < 86$

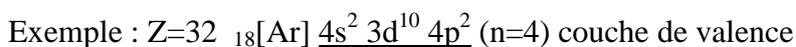
Exemple :



Couche externe

#### a. 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 b'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.

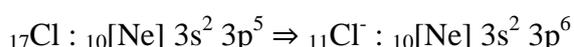
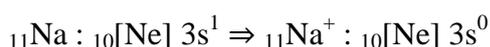


#### b. Les électrons de valences :

Ce sont les électrons appartenant à la couche de valence.

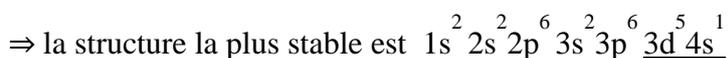
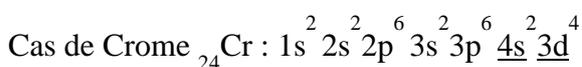
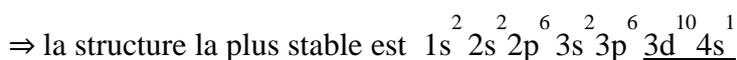
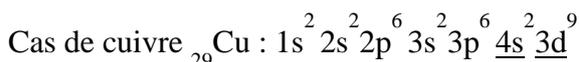
#### Remarque :

Structure électronique des ions :



### IV. 8. 6. Exceptions à la règle de Klochowski <sup>[12]</sup>

À partir du niveau n= 4, le remplissage des OA ne respecte pas rigoureusement la règle de Klechkowski



## Exercices chapitre IV <sup>[12, 17]</sup>

### Exercice 01

On applique la théorie de Bohr à l'électron de l'atome, d'hydrogène, qui est caractérisé par  $n=2$ .

1) Calculer sans démonstration

a- Le rayon de cette orbite en  $\text{Å}$ .

b- L'énergie de l'électron en eV.

2) trouver la vitesse de l'électron dans l'atome d'hydrogène à l'état fondamental, puis à l'état excité pour  $n=3$ .

### Exercice 02

L'énergie de liaison de l'électron au noyau de l'atome d'hydrogène peut se mettre sous la forme:

$E_n = -13,6/n^2$  où  $n$  est un nombre entier et  $E_n$  est exprimée en électronvolt (eV).

1- Ecrire cette expression de l'énergie totale en exprimant  $E_n$  dans le système SI.

2- Calculer les énergies qui correspondent aux trois premiers niveaux et donner le diagramme des niveaux d'énergie.

### Exercice 03

1) Etablissez la configuration électronique des éléments suivants :  ${}_{28}\text{Ni}$ ,  ${}_{18}\text{Ar}$ ,  ${}_{14}\text{Si}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{82}\text{Pb}$

2) Calculer le  $Z_{\text{effectif}}$  de chaque élément.

3) Calculer pour chaque élément le rayon d'orbite de l'électron qui se trouve sur la dernière couche

4) Calculer en (eV) puis en joule, pour chaque élément l'énergie de l'électron qui se trouve sur la dernière couche.

### Exercice 04

1) Les séries suivantes de valeurs pour les nombres quantiques caractérisant un électron sont-elles possibles ou non ? Justifier votre réponse

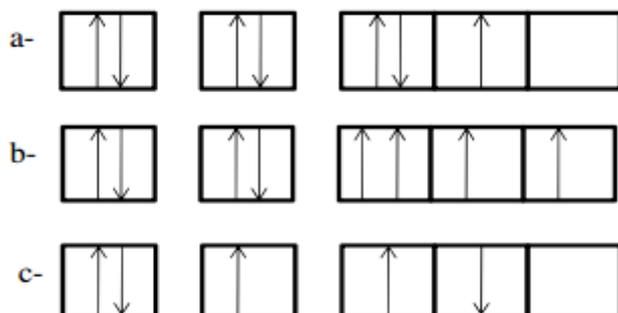
a-  $n=2, l=0, m=0$

b-  $n=2, l=1, m=-1$

c-  $n=2, l=2, m=0$

d-  $n=4, l=1, m=-2$

2) Voici des structures électroniques écrites à l'aide des cases quantiques. Corriger celles qui ne sont pas correctes



3) On donne les structures électroniques de la dernière couche de deux éléments X et Y. Quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de Klechkowski.

Expliquer :

a) X :  $n s^2 (n-1) d^2$

b) Y :  $n s^2 (n-1) d$

### Corrigé des exercices chapitre IV

#### Exercice 01

On applique la théorie de Bohr à l'électron de l'atome, d'hydrogène, qui est caractérisé par  $n=2$ .

a) Calculer sans démonstration

1- Le rayon de cette orbite en  $\text{Å}$ .

Soit  $r = (h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2) (n^2 / Z) = a_0 (n^2 / Z)$  Avec  $a_0 = h^2 \epsilon_0 / \pi m e^2$

Pour :  $n = 1$  et  $Z = 1$  :  $a_0 = (6,62 \cdot 10^{-34})^2 * 8,854 \cdot 10^{-12} / \pi \cdot 9,109 \cdot 10^{-31} \cdot (1,610 \cdot 10^{-19})^2$

$a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0,529 \text{ Å}$ ,  $a_0$  est appelé premier rayon de Bohr pour l'atome d'hydrogène.

Pour  $n=2 \Rightarrow r = a_0 (n^2 / Z) = 0,529 \text{ Å} (2^2 / 1) = 2,116 \text{ Å}$ .

2- L'énergie de l'électron en eV.

$E_0 = 13,6 \text{ eV}$

$E = -E_0 \times (Z^2 / n^2) = -13,6 (1^2 / 2^2) = -13,6 / 4 = -3,4 \text{ eV}$

b) trouver la vitesse de l'électron dans l'atome d'hydrogène à l'état fondamental, puis à l'état excité pour  $n = 3$ .

Postulat de Bohr : Pour rendre compte de cela Bohr dû quantifier son modèle.

Moment cinétique  $m v r = n (h / 2 \pi)$

$h$  est la constante de Planck ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ )

$n$  est un nombre entier non nul appelé nombre quantique principal

Le premier niveau d'énergie la plus basse est appelé niveau fondamental, les autres niveaux d'énergies plus élevées sont appelés des niveaux excités.

Donc la vitesse de l'électron à l'état fondamental c.-à-d.  $n=1$  :

Pour  $n=1 \Rightarrow r = a_0 (n^2 / Z) = 0,529 \text{ \AA} (1^2 / 1) \text{ \AA}^\circ$ .

$V = n (h / 2 \pi) / mr = [1(6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js} / 2 \cdot 3,14)] / 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot [0,529 \cdot 10^{-10} (1^2 / 1)] \text{ m}$

$V = 2,187 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ .

Donc la vitesse de l'électron pour  $n=3$ :

Pour  $n=3 \Rightarrow r = a_0 (n^2 / Z) = 0,529 \text{ \AA} (3^2 / 1) \text{ \AA}^\circ$ .

$V = n (h / 2 \pi) / mr = [3(6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js} / 2 \cdot 3,14)] / 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot [0,529 \cdot 10^{-10} (3^2 / 1)] \text{ m}$

$V = 7,292 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ .

## Exercice 02

L'énergie de liaison de l'électron au noyau de l'atome d'hydrogène:  $E_n = -13,6/n^2 \text{ (eV)}$ .

1- Ecrire cette expression de l'énergie totale en exprimant  $E_n$  dans le système SI.

Le joule (symbole : J) est une unité dérivée du Système international (SI) pour quantifier l'énergie,

$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \Rightarrow 13,6 \text{ eV} = 2,17 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ .

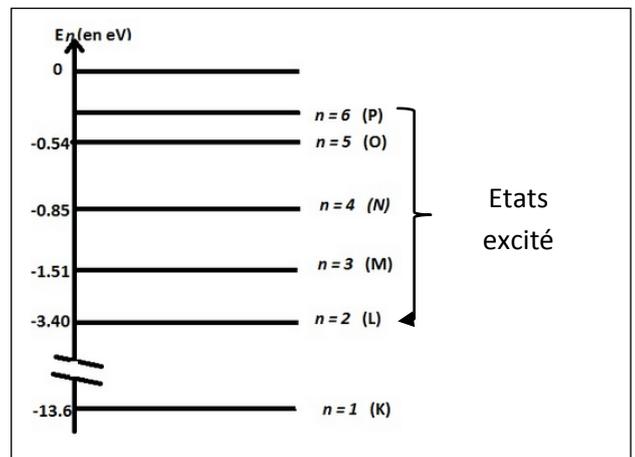
Donc :  $E_n = -13,6/n^2 = -2,17 \cdot 10^{-18} / n^2 \text{ en J}$ .

2- Calculer les énergies qui correspondent aux trois premiers niveaux et donner le diagramme des niveaux d'énergie.

$n=1, E_n = -13,6/1^2 = -13,6 \text{ eV} = -2,17 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

$n=2, E_n = -13,6/2^2 = -3,4 \text{ eV} = -5,4468 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

$n=3, E_n = -13,6/3^2 = -1,5111 \text{ eV} = -2,4208 \cdot 10^{-19} \text{ J}$



## Exercice 03

1)

${}_{28}\text{Ni}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

${}_{18}\text{Ar}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

${}_{14}\text{Si}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

${}_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

${}_{46}\text{Pb}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^8$

2)

${}_{28}\text{Ni}: Z_{\text{eff}} = 28 - (1 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 8 \times 1 + 2 \times 1) = 4,05$

${}_{18}\text{Ar}: Z_{\text{eff}} = 18 - (7 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = 6,75$

${}_{14}\text{Si}: Z_{\text{eff}} = 14 - (3 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = 4,15$

${}_{16}\text{S}: Z_{\text{eff}} = 16 - (5 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1) = 5,45$

$${}_{46}\text{Pb} : Z_{\text{eff}} = 46 - (1 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 28 \times 1) = 4,05$$

$$3) r_a = h^2 / (4 \times \pi^2 \times k \times m \times e^2) = 0,53 \times (n^2 / Z_{\text{eff}}) (\text{Å}^\circ)$$

$${}_{28}\text{Ni} : n=4, Z_{\text{eff}}=4,05 \text{ donc: } r_a = 2,09 \text{ Å}^\circ$$

$${}_{18}\text{Ar} : n=3, Z_{\text{eff}}= 6,75 \text{ donc: } r_a = 0,706 \text{ Å}^\circ$$

$${}_{14}\text{Si} : n=3, Z_{\text{eff}}= 4,15 \text{ donc: } r_a = 1,15 \text{ Å}^\circ$$

$${}_{16}\text{S} : n=3, Z_{\text{eff}}= 5,45 \text{ donc: } r_a = 0,875 \text{ Å}^\circ$$

$${}_{46}\text{Pb} : n=5, Z_{\text{eff}}= 4,05 \text{ donc } r_a = 3,27 \text{ Å}^\circ$$

$$4) E_n = - [(4 \times \pi^2 \times k^2 \times m \times e^4) / h^2] \cdot (Z_{\text{eff}}^2 / n^2) = -13,6 \cdot (Z_{\text{eff}}^2 / n^2) [\text{eV}]$$

$$\text{et } 1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ Joules}$$

$${}_{28}\text{Ni} : n=4, Z_{\text{eff}}=4,05 \text{ donc : } E_n = -13,94 \text{ eV} = -22,3 \times 10^{-19} \text{ Joules}$$

$${}_{18}\text{Ar} : n=3, Z_{\text{eff}}= 6,75 \text{ donc: } E_n = - 68,85 \text{ eV} = -110,16 \times 10^{-19} \text{ Joules}$$

$${}_{14}\text{Si} : n=3, Z_{\text{eff}}= 4,15 \text{ donc : } E_n = -26,02 \text{ eV} = - 41,64 \times 10^{-19} \text{ Joules}$$

$${}_{16}\text{S} : n=3, Z_{\text{eff}}= 5,45 \text{ donc: } E_n = -44,88 \text{ eV} = -71,8 \times 10^{-19} \text{ Joules}$$

$${}_{46}\text{Pb} : n=5, Z_{\text{eff}}= 4,05 \text{ donc : } E_n = 8,92 \text{ eV} = -14,27 \times 10^{-19} \text{ Joules}$$

#### Exercice 04

1)

a)  $n = 2, l = 0, m = 0$  oui ( $0 \leq l \leq n - 1$  et  $-l \leq m \leq l$ )

b)  $n = 2, l = 1, m = -1$  oui ( $0 \leq l \leq n - 1$  et  $-l \leq m \leq l$ )

c)  $n = 2, l = 2, m = 0$  non ( $0 \leq l \leq n - 1$ ) d-  $n = 4, l = 1, m = -2$  non ( $-l \leq m \leq l$ )

2)

a) n'est pas correcte la règle de Hund n'est pas respecté

b) n'est pas correcte la règle de Pauli n'est pas respecté

c) n'est pas correcte la règle de Hund n'est pas respecté

3)

a) n'est pas correcte les é de la couche (n-1) d<sup>2</sup> sont plus près du noyau que celle de la couche n S<sup>2</sup>

b) n'est pas correcte les é de la couche (n-1) d<sup>9</sup> sont plus près du noyau que celle de la couche n S<sup>2</sup> et en plus la couche S empreinte un é à la couche d et sa devient (n-1) d<sup>10</sup> n S.

# Chapitre VI

## La classification périodique des éléments

### **Pré-requis :**

- Connaître les nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $s$  d'un électron.

### **Compétences visées :**

- Ecrire les structures électroniques des atomes et les positionner dans le tableau périodique.
- Savoir donner les évolutions de certaines propriétés physico-chimiques au sein du tableau périodique, dont : rayons atomique et ionique, énergie, énergie d'ionisation, affinité électronique et électronégativité.
- S'exercer à effectuer certains calculs selon la méthode de Slater, il s'agit surtout de calculer les énergies d'ionisations et les rayons atomiques et ioniques et faire une comparaison entre les résultats théoriques et expérimentaux.

## Chapitre V:

### La classification périodique des éléments

#### V.1. Classification périodique de D. Mendeleïev <sup>[22]</sup>

Dans la première classification (1869) de Mendeleïev, les familles chimiques étaient classées par rapport à leurs masses atomiques, l'originalité a été de laisser vacantes certaines cases dans le tableau. De même la configuration électronique des atomes à l'état permet de reconstruire la table de classification périodique, c'est-à-dire la répartition des lignes (ou périodes) et colonnes (ou groupes) des éléments.

#### V.2. La classification périodique moderne :

La classification de Mendeleïev rangeait les éléments dans l'ordre croissant de leurs masses atomiques, alors qu'en réalité un élément est défini par son numéro atomique  $Z$  et non par sa masse atomique, qui peut varier par suite de l'existence d'isotopes. La classification moderne est basée sur l'ordre croissant de  $Z$ .

Cette classification se fait dans un tableau à sept (7) lignes (période) et 18 colonnes (groupes ou sous-groupe).

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 ${}_1\text{H}$																	2 ${}_2\text{He}$	
2 ${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$												${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
3 ${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$												${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{18}\text{Ar}$
4 ${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{21}\text{Sc}$	${}_{22}\text{Ti}$	${}_{23}\text{V}$	${}_{24}\text{Cr}$	${}_{25}\text{Mn}$	${}_{26}\text{Fe}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{28}\text{Ni}$	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{35}\text{Br}$	${}_{36}\text{Kr}$	
5 ${}_{37}\text{Rb}$	${}_{38}\text{Sr}$	${}_{39}\text{Y}$	${}_{40}\text{Zr}$	${}_{41}\text{Nb}$	${}_{42}\text{Mo}$	${}_{43}\text{Tc}$	${}_{44}\text{Ru}$	${}_{45}\text{Rh}$	${}_{46}\text{Pd}$	${}_{47}\text{Ag}$	${}_{48}\text{Cd}$	${}_{49}\text{In}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{51}\text{Sb}$	${}_{52}\text{Te}$	${}_{53}\text{I}$	${}_{54}\text{Xe}$	
6 ${}_{55}\text{Cs}$	${}_{56}\text{Ba}$	${}_{57}\text{La}$	${}_{72}\text{Hf}$	${}_{73}\text{Ta}$	${}_{74}\text{W}$	${}_{75}\text{Re}$	${}_{76}\text{Os}$	${}_{77}\text{Ir}$	${}_{78}\text{Pt}$	${}_{79}\text{Au}$	${}_{80}\text{Hg}$	${}_{81}\text{Tl}$	${}_{82}\text{Pb}$	${}_{83}\text{Bi}$	${}_{84}\text{Po}$	${}_{85}\text{At}$	${}_{86}\text{Rn}$	
7 ${}_{87}\text{Fr}$	${}_{88}\text{Ra}$	${}_{89}\text{Ac}$																
		Bloc F																
		${}_{58}\text{Ce}$	${}_{59}\text{Pr}$	${}_{60}\text{Nd}$	${}_{61}\text{Pm}$	${}_{62}\text{Sm}$	${}_{63}\text{Eu}$	${}_{64}\text{Gd}$	${}_{65}\text{Tb}$	${}_{66}\text{Dy}$	${}_{67}\text{Ho}$	${}_{68}\text{Er}$	${}_{69}\text{Tm}$	${}_{70}\text{Yb}$	${}_{71}\text{Lu}$			
		${}_{90}\text{Th}$	${}_{91}\text{Pa}$	${}_{92}\text{U}$	${}_{93}\text{Np}$	${}_{94}\text{Pu}$	${}_{95}\text{Am}$	${}_{96}\text{Cm}$	${}_{97}\text{Bk}$	${}_{98}\text{Cf}$	${}_{99}\text{Es}$	${}_{100}\text{Fm}$	${}_{101}\text{Md}$	${}_{102}\text{No}$	${}_{103}\text{Lr}$			

*Diagram annotations:*

- A red oval highlights the first column (Group 1) and the second column (Group 2).
- A blue oval highlights the d-block (Groups 3-10).
- A red arrow points from the text "valeurs de n" to the d-block, with the equation  $n' = n - 1$  written above it.

Le tableau périodique est réparti en :

**Blocs :** les éléments se trouvent placés suivant trois blocs :

*Bloc (S) : correspond au remplissage de la sous couche (ns)*

Le bloc s est constitué des éléments présents dans les colonnes 1 (métaux alcalins) et 2 (métaux alcalino-terreux) du tableau périodique des éléments, ainsi que de l'hydrogène et de l'hélium. On les appelle ainsi parce que leur orbitale la plus haute (en énergie) occupée est de type s.

*Bloc (P) : correspond au remplissage de la sous couche (np)*

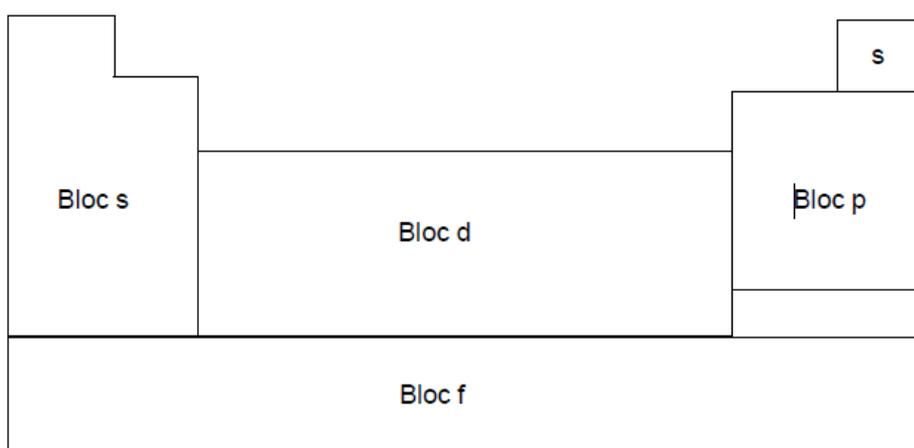
Le bloc P est constitué des éléments présents dans les colonnes 13 à 18 du tableau périodique des éléments. On les appelle ainsi parce que leur orbitale la plus haute (en énergie) occupée est de type p. Ce bloc comporte les icosagènes (colonne 13), les cristallogènes (colonne 14), les pnictogènes (colonne 15), les chalcogènes (colonne 16), les halogènes (colonne 17), et les gaz rares (colonne 18), à l'exception de l'Hélium.

*Bloc (d) : correspond au remplissage de la sous couche ((n-1) d)*

Le bloc d est constitué des éléments présents dans les colonnes 3 à 12 du tableau périodique des éléments. On les appelle ainsi parce que l'orbitale la plus haute (en énergie) occupée est de type d.

*Bloc (f) : correspond au remplissage de la sous couche ((n-2) f).*

Le bloc f est constitué des éléments de transition interne du tableau périodique des éléments : les lanthanides et les actinides. Ils sont appelés ainsi parce que l'orbitale la plus haute (en énergie) occupée de ces atomes est de type f



**Périodes (Lignes) :** La période correspond à une couche électronique identifiée par son nombre quantique principal noté (n). Il y a sept couches électroniques connues à l'état fondamental, donc sept périodes.

**Groupes (Les colonnes) :** Il y a dix huit groupes dont Huit en sous groupe A

Dix en sous groupe B

Les éléments de la même famille ont le même nombre d'électrons de valence, le numéro de famille correspond au nombre d'électrons de valence.

**Sous groupe A :** Les huit familles sont dites principales numérotées de I<sub>A</sub> jusqu'à VIII<sub>A</sub>, représentées par deux blocs s et p.

- un élément appartient au **sous groupe A**, si les électrons de valence sont répartis dans la sous couche  $(ns^x)$ ,  $(ns^x np^y)$  ou  $ns^x (n-1)d^{10} np^y$ . avec x et y différents à 0

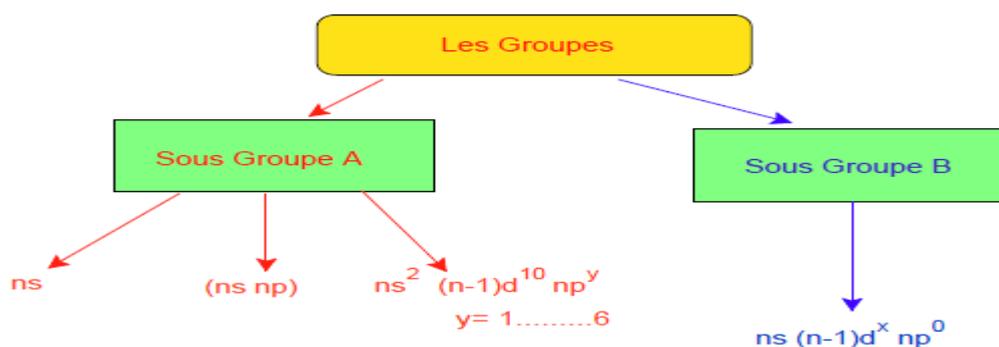
Numéro de Colonne	1	2	13	14	15	16	17	18
Sous Groupe A	I <sub>A</sub>	II <sub>A</sub>	III <sub>A</sub>	IV <sub>A</sub>	V <sub>A</sub>	VI <sub>A</sub>	VII <sub>A</sub>	VIII <sub>A</sub>
Configuration de la couche de valence	$ns^1$	$ns^2$	$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$	$ns^2 np^6$
Exemple d'élément	<sub>3</sub> Li	<sub>12</sub> Mg	<sub>13</sub> Al	<sub>6</sub> C	<sub>7</sub> N	<sub>8</sub> O	<sub>9</sub> F	<sub>10</sub> Ne

**Sous groupe B :**

Famille situées entre II<sub>A</sub> et III<sub>A</sub>, représentées par le bloc d (éléments de transition)

- un élément appartient au **sous groupe B**, si ses électrons de valence sont répartis dans la couche  $ns^2 (n-1)d^x np^0$  avec x allant de 1 à 10 ou encore  $ns (n-2)f (n-1)d^x np^0$ . (la sous couche f apparait à partir de n=6)

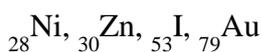
Le schéma suivants donne une idée sur les deux sous groupe A et B.



**Exemple :**

Numéro de colonne	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sous groupe B	III <sub>B</sub>	IV <sub>B</sub>	V <sub>B</sub>	VI <sub>B</sub>	VII <sub>B</sub>	VIII <sub>B</sub>			I <sub>B</sub>	II <sub>B</sub>
Configuration de la couche de valence	$ns^2(n-1)d^1$	$ns^2(n-1)d^2$	$ns^2(n-1)d^3$	$ns^2(n-1)d^4$	$ns^2(n-1)d^5$	$ns^2(n-1)d^6$	$ns^2(n-1)d^7$	$ns^2(n-1)d^8$	$ns^2(n-1)d^9$	$ns^2(n-1)d^{10}$

Trouver la période le groupe et le sous groupe des éléments suivants :



-  ${}_{28}\text{Ni} : {}_{18}[\text{Ar}] \underline{4s^2} \underline{3d^8} \underline{4p^0}$  on écrit donc :  ${}_{28}\text{Ni} : {}_{18}[\text{Ar}] \underline{3d^8} \underline{4s^2} \underline{4p^0}$  le nickel appartient à la quatrième période le groupe VIII sous groupe B, colonne 10

-  ${}_{30}\text{Zn} : {}_{18}[\text{Ar}] \underline{4s^2} \underline{3d^{10}} \underline{4p^0}$  la configuration s'écrit ainsi de la façon suivante :  ${}_{18}[\text{Ar}] \underline{3d^{10}} \underline{4s^2} \underline{4p^0}$

Le zinc appartient à la quatrième période le groupe (si on dépasse le nombre 10, on compte à partir de 1) II sous groupe B, colonne 12

-  ${}_{53}\text{I} : {}_{36}[\text{Kr}] \underline{5s^2} \underline{4d^{10}} \underline{5p^5}$  le iode appartient à la cinquième période, groupe VII, sous groupe A et non pas le B pourquoi ??? parce que la sous couche d est totalement remplie.

-  ${}_{79}\text{Au} : {}_{54}[\text{Xe}] \underline{6s^2} \underline{4f^{14}} \underline{5d^9} \underline{6p^0}$ , on écrit  ${}_{54}[\text{Xe}] \underline{4f^{14}} \underline{5d^9} \underline{6s^2} \underline{6p^0}$  cette configuration est instable donc

${}_{54}[\text{Xe}] \underline{4f^{14}} \underline{5d^{10}} \underline{6s^1} \underline{6p^0}$  l'or appartient à la sixième période, groupe I sous groupe B, colonne 11.

### **Familles :**

Les familles principales du tableau périodique :

- Famille des métaux alcalins (colonne 1) : groupe I<sub>A</sub> : configuration électronique de type  $ns^1$ . Li, Na, K, Rb, Cs.

- Famille des alcalino-terreux (colonne 2) : groupe II<sub>A</sub> :  $ns^2$  (Ca, Sr, Ba et Ra).

- Famille des halogènes (colonne 18) : groupe VII<sub>A</sub>  $ns^2 np^5$

- Famille des gaz rares (nobles) groupe VIII<sub>A</sub>  $ns^2 np^6$

- Famille des éléments de transition (colonne de 3 à 11), ce sont des éléments qui possèdent les orbitales (d) incomplètement remplies

- Eléments des triades, constituent le VIII

- Eléments des terres rares, les éléments possèdent les orbitales (f) en cours de remplissage, en effet les orbitales qui correspondent au remplissage de l'orbitale 4f on les appelle les Lanthanides 6ème période  $57 \leq Z \leq 71$ , ceux qui correspondent au remplissage de l'orbitale 5f sont appelés les Actinides 7ème périodes  $89 \leq Z \leq 103$ .

## **V.3. Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments** <sup>[22]</sup>

### **V.3. 1. Propriétés périodiques :**

Chaque groupe est caractérisé par des propriétés périodiques telles que :

### V.3. 1. 1. Le Rayon Atomique

Le rayon atomique d'un élément est donné par la relation :

$$r = (n^2 / Z_{\text{eff}}) \cdot a_0 \text{ avec } Z_{\text{eff}} : \text{charge effective et } a_0 = 0,53 \text{ \AA} \text{ rayon de Bohr}$$

Il est clair qu'est en fonction de  $Z$  et  $n$  donc :

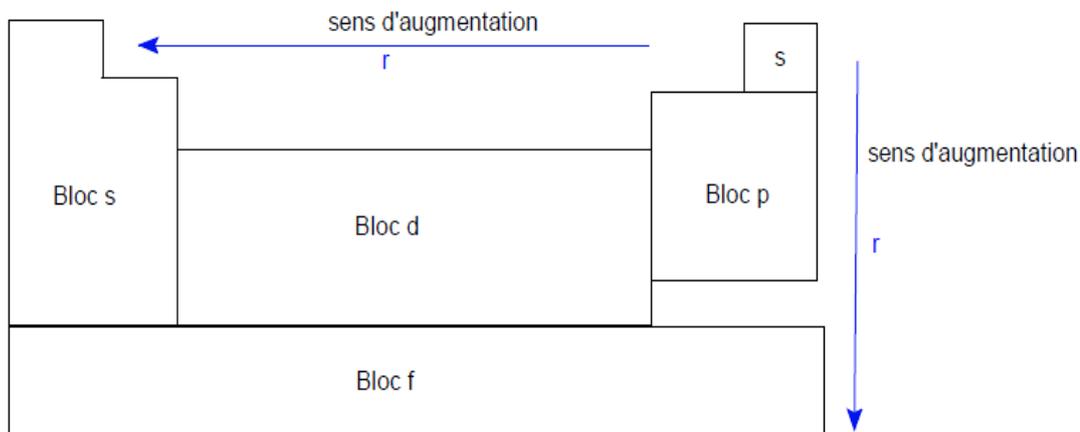
1) à l'intérieur de la même période on à le nombre quantique principal qui est ( $n$ ) fixe (ne varie pas selon la même période) d'où

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

Prenons comme exemple les éléments de la même période la troisième période  $n=3$  :

L'élément de la troisième période	Na	Mg	Al	Si	P	S
Z	11	12	13	14	15	16
Le rayon atomique $r$ (Å)	1,90	1,60	1,43	1,32	1,28	1,27

Tout au long d'une colonne  $Z \nearrow$  le  $n \nearrow \Rightarrow$  volume  $\nearrow$  donc nuage électronique augment et  $r \nearrow$



Prenons comme exemple les éléments de la même colonne, la colonne  $n$  14, groupe  $IV_B$  :

L'élément	Z	Le rayon atomique (Å°)
C	6	0.914
Si	14	1.32
Ge	32	1.37

Sn	50	1.62
Pb	82	1.75

### V.3. 1. 2. Le Rayon Ionique

#### a) Variation de rayon ionique :

Un cation est chargé positivement  $r_{\text{cation}} < r_{\text{atome}}$

$$r(\text{Ca}^{+2}) < r(\text{Ca})$$

$$r_{\text{Li}} : 0,123 \text{ nm} \quad r_{\text{Li}^+} : 0,060 \text{ nm}$$

$$r_{\text{Al}} : 0,125 \text{ nm} \quad r_{\text{Al}^{3+}} : 0,005 \text{ nm}$$

un anion est chargé négativement donc :  $r_{\text{Anion}} > r_{\text{atome}}$

$$r(\text{Cl}^-) > r(\text{Cl})$$

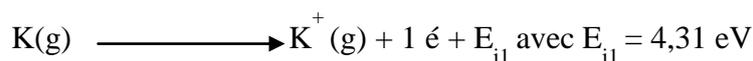
$$r_{\text{S}} : 0,104 \text{ nm} \quad r_{\text{S}^{2-}} : 0,184 \text{ nm}$$

### V.3. 1. 3. Energie d'ionisation

C'est l'énergie minimale à fournir à un atome gazeux X(g) dans son état fondamental pour lui arracher un électron de valence. On parle ainsi de l'énergie :

1) la 1<sup>ère</sup> ionisation :  $E_{i1}$  (l'énergie nécessaire pour arracher un électron le moins retenu par le noyau)

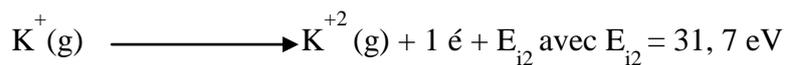
$$E_{i1} = E(\text{A}^+) - E(\text{A})$$



$$E_{i1} = E(\text{K}^+) - E(\text{K})$$

2) de 2<sup>ème</sup> ionisation :  $E_{i2}$  énergie nécessaire pour arracher le 2<sup>ème</sup> électron

$$E_{i1} = E(\text{A}^{++}) - E(\text{A}^+)$$



$$E_{i1} = E(\text{K}^{++}) - E(\text{K}^+)$$

3) de n<sup>ième</sup> ionisation :

Ainsi

$E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} < \dots < E_{in}$  : plus l'électron est loin du noyau plus il est facile à l'extraire

Les électrons internes possèdent une énergie d'ionisation supérieure à celle des électrons de valence.

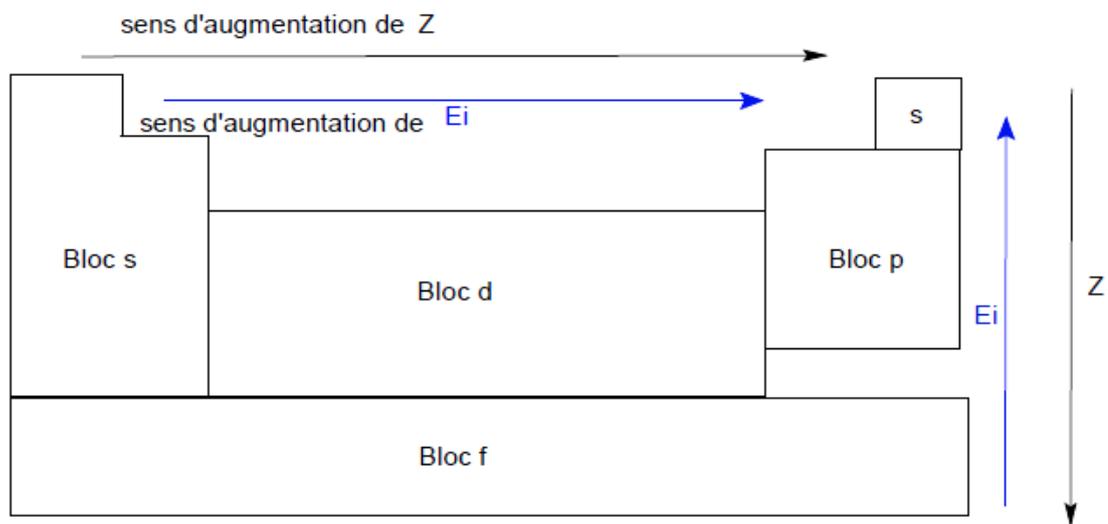
$$E_{in} = E(A^{+n}) - E(A^{+(n-1)})$$

↗  $F_a = K \frac{q_+ q_-}{d^2}$  (puisque n constante la même ligne donc la distance d sera

cte) =  $k \cdot Z$  ↗ avec ( $q_+ = Z(+e)$ )

4) dans une même période (ligne) si  $Z$  ↗ ⇒ Force d'attraction  $F_{att}$  ↗ donc l'énergie nécessaire pour arracher l'électron sera grande  $E_i$  ↗ avec l'augmentation de  $Z$  ↗

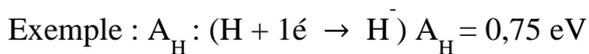
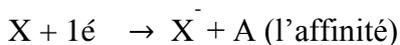
5) dans un même groupe (colonne) si  $Z$  ↗ le nombre quantique principal  $n$  ↗ ⇒  $r$  ↗ (rayon atomique) est donc volume de l'atome croît  $V$  ↗ ⇒ Force d'attraction  $F_{att}$  ↘ ⇒  $E_i$  ↘ décroît



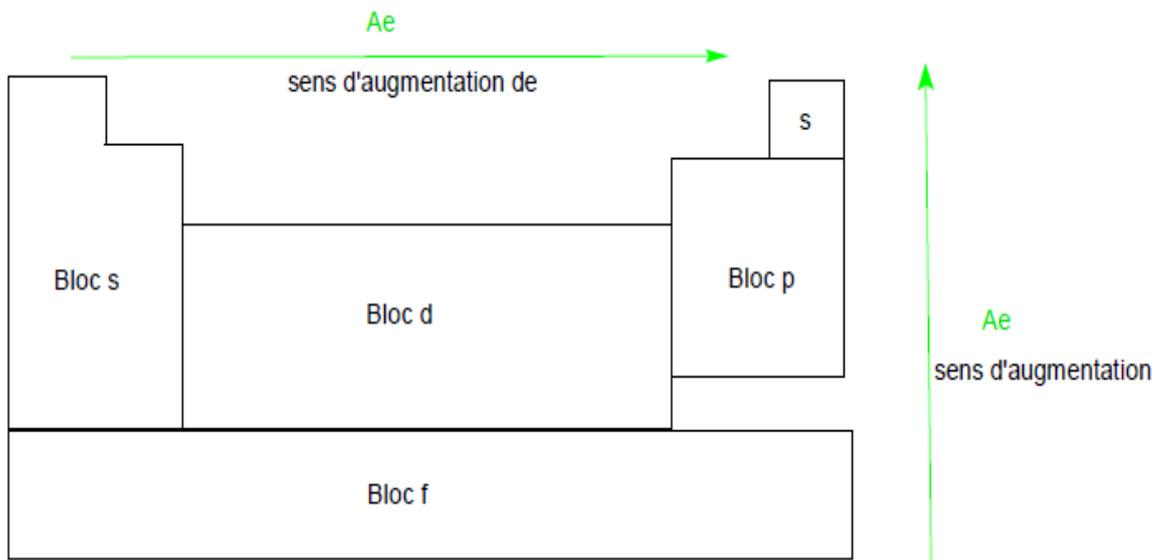
### V.3. 1. 4. Affinité électronique $A_e$ :

C'est l'énergie libérée par un atome quand il capte un électron (c'est une énergie fournie pour oxyder)

$$A_e = E(x) - E(x^-)$$

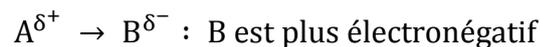


L'affinité électronique augmente en traversant une période de gauche à droite, par contre l'affinité électronique varie très peu en descendant un groupe



### V.3. 1. 5. L'électronégativité <sup>[22]</sup>

L'électronégativité (EN) c'est une grandeur qui mesure l'aptitude d'un élément pour attirer vers les électrons au sein d'une liaison d'où l'apparition de charges partielles  $\delta^-$  et  $\delta^+$  :



L'électronégativité n'est pas définie pour un atome isolé, car elle correspond à la tendance d'un atome lié (non isolé à attirer les électrons des autres atomes de la molécule ou l'ion dans lesquels il est engagé.

L'électronégativité est une grandeur relative. Il existe différentes échelles d'électronégativité :

**a) Définition de Mulliken** : l'électronégativité d'un élément est la moyenne de son affinité électronique  $A_e$  et de son énergie d'ionisation  $E_i$  (Mulliken définit l'électronégativité comme la moyenne arithmétique entre  $E_{I_1}$  et  $A_{E_1}$

$$\chi_A (eV) = k \frac{A_e + E_i}{2} \quad (70)$$

avec  $k = 0,317 \text{ eV}^{-1}$  pour s'accorder avec l'échelle de Pauling

**b) Définition de Pauling** : la différence d'électronégativité entre les éléments A et B a pour expression :

$$|\Delta\chi_{AB}^p| = |\chi_A^p - \chi_B^p| = \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} - E_{B-B}}} \quad (71)$$

Ou :  $E_{A-B}$ ,  $E_{A-A}$ , et  $E_{B-B}$  sont respectivement les énergies de liaison (en KJ/mol) des molécules diatomiques A-B, A-A et B-B.

**c) Définition d'Allred et Rochow :**

Ils ont réussi à donner une échelle universelle d'électronégativité par la définition :

L'électronégativité est la force d'attraction entre l'atome et un électron, séparé de noyau par une distance égale au rayon covalent de l'atome :

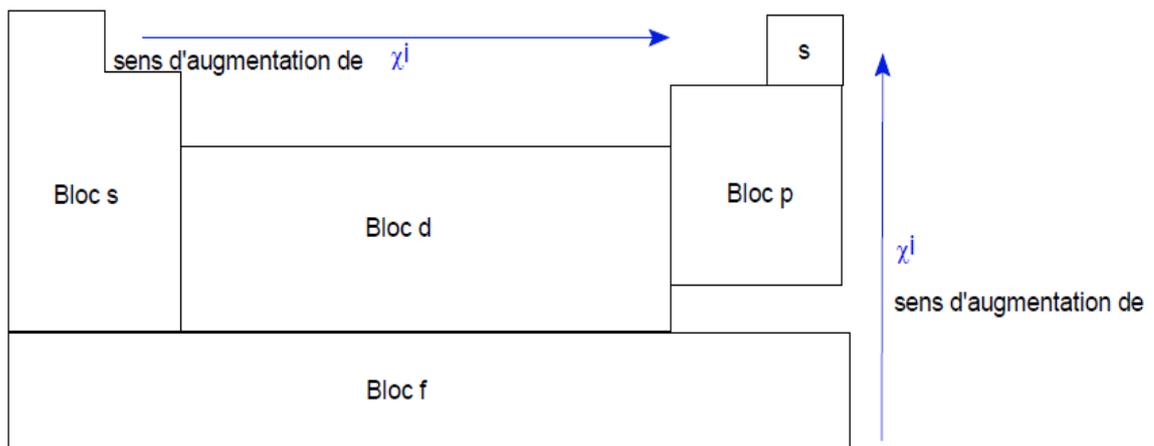
$$\chi = \frac{0,359 Z_{eff}}{r_A^2} + 0,744 \quad (72)$$

$Z_{eff}$  : charge effective

$r_A$  rayon covalent

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

L'électronégativité augment de gauche à droite dans une ligne du tableau périodique, ailleurs l'électronégativité diminue de haute en bas dans une même colonne.

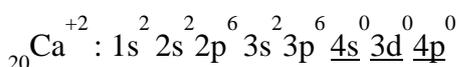
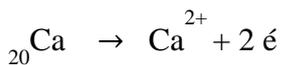


**Remarque :** les gaz rares n'ont pas d'électronégativité car leur couche de valence est saturée ils sont considérés comme éléments inertes.

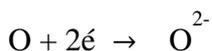
**V.3. 1. 6. Le Caractère métallique :**

C'est la faculté de perdre facilement les électrons externes, en effet l'élément recherche à acquérir la configuration de gaz rare le plus proche à lui.

Exemple :



Les non métaux au contraire tendent à capter des électrons :



## Exercices Chapitre V <sup>[12, 25]</sup>

### Exercice 1

1) Donner la position des éléments suivants dans le tableau périodique :

${}_{7}\text{N}$ ,  ${}_{17}\text{Cl}$ ,  ${}_{21}\text{Sc}$ ,  ${}_{24}\text{Cr}$ ,  ${}_{26}\text{Fe}$ ,  ${}_{29}\text{Cu}$ ,  ${}_{30}\text{Zn}$ ,  ${}_{47}\text{Ag}$

2) Le césium (Sb) appartient à la même famille que l'azote ( ${}_{7}\text{N}$ ) et à la même période que l'argent ( ${}_{47}\text{Ag}$ ).

Donner sa configuration électronique et son numéro atomique Z.

3) Déterminer l'énergie de la première ionisation de l'azote ( ${}_{7}\text{N}$ ).

### Exercice 2

Soit les atomes suivants : C(6), P(15), V(23), Cr(24), Co(27) et Zn(30).

1) Donner la localisation de ces éléments dans le tableau périodique (indiquer le groupe et la période), précisez les électrons de cœur et les électrons de valence, ainsi que le nombre d'électrons célibataires.

2) Classer ces éléments par ordre croissant pour les éléments appartenant à la même période, puis au même groupe par rapport à leurs:

- L'Energie d'ionisation
- Le rayon
- L'électronégativité

### Exercice 3

Classer dans chaque série, les éléments suivants selon leur rayon croissant :

Série 1:  ${}_{55}\text{Cs}$ ,  ${}_{9}\text{F}$ ,  ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{3}\text{Li}$ ,  ${}_{7}\text{N}$ .

Série 2:  ${}_{13}\text{Al}$ ,  ${}_{49}\text{In}$ ,  ${}_{9}\text{F}$ ,  ${}_{8}\text{O}$ ,  ${}_{14}\text{Si}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ .

## Corrigé des exercices chapitre V

### Exercice 1

1) la position des éléments suivants dans le tableau périodique :

Eléments	Structure électronique	Période	Groupe
${}_{7}\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	2	V <sub>A</sub>
${}_{17}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	3	VII <sub>A</sub>
${}_{21}\text{Sc}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$	4	III <sub>B</sub>

${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$	4	VI <sub>B</sub>
${}_{26}\text{Fe}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$	4	VIII <sub>B</sub>
${}_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$	4	I <sub>B</sub>
${}_{30}\text{Zn}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	4	II <sub>B</sub>
${}_{47}\text{Ag}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$	5	I <sub>B</sub>

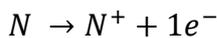
2) configuration électronique et son numéro atomique Z du Sb:

- le Sb appartient à la même famille que le  ${}_{7}\text{N}$  c.à.d. que le Sb appartient à la famille VA (sa configuration électronique termine par  $np^3$ )

- le Sb appartient à la même période que le  ${}_{47}\text{Ag}$  c.à.d. que le Sb appartient à la période 5 ( $n = 5$ )

Sb :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$  (période 5 et groupe V<sub>A</sub>) avec  $Z = 51$  (nombre atomique)

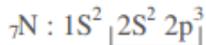
3) l'énergie de la première ionisation du Carbone ( ${}_{7}\text{N}$ ) :



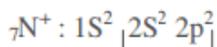
$$PI_1 = |E_{N^+} - E_N|$$

$$E_{N^+} = 2E_{1s} + 4E'_{2s2p}$$

$$E_N = 2E_{1s} + 5E_{2s2p}$$



$$Z_{\text{eff}} = 7 - (4 \times 0,35 + 2 \times 0,85) \Rightarrow \boxed{Z_{\text{eff}} = 3,9}$$



$$Z'_{\text{eff}} = 7 - (3 \times 0,35 + 2 \times 0,85) \Rightarrow \boxed{Z'_{\text{eff}} = 4,25}$$

$$PI_1 = |(2E_{1s} + 4E'_{2s2p}) - (2E_{1s} + 5E_{2s2p})|$$

$$\Rightarrow PI_1 = |4E'_{2s2p} - 5E_{2s2p}| \Rightarrow PI_1 = 4 \frac{(-13,61) \times Z_{\text{eff}}^2}{n^2} - 5 \frac{(-13,61) \times Z_{\text{eff}}^2}{n^2}$$

$$PI_1 = 4 \frac{(-13,61) \times (4,25)^2}{2^2} - 5 \frac{(-13,61) \times (3,9)^2}{2^2} \Rightarrow \boxed{PI_1 = 12,93 \text{ eV}}$$

## Exercice 2

1) Localisation :

Eléments	Structure électronique	Période	Groupe	Electron de cœur	Electron de valence	Electron célibataire
${}_{6}\text{C}$	$1S^2 2S^2 2P^2$	2	IV <sub>A</sub>	$1S^2$	$2S^2 2P^2$	2 e-
${}_{15}\text{P}$	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^3$	3	V <sub>A</sub>	$1S^2 2S^2 2P^6$	$3S^2 3P^3$	3 e-

${}_{23}\text{V}$	$1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6$ $3\text{d}^3 4\text{S}^2$	4	$\text{V}_B$	$1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6$ $3\text{S}^2 3\text{P}^6$ $3\text{P}^6$	$3\text{d}^3 4\text{S}^2$	3 e-
${}_{24}\text{Cr}$	$1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6$ $3\text{d}^5 4\text{S}^1$	4	$\text{VI}_B$	$1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6$ $3\text{S}^2 3\text{P}^6$	$3\text{d}^5 4\text{S}^1$	6 e-
${}_{27}\text{Co}$	$1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6$ $3\text{d}^7 4\text{S}^2$	4	$\text{VIII}_B$	$1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6$ $3\text{S}^2 3\text{P}^6$	$3\text{d}^7 4\text{S}^2$	3 e-
${}_{30}\text{Zn}$	$1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6$ $3\text{d}^{10} 4\text{S}^2$	4	$\text{II}_B$	$1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6$ $3\text{S}^2 3\text{P}^6$	$3\text{d}^{10} 4\text{S}^2$	0 e-
${}_{32}\text{Ge}$	$1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6 3\text{S}^2 3\text{P}^6$ $4\text{S}^2 3\text{d}^{10} 4\text{P}^2$	4	$\text{IV}_A$	$1\text{S}^2 2\text{S}^2 2\text{P}^6$ $3\text{S}^2 3\text{P}^6$	$4\text{S}^2 3\text{d}^{10}$ $4\text{P}^2$	2e-

## 2) Classement:

Dans une colonne: (de haut en bas) Quand Z augmente : le rayon atomique (ra) augmente  
Energie d'ionisation et électronégativité diminuent

Dans une période : (de gauche à droite) Quand Z augmente : le rayon atomique (ra) diminue  
Energie d'ionisation (EI) et électronégativité augmentent

a) Energie d'ionisation :  $\text{EI}(\text{V}) < \text{EI}(\text{Cr}) < \text{EI}(\text{Co}) < \text{EI}(\text{Zn}) < \text{EI}(\text{Ge})$  (par rapport à la même période)

$\text{EI}(\text{Ge}) < \text{EI}(\text{C})$  (par rapport à la même colonne)

b) rayon atomique :  $\text{ra}(\text{Ge}) < \text{ra}(\text{Zn}) < \text{ra}(\text{Co}) < \text{ra}(\text{Cr}) < \text{ra}(\text{V})$  (par rapport à la même période)  
 $\text{ra}(\text{C}) < \text{ra}(\text{Ge})$  (par rapport à la même colonne)

c) L'électronégativité :  $\text{V} < \text{Cr} < \text{Co} < \text{Zn} < \text{Ge}$  (par rapport à la même période)

$\text{Ge} < \text{C}$  (par rapport à la même colonne)

## Exercice 3

Dans chacune des deux séries suivantes, classer les éléments dans l'ordre croissant du rayon de leurs atomes.

Dans une même période, le rayon ionique diminue quand le nombre d'oxydation augmente. Dans le même groupe, le rayon ionique augmente de haut en bas.

Série 1 :  ${}_{55}\text{Cs}$ ,  ${}_{9}\text{F}$ ,  ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{3}\text{Li}$ ,  ${}_{7}\text{N}$ .

${}_{55}\text{Cs}$  :  $1\text{s}^2, 2\text{s}^2, 2\text{p}^6, 3\text{s}^2, 3\text{p}^6, 4\text{s}^2, 3\text{d}^{10}, 4\text{p}^6, 5\text{s}^2, 4\text{d}^{10}, 5\text{p}^6, 6\text{s}^1$ .

: $[\text{Xe}] 6\text{s}^1$ . (L:6, G:IA)

${}_{9}\text{F}$  :  $1\text{s}^2, 2\text{s}^2, 2\text{p}^5$ . (L:2, G:VIIA)

${}_{19}\text{K}$  :  $1\text{s}^2, 2\text{s}^2, 2\text{p}^6, 3\text{s}^2, 3\text{p}^6, 4\text{s}^1$ .  $[\text{Ar}] 4\text{s}^1$ . (L:4, G:IA)

${}_{3}\text{Li}$  :  $1\text{s}^2, 2\text{s}^1$ . (L:2, G:IA)

${}_{7}\text{N} : 1 s^2, 2 s^2, 2 p^3$ . (L:2, G:VA)

F      N      Li      K      Cs  
—————→  
La croissance de rayon de l'atome

Série 2 :  ${}_{13}\text{Al}$ ,  ${}_{49}\text{In}$ ,  ${}_{9}\text{F}$ ,  ${}_{8}\text{O}$ ,  ${}_{14}\text{Si}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ .

${}_{49}\text{In} : 1 s^2, 2 s^2, 2 p^6, 3 s^2, 3 p^6, 4 s^2, 3 d^{10}, 4 p^6, \underline{5 s^2}, 4 d^{10}, \underline{5 p^1}$ .

:[Kr] 5 s<sup>2</sup>, 4 d<sup>10</sup>, 5 p<sup>1</sup>. (L:5, G:IIIA)

${}_{9}\text{F} : 1 s^2, 2 s^2, 2 p^5$ . (L:2, G:VIIA)

${}_{13}\text{Al} : 1 s^2, 2 s^2, 2 p^6, 3 s^2, 3 p^1$ . [Ne], 3s<sup>2</sup>, 3 p<sup>1</sup>. (L:3, G:IIIA)

${}_{8}\text{O} : 1 s^2, 2 s^2, 2 p^4$ . (L:2, G:VIA)

${}_{14}\text{Si} : 1 s^2, 2 s^2, 2 p^6, 3 s^2, 3 p^2$ . [Ne], 3s<sup>2</sup>, 3 p<sup>2</sup>. (L:3, G:IVA)

${}_{16}\text{S} : 1 s^2, 2 s^2, 2 p^6, 3 s^2, 3 p^4$ . [Ne], 3s<sup>2</sup>, 3 p<sup>4</sup>. (L:3, G:VIA)

F      O      S      Si      Al      In  
—————→  
La croissance de rayon de l'atome

# Chapitre VI :

# Liaisons Chimique

Pré-requis :

- Structures électroniques des atomes, couches et électrons de valence, doublets électroniques liants et non liants.
- Notions mathématiques : géométrie dans l'espace.

Compétences visées :

- Etablir un schéma de Lewis pour une espèce chimique donnée en vérifiant la règle de l'octet.
- Prévoir la géométrie des molécules en utilisant la théorie V.S.E.P.R
- Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent.
- Savoir représenter les diagrammes des orbitales moléculaires.

## Chapitre VI :

### Liaisons Chimique

#### VI. 1. La liaison covalente dans la théorie de Lewis <sup>[21]</sup>

##### VI. 1. 1. couche de valence

À l'état fondamental, les électrons de la couche dont le nombre quantique principal n est le nombre le plus élevé jouent le rôle principal dans les réactions, ce sont eux, en particulier qui participent à la formation des liaisons entre atomes. On appelle cette couche : la couche de valence ou couche externe, ou couche périphérique. L'existence dans cette couche de doublets d'électrons, d'électrons célibataires ou d'orbitaux atomiques vides (cases vides), détermine les propriétés chimiques d'un élément donné.

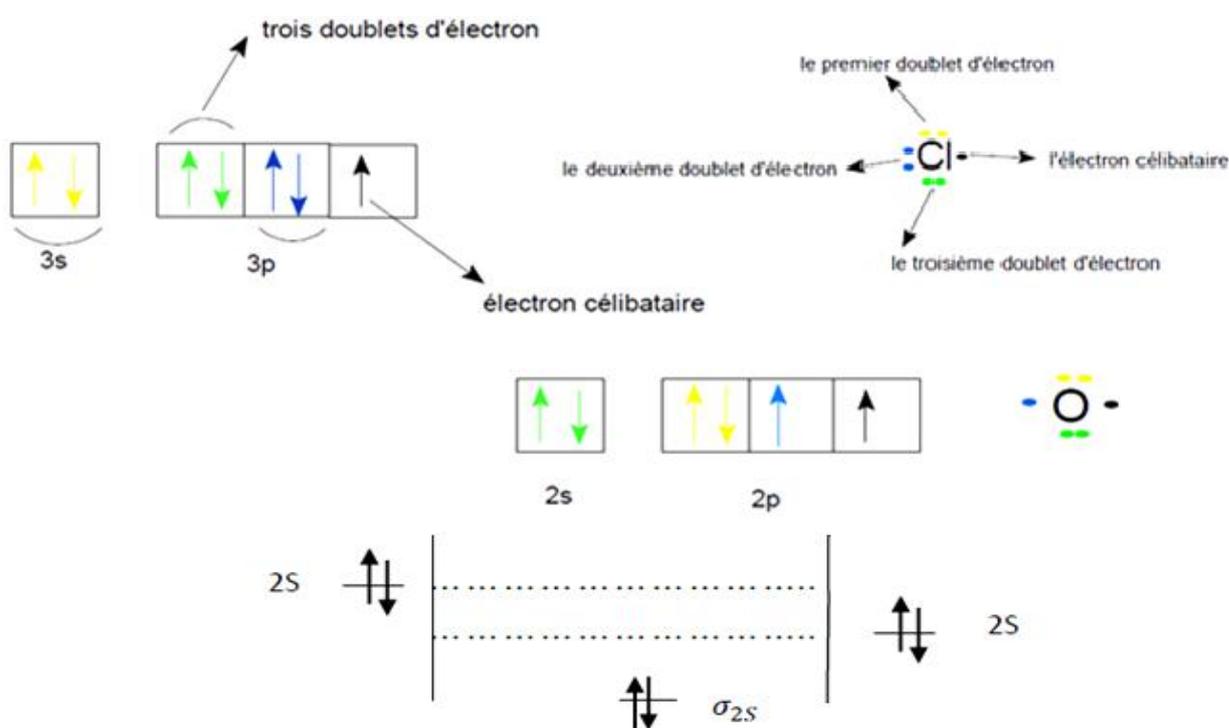
Exemple :

${}_6\text{C} : 1s^2 (2s^2 2p^2)$  : le nombre maximum de nombre quantique principal n est 2 donc la couche périphérique est la  $(2s^2 2p^2)$

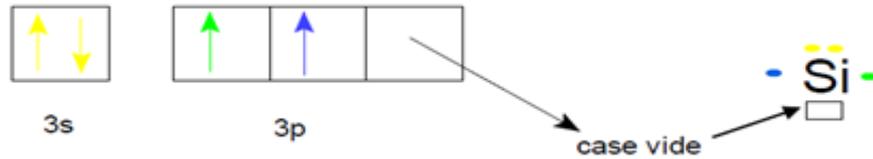
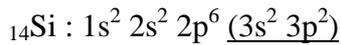
${}_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 (3s^2 3p^5)$

Le nombre maximum dans ce cas est n=3, de même nous remarquons que la couche de valence comporte trois doublets d'é et un é célibataire.

${}_8\text{O} : 1s^2 (2s^2 2p^4)$



La couche de valence de l'oxygène possède deux doublets et deux électrons célibataires.



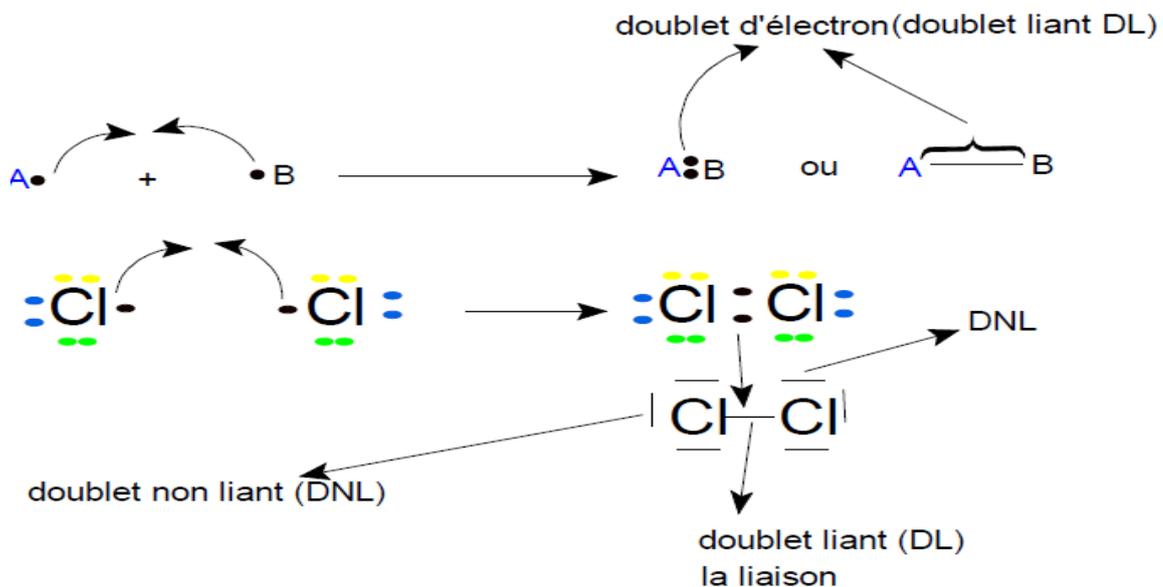
La couche de valence du silicium possède un doublet, deux électrons célibataires et une case vide.

- On peut généralement utiliser la représentation de Lewis, elle consiste à matérialiser les électrons de la couche de valence (externes) par des points disposés autour du symbole de l'élément et la case vide par un rectangle.

## VI. 1. 2. Les différents types de liaisons : la liaison covalente, la liaison dative, la liaison ionique et la liaison polarisée <sup>[26, 27]</sup>

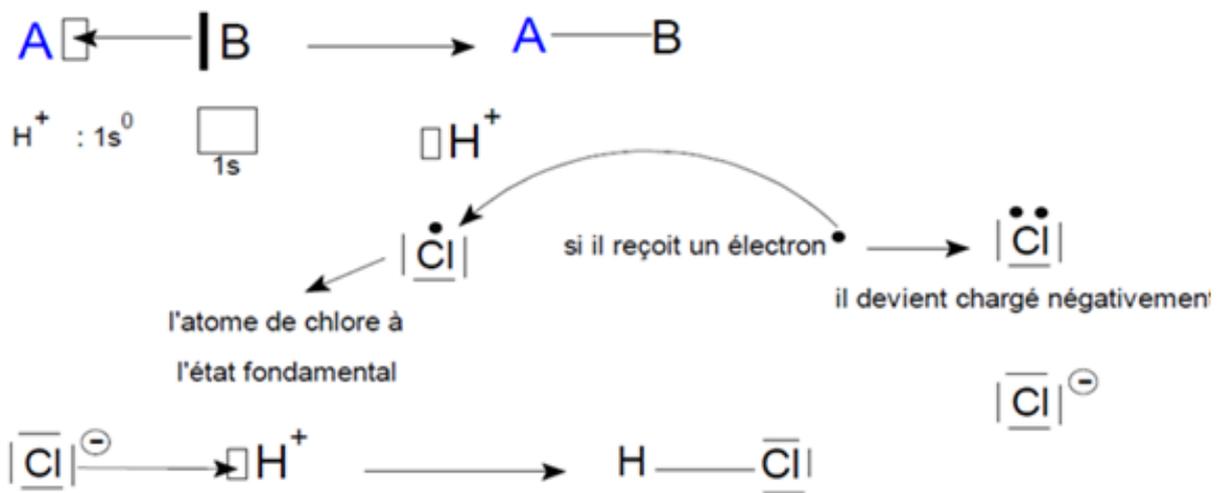
### a. La liaison covalente :

Quand deux atomes se trouvent en contact, ils peuvent mettre en commun leurs électrons de valence et former ainsi une liaison. Chacun des deux atomes fournit l'un de ses électrons célibataires de la couche de valence occupant seul une case quantique (c'est-à-dire électron célibataire) ces deux électrons s'apparient pour former une liaison entre l'atome A et B. la liaison covalente est une liaison forte de type  $\sigma$ .



### b. La liaison dative (coordination) :

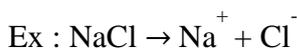
Elle se forme entre deux atomes, l'un des deux atomes (atome B) (le donneur) fournit un doublet de sa couche externe, l'autre atome (l'atome A) (accepteur) qui comporte une lacune électronique (case vide) dans sa couche de valence (rectangle) reçoit ce doublet.



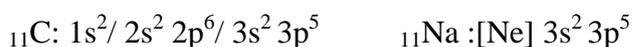
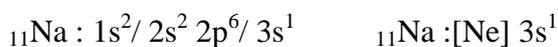
### c. La liaison ionique :

Si les deux atomes A et B de la molécule A-B ont une différence importante d'électronégativité, l'élément le plus électronégatif prend l'électron de l'autre élément le moins électronégatif. La molécule est constituée de deux ions  $A^+$  et  $B^-$ .

Il n'y a plus une mise en commun d'électrons entre les deux atomes qui forment la liaison, mais transfert d'électron d'un atome à un autre. C'est la liaison ionique.



Exemple : soit le cristal NaCl



Lorsque Na et Cl sont en présence l'un de l'autre, Na cède son électron  $3s^1$ , il acquiert la structure électronique de l'argon



La cohérence entre les ions est assurée par l'attraction électronique qui s'exerce entre les charges opposées qu'ils portent  $Na^+Cl^-$

### d. Polarisation des liaisons :

Lorsque deux atomes liés par covalence sont identiques ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$  ...etc) le doublet qu'ils ont en commun est équitablement partagé entre les deux, il se trouve en moyenne à égale distance des deux noyaux, le nuage électronique est symétrique par rapport au plan perpendiculaire à l'axe de la liaison A-B.

Par contre si les deux atomes ne sont pas identiques ( $HCl$ ,  $CO$ , .....etc) l'un est plus électronégatif par rapport à l'autre, il attire plus les électrons vers lui, le nuage électronique n'est pas

symétrique tout au long de la liaison, il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif. On dit que la liaison covalente est polarisée. L'élément le plus électronégatif présente un excès de charge négative  $\delta^-$  par contre l'autre présente un déficit de charge  $\delta^+$



Dans ces cas intermédiaire, la liaison est dite polarisée, et on parle de liaison covalente à caractère ionique partiel.

Plus la différence d'électronégativité entre deux éléments est grande plus leur liaison sera polarisée et plus le caractère ionique sera accentué.

Si un élément A d'électronégativité EN(A) et un élément B d'électronégativité EN(B). Lorsque ces deux éléments sont mis en présence l'un de l'autre :

- Si  $EN(A) - EN(B) = 0$  donc la liaison A-B sera covalente pure

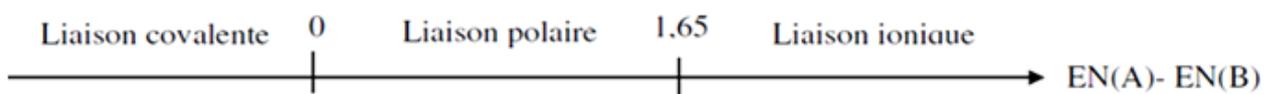
Ex :  $\text{Cl}_2$  :  $EN(\text{Cl}) = 3,16$

- Si  $EN(A) - EN(B) < 1,65$  donc la liaison sera covalente avec certain caractère ionique ou liaison polaire

Ex : HCl

$EN(\text{Cl}) = 3,16$  ;  $EN(\text{H}) = 2,1$      $EN(\text{Cl}) - EN(\text{H}) = 1,06$

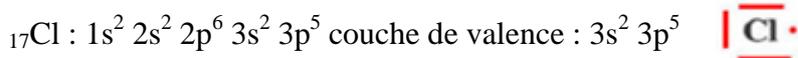
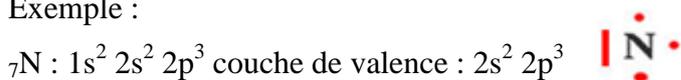
- Si  $EN(A) - EN(B) > 1,65$  donc la liaison sera ionique



### VI. 1. 3. diagramme de Lewis des molécules et des ions moléculaires

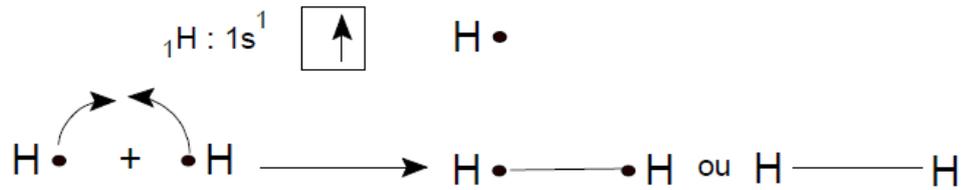
Lewis a proposé en 1919, un modèle auquel il définit la liaison covalente comme étant le résultat d'un partage d'électrons : entre deux atomes les schémas de Lewis permet de représenter la liaison, en visualisant la répartition des électrons de valence des atomes au sein des molécules neutres et les ions. Les électrons célibataires sont représentés par des points, les doublets (paires) d'électrons sont désignés par des tirets, on distingue des doublets liants (DL) et les doublets non liants (DNL).

Exemple :



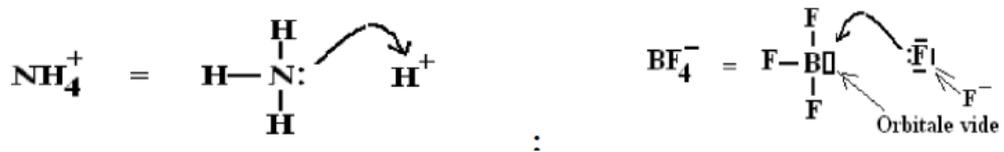
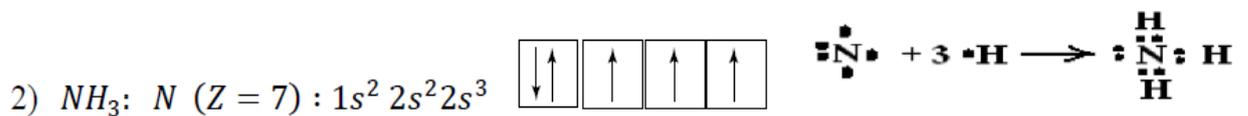
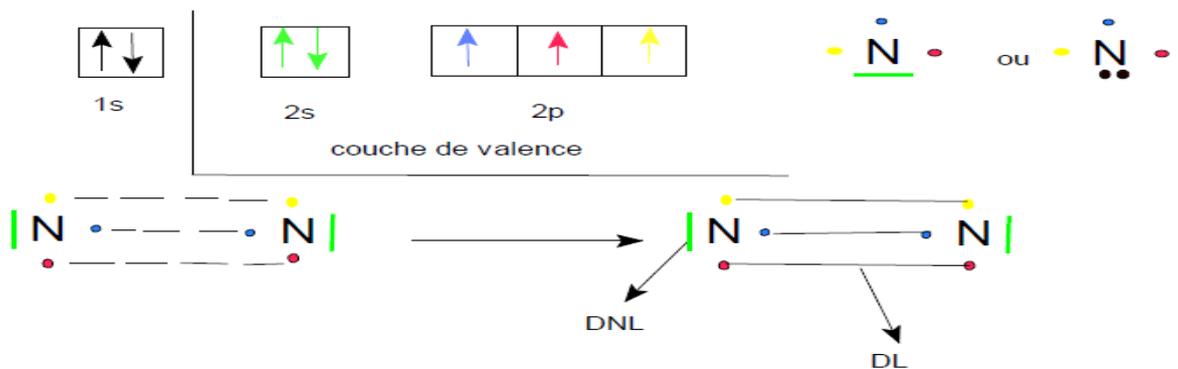
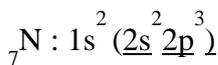
Exemple d'application sur les molécules:

Formation de la liaison covalente au sein de la molécule de dihydrogène H<sub>2</sub>



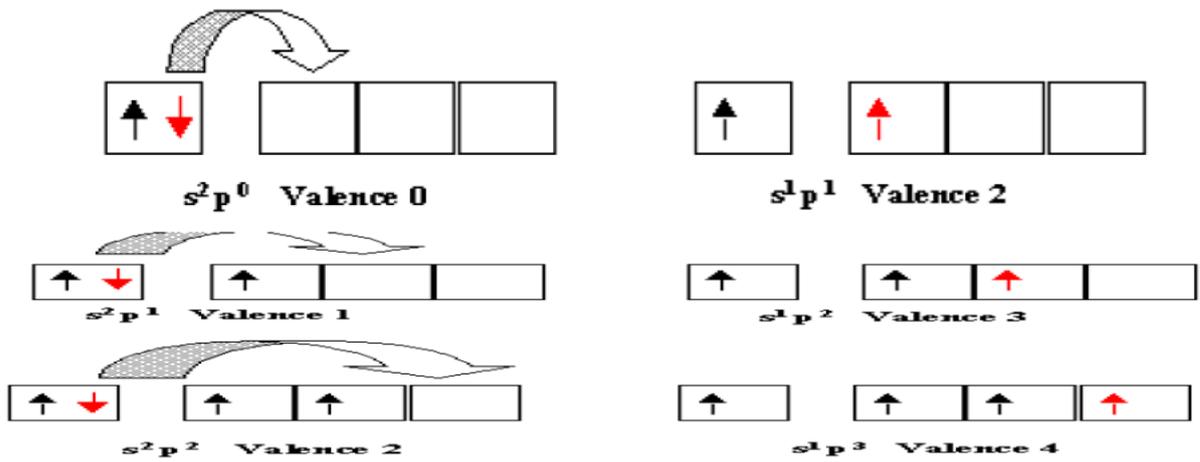
Formation de la liaison covalente au sein de la molécule de diazote N<sub>2</sub>

Lewis s'intéresse aux électrons de la couche de valence

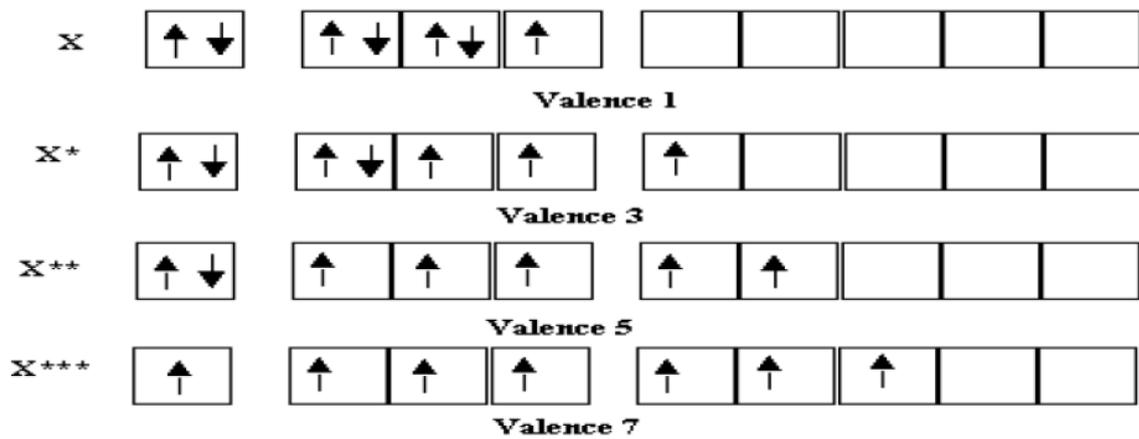


- **Notion de valence excitation des atomes**

Pour avoir le schéma des molécules selon Lewis, l'état fondamental n'est pas suffisant pour toutes les possibilités ; alors on est amené 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

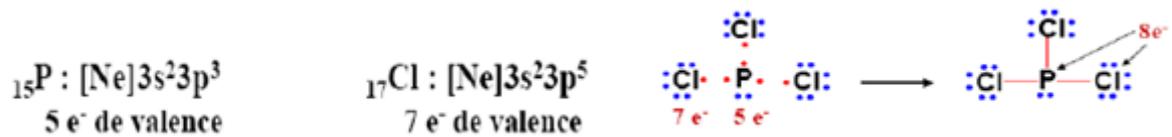


D'autres éléments peuvent avoir plusieurs valences comme les halogènes et acquérir les valence 3, 5 et 7 par l'excitation successive sur les sous niveaux (d)

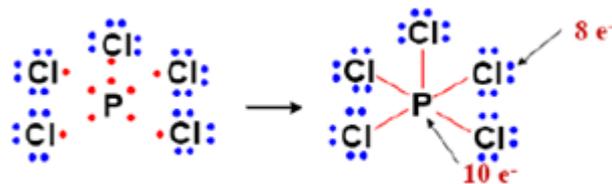


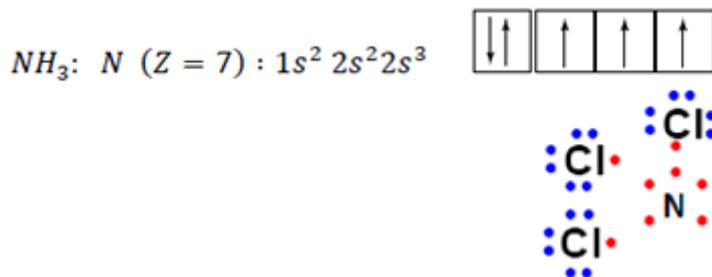
Exemple :

Formation de  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{NCl}_5$



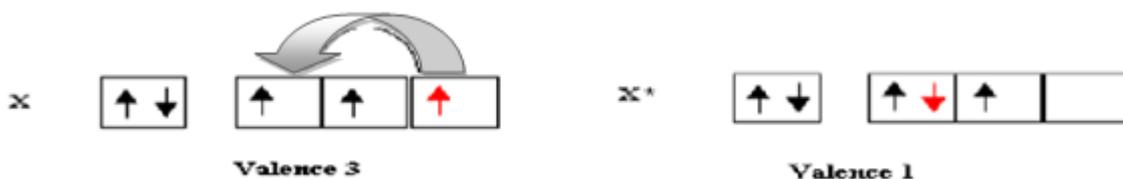
En utilisant la sous couche (d), la valence du phosphore passe à 8 (8 électrons célibataires) :





Le  $NCl_5$  n'existe pas car la sous-couche (d) n'existe pas dans la structure de l'Azote N, et l'excitation des électrons est impossible.

**Remarque :** Les états excités sont signalés par des étoiles (\*) placées en exposant. Le nombre d'étoiles correspond au nombre d'excitation. 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 désappairer des doublets pour obtenir des électrons célibataires, il est possible d'appairer des électrons célibataires pour obtenir des doublets et ainsi diminuer la valence.



#### VI. 1. 4. La liaison covalente dans la théorie de Lewis

On désigne par liaison toutes les interactions mises en jeu pour maintenir les atomes ensemble formant ainsi des molécules stables.

Considérations :

- Plus la liaison chimique est forte, plus l'énergie nécessaire pour 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 de valence.

Les gaz rares ( $ns^2 np^6$ ) 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 8 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 :  $Mg \rightarrow Mg^+$  (Ne) ;  $Br \rightarrow Br^-$  (Ker)

**Remarque :**

Les gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), ont une couche de valence naturellement complète, et ne s'unissent donc pas à d'autres atomes : leur valence est de 0. Pour cette raison, on les trouve dans la nature sous la forme de gaz monoatomiques.

**VI. 1. 5. La Liaison covalente polarisée, moment dipolaire et caractère ionique partielle de la liaison**

Cette liaison polarisée possède un moment dipolaire ( $\mu$ ) qui est une grandeur vectorielle caractérisée par :

- une direction : celle de la liaison ;
- Sens : du pôle (+) vers pôle (-) ;
- Intensité :

$$\mu = q \cdot d \tag{73}$$

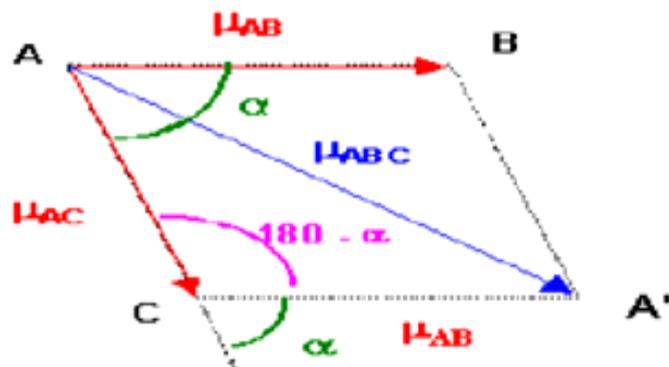
Avec : q : charge électrique

d : distance séparant les deux charges

Il est exprimé en Coulomb (C.m) ou en DEBYE (D) avec  $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$



Pour les atomes poly-atomiques, les moments dipolaires des liaisons s'ajoutent vectoriellement.



Théorème de Pythagore : le triangle ACA' :

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \cdot \mu_{AB} \cdot \mu_{AC} \cos(180 - \alpha) \quad (74)$$

$$\mu_{ABC}^2 = \mu_{AB}^2 + \mu_{AC}^2 - 2 \cdot \mu_{AB} \cdot \mu_{AC} \cos(\alpha) \quad (75)$$

**Remarque :**

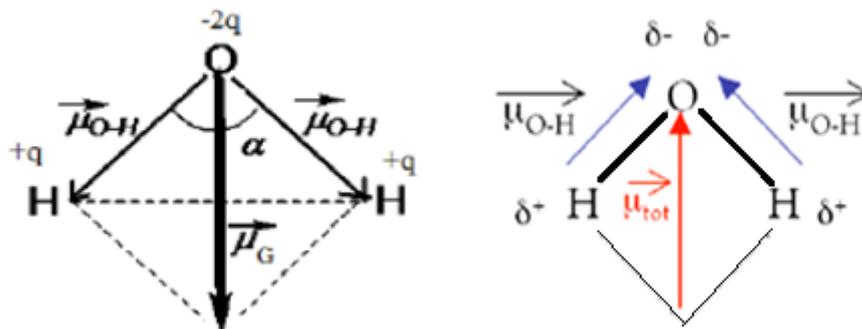
*Le moment dipolaire permanent d'une molécule poly atomique est la somme vectorielle des moments dipolaires de liaisons*

## VI.2. Ionicité des liaisons

On exprime l'ionicité d'une liaison par son pourcentage d'ionicité. Il est donné par la relation :

$$C.I = \frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_{\text{theorique}}} \cdot 100 = \frac{q \cdot d}{e \cdot d} \cdot 100 = \frac{q}{e} \cdot 100 \quad (75)$$

Exemple : Calculer  $\mu_{\text{O-H}}$  et le caractère ionique partiel de cette liaison dans la molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sachant que  $d(\text{O}, \text{H})=0,958 \text{ \AA}$ ,  $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}+ 105^\circ$ ,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}=1,87 \text{ D}$



$$\cos \frac{\alpha}{2} = \frac{\mu_G}{2} \Rightarrow \mu_{\text{O-H}} = \frac{\mu_G}{2} \cdot \cos \frac{\alpha}{2} = \frac{1,87}{2} \cdot 0,609 = 1,535 \text{ D} = 5,06 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

$$\mu_{\text{O-H}} = q \cdot d \Rightarrow q = \frac{\mu_{\text{O-H}}}{d} = \frac{5,06 \cdot 10^{-30}}{0,958 \cdot 10^{-10}} = 5,28 \cdot 10^{-20} \text{ Cm}$$

$$C.I = \frac{q}{e} = \frac{5,28 \cdot 10^{-20}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,33. \text{ le caractère ionique partiel est de } 33\%.$$

## VI. 2. Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR

La géométrie d'une molécule est déterminée par la définition de la position relative de la molécule dans l'espace, ces positions relatives dépendent de deux paramètres :

- les distances entre atomes c'est les longueurs des liaisons
- les angles entre atomes formant la molécule.

Elle permet de prévoir de manière simple la forme géométrique des molécules à partir de le schéma de Lewis.

V.S.E.P.R signifie : Valence Shell Electronic Pairs Repulsion ou Repulsion des Pairs Electronique de la couche de valence.

On note cette dernière comme suit :



**A** : l'atome central

**X** : tout atome lié à A (m : nombre de liaison)

**E** : tout doublet non liant (DNL) de l'atome central A (n : nombre de DNL)

La somme (n+m) appelé nombre total de doublets renseigne sur la géométrie de base de la molécule.

Ainsi en fonction de n+m on prévoit la géométrie de la molécule.

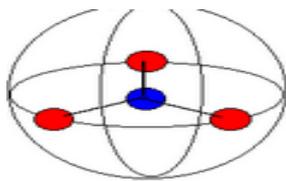
n+m=2 forme linéaire  $\alpha=180^\circ$

n+m=3 forme triangulaire  $\alpha=120^\circ$

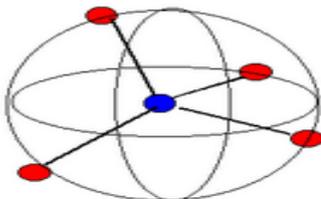
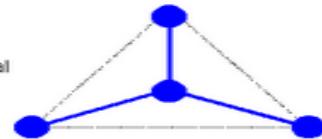
n+m=4 forme tétraédrique  $\alpha=109^\circ$

n+m=5 forme bipyramide à base triangulaire  $\alpha=90^\circ$  et  $120^\circ$

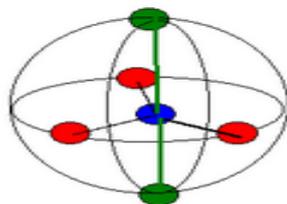
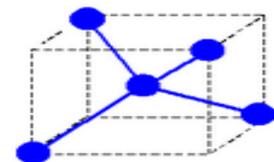
n+m=6 forme octaédrique  $\alpha=90^\circ$



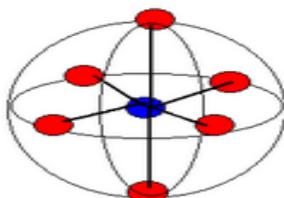
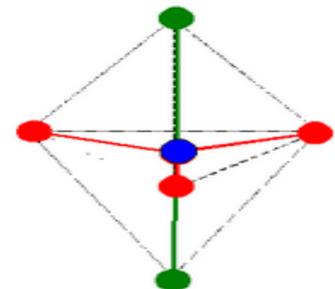
**3 doublets**  
Figure de répulsion : Triangle équilatéral  
3 angles de  $120^\circ$   
Figure plane  
Tous les sommets sont équivalents



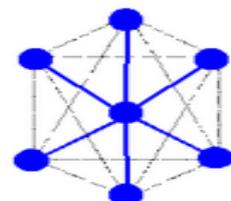
**4 doublets**  
Figure de répulsion : Tétraèdre  
Angles de  $109^\circ 27'$   
Figure inscrite dans un cube  
Tous les sommets sont équivalents

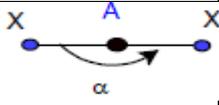
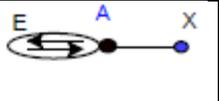
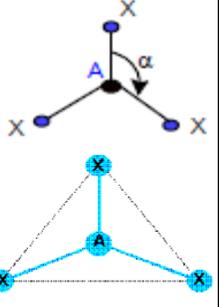
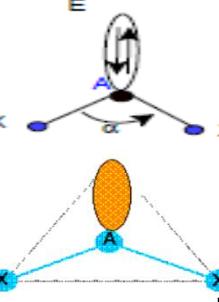
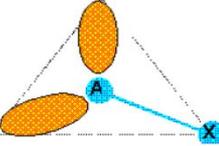
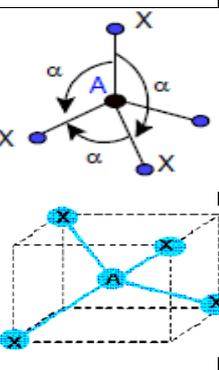
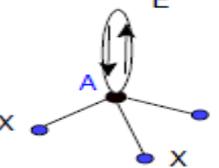


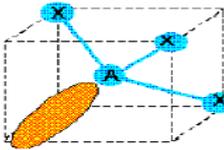
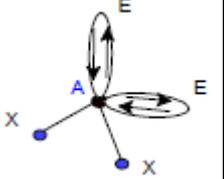
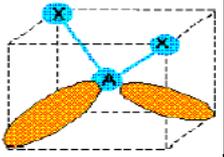
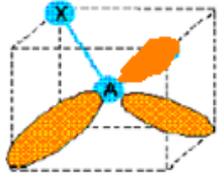
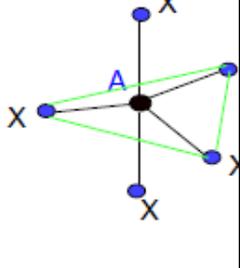
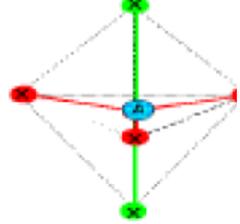
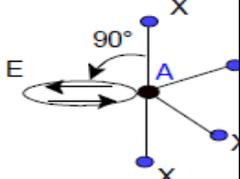
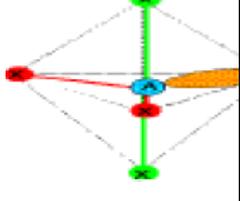
**5 doublets**  
Figure de répulsion : bi-pyramide à base triangulaire  
Angles de  $120^\circ$  et de  $90^\circ$   
Les sommets ne sont pas équivalents :  
**Sommets de type équatorial**  
**Sommets de type axial**



**6 doublets**  
Figure de répulsion : Octaèdre  
Angles de  $90^\circ$   
Tous les sommets sont équivalents



Nombre total de doublets (n+m)	Hybridation	Valeurs des angles entre doublets ( $\alpha$ )	Arrangement spatial (figure de répulsion)	Type (forme des molécules)		Nombre de liaison (n)	Géométrie des molécules	Représentation
2	sp	180	Droite	AX <sub>2</sub>	HCN CO <sub>2</sub>	2	Linéaire	
		Pas d'angle		AXE	N <sub>2</sub> CO	1		
3	sp <sup>2</sup>	120°	Triangle équilatéral	AX <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	3	Triangle équilatéral	
				AX <sub>2</sub> E	O <sub>3</sub>	2	En V	
				AX <sub>1</sub> E <sub>2</sub>		1	Linéaire	
4	sp <sup>3</sup>	109,48°	Tétraèdre	AX <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	4	Tétraèdre	
				AX <sub>3</sub> E	NH <sub>3</sub>	3	Pyramide à base triangulaire	

								
				$AX_2E_2$	$H_2O$	2	En V	 
				$AXE_3$		1	Linéaire	
5	$sp^3d$ Ou $dsp^3$	$120^\circ$ dans le plan équatorial $90^\circ$ entre les doublets perpendiculaires au plan	Bipyramide trigonal	$AX_5$	$PCl_5$	5	Bipyramide à base triangulaire	 
				$AX_4E_1$	$SF_4$	4	Tétraèdre déformé	 

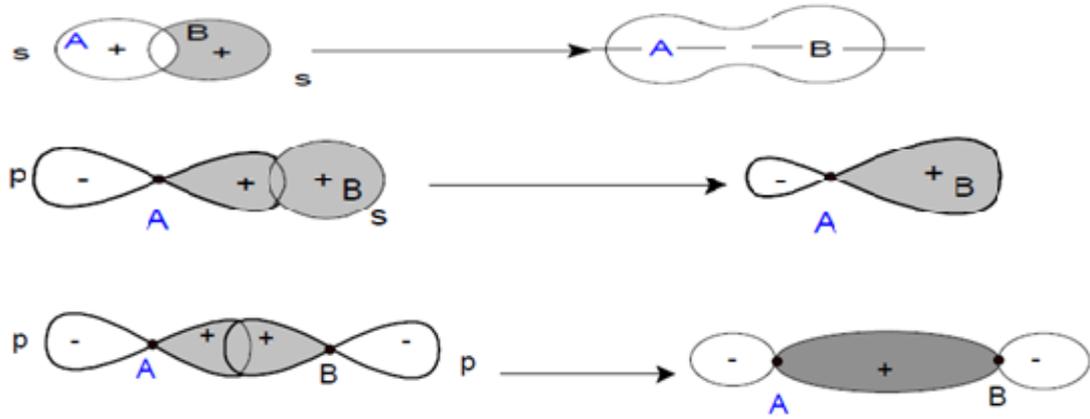
				$AX_3E_2$	$ClF_3$	3	En T	 
				$AX_2E_3$	$XeF_2$	2	Linéaire	 
				$AXE_4$		1	Linéaire	
6	$sp^3d^2$ Ou $d^2sp^3$	$90^\circ$	octaèdre	$AX_6$	$SF_6$	6	Bipyramide à base carrée (octaèdre)	 

				$AX_5E_1$	$BrF_5$	5	Pyramide à base carrée	
				$AX_4E_2$	$XeF_4$	4	Carrée plane	
				$AX_3E_3$		3	En T	
				$AX_2E_4$		2	Linéaire	

### VI. 3. Formation et nature des liaisons :

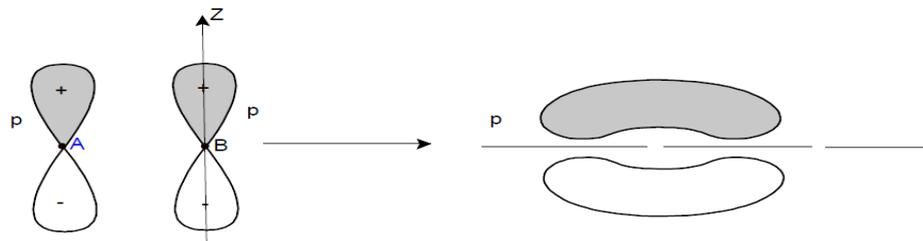
- recouvrement axial : liaison  $\sigma$

C'est un recouvrement de deux orbitales s, ou d'une orbitale s et d'une orbitale p, ou encore de deux orbitales p coaxiales, les O.M ainsi formées sont appelées orbitales  $\sigma$ , le recouvrement axial donne naissance de deux O.M sigma ( $\sigma, \sigma^*$ ) il y a une libre rotation autour de la liaison  $\sigma$ .



**- Recouvrement Latéral : liaison  $\pi$  \***

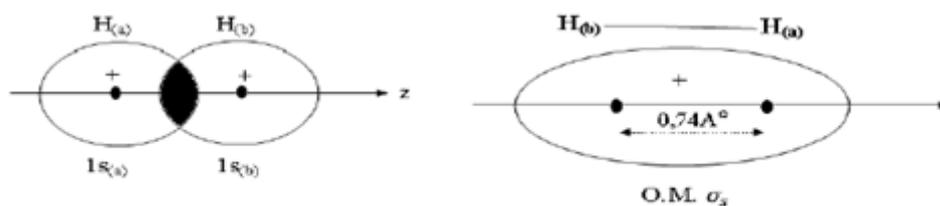
Il concerne les orbitales p dont les axes sont parallèles, ce recouvrement conduit à une orbitales  $\pi$ . les liaisons correspondantes sont plus faibles que les liaisons  $\sigma$ , en l'absence de symétrie axiale des O.M, les liaisons  $\pi$  ne permettent pas la rotation autour de la liaison  $\pi$ .



Exemple :

- Molécule  $H_2$

$1H : 1s^1$ , la liaison  $\sigma$  ( $H_{(a)} - H_{(b)}$ ) est obtenu par recouvrement axial des O.A  $1s_{(a)}$  et  $1s_{(b)}$

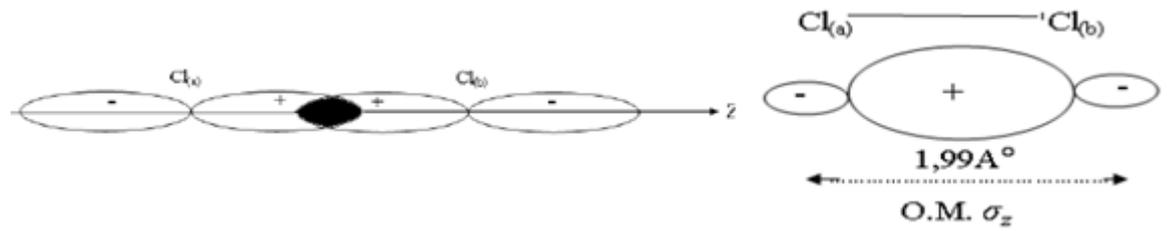


**Figure V1.1.** structure de la molécule  $H_2$

- Molécule  $Cl_2$

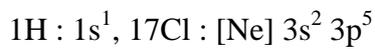


Les électrons mis en commun lors de la formation de la molécule Cl<sub>2</sub> occupent les O.A p.  
La liaison σ (Cl-Cl) résulte donc du recouvrement axial de deux O.A de type p.

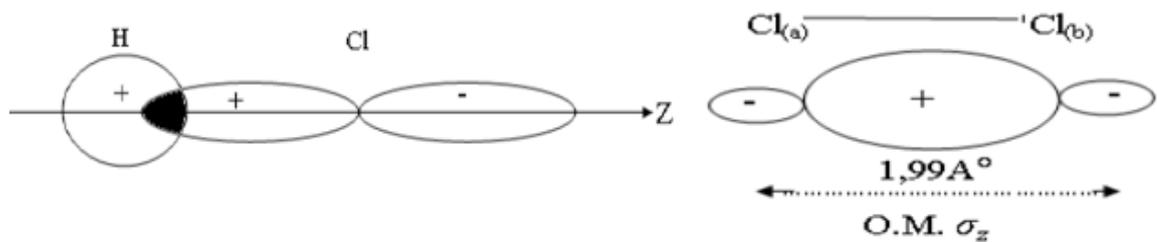


**Figure V1.2.** structure de la molécule Cl<sub>2</sub>

- Molécule HCl

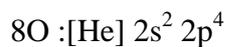


Lors de la formation de la liaison σ (H-Cl) il ya a recouvrement de l'O.A 1s de l'hydrogène et l'O.a 3p<sub>z</sub> du chlore.

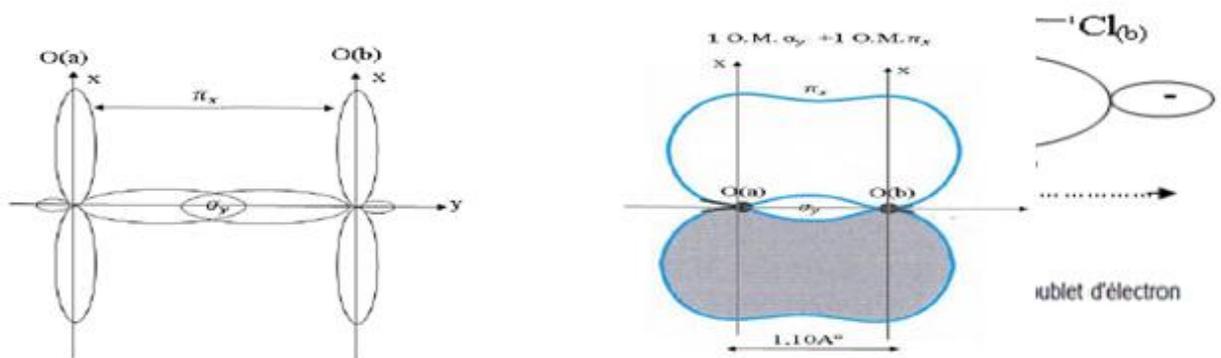


**Figure V1.3.** structure de la molécule HCl

- Molécule O<sub>2</sub>



L'oxygène possède deux électrons célibataires. Il pourra donc donner 2 liaisons ou encor 2 O.M, qui résultent de la fusion des deux orbitales atomiques p de chacun des deux atomes d'oxygènes.



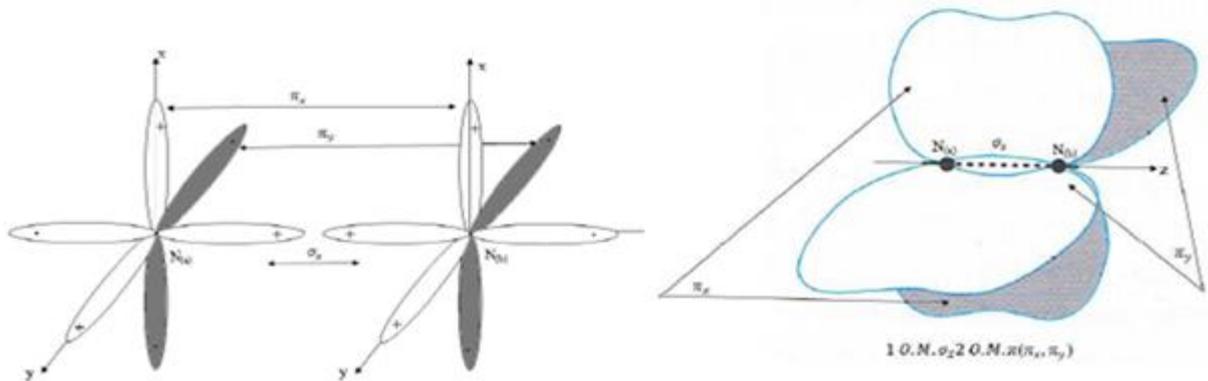
**Figure V1.4.** structure de la molécule O<sub>2</sub>

La cohésion des atomes O(a) et O(b) dans la molécule O<sub>2</sub> est assurés par deux liaisons différentes : une liaison  $\sigma_z$  qui provient du recouvrement axial  $2P_{Z(a)} - 2P_{Z(b)}$  et une liaison  $\pi_x$  qui résulte du recouvrement latéral des deux O.A  $2P_{X(a)} - 2P_{X(b)}$

- Molécule N<sub>2</sub>

7N : [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>

L'atome d'azote possède 3 électrons célibataires sur sa couche de valence. La formation de la molécule N<sub>2</sub> résulte de la mise en commun de 3 doublets, soit formation de 3 O.M.



**Figure V1.5.** structure de la molécule N<sub>2</sub>

#### IV.4 . Théorie des orbitales moléculaires

##### IV.4.1 : Définition :

L'orbitale moléculaire est un modèle utilisé en chimie quantique pour décrire les états électroniques au niveau des molécules.

Rappelons que, pour un atome donné, l'électron est décrit par une fonction d'onde appelé orbitale atomique (O A).

La théorie des orbitales moléculaires considère que l'électron de la molécule est décrit par une fonction d'onde appelée orbitales moléculaires(OM).

Les orbitales moléculaire s sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO).

##### IV.4.2 : Connaitre la liaison.

L'orbitale moléculaire OM, consiste en un recouvrement de deux orbitales atomiques (OA) selon la fourmi des OA, le recouvrement orbitale sera axial ou latéral.

- Liaison axiale ou liaison  $\sigma$ . Vient de l'interaction des OA (S-S, ou S-PZ ou PZ-PZ)
- Liaison latérale ou liaison  $\pi$ . Vient de l'interaction des OA (PYPY).

#### IV.4.3 : Position des OM par rapport aux OA :

On ne résonne que sur les électrons de valence.

- Les OM liantes auront une énergie inférieure aux OA du départ
  - Les OM anti liantes auront une énergie supérieure aux OA du départ
- OM liantes sont au dessous des OA.  
OM anti liantes sont au dessus des OA (représentées par l'indice \*)

#### IV.4.4 : Construction d'un diagramme d'OM :

Les constructions d'orbitales moléculaires sont généralement représentées sur un diagramme énergétique avec aux extrémités gauche et droite les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de départ, et au centre les orbitales moléculaires.

- On identifie les orbitales de valence de chaque atome.
- On place les OA des deux atomes de part et d'autre d'un espace destiné au tracé des OM.
- On positionne les OA en énergie, en tenant compte de l'électronégativité des atomes :

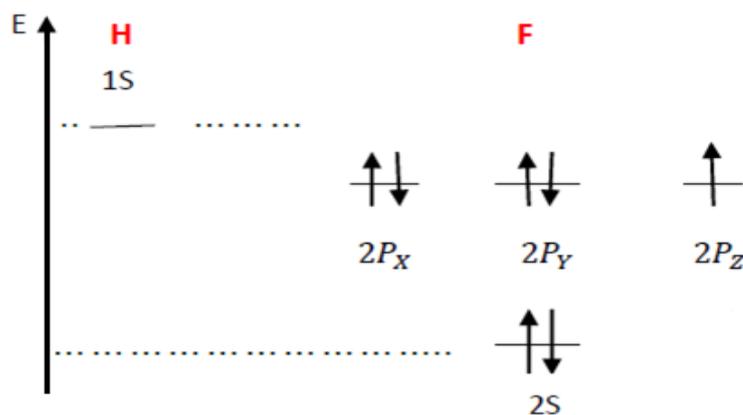
$$B < C < H < O < F$$

- Si deux atomes ne sont pas identiques, les OA n'ont pas la même énergie, l'atome le plus Électronégatif est celui dont les OA sont situées le plus bas.

Exemple : H et F.

H : 1é sur la couche externe 1S

F : 7é sur la couche externe 2S, 2P<sub>X</sub>, 2P<sub>Y</sub>, 2P<sub>Z</sub>



#### IV.4.5 : Niveau d'énergie des OM $\sigma_{1S}$ (liantes) et $\sigma_{1S}^*$ (anti liantes).

La méthode LCAO (combinaison linéaire des OA), permet de définir les fonctions des OM et leur Energie telle que :

L'énergie de l'OM  $\sigma_{1S} <$  l'énergie de l'OA1S  $<$  l'énergie de l'OM  $\sigma_{1S}^*$

Exemple 1 : pour H<sub>2</sub>

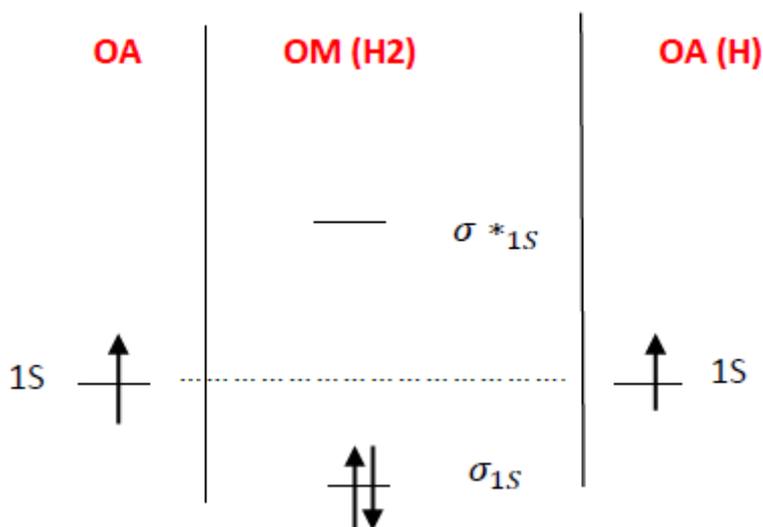


Figure VI.5. Diagramme de niveau d'énergie pour H<sub>2</sub>

Exemple 2: pour He<sub>2</sub>

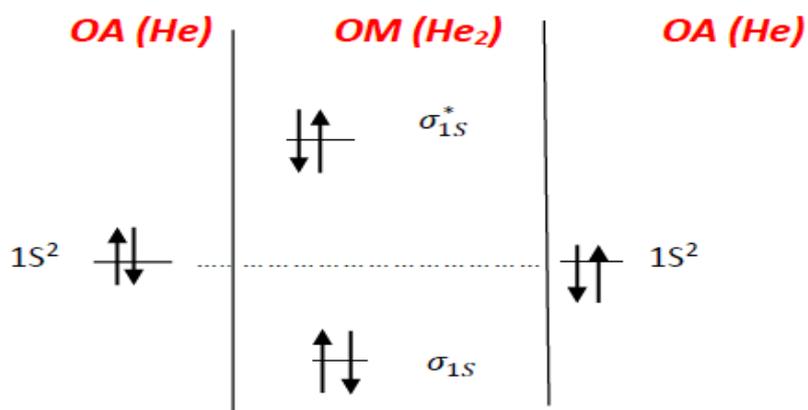


Figure VI.6. Diagramme de niveau d'énergie pour He<sub>2</sub>

#### IV.4.6 : Caractéristiques de la liaison.

Pour chaque liaison on définit :

- Ordre de liaison (OL) ou indice de liaison.
- La longueur de liaison **d**. C'est la distance internucléaire
- Energie de dissociation  $\Delta H_d$

C'est l'énergie qu'il faut fournir à la molécule AB pour la liaison A et B.

OL  $\nearrow$   $\Rightarrow$   $\Delta H_d$   $\nearrow$

OL  $\nearrow$   $\Rightarrow$  stabilité  $\nearrow$

OL  $\nearrow$   $\Rightarrow$   $d_{\text{internucléaire}}$   $\searrow$

#### IV.4.7 : Molécules diatomiques homonucléaires A2

On s'intéresse ici aux molécules diatomique homonucléaires de la 2<sup>ème</sup> période :

Li <sub>2</sub> , Be <sub>2</sub> , B <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , Ne <sub>2</sub>
Z < 8	Z ≥ 8
$E(\pi_{2px} \pi_{2py}) < E(\sigma_{2pz})$	$E(\sigma_{2pz}) < E(\pi_{2px} \pi_{2py})$

##### IV.4.7.1 : diagramme des énergies des OM des molécules diatomiques homonucléaires sans Interaction entre S et P (Z≥8)

Exemple : O<sub>2</sub>

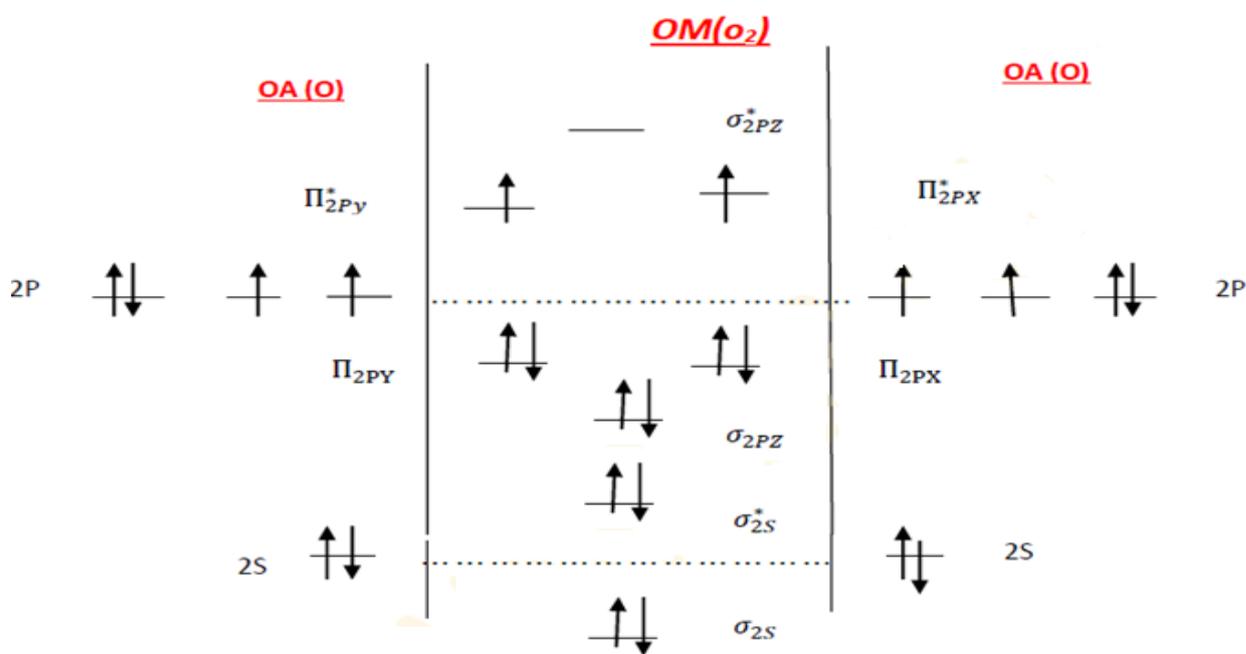
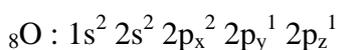
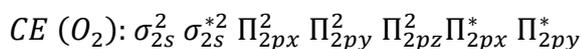


Figure VI. 6. Diagramme de niveau d'énergie de O<sub>2</sub>



O<sub>2</sub> a 2 e<sup>-</sup> célibataires ⇒ O<sub>2</sub> est paramagnétique

- O.L: OL = OL<sub>σ</sub> + OL<sub>π</sub>

$$OL_{\sigma} = \frac{e^{-}(\sigma) - e^{-}(\sigma^*)}{2} = \frac{4 - 2}{2} = 1$$

$$OL_{\pi} = \frac{e^{-}(\pi) - e^{-}(\pi^*)}{2} = \frac{4 - 2}{2} = 1$$

Donc : OL= 1+1=2

#### IV.4.7.2 : Diagramme des Energies des OM des molécules diatomiques homonucleaires avec Interaction S-P ( Z < 8)

Dans ce cas, la différence d'énergie 2s-2p est faible.

$$E(\pi_{2px} \pi_{2py}) < E(\sigma_{2pz})$$

Exemple  $N_2$

$$C. E(N) : 1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$$

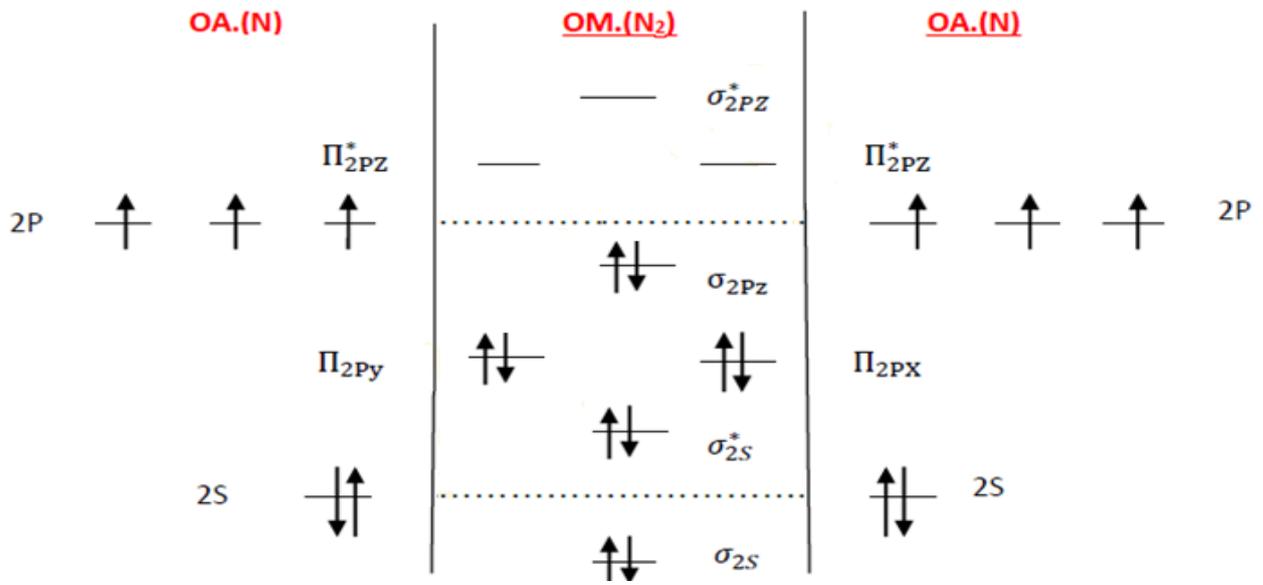


Figure VI. 6. Diagramme de niveau d'énergie de  $N_2$

$$CE(N_2) : \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \pi_{2pz}^2$$

Pas d'e<sup>-</sup> célibataires  $\Rightarrow N_2$  est diamagnétique

$$OL(N_2) = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

#### IV.4.8 : Diagramme des niveaux d'énergie des OM pour les molécules de type AB.

Prenons le cas où : Le niveau d'énergie des OA de l'atome A < au niveau d'énergie des OA de l'atome B.

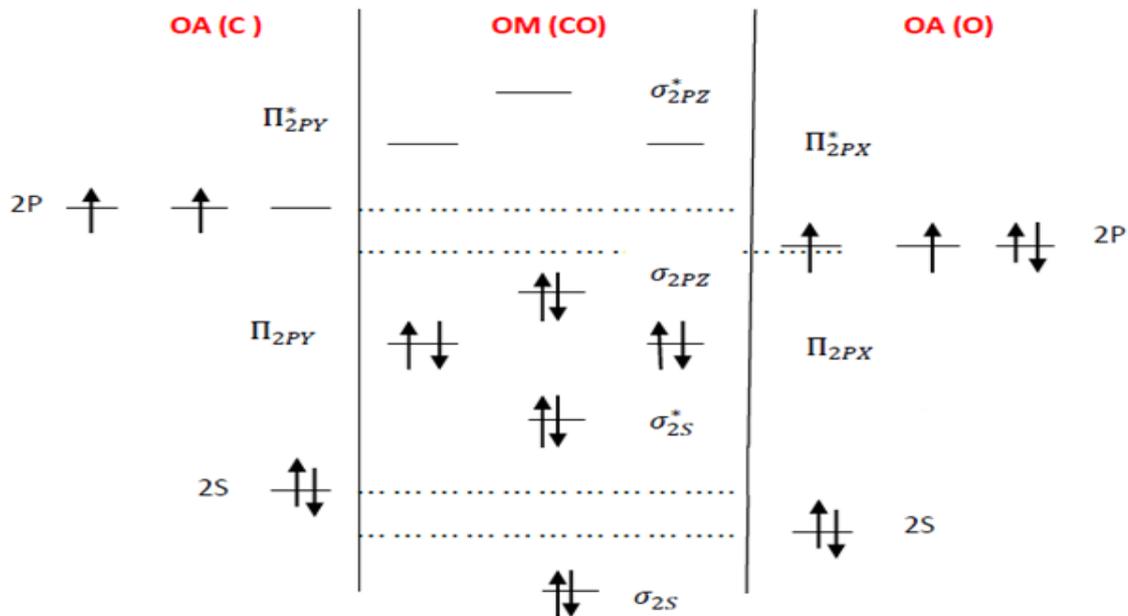
Exemple : molécule CO.

En(C) < En(O)

$$\begin{cases} C: Z_1 = 6 \\ O: Z_2 = 8 \end{cases} \Rightarrow Z_1 + Z_2 = 6 + 8 = 14 < 15 \Rightarrow \text{Avec interaction } S - P$$

$$O: 1s^2 2s^2 2p^4 \text{ ou } 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$$

$$C: 1s^2 2s^2 2p^2 \text{ ou } 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$$



**Figure VI.6.** Diagramme de niveau d'énergie pour CO

$$C.E: \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \Pi_{2px}^2 \Pi_{2py}^2 \Pi_{2pz}^2$$

$$OL = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

La molécule CO est diamagnétique ; pas d'électron célibataire

## Bibliographie

- [1] B. Fosset, J. B. Baundin, Frédéric Lahité, Livre chimie, MPSI, tout en un, Dunod, 2019.
- [2] Livre Chimie Le Minimum à Savoir, Collection : Grenoble Sciences, Jacques Le Coarer, 2003.
- [3] R. Salghi, L. Bazzi, A. Belhachemi, Cours d'atomistique, Université Ibn Zohr, Ecole Nationale des Sciences Appliquées ENSA Agadir, 2013.
- [4] F. B. Bouaïfel, N. Bezzi, Livre Chimie Générale : structure de la matière - Cours et exercices corrigés, éditions-ellipses, Références sciences: 4 mai 2021
- [5] S. Meziane, Livre Chimie générale structure de la matière, Editions Berti, Algerie, 2010.
- [6] S.R.LA Paglia, Introductory quantum chemistry, Harper & Row, New York, 1971.
- [7] C. Comnenellis, K.W. Friedli Claude, A. S. Migirdicyan, Livre Exercices de chimie générale. Presse Polytechnique et Universitaire Romande. Lausanne, Suisse, 2010.
- [8] S. S. Zumdahl , Livre Chimie générale, 2<sup>ème</sup> édition, Editeur De Boeck, 1999.
- [9] H. Geiger and E. Marsden, On a Diffuse Reflection of the Particles, Compte rendu de la Royal Society, vol. 82, p. 495-500, 1909
- [10] R Ouahès, B Devallez, Livre Chimie générale, 4<sup>e</sup> édition revue et corrigée, Editeur Publisud, 1988.
- [11] F. Cherkaoui El-Moursli, A. Rhalib Kniazeva, K. Nabih, Exercices corrigés de structure de la matière et de liaisons chimiques, المنظمة الوطنية للتربية و العلوم الاسلامية, isesco, 2016.
- [12] R. Ouahès, B. Devallez, Chimie générale, 4<sup>ème</sup> édition corrigée Broché – 21, paris, France. Pierre, 1997.
- [13] Smail Meziane, Chimie générale structure de la matière Editions BERTI, Algerie, 2010
- [14] M. Condat, O. Kahno. J. Et Livage, Chimie théorique : concepts et problèmes, Hermann, Paris, 1972.
- [15] M. Chabane , Liaisons chimiques et spectroscopie, Ellipses, Paris, 1991.

- [16] C. Commenellis, Claude K.W. Friedli, A. S. Migirdicyan, Exercices de chimie generale. Presse Polytechnique et Universitaire Romande. 2010
- [18] S.R. LA PAGLIA, Introductory quantum chemistry, Harper & Row, New York, 1971.
- [19] C.E. M. Fouzia, R. Kniazeva, N. Albina, Exercices corrigés de structure de la matière et de liaisons chimiques.
- [20] A. Lattes, G. Montel, Introduction à la chimie structurale, Edition Dunod, Paris France, 1969.
- [21] R. Mauduit, E. Wenner, Chimie générale en 30 fiches (Express BTS), Éditeur Dunod, 2008.
- [22] M. Fayard, Structure électronique des atomes et des molécules simples, Hermann, Paris, 1969.
- [23] R. Lissillour, Chimie théorique, Dunod, Paris, 2001.
- [24] H.B. Gray, Electrons and chemical bonding, Benjamin, New York, 1965.
- [25] J.L. Rivail, Éléments de chimie quantique, EDP Sciences/CNRS éditions, 1999.
- [26] M. Guymont, Cours chimie Structure de la matière: Atomes, liaisons chimiques et cristallographie, Coll. BELIN SUP SCIEN, 2003.
- [27] Les cours de CNED Physique-Chimie GuyLe Parc, Philippe Briand
- [28] L. Pauling, E.B. Wilson, Introduction to quantum mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935.
- [29] W. Masterton, C. Hurley, Chemistry: Principles and Reactions Relié, 8<sup>th</sup> Edition, 2016.
- [30] P. Grélias, J.P. Migeon. Chimie. Tome 1, Cours et tests d'application, 4<sup>ème</sup> édition, Tec & Doc (Editions), Paris, France, 2003.
- [31] C. Meyer, Structure et liaisons chimiques, Ellipses, Paris, 1986.
- [32] F. Addouni, Constitution de l'atome - liaisons chimiques. Edition O.P.U, 2016.
- [33] R. J Gillespie - Molecular geometry, Van Nostrand Reinhold, Londres, 1972.

[34] I. Bonnamour, J. S. Filhol, F. Lemoigno, N. Perol, J.Y. Winum et al, Mémo visuel de chimie générale, Dunod, 2019.

[35] V. Minkine, B. Simkine, R. Minaev, Théorie de la structure moléculaire, Mir, Moscou, 1982.