

*Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ammar Telidji
Laghouat*

*Faculté de Technologie
Département de Tronc Commun en Sciences et Techniques*



LMD 1 Année ST

POLYCOPIE:

Structure de la matière

Rappels de cours et exercices avec corrigés détaillés

Dr. ADJEROUD Yasmina

2020-2021

Avant-propos

Ce polycopié allie de Rappels de cours et exercices avec corrigés détaillés, consacré à la structure de la matière, est destiné aux étudiants en licences L1 de Sciences et Technologies (ST) de premières années d'études supérieures. Il est présenté selon le socle commun de domaine Sciences et Technologies 2018-2019.

Ce polycopié comprend six chapitres :

Le premier chapitre étudie les Notions fondamentales de la structure de la matière, une présentation des différents types de 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 et les différents types de concentration.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des Principaux constituants de la matière, et donc de l'atome et, quelques propriétés physiques, Modèle 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, Séparation des isotopes et détermination de la masse atomique et de la masse moyenne d'un atome : Spectrométrie de masse.

Le troisième chapitre est abordée l'étude des différents types de radioactivité et les réactions nucléaires.

Le quatrième chapitre représente la structure électronique de l'atome.

Le cinquième chapitre montre la classification périodique de D. Mendeleiev, Evolution et périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments, les énergies d'ionisation et l'électronégativité par les règles de Slater.

Enfin ; Le sixième chapitre représente les différents types de la liaison chimique.

Chaque chapitre comporte :

- Une carte conceptuelle rassemblant toutes les notions abordées dans le chapitre pour aider à révisions ultérieures.
- Savoir et savoir-faire (les objectifs pédagogiques) reprenant ligne à ligne le référentiel en vigueur à ce jour. ils vous permettront de savoir à quoi, et sous quelle forme, peuvent servir les connaissances acquises.
- Des exemples d'applications, afin d'aider l'étudiant à mettre en pratique les nouvelles notions pour mener à bien son examen.

Avant-propos

- Des exercices avec corrigés détaillés en fin de chapitre. Ils vous donneront la possibilité de vérifier, d'appliquer ou d'approfondir vos connaissances à propos des principales notions du chapitre.

J'espère que ce manuel rendra de nombreux services à tous les étudiants quel que soit le but de leurs études.

Visées d'apprentissage



✚ Contenu

Le polycopié contient six chapitres liés à la structure de la matière. Un bon nombre des exercices corrigés servent à procurer les Connaissances fondamentales et les données d'applications préalables à l'étude de la matière.



✚ Visées d'apprentissage

La compétence visée par ces travaux dirigés, l'étudiant doit être capable de :

- ✓ Identifier Notions fondamentales de la structure de la matière (notions d'atome, molécule, mole et nombre d'Avogadro, unité de masse atomique, masse molaire atomique,.....)
- ✓ étudier des principaux constituants de la matière
- ✓ Identifier les différents types de radioactivité.
- ✓ Effectuer des réactions nucléaires
- ✓ Représenter et étudier la structure électronique de l'atome
- ✓ Connaître la classification périodique de D. Mendeleïev
- ✓ Représenter les différents types de la liaison chimique.

-Cette compétence exprime la capacité de l'étudiant à appliquer les notions de base en chimie générale (structure de la matière) pour la résolution des problèmes (exercices d'applications).

Au terme de ces activités, l'étudiant sera en mesure de résoudre des problèmes simples relevant de la structure de la matière :

- ✓ *En termes de connaissances*
- ✓ *En termes de savoir-faire*
- ✓ *En termes de savoir-être*

✚ Modalités d'évaluation des apprentissages

Les examens sont un instrument indispensable permettant aux étudiants de contrôler leur capacité d'assimiler, de comprendre et d'appliquer la matière d'un cours.

- ✚ **Evaluation** : Teste, corrigé par l'enseignant.

Table des matières

Table des matières

Avant-propos

Visées d'apprentissage

Table des matières

Chapitre 1 : Notions fondamentales

Carte conceptuelle : chapitre 1

I. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière.....	2
I.1. La matière.....	2
I.2. Changements d'état de la matière.....	2
II. Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro.....	3
II.1. L'atome.....	3
II.2. Molécule.....	3
II.3. La mole, le nombre d'Avogadro (N_A).....	3
III. Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire...	4
III.1. Masse molaire, masse atomique.....	4
III.2. Volume molaire.....	4
IV. Loi pondérale : réaction chimique, conservation de la masse (Lavoisier).....	5
V. Aspect qualitatif de la matière.....	5
V.1. Corps purs, mélange homogène et hétérogène.....	5
V.2. Les solutions.....	6
VI. Aspect quantitatif de la matière.....	7
VI.1. Quantité de matière : le nombre de mole(n).....	7
VI.2. Concentration normale ou Normalité.....	7
VI.3. Concentration molaire ou Molarité (C_M).....	8
VI.4. Molalité.....	8
VI.5. Concentration pondérale (massique).....	8
VI. 6. Fraction pondérale ou massique.....	8
VI. 7. Titre massique.....	8
VI.8. La fraction molaire.....	8
VI. 9. Masse volumique.....	9
VI. 10. Densité.....	9
Exercices du chapitre 1.....	10
Corrigés des exercices du chapitre 1.....	12

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

Carte conceptuelle : chapitre 2

I. Présentation et caractéristiques de l'atome.....	17
I.1. L'atome.....	17
I.2. Caractéristiques de l'atome.....	17
I.3. La masse des atomes.....	18
I.4. Masse en u.m.a (Unité masse atomique).....	18
II. Isotopie.....	19
II. 1. Abondance isotopique.....	19
II. 2. Masse atomique relative.....	19
II. 3. Masse molaire de l'élément.....	20
III. Energie de liaison et de cohésion des noyaux.....	20
III.1. Défaut de masse.....	20
III.2. Energie de liaison.....	20
III.3. Energie de cohésion.....	20
IV. Stabilité des noyaux.....	21
IV.1. Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon.....	21
IV.2. L'énergie de liaison par nucléon.....	21
IV.3. Stabilité et nombre de nucléons (courbe Z en fonction de n).....	22

Table des matières

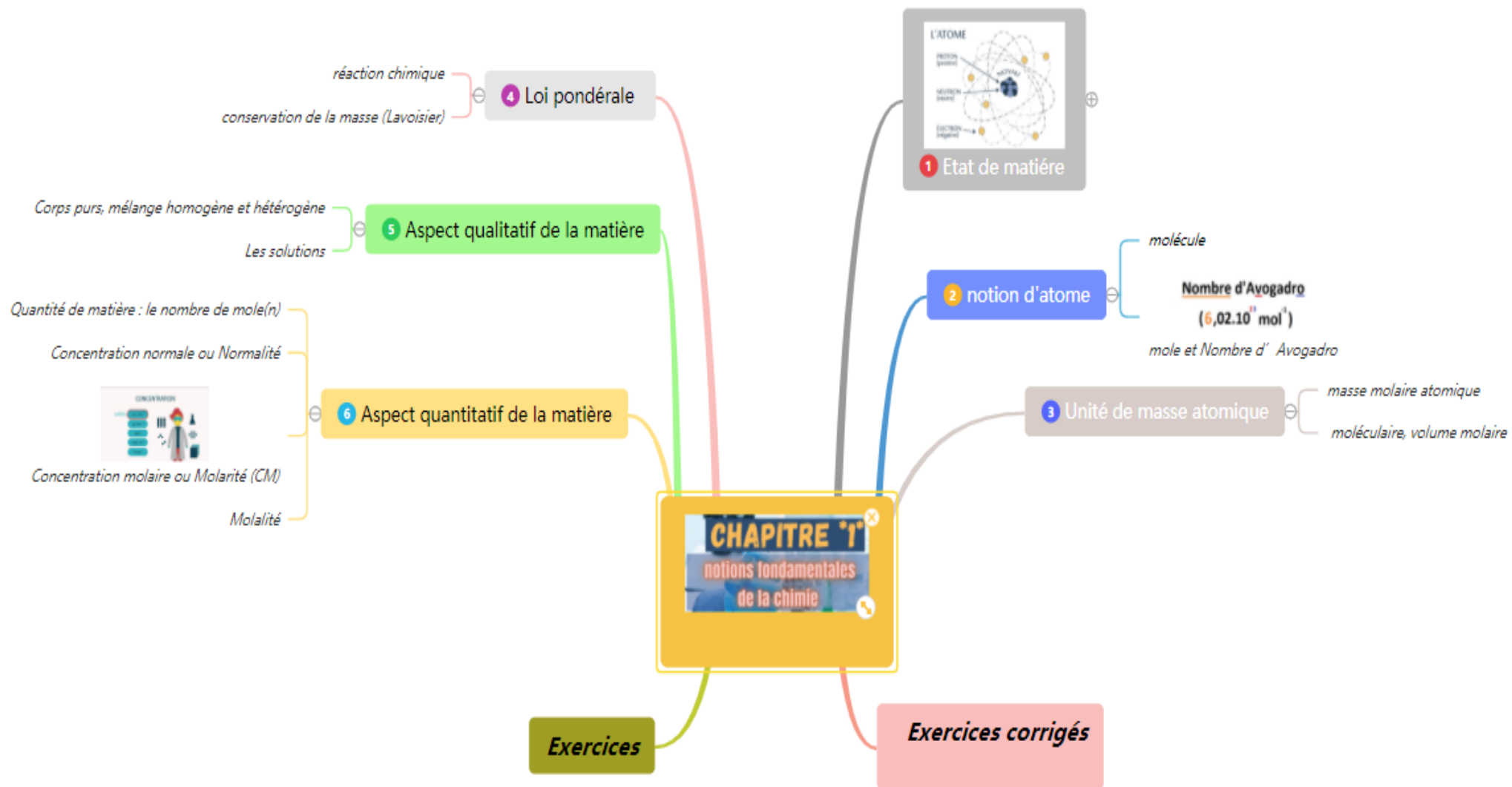
IV.4. Définition de l'électron volt.....	22
IV.5. Energie d'un u.m.a (1 u.m.a).....	22
Exercices du chapitre 2.....	23
Corrigés des exercices du chapitre 2.....	26
<u>Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires</u>	
Carte conceptuelle : chapitre 3	
I. Radioactivité.....	31
I. 1. Radioactivité naturelle (rayonnements α , β et γ).....	31
I. 1. a. Rayons α	32
I. 1. b. Rayons β	32
I. 1. c. Rayons γ	32
II. Radioactivité artificielle et Transmutations nucléaires.....	32
II. 1. Libération de proton : réaction (α , p).....	33
II. 2. Libération de neutron : réaction (α , n).....	33
III. Réaction de fission nucléaire et fusion nucléaire.....	33
III. 1. La fission nucléaire.....	33
III. 2. La fusion nucléaire.....	33
IV. Cinétique de la désintégration radioactive.....	34
IV. 1. Activité.....	34
IV. 2. La loi de désintégration radioactive.....	34
IV. 3. Période radioactive (T) ou temps de demi-vie ($t_{1/2}$).....	36
Exercices du chapitre 3.....	37
Corrigés des exercices du chapitre 3.....	40
<u>Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome</u>	
Carte conceptuelle : chapitre 4	
I. Dualité onde-corpuscule.....	44
I. 1. Onde électromagnétique.....	44
I. 2. Radiation électromagnétique se manifeste à la fois.....	44
II. Interaction entre la lumière et la matière.....	44
III. Quantification de l'énergie de l'atome et modèle de Bohr.....	45
III. 1. L'énergie de l'atome.....	45
III. 2. L'état fondamental.....	45
IV. Description de l'électron par la mécanique quantique.....	46
V. Nombre quantique.....	47
V.1. Principaux résultats concernant l'électron.....	47
V. 2. Configuration électronique et cases quantiques.....	48
V. 3. Principe de stabilité.....	49
V. 3. a. Règle de Klechkowski.....	49
V. 3. b. Principe d'exclusion de Pauli. Cases quantiques.....	50
V. 3. c. Règle de Hund.....	50
V. 3. d. Les règles de Slater pour le calcul de Z^*	50
Exercices du chapitre 4.....	52
Corrigés des exercices du chapitre 4.....	55
<u>Chapitre 5 : Classification périodique des éléments</u>	
Carte conceptuelle : chapitre 5	
I. Classification périodique de D. Mendeleïev.....	63
II.1 Principe de la classification périodique.....	63
II.1.a. Couche de valence.....	63
II.1.b. Électrons de valence.....	63
II.1.c. Groupes (Les colonnes).....	64
II.2. Analyse du tableau périodique.....	64
II.2.a. Blocs des groupes.....	64
II.2.b. Description des colonnes (groupes chimiques).....	64
III. Famille des groupes.....	66
IV. Périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments.....	66

Table des matières

IV.1. Rayon atomique (rayon covalent r_c).....	66
IV.2. Energie d'ionisation (E_I).....	67
IV.3. Affinité électronique.....	68
IV.4. L'électronégativité.....	68
IV.4.1. Echelle de MILLIKAN.....	68
IV.4.2. Echelle de PAULING.....	69
IV.4.3. Echelle d'ALLRED-ROCHOW.....	69
V. Calcule des énergies des polyélectroniques par la règle de Slater.....	70
V. 1. Calcul de la charge effective.....	70
V.2. Calcul des énergies d'ionisation.....	70
Exercices du chapitre 5.....	71
Corrigés des exercices du chapitre 5.....	74
<u>Chapitre 6 : Liaisons chimiques</u>	
Carte conceptuelle : chapitre 6	
I. La liaison covalente dans la théorie de Lewis.....	80
I.1. Couche de valence.....	80
I. 2. Les différents types de liaisons.....	80
II. Le moment dipolaire μ	82
III. Caractère ionique d'une liaison δ	82
IV. Diagramme de LEWIS.....	82
IV. 1. Diagramme de Lewis des molécules.....	83
IV. 2. Règle de l'octet.....	83
V. Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR.....	84
Exercices du chapitre 6.....	86
Corrigés des exercices du chapitre 6.....	88
Références bibliographiques	

Chapitre 1 :

Notions fondamentales



Carte conceptuelle : CHAPITRE 1

Savoir et savoir-faire :

- Donner la définition de la quantité de matière.
- Savoir que la mole est l'unité de quantité de matière.
- Donner la définition de la masse molaire atomique.
- Donner la définition volume molaire.
- Savoir calculer une quantité de matière à partir de sa masse, ou de son volume.

I. Etats et caractéristiques macroscopiques des états de la matière

I.1. La matière existe sous forme de corps pur ou à l'état de mélange. Le corps pur se présente en corps simple (H_2 , O_2 , N_2 , Fe, Ca,...), il possède une composition définie et des propriétés physiques constantes, en corps composé (H_2O , CO_2 , Na_2CO_3 ...) et en corps complexe (ADN, ARN, lipides, protéides...).

Elle se présente sous différents états, avec les mêmes constituants, mais sous différentes sollicitations (T,P...). Les états solides et liquides sont des états condensés de la matière, les liquides et les gaz sont des fluides.

- **L'état solide (s):** les corps solides se caractérisent par une forme extérieure stable et un volume défini.
- **L'état liquide (l):** n'ont pas de forme stable, mais un volume défini.
- **L'état gazeux (g):** les gaz remplissent toujours entièrement l'espace disponible. Ils n'ont par conséquent ni un volume ni une forme stable.

Remarque : La chaleur et le froid interviennent comme facteurs essentiels dans le passage d'un corps d'un état à un autre.

I.2. Changements d'état de la matière

Les changements d'état sont des changements physiques importants qui se produisent à des températures qui sont caractéristiques de la substance.

I.2.a. Changement physique

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.

Le passage entre les trois états (solide, liquide et gaz) est représenté dans le schéma ci-dessous :

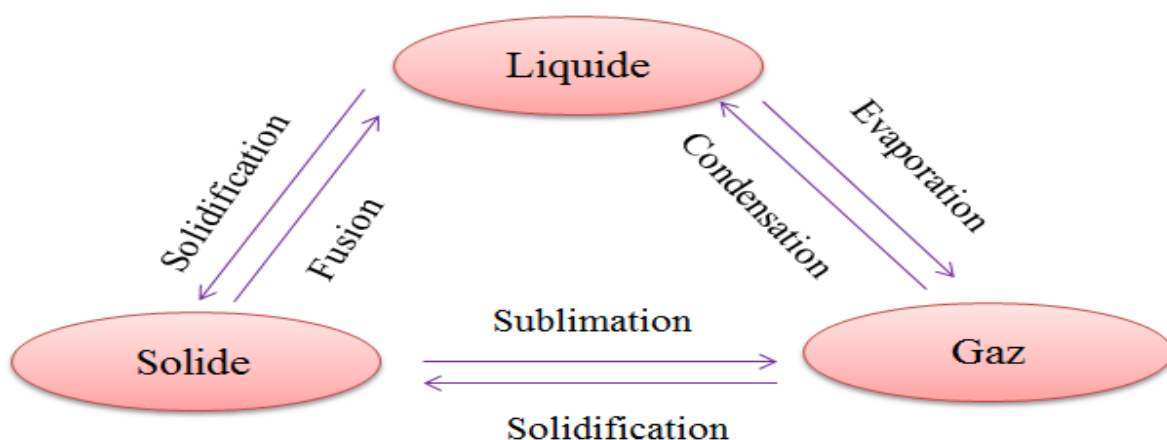


Figure 1.1: états d'agrégation de la matière et leurs transformations

II.2.b. 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.

II. Notions d'atome, molécule, mole et Nombre d'Avogadro

II.1. L'atome : (du grec atomos, "indivisible"), c'est la plus petite particule d'un élément déterminé qui puisse exister, et nous considérons comme constituant essentiel de la matière caractéristique d'un élément chimique.

II.2. Molécule : est un groupe de plus de deux atomes liés entre eux par des liaisons fortes (liaisons covalentes), 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.

II.3. La mole, le nombre d'Avogadro (N_A) :

- **La mole :** est définie comme unité de quantité de matière plus facile d'utilisation ; son symbole est « mol ». Il en résulte que la masse molaire du carbone 12 est égale à 12 gramme par mole exactement, $M(12C) = 12 \text{ g/mol}$.
- | | | |
|--------------------|---|---------------------------------|
| 1 mole d'atomes | → | $6,023 \cdot 10^{23}$ atomes |
| 1 mole d'électrons | → | $6,023 \cdot 10^{23}$ électrons |
| 1 mole de carbone | → | 12 g |

Le nombre de $6,023 \cdot 10^{23}$ est aussi appelé nombre d'Avogadro.

- **Nombre d'Avogadro (N_A):** fréquemment nommé autrefois nombre de Loschmidt, permet de calculer les masses atomiques absolue, donc le nombre d'Avogadro correspond au nombre d'atomes dans 12 grammes de carbone 12. Il exprime une grandeur qui vaut 12 grammes de carbone 12.

$$N_A = 6,022\,045 \cdot 10^{23}$$

Chapitre 1 : Notions fondamentales

Remarque : 1 mol d'objets signifie toujours $6,023 \cdot 10^{23}$ d'objets, le nombre d'objets contenus dans une mole est appelée le nombre d'avogadro $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

L'objet peut être : atomes, molécules, ions, radicaux, particules.....etc Conversion du nombre d'atomes en moles :

Exemple : 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

Nombre de mole = m / M .

III. Unité de masse atomique, masse molaire atomique et moléculaire, volume molaire

III.1. Masse molaire, masse atomique:

➤ **La masse molaire** d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément.

La masse molaire d'un composé moléculaire est la somme des masses molaires des éléments constituants.

➤ **Calcul de masse molaire :**

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 H_2O : $M(\text{H}_2\text{O}) = M(\text{O}) + 2 \cdot M(\text{H}) = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

➤ **La masse atomique :**

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

Unité de masse atomique (uma, u) :

1 u \rightarrow 1/12 d'atome de C

12g (1mole) \rightarrow N atome de C

$1\text{u} = \frac{1}{12} 12\text{g} \frac{1}{N} = \frac{1}{N} \text{g} \quad (1/6,023 \cdot 10^{23})$

1u = 1,66. $10^{-24} \text{g} = 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{Kg}$

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

III.2. Volume molaire :

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

Comme $n = m / M$ donc $V_m = v / m / M = Mv / m$ or v / m est l'inverse de la masse volumique ρ donc $V_m = M / \rho$

- cas des liquides : acide sulfurique H_2SO_4 $V_m = 53,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- cas des Gaz : une mole de gaz occupe un volume de 22,414 litre,

$V_m = 22,414 \text{ L/mol}$, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP)

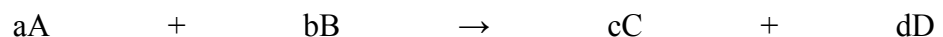
$T = 25 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ atm}$.

IV. Loi pondérale : réaction chimique, conservation de la masse (Lavoisier)

IV.1. Réaction chimique :

Toutes les transformations des composés chimiques en d'autres composés c'est une réaction chimique. Généralement cette transformation indique que 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 séparés par une flèche.

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



Cette équation bilan obéit à deux lois :

- *Dans une réaction chimique, les éléments se conservent*
- *Dans une réaction chimique, la masse des réactifs disparus est égale à la masse des produits formés (Loi de Lavoisier)*

IV.2. Loi pondérale : Conservation de la masse (Lavoisier 1743-1794) :

D'après la Lavoisier La loi de conservation de la masse au cours d'une réaction est: « lors d'une réaction chimique, la masse totale des réactifs est égale à la masse totales des produits formés » donc « rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »..

V. Aspect qualitatif de la matière

V.1. Corps purs, mélange homogène et hétérogène

V.1.a. Corps pur : possède un seul type de constituant

On distingue deux types de corps :

- *Corps pur simple* : substance constitué d'un même élément ou par des molécules constituées d'atomes identiques (H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , O_3)
- *Corps pur composé* : sont des molécules possédant plusieurs types d'élément chimiques, (H_2O , NaOH , H_2SO_4).

V.1.b. Mélange : Un mélange est le résultat d'un changement physique qui consiste à associer deux ou plusieurs substances. Un mélange peut comprendre une ou plusieurs phases. Une phase correspond à chaque constituant solide, liquide ou gazeux qu'on peut distinguer dans un mélange. Les mélanges sont divisés en deux catégories:

- *Mélange homogène* : ils apparaissent de manière uniforme. Donc le mélange homogène **est** un mélange pour lequel on ne distingue pas les différents constituants à l'œil nu.

Exemple : eau sucrée, eau salée, sirop, lait,....

Chapitre 1 : Notions fondamentales

- **Mélange hétérogène** : il se compose de plusieurs parties reconnaissables. Donc le mélange hétérogène est un mélange pour lequel on peut distinguer au moins 2 constituants à l'œil nu.

Exemple : mélange d'eau et d'huile (on dit que les deux liquides sont immiscibles)
Mélange eau et le sable.

*Unité fondamentales de mesure de la matière

Grandeur physique	Unité	Symbole
Longueur	mètre	m
Volume	Litre	L
masse	Kilogramme	Kg
Température	Kelvin	K°
Temps	Seconde	S
Courant électrique	Ampère	A
Quantité de matière	Mole	mol

V.2. Les solutions : soluté, solvant, solution aqueuse, dilution et saturation

V.2.a. Solution : Une solution est un mélange uniforme de plusieurs corps homogènes (gaz, liquide ou solide) d'au moins deux substances.

V.2.b. Solvant : Constituant qui est présent en plus grande quantité et qui se trouve dans le même état physique (phase) que la solution.

V.2.c. Soluté : Toute substance qui peut être dissoute dans le solvant.

Remarque:

*Une phase est un système de corps qui semble extérieurement homogène et qui se présente sous forme d'un seul état physique. Un système homogène se compose d'une phase, un système hétérogène de plusieurs.

* Le mélange homogène (solvant + soluté) est appelé **solution aqueuse** si le solvant est l'eau.

* Le solvant est toujours en quantité très supérieure au(x) soluté(s).

V.2.d. La dilution :

La dilution d'une solution, c'est l'obtention d'une nouvelle solution moins concentrée que la solution initiale, en ajoutant du solvant. La solution initiale de concentration supérieure est appelée **solution-mère**. La solution finale de concentration inférieure est appelée **solution-fille** (**solution diluée**).

Au cours d'une dilution la quantité de matière de l'espèce chimique dissoute ne varie pas donc : $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$ conservation du masse.

Chapitre 1 : Notions fondamentales

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

$$\text{Or} \quad : \quad n_{\text{mère}} = C_0 \times V_0 \quad \text{et} \quad n_{\text{filie}} = C_1 \times V_1$$
$$\text{D'où} \quad : \quad C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

Cette équation ne peut être utilisée que pour les cas de dilution; elle ne peut pas s'appliquer directement aux problèmes impliquant des réactions chimiques.

Exemple : Comment prépare-t-on 500ml d'une solution de HCl d'une concentration de 0,250 mol/L à partir d'une solution commerciale de 12,1 mol/L?

V.2.e. Solubilité : concentration maximale d'un soluté qui est dissoute dans un solvant donné, à une température donnée. On appelle la solution qui se forme alors *solution saturée*.

- **Solution saturée :** une solution est dite saturée quand le solvant n'arrive plus à dissoudre le soluté.
- **Solution insaturée :** solution qui contient un soluté à une concentration inférieure à sa solubilité.
- **Solution sursaturée :** solution dans laquelle la concentration de soluté est temporairement supérieure à sa solubilité.

VI. Aspect quantitatif de la matière :

VI.1. Quantité de matière : le nombre de mole(n)

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

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

VI.2. Concentration normale ou Normalité

Concentration normale (ou *normalité*) : La normalité N est donnée par le nombre d'équivalent-grammes de soluté (n d'éq) par litre de solution (ég.g/l) ou N. 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. Toute fois elle existe une relation entre la normalité (N) et la molarité (M) : $N = n \text{ d'éq} \times M$

Exemple d'application

Quelle est la normalité de chaque solution :

- Solution de HCl 12,1 M, l'acide participe avec un proton donc n d'éq = 1, la normalité de la solution 12,1N

* H₂SO₄ 6,1 M, l'acide participe avec deux protons donc n d'éq=2, la normalité
 $N = 2 \times 6,1 = 12,2 \text{ N}$

* H₃PO₄ 6,5 M, l'acide participe avec trois protons donc n d'éq=3, la normalité

$$N = 3 \times 6,5 = 19,5 \text{ N}$$

VI.3. Concentration molaire ou Molarité (C_M)

C_M : c'est le rapport entre la quantité de soluté exprimé en moles et le volume de la solution exprimé en litres.

$$C_M (\text{mol.L}^{-1}) = n (\text{mol}) / v (\text{solution})(\text{litre})$$

M : équivalente à mol.L^{-1}

VI.4. Molalité

Concentration molale (ou **molalité**) : la molalité c'est le rapport de la quantité de soluté exprimée en mole par masse de solvant exprimée en kg.

$$C (\text{mol.Kg}^{-1}) = (\text{soluté}) (\text{mol}) / (\text{solvant})(\text{Kg})$$

VI.5. Concentration pondérale (massique)

La concentration massique d'une espèce chimique en solution est le rapport de la masse de soluté présente par litre de solution. La concentration massique se note C_m , elle s'exprime en g.L^{-1} .

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

VI. 6. Fraction pondérale ou massique

La fraction massique $W_i = m_i / \sum_{i=1}^n m_i$ en (g / g)

- 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. $\sum_{i=0}^n W_i = 1$
- Le *pourcentage massique* est sa fraction massique multipliée par 100%.

VI. 7. Titre massique

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

$t = m/V$ avec : t = concentration massique en g.L^{-1} ; $m_{(A)}$ en g et V en L

VI.8. La fraction molaire

La fraction molaire : $X_i = n_i / \sum_{i=1}^n n_i$ en $(\text{mol} / \text{mol})$

- 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. $\sum_{i=1}^n x_i = 1$
- Le *pourcentage molaire* est sa fraction molaire multipliée par 100%.

VI.9. Masse volumique

Elle exprime la masse d'un certain volume de solution sous certaines conditions de température et de pression. Elle est notée ρ et son unité est le g/L

$$\rho \text{ (g/L)} = \text{masse du solution} / \text{volume de la solution}$$

VI.10. Densité

VI.10.a. 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.
 $d = \rho / \rho_{\text{eau}}$.

Remarque : la densité n'a pas d'unité

Exemple : Calculer la densité du fer sachant que la masse volumique du fer et d'eau sont respectivement 7.8 g/cm³ et 1g/cm³, (1 cm³ = 10⁻³ l et 1 ml = 1cm³).

$$\text{Solution : } d = \rho_{\text{fer}} / \rho_{\text{eau}} = 7.8 / 1 = 7.8$$

VI.10.b. Densité des gaz par rapport à l'air

La densité d'un gaz par rapport à l'air est égale au quotient de la masse m d'un volume v de gaz par la masse m_{air} du même volume d'air (corps de référence), m et m_{air} étant mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression.

$$d = \text{masse du gaz} / \text{masse de l'air} = \rho.V / \rho_{\text{air}}.V \qquad d = \rho / \rho_{\text{air}}$$

Si le volume considéré est le volume molaire, alors $m = M$ (masse molaire), sachant que la masse volumique de l'air sec égale à 1,293 g/L

$$m_{\text{air}} = \rho_{\text{air}} \cdot V_{\text{mol}} = 1,293 \times 22,4 = 29 \text{ g}$$

$$\text{donc : } d = \text{masse du gaz} / \text{masse de l'air} = M / 29$$

Exercices du chapitre 1

Exercices du chapitre 1

Exercice 1 :

Dans le système MKSA (SI) les grandeurs fondamentales sont le mètre, le kilogramme, la seconde et l'ampère correspondant respectivement à la longueur (L), la masse (M), le temps (T) et l'intensité électrique (I).

a) Donner les équations aux dimensions et l'unité dans le système SI (MKSA) de :

La vitesse, l'accélération, la force, l'énergie, la pression, la quantité d'électricité et la différence de potentielle.

On rencontre encore fréquemment le système CGS (centimètre, gramme, seconde) dont les unités sont plus adaptées aux mesures de petites quantités.

b) Définir les facteurs de conversion pour le passage SI-CGS pour toutes les grandeurs précédentes. Présenter les résultats sous forme d'un tableau.

Exercice 2 :

Quelle est la quantité de matière correspondant à 1,5 Kg de chlorure de sodium NaCl ?

Exercice 3 :

Quelle quantité de matière représentent les échantillons suivants ?

- 11,2 g de fer (Fe)
- $1,6 \cdot 10^{-3}$ g de soufre (S_8)
- 10g de sucre ($C_{12}H_{22}O_{11}$)
- $1,5 \cdot 10^2$ Kg de chaux (CaO)
- 0,8 L de dichlore(Cl_2) gazeux (à $0C^\circ$ et 1 atm)
- 0,02 L de tétrachlorométhane (CCl_4) liquide ($\rho = 1,595 \text{ g.mL}^{-1}$)

Exercice 4 :

Quelle est la masse, en grammes, de chacun des échantillons suivants ?

- 0,2 mol de cuivre (Cu)
- 11,2 L ($0 C^\circ$, 1 atm) de méthane (CH_4) gazeux
- $1,4 \cdot 10^{-2}$ mol de silice (SiO_2)
- 4,5 mol de bromure de potassium (KBr)
- 2,103 mol de sulfate de calcium ($CaSO_4$)
- 1 m^3 ($0 C^\circ$, 1 atm) de dioxygène (O_2)

Exercice 5:

Exercices du chapitre 1

Calculer le nombre de moles et le nombre d'atomes dans les cas suivants :

- 1) Un clou, en fer de masse, $m = 6,3 \text{ g}$ ($M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol}$).
- 2) 0,5 kg de silicium ($M_{\text{Si}} = 28 \text{ g/mol}$).
- 3) 4,48 Litres de dinitrogène ($M_{\text{N}} = 14 \text{ g/mol}$).

Exercice 6 :

On fait dissoudre 12 g de KOH dans 250 mL d'eau ($\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg/L}$).

- 1) Calculer le nombre de mole de KOH dissoute ($M_{\text{K}} = 39 \text{ g/mol}$).
- 2) Calculer la molalité, la molarité et la normalité de KOH.

Exercice 7 :

Les masses du proton, du neutron et de l'électron sont respectivement de $1.6726485 \times 10^{-24} \text{ g}$, $1.6749543 \times 10^{-24} \text{ g}$ et $9.109534 \times 10^{-28} \text{ g}$.

- a) Définir l'unité de masse atomique (u.m.a.). Donner sa valeur en g .
- b) Calculer en u.m.a, les masses du proton, du neutron et de l'électron.
- c) Calculer d'après la relation d'Einstein (équivalence masse-énergie) le contenu énergétique d'une u.m.a. exprimée en MeV. (Nombre d'Avogadro: 6.022045×10^{23}).

Corrigés des exercices du chapitre 1

Corrigés des exercices du Chapitre 1

Solution de l'exercice 1:

1. Les unités dans le système international SI des grandeurs fondamentales:

La grandeur	Unités dans le SI (MKSA)	Unités dans le SI (CGS)
Longueur (L)	mètre m	cm
Masse (M)	kilogramme kg	g
Temps (T)	seconde s	s
Température (θ)	kelvin K	K
La quantité de matière (N)	mole mol	mol
Intensité électrique (I)	ampère A	A

Où: MKSA: (le mètre, le kilogramme, la seconde et l'ampère);

CGS: (centimètre, gramme, seconde)

Les équations aux dimensions et les unités dans le système SI-MKSA:

Grandeur	Equation	Dimension	Unités dans le SI-MKSA
Vitesse (v)	$v = x/t$	$L.T^{-1}$	$m s^{-1}$
Accélération (a)	$a = v/t$	$L.T^{-2}$	$m s^{-2}$
Force (F)	$F = a \cdot m$	$M. L.T^{-2}$	$kg m s^{-2}$
Energie (E)	$E = F \cdot x$	$M L^2.T^{-2}$	$kg m^2 s^{-2}$
Pression (P)	$P = F/S$	$M.L^{-1}.T^{-2}$	$kg m^{-1} s^{-2}$
Quantité d'électricité (Q)	$Q = I \cdot t$	$I. T$	$A s$

Où: x : la distance; t : le temps; S : la surface; h: hauteur;

2. Les unités des grandeurs dans le système SI-CGS:

Grandeur	Unités dans le SI MKSA	Unités dans le SI-CGS
Vitesse (v)	$m s^{-1}$	$10^2 cm s^{-1}$
Accélération (a)	$m s^{-2}$	$10^2 cm s^{-2}$
Force (F)	$kg m s^{-2}$	$10^3 g 10^2 cm s^{-2} = 10^5 g cm s^{-2}$
Energie (E)	$kg m^2 s^{-2}$	$10^3 g (10^2)^2 cm^2 s^{-2} = 10^7 g cm^2 s^{-2}$
Pression (P)	$kg m^{-1} s^{-2}$	$10^3 g 10^{-2} cm s^{-2} = 10 g cm^{-1} s^{-2}$
Quantité d'électricité (Q)	$A s$	$A s$

Solution de l'exercice 2:

Corrigés des exercices du Chapitre 1

La masse molaire de NaCl est 58,5 g/mol, et 1,5 Kg (1500g) contiennent donc

$$n = 1500\text{g} / 58,5 \text{ g/mol} = 25,64 \text{ mol de ce composé.}$$

Solution de l'exercice 3:

$$n = m/M$$

- a) $n = m/M = 0,20 \text{ mol}$
- b) $n = m/M = 1,6 \cdot 10^{-3} / (32,07 \times 8) = 6,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$
- c) $n = m/M = 2,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- d) $n = m/M = 2,67 \cdot 10^3 \text{ mol}$
- e) $n = 3,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- f) $n = 2,07 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

Solution de l'exercice 4 :

- a) $m = n \times M = 12,71 \text{ g}$
- b) $m = M \cdot P \cdot V / R \cdot T = 8,015 \text{ g}$
- c) $m = n \times M = 0,84 \text{ g}$
- d) $m = n \times M = 535,55 \text{ g}$
- e) $m = n \times M = 286,32 \text{ g}$
- f) $m = M \cdot P \cdot V / R \cdot T = 1427,68 \text{ g}$

Solution de l'exercice 5:

Le nombre de moles (n) et le nombre d'atomes (N):

1. Le fer dans un clou:

$$n = m / M_{\text{Fe}} = 6,3 / 56 = 0,1125 \text{ moles.}$$

$$N = n \times N_A = 0,1125 \times 6,023 \times 10^{23} = 0,677875 \times 10^{23} \text{ atomes}$$

Où: N_A : Nombre d'Avogadro: $6,023 \times 10^{23}$.

2. Silicium (Si) :

$$n = m / M_{\text{Si}} = 0,5 / 28 = 0,0178 \text{ moles.}$$

$$N = n \times N_A = 0,0178 \times 6,023 \times 10^{23} = 0,1072094 \times 10^{23} \text{ atomes}$$

3. Dinitrogène (N_2) :

$$n = V / V_m = 4,48 / 22,4 = 0,2 \text{ moles.}$$

$$N = n \times N_A = 0,2 \times 6,023 \times 10^{23} = 1,2046 \times 10^{23} \text{ atomes}$$

Où: V_m : Le volume molaire

Solution de l'exercice 6 :

Corrigés des exercices du Chapitre 1

Le nombre de mole de KOH dissoute:

$$n = m / M \text{ KOH} = 12 / (39 + 16 + 1) = 0,21 \text{ moles.}$$

La Molalité (Cm) :

$$C_m = \frac{n(\text{soluté})}{m(\text{solvant})} = \frac{0,21}{250 \times 10^{-3}} = 0,85 \frac{\text{mol}}{\text{Kg}}, \text{ où: } \rho = \frac{m}{V}$$

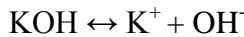
La Molarité (CM) :

$$C_M = \frac{n(\text{soluté})}{V(\text{solution})} = \frac{0,21}{250 \times 10^{-3}} = 0,85 \text{ mol/L}$$

La Normalité (CN) :

$$C_N = C_M \times n_{eq}$$

Le nombre d'équivalents-grammes de KOH:



$$n_{eq} = 1$$

$$\text{Donc: } C_N = C_M = 0,85 \text{ N}$$

Solution de l'exercice 7 :

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

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

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

$$1 \text{ u.m.a} = 1/12 \times (12 / N_A) = 1 / N = 1,66030217 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66030217 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

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

$$1 \text{ u.m.a} \rightarrow 1,66030217 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

$$m_p \rightarrow 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Donc:

$$m_p = 1,67 \cdot 10^{-24} / 1,66030217 \cdot 10^{-24} = 1,007277 \text{ u.m.a.}$$

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

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

Le contenu énergétique d'une u.m.a. exprimée en MeV:

$$\text{La relation d'Einstein : } E (1 \text{ u.m.a}) = \Delta mc^2$$

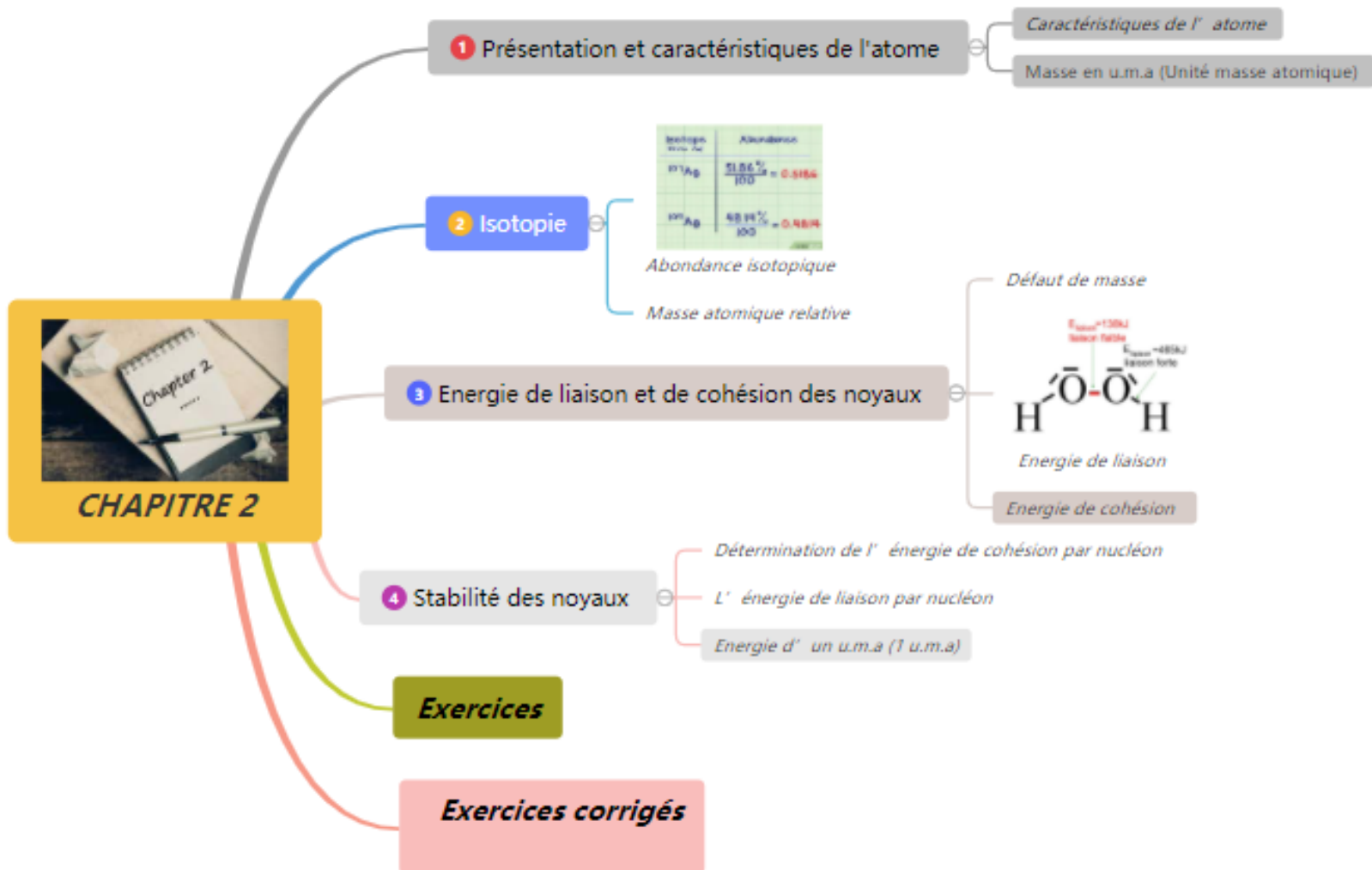
$$E = 1,66030217 \cdot 10^{-24} \cdot 10^{-3} \times (3 \cdot 10^8)^2$$

Corrigés des exercices du Chapitre 1

$$E = 1,494271957 \cdot 10^{-10} \text{ J}$$

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

Chapitre 2 :
Principaux constituants de la matière



Carte conceptuelle : CHAPITRE 2

Savoir et savoir-faire :

- Déterminer le nombre de protons, neutrons et électrons d'un atome ou d'un ion, connaissant les nombres A et Z .
- Calculer la masse atomique apparente d'un élément naturel à partir de sa composition isotopique et inversement.
- Déduire et calculer la composition isotopique d'un élément, connaissant sa masse atomique apparente et les masses atomiques de ses isotopes.
- Calculer une masse moléculaire.
- Calculer une énergie de liaison et énergie de cohésion (en J ou en MeV) à partir d'un défaut de masse.

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

I.1. L'atome

Les atomes sont les premiers corpuscules différenciés de la matière. Ils sont constitués d'un noyau formé de nucléons (protons et neutrons), et d'un cortège électronique formé d'électrons. Il est désigné par son nom et son symbole et représenté comme :

Symbole : $\overset{A}{\underset{Z}{X}}$ X = nom de l'élément chimique

• Z = numéro atomique et A = nombre de masse

Un atome étant électriquement neutre, le nombre d'électrons est égal au nombre de protons.

- **anion** = atome ou groupe d'atomes portant une ou plusieurs charge(s) négative(s) (le nombre de charges (-) doit figurer).
- **cation** = atome ou groupe d'atomes portant une ou plusieurs charge(s) positive(s) (le nombre de charges (+) doit figurer).

Exemple : $^{12}_6\text{C}$, ^1_1H , $^{16}_8\text{O}$

En fait, l'atome n'existe pas souvent à l'état libre, il s'associe avec d'autres pour former des molécules.

Exemple des molécules

Monoatomiques He, Ne ; diatomiques H₂, O₂ ; polyatomiques H₂O, H₃PO₄

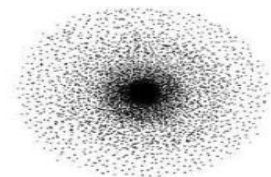
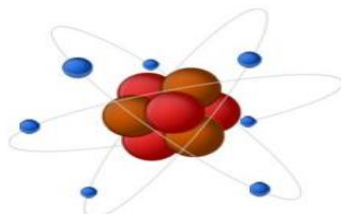
A chaque élément chimique 'X', nous associons un symbole. Il s'écrit en majuscule, exemple : hydrogène 'H', oxygène 'O' et carbone 'C' ..., ou suivie d'une minuscule, exemple : chlore 'Cl', calcium 'Ca', cuivre 'Cu' ...

I.2. Caractéristiques de l'atome

Un tel atome est également appelé nucléide, et constitué d'un noyau chargé positif qui est plongé dans un nuage d'électrons chargés négativement.

Le noyau est composé de protons et de neutrons (appelés nucléons ou constituants du noyau). Les protons sont chargés positifs et les neutrons sont neutres.

- Electron
- Proton
- Neutron



Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

D'après le modèle de Rutherford, les atomes diffèrent par leurs structures et leurs masses, et sont eux même fragmentés en petites particules : les électrons, les protons et les neutrons.

- **L'électron** qui évoluent autour du noyau, dans un espace très grand par rapport à son propre volume : leur ensemble est souvent appelé le nuage électronique de l'atome. Sa charge élémentaire est négative (e^-), cette plus petite charge est de $-1,60 \times 10^{-19}$ C, et une masse de $9,109 \times 10^{-31}$ Kg.
- **Noyau** : Un noyau, chargé positivement, dans lequel est concentrée presque toute sa masse. Il est formé de particules élémentaires stables appelées nucléons, qui peuvent se présenter sous deux formes à l'état libre, le neutron et le proton.
 - Le proton porte la charge élémentaire positive (e^+) : $q_p = +e = 1,602 \times 10^{-19}$ C, La masse du proton : $m_p = 1,673 \times 10^{-27}$ kg.
 - Le neutron est une particule non chargée, par conséquent neutre sont de charge nulle, leur masse est : $m_n = 1,675 \times 10^{-27}$ kg.

Donc quelques propriétés physiques sont résumées dans le tableau suivant :

Particule	Symbole	Masse (Kg)	Charge électrique (C)
Proton	P+	$1.6724 \cdot 10^{-27}$	$1.60219 \cdot 10^{-19}$
Neutron	n°	$1.6747 \cdot 10^{-27}$	
Electron	e-	$9.11 \cdot 10^{-31}$	$- 1.60219 \cdot 10^{-19}$

On voit que le proton et le neutron ont des masses sensiblement identiques :

$$m_p = m_n = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg.}$$

L'électron est une particule beaucoup plus légère, sa masse est approximativement 2000 fois plus faible que celle du proton ou de neutron ($m_p / m_e = 1833$)

I.3. La masse des atomes

Normalement la masse d'un atome devrait pouvoir se calculer simplement en faisant la somme des masses de ces divers constituants : $m_a = Z \times m_p + N \times m_n + Z \times m_e$, la masse des électrons est très faible par rapport à celle des neutrons ou des protons, nous pourrions donc la négliger.

$$m_p = m_n = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \Rightarrow m_a = Z \times m_p + N \times m_n \Rightarrow m_a = 1,67 \cdot 10^{-27} (Z + N) \Rightarrow$$

$$m_a = 1,67 \cdot 10^{-27} A, \text{ avec } Z + N = A \text{ (nombre de masse).}$$

I.4. Masse en u.m.a (Unité masse atomique):

$$1 \text{uma} \rightarrow 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$X \leftarrow 1 \text{Kg}$$

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

Donc : $X = 6 \cdot 10^{+26}$

$$\Rightarrow m_a = 26,7768 \cdot 10^{-27} \times 6 \cdot 10^{+26}$$

$$\Rightarrow m_a = 16,06 \text{ uma}$$

II. Isotopie

Les isotopes d'un élément sont des nucléides (des atomes) qui possèdent un même numéro atomique Z et des nombres de masse A différents, et possèdent les mêmes propriétés chimiques.

Exemple : $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{37}_{17}\text{Cl}$; $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$; ^1_1H (hydrogène naturel : $A=1$, $Z=1$, $N=0$), ^2_1H (appelé deutérium, $Z=1$, $A=2$, $N=1$), ^3_1H (appelé tritium, $Z=1$, $A=3$, $N=2$).

II. 1. Abondance isotopique

L'abondance isotopique d'un isotope particulier dans un échantillon naturel d'atomes appartenant à un élément donné est représentée par la fraction molaire, ou le pourcentage molaire, de cet isotope dans l'échantillon.

Exemple : Abondances isotopiques des isotopes naturels de l'azote : 99,634 % de $^{14}_7\text{N}$ et 0,366 % de $^{15}_7\text{N}$.

II. 2. Masse atomique relative

Dans le cas général, un élément possède un ou plusieurs isotopes ; donc la masse atomique sera la somme des proportions relatives à chaque isotope.

$$m_a = \sum (x_i \cdot m_i) \text{ u.m.a}$$

La masse atomique tiendra compte de sa composition, elle est donnée par l'équation suivante :

$$m_a = \frac{\sum \alpha_i \times m_i}{\sum \alpha_i}$$

α_i : abondance isotopique ou pourcentage

m_i : masse atomique des isotopes

Exemple : Le carbone possède deux isotopes stables de masse 12 uma et 13 uma. L'abondance de ce dernier est de 1,1 %. Calculer la masse atomique ?

$$m_a = \frac{\sum \alpha_i m_i}{\sum \alpha_i} = \frac{\alpha_1 \times m_1 + \alpha_2 \times m_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \Rightarrow \sum \alpha_i = 100\% \Rightarrow \alpha_1 + \alpha_2 = 100\% \Rightarrow$$

$$\alpha_1 = 100\% - \alpha_2 \Rightarrow m_a = \frac{(100\% - \alpha_2) \times m_1 + \alpha_2 \times m_2}{\alpha_1 + \alpha_2}$$

$$m_a = \frac{(m_2 - m_1) \times \alpha_2 + 100 \times m_1}{\alpha_1 + \alpha_2} \Rightarrow m_a = \frac{(13 - 12) \times 1,1 + 100 \times 12}{100}$$

$$\Rightarrow m_a = 12,01 \text{ uma}$$

II. 3. Masse molaire de l'élément

Comme un élément est constitué d'un mélange de divers isotopes et que les proportions de ces divers isotopes sont constantes on va pouvoir définir pour chaque élément une masse molaire moyenne qui tiendra compte de sa composition : $M_{\text{moy}} = \sum (x_i \cdot M_i)$ (g/mole).

avec : x_i : désignant l'abondance naturelle de l'isotope i de masse molaire M_i .

Exemple:	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$
Nombre de Masse	35	37
Abondance	75,4%	27,6%

Si on n'a pas besoin d'une extrême précision on pourra assimiler les masses molaires de chacun des isotopes à leur nombre de masse.

$$M_{\text{Cl}} = 0,754 \times 35 + 0,246 \times 37 = 35,492 \text{ g/mole}$$

III. Energie de liaison et de cohésion des noyaux

III.1. Défaut de masse :

La formation d'un noyau $^A_Z X$ à partir de ses nucléons séparés s'accompagne d'une perte de masse Δm encore appelée défaut de masse. Le défaut de masse Δm est toujours positif, est décrit par la relation : $\Delta m = (Z \times m_p + N \times m_n) - m_{\text{noyau}}$

III.2. Energie de liaison:

Energie de liaison est l'énergie nécessaire à la formation d'un noyau quelconque à partir de particule $E = \Delta m \times C^2$

E: énergie de liaison du noyau (en J, eV ou MeV)

Δm : défaut de masse du noyau (en kg)

C: célérité (vitesse) de la lumière dans le vide (e m /s) Cette énergie est positive puisqu'elle est reçue par le système considéré (noyau), $c = 3.10^8 \text{ m/s}$

III.3. Energie de cohésion:

Energie de cohésion est l'énergie nécessaire à la destruction d'un noyau. Cette énergie est négative et on peut écrire : $E_1 = -E$

Les unités de l'énergie de cohésion utilisées sont :

Le joule, l'eV (1 eV= $1,6 \cdot 10^{-19}$ J) et le MeV (1MeV= 10^6 eV)

Remarque :

- La masse du noyau est toujours inférieure à la somme des masses de ces constituants, Il y a une perte de masse Δm qui se transforme en énergie avec : $E = \Delta m \times C^2$.

- Lorsque l'on crée un noyau, Δm est négative, $\Delta m = \text{disparition de masse} = \text{défaut de masse}$. $\Delta m = m_{\text{noyau}} - (Z \times m_{\text{proton}} + N \times m_{\text{neutron}}) < 0$. ; On parle alors de l'énergie de liaison.
- Lorsque l'on décompose (détruit) le noyau en ces nucléons, Δm est positive, $\Delta m = (Z \times m_{\text{proton}} + N \times m_{\text{neutron}}) - m_{\text{noyau}} > 0$, On parle alors de l'énergie de cohésion.

IV. Stabilité des noyaux

IV.1. Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston

La courbe d'Aston permet de comparer la stabilité de différents noyaux atomiques.

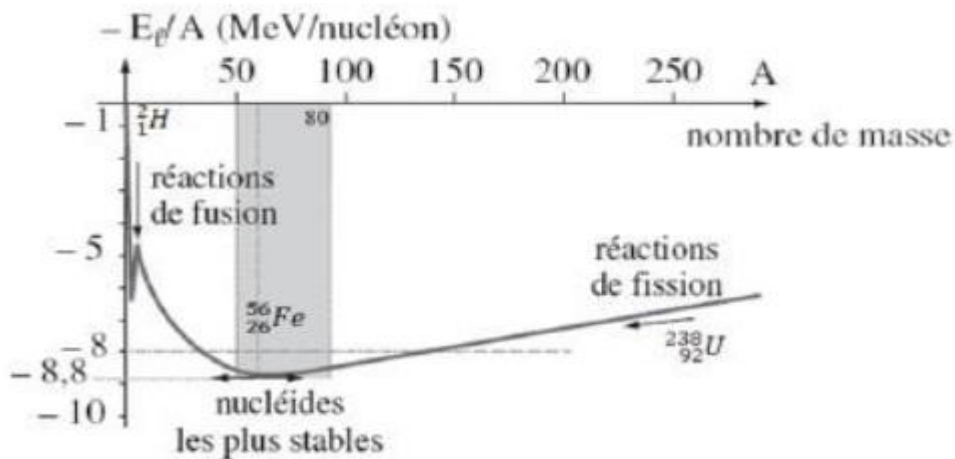


Figure 2.1 : Courbe d'Aston

La figure 2.1 représente la courbe d'Aston ($-E_l/A$) en fonction du nombre de masse (A), cette courbe permet de visualiser facilement les noyaux les plus stables, qui ont les plus grandes valeurs de E_l/A , apparaissent dans la partie la plus basse de la courbe.

- Les atomes dont l'énergie de liaison moyenne est faible ($E_l/A < 7,5$ MeV) tendent à se stabiliser et à se rapprocher de la zone de stabilité maximale vers $58 < Z < 80$
- Les atomes légers donnent des réactions nucléaires de fusion et les atomes lourds des réactions de fission.

IV.2. L'énergie de liaison par nucléon

La stabilité de noyaux est mesuré par l'énergie de cohésion par nucléon (en MeV) qui est défini par la relation: $\Delta E'(\text{MeV/nucléon}) = -\Delta E/A = E_l/A$. Plus $\Delta E'$ est grande, plus le noyau est stable. L'énergie de cohésion par nucléon ($-\Delta E/A$) est inférieure à 8,9 MeV quelque soit l'élément considéré.

Pour comparer la stabilité de différents noyaux, il en effet confronter les énergies de liaison par nucléon, soit E_l/A .

Chapitre 2 : Principaux constituants de la matière

L'énergie de liaison par nucléon E_l/A d'un noyau est le rapport de l'énergie du noyau par son nombre de masse A . On l'exprime en MeV/ nucléon.

Un noyau est autant plus stable que son énergie de liaison par nucléon est élevée

Exemple : ^{56}Fe : 8,79 MeV/ nucléon.

^{238}U : 7,57 MeV/ nucléon.

Le fer (^{56}Fe) est plus stable que l'uranium (^{238}U)

IV.3. Stabilité et nombre de nucléons (courbe Z en fonction de n) :

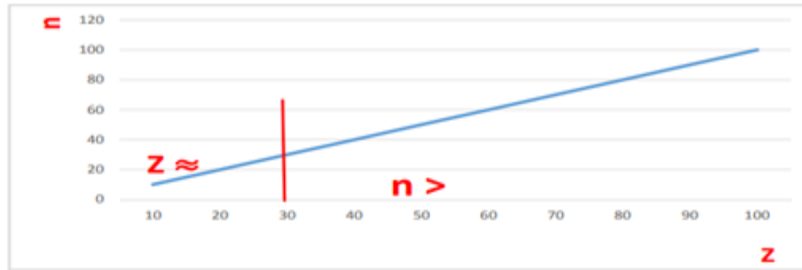


Figure 2 : Représentation de Z en fonction de n

Pour les premiers éléments de $Z < 30$, on constate que les isotopes stables contiennent un nombre de neutrons sensiblement égal à celui des protons, $Z \approx n$.

Exemple : $^{51}_{23}\text{V}$: $Z= 23$ et $n = 28$.

Au-delà de $Z = 30$, les isotopes stables contiennent un nombre de neutrons plus élevé que celui des protons : $n > Z$.

Exemple : $^{75}_{33}\text{As}$: $Z= 33$ et $n = 42$.

Remarque : Plus le nombre de protons augmente et plus le nombre de neutrons devra augmenter pour que le nucléide soit stable.

IV. 4. Définition de l'électron volt

L'électron volt (eV) est l'énergie acquise par un électron accéléré par une différence de potentiel (d.d.p) de 1 volt. D'où : $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb (c) } \times 1 \text{ Volt (V) } = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ joule (J)}$.

IV. 5. Energie d'un u.m.a (1 u.m.a)

$$E = \Delta m \times C^2, \Delta m = 1 \text{ u.m.a} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \Rightarrow E = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \times (3 \cdot 10^8)^2 \text{ (m/s)}$$

$$\Rightarrow E = 14,94 \cdot 10^{-11} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \Rightarrow E = (14,94 \cdot 10^{-11}) / (1.6 \cdot 10^{-19}) = 933 \cdot 10^6 \text{ eV} \Rightarrow E = 933 \text{ MeV}$$

$$\text{D'où : } 1 \text{ u.m.a} \quad \rightarrow \quad 933 \text{ MeV}$$

Exercices du chapitre 2

Exercices du chapitre 2

Exercice 1 :

Quels sont les mots remplacés par les lettres (a), (b) ... (m) dans le texte suivant ?

Le nombre de masse A est le nombre de (a) c'est-à-dire la somme des nombres de (b) et de (c).

Le numéro atomique Z est le nombre de (d), égal au nombre d' (e) dans un atome, mais différent de ce dernier dans un (f).

N (égal à A-Z) est le nombre de (g).

Un (h) est défini par la valeur de A et de Z.

Un (i) est défini par la valeur de Z.

Deux (j) sont deux (k) qui ont même valeur de Z, et appartiennent donc au même(l), mais ont des valeurs différentes de N et de (m)

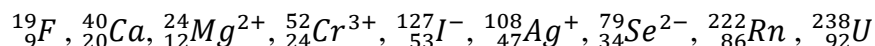
Exercice 2 :

Parmi les ions suivants, lesquels ont le même nombre d'électrons que l'atome de soufre ${}_{16}^{32}\text{S}$?

- a) ${}_{17}^{35}\text{Cl}^+$ c) ${}_{18}^{40}\text{Ar}^{2+}$
 b) ${}_{16}^{34}\text{S}^+$ d) ${}_{16}^{35}\text{S}^{2-}$

Exercice 3 :

Déterminer le nombre de neutrons, de protons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou des ions suivants :



Exercice 4 :

Trouvez les données manquantes dans le tableau suivant.

Élément	Symbole	Protons	Neutrons	Electrons	Z	A
a) Sodium	-	-	12	-	-	-
b) -	${}^{40}\text{K}$	-	-	-	-	-
c) Silicium	-	-	14	-	-	28
d)	-	37	-	-	-	85
Rubidium						
e) Arsenic	-	-	42	33	-	-
f) -	-	-	-	-	47	108
g) -	-	53	74	-	-	-
h) -	Au	79	-	-	-	197

Exercices du chapitre 2

i) -	-	-	138	-	88	-
j) Cadmium	-	-	64	46	-	-
k) -	-	26	-	23	-	-
l) -	Se ²⁻	-	-	-	34	79
m) Chlore	-	-	-	18	-	35

Exercice 5 :

Le bore naturel a une masse molaire atomique de 10,811 g/mol. Sachant qu'il est composé de ¹⁰B et de ¹¹B de masses atomiques relatives respectivement égales à 10.0124 g/mol et 11.00931 g/mol. Déterminer sa composition isotopique.

Exercice 6 :

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

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

$$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

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

$$N = 6,023 \cdot 10^{23} \quad h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \quad c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

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

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

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

Exercice 7 :

Calculer l'énergie moyenne de liaison par nucléon pour les isotopes suivants :

¹⁵₈O (15,0030 uma), ¹⁶₈O (15,99491 uma), ¹⁷₈O (16,99913 uma), ¹⁸₈O (17,99920 uma)

Avant de faire les calculs, quel isotope estimez-vous être le plus stable ?

On donne : $m_p = 1,00728 \text{ uma}$, $m_n = 1,00867 \text{ uma}$.

Exercice 8 :

Un échantillon de magnésium Mg est analysé à l'aide d'un spectrographe de Bainbridge. Les ions monoatomique porteurs de deux charges élémentaires pénètrent dans l'analyseur par une fente F à la vitesse 10^5 m/s et sont soumis à l'action d'un champ magnétique de 1 Tesla. On

Exercices du chapitre 2

observe sur le détecteur d'une plaque photographique trois taches T1, T2 et T3 dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Numéro de la tache	T1	T2	T3
Nombre d'ions détectés par seconde	1572	202	226
Distance entre la fente et la tâche : d (cm)	2.5	2.6	2.7

Sachant que les intensités des taches sont proportionnelles au nombre d'ions détectés par seconde, déterminer :

1. le nombre d'isotopes du magnésium naturel.
2. la masse en u.m.a de l'isotope le plus léger.
3. L'abondance relative en pourcentage de chaque isotope et la masse atomique du Mg naturel en u.m.a.

Corrigés des exercices du chapitre 2

Corrigés des exercices du Chapitre 2

Solution de l'exercice 1 :

- (a) : nucléons
- (b) : protons
- (c) : neutrons
- (d) : protons
- (e) : électrons
- (f) : ion
- (g) : neutrons
- (h) : nucléide
- (i) : élément
- (j) : isotopes
- (k) : nucléides
- (l) élément
- (m) : A.

Solution de l'exercice 2 :

(a) et (c), Ils ont le même nombre d'électrons que l'atome de soufre ${}^{32}_{16}\text{S}$

Solution de l'exercice 3 :

Atomes	neutrons	protons	électrons
${}^{19}_9\text{F}$	10	9	9
${}^{40}_{20}\text{Ca}$	20	20	20
${}^{24}_{12}\text{Mg}^{2+}$	12	12	10
${}^{52}_{24}\text{Cr}^{3+}$	28	24	21
${}^{127}_{53}\text{I}^{-}$	74	53	54
${}^{108}_{47}\text{Ag}^{+}$	61	47	46
${}^{79}_{34}\text{Se}^{2-}$	45	34	36
${}^{222}_{86}\text{Rn}$	136	86	86
${}^{238}_{92}\text{U}$	146	92	92

Corrigés des exercices du Chapitre 2

Solution de l'exercice 4 :

Les données manquantes sont données dans l'ordre où elles se présentent sur chaque ligne :

- | | |
|---------------------------------------|--|
| a) Na - 11 - 11 - 11 - 23 | h) Or - 118 - 79 - 79 |
| b) Potassium - 19 - 21 - 19 - 19 - 40 | i) Radium - Ra - 88 - 88 - 226 |
| c) Si - 14 - 14 - 14 | j) Cd^{2+} - 48 - 48 - 112 |
| d) Rb - 48 - 37 - 37 | k) Fer - Fe^{3+} - 30 - 26 - 56 |
| e) As - 33 - 33 - 75 | l) Selenium - 34 - 45 - 36 |
| f) Argent - Ag - 47 - 61 - 47 | m) Cl^- - 17 - 18 - 17 |
| g) Iode - I - 53 - 53 - 127. | |

Solution de l'exercice 5 :

La composition isotopique de bore:

$$M_{moy} = \frac{\sum M_i X_i}{100} = \frac{M_1 M_1 + M_2 M_2}{100}$$

Avec $X_1 + X_2 = 100$

Ou bien: $M_{moy} = M_1 X_1 + M_2 X_2$ avec : $X_1 + X_2 = 1 \Rightarrow X_1 = 1 - X_2$

$$\Rightarrow X_1 = 0,2$$

$$X_2 = 0,8$$

Donc le bore naturel est composé de 80 % de l'isotope ^{11}B et de 20 % de l'isotope ^{10}B .

Solution de l'exercice 6 :

1. Masse théorique du noyau :

$$m_{\text{théo}} = 7.1,008665 + 7.1,007277 = 14,111594 \text{ u.m.a}$$

$$1 \text{ u.m.a} = 1/N \text{ (g)}$$

$$m_{\text{théo}} = 14,111594/N = 2,342951021 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 2,34295 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

La masse réelle du noyau est inférieure à sa masse théorique, la différence

Δm ou défaut de masse correspond à l'énergie de cohésion du noyau.

$$\text{Défaut de masse : } \Delta m = 14,111594 - 14,007515 = 0,104079 \text{ u.m.a/noyau} =$$

$$1,72802589 \cdot 10^{-28} \text{ kg/noyau}$$

$$\Delta m = 0,104079 \text{ g/ mole de noyaux}$$

Energie de cohésion : $E = \Delta m c^2$ (d'après la relation d'Einstein : équivalence masse – énergie)

Corrigés des exercices du Chapitre 2

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

$$E = 1,7280 \cdot 10^{-28} (3 \cdot 10^8)^2 = 15,552 \cdot 10^{-12} \text{ J/noyau} = 9,72 \cdot 10^7 \text{ eV/noyau}$$

Solution de l'exercice 7 :

$E_{e/N} = E_c$ (l'énergie moyenne de liaison par nucléon c'est l'énergie de cohésion)

$$E_c(^{15}_8\text{O}) = \Delta E_{15} / 15 = \Delta m c^2 / 15$$

$$E_c(^{16}_8\text{O}) = \Delta E_{16} / 16 = \Delta m c^2 / 16$$

$$E_c(^{17}_8\text{O}) = \Delta E_{17} / 17 = \Delta m c^2 / 17$$

$$E_c(^{18}_8\text{O}) = \Delta E_{18} / 18 = \Delta m c^2 / 18$$

$$1 \text{ uma} \quad \rightarrow \quad 933,75 \text{ MeV}$$

$$\Delta m \text{ (uma)} \quad \rightarrow \quad X \text{ (MeV)}$$

$$\Delta m_{15} = (P \cdot m_p + N \cdot m_N) - m_{15}$$

$$\Delta m_{15} = (8 \times 1,00728 + 7 \times 1,00867) - 15,0030 = 0,11593 \text{ uma}$$

$$1 \text{ uma} \quad \rightarrow \quad 933,75 \text{ MeV}$$

$$0,11593 \text{ uma} \quad \rightarrow \quad X \text{ (MeV)}$$

$$\Delta E_{15} = 108,24 \text{ MeV}$$

$$E_c(^{15}_8\text{O}) = \Delta E_{15} / 15 = 108,24 / 15 = 7,21 \text{ MeV}$$

$$\Delta m_{16} = 0,133341 \text{ uma}$$

$$\Delta E_{16} = 123,899 \text{ MeV}$$

$$E_c(^{16}_8\text{O}) = \Delta E_{16} / 16 = 123,899 / 16 = 7,743 \text{ MeV}$$

$$\Delta m_{17} = 0,13714 \text{ uma}$$

$$\Delta E_{17} = 128,8054 \text{ MeV}$$

$$E_c(^{17}_8\text{O}) = \Delta E_{17} / 17 = 128,8054 / 17 = 7,5326 \text{ MeV}$$

$$\Delta m_{18} = 0,14574 \text{ uma}$$

$$\Delta E_{18} = 136,084 \text{ MeV}$$

$$E_c(^{18}_8\text{O}) = \Delta E_{18} / 18 = 136,084 / 18 = 7,5602 \text{ MeV}$$

L'isotope le plus stable, c'est celui qui a son E_c plus élevé. Donc $^{16}_8\text{O}$ est le plus stable.

Solution de l'exercice 8 :

Le nombre d'isotopes du magnésium naturel.

Trois taches T_1 , T_2 et T_3 donc 3 isotopes de Mg

La masse en u.m.a de l'isotope le plus léger.

Dans l'analyseur:

Corrigés des exercices du Chapitre 2

$$\Sigma \vec{F} = m \vec{a} \begin{cases} a_t = \frac{dV}{dt} = 0 (V = cte) \\ a_N = \frac{v^2}{r} \end{cases}$$

La force magnétique: F_m

$$F_m = m \cdot a_N$$

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

$$m = (q \cdot B \cdot r) / V = (q \cdot B \cdot d) / 2V$$

L'isotope le plus léger correspond au rayon le plus petite

$$\text{Donc: } m_1 = \frac{q \times B \times d_1}{2 \times V}$$

Pour Mg^{2+} donc $q = 2e$

$$m_1 = \frac{2 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 1 \times 2,5 \cdot 10^{-2}}{2 \times 10^5} = 4 \cdot 10^{-26} \text{ g} / (1,66 \cdot 10^{-24}) = 24,0964 \text{ u.m.a}$$

q , B et $v = cte$ donc:

$$\frac{m_1}{r_1} = \frac{m_2}{r_2} = \frac{m_3}{r_3}$$

$$m_2 = m_1 \frac{r_2}{r_1} = m_1 \frac{d_2}{d_1}$$

$$m_2 = 24,0964 \times 2,6 / 2,5 = 25,0602 \text{ u.m.a}$$

$$m_3 = m_1 \frac{r_3}{r_1} = m_1 \frac{d_3}{d_1}$$

$$M_3 = 24,0964 \times 2,7 / 2,5 = 26,0421 \text{ u.m.a}$$

3. L'abondance relative en pourcentage de chaque isotope et la masse atomique du magnésium naturel en u.m.a

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

Le nombre totale :

$$n_t = 1572 + 202 + 226 = 2000$$

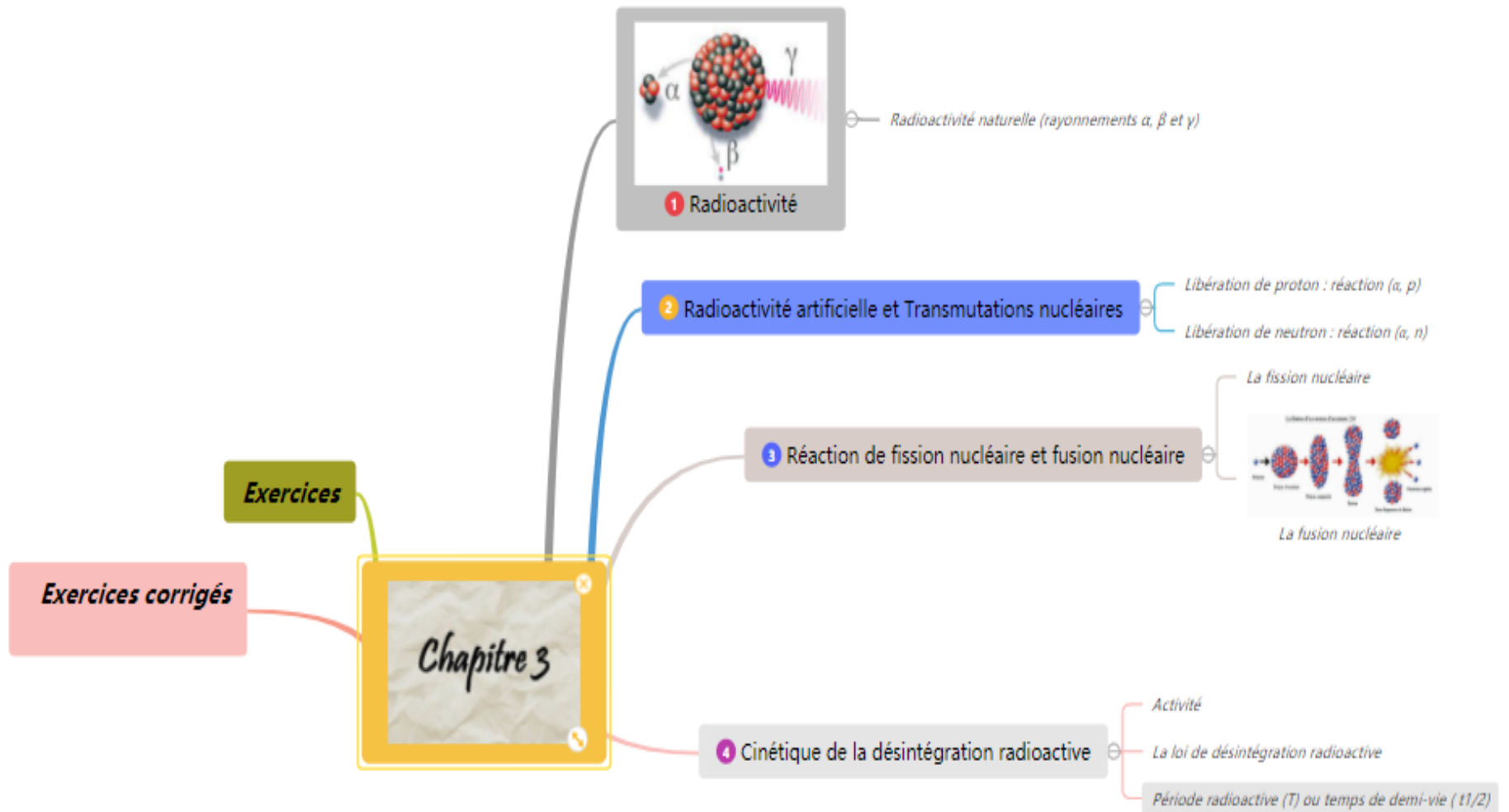
$$X_1 = 1572 \times 100 / 2000 = 78,6 \%$$

$$X_2 = 10,1 \%$$

$$X_3 = 11,3 \%$$

$$M = [(78,6 \times 24,0964) + (10,1 \times 25,0602) + (11,3 \times 26,0421)] / 100 = 24,414 \text{ u.m.a}$$

Chapitre 3 :
Radioactivité – Réactions nucléaires



Carte conceptuelle : CHAPITRE 3

Savoirs et savoir-faire :

- Décrire le phénomène de la radioactivité
- Ecrire l'équation d'une réaction nucléaire.
- Appliquer le principe de la fission et de la fusion nucléaire.
- Écrire une équation stœchiométrique pour une réaction nucléaire.
- Calculer l'énergie échangée lors d'une réaction nucléaire.

I. Radioactivité

Si l'atome est instable le noyau va se transformer au cours de temps pour acquérir un état plus stable, cette transformation est appelée désintégration, cette désintégration est accompagnée en général par des émissions de rayonnement se processus est appelé radioactivité.

La transformation d'un noyau vers un autre noyau s'appelle transmutation radioactive On distingue deux types de transmutation :

- Spontanée : désintégration radioactive naturelle (radioactivité manifestée par des nucléides naturels).
- Provoquée : radioactivité artificielle.

Remarque :

*La radioactivité naturelle est celle qui existe naturellement dans la nature.

*La radioactivité artificielle est celle obtenue par bombardement de noyaux atomiques par des particules (neutrons, protons, particules α , électrons, positrons, ...).

I. 1. Radioactivité naturelle (rayonnements α , β et γ):

La radioactivité résulte de l'instabilité des noyaux de certains éléments naturels, c'est la radioactivité naturelle.

Ernest Rutherford a étudié la nature du rayonnement émise par les substances radioactives.

S'agissant de la radioactivité de nucléides naturels, trois rayonnements différents peuvent être observés selon les cas. On les désigne par α (alpha), β (bêta) ou γ (gamma) et ils correspondent à des mécanismes de désintégration différents.

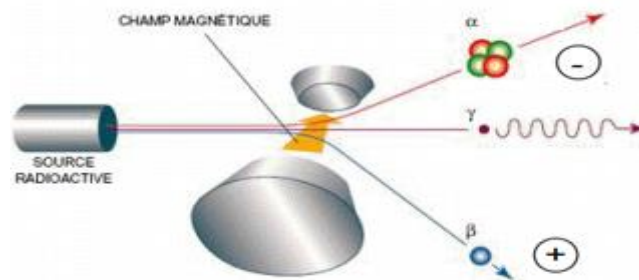
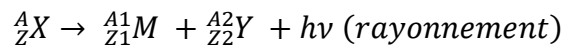


Figure 3.1 : Influence d'un champ électrique sur la trajectoire des particules radioactives

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.



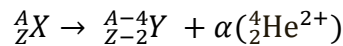
$$A = A_1 + A_2 \text{ et } Z = Z_1 + Z_2$$

I. 1. a. Rayons α :

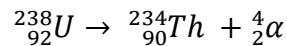
Il s'agit d'un flux de noyaux d'hélium, ou particules α , constituées de deux protons et deux neutrons, ces particules sont chargées positivement ; on les représente par ${}^4_2\text{He}^{2+}$ ou ${}^4_2\alpha$.

La particule α est émise généralement des nucléides lourds (Z).

L'équation nucléaire générale est la suivante :

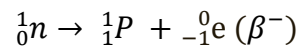


Exemple :

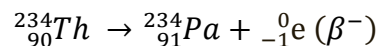


I. 1. b. Rayons β :

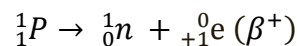
La particule β est de charge négative et de masse très petite, proche de la masse de l'électron, donc sont des électrons (${}_{-1}^0\text{e}$) noté (β^-) qui sont formés lors de la transformation dans le noyau d'un neutron en proton selon l'équation nucléaire suivante :



Exemple :



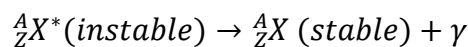
Remarque : On distingue les (é) négatifs (négatons) β^- , les (é) positifs (positons) : $\beta^+ : {}_{+1}^0\beta$
Le positon (positron en anglais) est formé lors de la transformation dans le noyau d'un proton en neutron :



C'est un rayonnement caractéristique des éléments légers

I. 1. c. Rayons γ :

Ces particules sont neutres de charges et se propagent en ondes électromagnétiques. Constitués de photons de très grande énergie (très grande fréquence).



Remarque : L'émission γ ne modifie ni le numéro atomique, ni le nombre de masse.

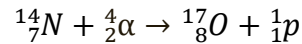
II. Radioactivité artificielle et Transmutations nucléaires

Nous avons déjà signalé la possibilité de provoquer des transmutations artificielles par bombardement de certains éléments à l'aide de particules ayant une grande énergie cinétique.

On peut utiliser des protons (H^+ ou 1_1p), des neutrons (1_0n), des deutérons (noyaux de deutérium, formés d'un proton et d'un neutron, 2_1d), des particules α (deux protons et deux neutrons, ${}^4_2\text{He}^{2+}$ ou ${}^4_2\alpha$), ou encore des noyaux d'autres atomes (atomes totalement ionisés, comme O^{8+} par exemple).

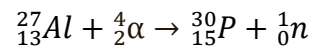
II. 1. Libération de proton : réaction (α , p)

La première réaction de ce type a été réalisée en 1919 par Rutherford. En bombardant de l'azote $^{14}_7N$ avec des particules α , il a obtenu un isotope stable, mais extrêmement peu abondant, de l'oxygène $^{17}_8O$:



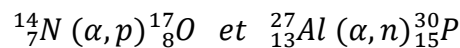
II. 2. Libération de neutron : réaction (α , n)

En 1934, un isotope radioactif inconnu du phosphore $^{30}_{15}P$ a été préparé par Irène et Frédéric Joliot-Curie, par la réaction suivante :



Remarque : Une notation simplifiée pour la représentation conventionnellement de telles réactions, en indiquant la particule utilisée, puis la particule éjectée, à l'intérieur d'une parenthèse séparant les symboles des deux nucléides initial et finale.

Exemple : les deux réactions ci-dessus se présentent respectivement :

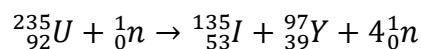
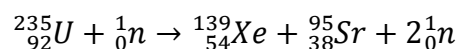
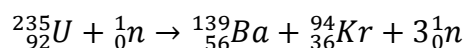


III. Réaction de fission nucléaire et fusion nucléaire

III. 1. La fission nucléaire

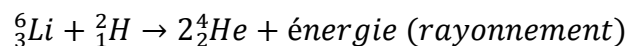
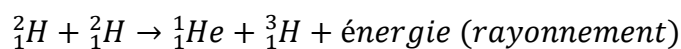
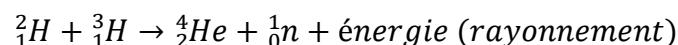
Sous l'effet d'un bombardement par des neutrons, un noyau lourd, peu se rompre en 2 noyaux plus légers de masses comparables avec émission de neutrons. Cette réaction, partant d'un élément instable pour aboutir à deux éléments beaucoup plus stables, s'accompagne d'une très grande libération d'énergie.

Exemple :



III. 2. La fusion nucléaire

Ce type de réactions se base sur la fusion des nucléides légers pour former des nucléides plus lourds (noyau cible, $Z < 4$), avec un dégagement d'une quantité considérable d'énergie, les réactions de fusions connues sont :



Particule	Nom	Symbole
α	Alpha	${}^4_2\text{He}^{2+}$ ou ${}^4_2\alpha$
γ	gamma	${}^0_0\gamma$
$\beta^-, \text{é}$	Electron (rayonnement cathodique)	${}^0_{-1}e$
β^+	Positron	${}^0_{+1}e$
n	neutron	1_0n
p	Proton	${}^1_1p, {}^1_1H^+$
d, D	Deuterium	2_1H
t, T	Tritium	3_1H

IV. Cinétique de la désintégration radioactive

La cinétique de désintégration s'applique aussi bien, à la désintégration radioactive naturelle qu'à la désintégration radioactive artificielle. Elle ne dépend ni de la température ni de la combinaison chimique dans laquelle se trouve l'élément radioactif, le seul facteur qui influe est le temps. La désintégration des noyaux radioactifs suit la loi de décroissance établie expérimentalement par Rhutherford et Soddy en 1902.

IV. 1. Activité :

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.

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

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

- Unité de l'activité : désintégration par second dps ou par minute dpm ou par heure donc dph.

Le becquerel Bq où 1 Bq = 1. désintégration.s⁻¹ (dps) autre unité est le curie Ci avec 1 Ci = 3,7.10¹⁰ dps (Bq)

De même comme $A = \lambda N$ qui est l'activité à l'instant $t \neq 0$ mais $N = A/\lambda$

et $A_0 = \lambda N_0$ l'activité à l'instant $t=0$ d'où $N_0 = A_0/\lambda$

la loi de désintégration peut être donnée par la relation suivante : $N = N_0 e^{-\lambda t}$ je remplace N et N_0 : $A/\lambda = A_0/\lambda \cdot e^{-\lambda t}$ d'où $A = A_0 e^{-\lambda t}$

IV. 2. La loi de désintégration radioactive :

noyau parent instable \rightarrow noyau fille stable + rayonnement

Chapitre 3 : Radioactivité – Réactions nucléaires

Par analogie à une réaction chimique, la vitesse de réaction est d'ordre 1. En effet, l'expérience montre que le nombre d'atomes radioactifs qui se désintègrent est proportionnel au nombre d'atomes instables (N) présents à l'instant (t) donnée. La vitesse de désintégration s'écrit :

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

avec : λ : constante de désintégration ou constante radioactive unité de temps (t^{-1}) (s^{-1} , min^{-1} , h^{-1} , an^{-1}).

$$\frac{dN}{N} = -\lambda dt ; \text{ après intégration}$$

$$\int (dN)/N = \int -\lambda dt \quad \Leftrightarrow \quad \ln N = -\lambda t + cte \dots\dots(I),$$

à $t=0$; N_0 nombre de noyau de l'élément à l'instant initial, cette condition permis de trouver la constante cte.

$$\ln N_0 = -\lambda \cdot 0 + cte \text{ d'où } cte = \ln N_0, \text{ je remplace la cte par sa valeur dans (I)}$$

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

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

$\ln (N/N_0) = -\lambda t$ la loi de désintégration s'écrit ainsi comme suit :

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

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.



à $t \neq 0$ N (nombre de particules restantes après un temps t donné) $N_0 - N$ (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

$$m = m_0 e^{-\lambda t} \quad \text{ou} \quad n = n_0 e^{-\lambda t}$$

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 $t=0$

IV. 3. Période radioactive (T) ou temps de demi-vie ($t_{1/2}$)

Le temps nécessaire à la désintégration est la période. Elle est appelée aussi temps de demi-vie. La période est le temps pour lequel la moitié du nombre de noyaux à l'origine a subi une désintégration, représentée par T.

Remarque : Il y a des nucléides radioactifs qui restent longtemps pour se désintégrer ; alors que d'autres nucléides se décomposent en une fraction de seconde.

le temps pour lequel $N = N_0/2$

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

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

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

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

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

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

$$\text{donc : } t_{1/2} = \ln 2 / \lambda \quad T = 0,69 / \lambda \quad \text{et } \lambda = \ln 2 / t_{1/2}$$

Pour $n = n_0/2$ $t = T$

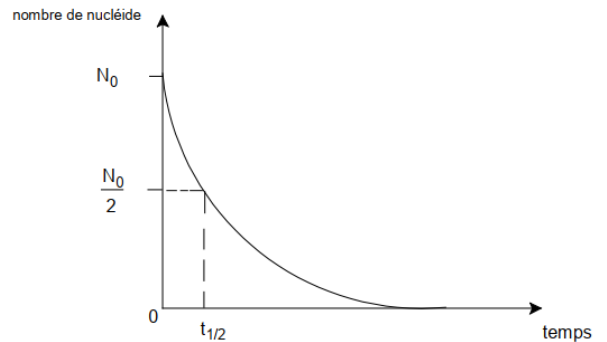
$n = n_0/4$ $t = 2T$

$n = n_0/8$ $t = 3T$

$n = n_0/16$ $t = 4T$

$n = n_0/2^m$ $t = mT$ avec m est un entier positif

$n = n_0 e^{-\lambda m T}$ ou $n = n_0 2^{-m}$, m est le nombre de périodes.



Exemple : Dans le tableau suivant nous présentons un exemple de période de certains nucléides :

Nucléides	Radioactivité	Période
^{14}C	β	$5,7 \cdot 10^3$ ans
^{40}K	β	$1,3 \cdot 10^9$ ans
^{115}In	β	$5 \cdot 10^{14}$ ans
^{226}Ra	α, β	$1,6 \cdot 10^3$ ans
^{235}U	α, β	$7,1 \cdot 10^8$ ans

Exercices du chapitre 3

Exercices du chapitre 3

Exercice 1 :

Dire si les affirmations suivantes sont correctes :

- a) La radioactivité naturelle produit des protons et des neutrons.
- b) La radioactivité naturelle s'accompagne toujours de l'émission d'un rayonnement γ .
- c) La radioactivité naturelle ne donne que des produits de fission.
- d) On peut déclencher une réaction nucléaire en bombardant un noyau cible avec des neutrons.

Exercice 2 :

Compléter les équations stœchiométriques suivantes :

- a) ${}_{26}^{58}\text{Fe} + 2{}_0^1n \rightarrow {}_{27}^{60}\text{Co} + \dots$
- b) ${}_{20}^{40}\text{Ca} + {}_1^2d \rightarrow \dots + {}_1^1P$
- c) ${}_{28}^{60}\text{Ni} + \dots \rightarrow {}_{27}^{60}\text{Co} + {}_1^1P$
- d) ${}_{96}^{242}\text{Cm} + \frac{4}{2}\alpha \rightarrow \dots + {}_0^1n$
- e) ${}_{15}^{30}\text{P} \rightarrow \dots + {}_{+1}^0e$
- f) ${}_{92}^{235}\text{U} + {}_0^1n \rightarrow {}_{56}^{142}\text{Ba} + \dots + 2{}_0^1n$
- g) ${}_{92}^{35}\text{Cl} + n \rightarrow {}^{35}\text{S} + \dots$
- h) ${}_{83}^{209}\text{Bi} + \dots \rightarrow {}_{83}^{210}\text{Bi} + P$
- i) ${}_{26}^{58}\text{Fe} + n \rightarrow {}_{27}^{59}\text{Co} + \dots$
- j) ${}_{27}^{59}\text{Co} + \dots \rightarrow {}_{25}^{56}\text{Mn} + \alpha$
- k) ${}_{82}^{214}\text{Pb} \rightarrow {}_{83}^{214}\text{Bi} + \dots$

Exercice 3 :

Quel est le nucléide qui se forme dans les réactions suivantes ?

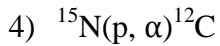
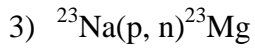
- a) ${}^9\text{Be} (d,n)$
- b) ${}^{25}\text{Mg} (\alpha,p)$
- c) ${}^{63}\text{Cu} (p,n)$
- d) ${}^{14}\text{N} (n,p)$
- e) ${}^{241}\text{Am} (\alpha,2n)$
- f) ${}^{19}\text{F} (p, \alpha)$

Exercice 4:

Explicitez, par une équation stœchiométrique complète, la signification des expressions suivantes :

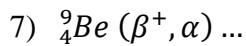
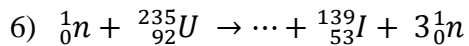
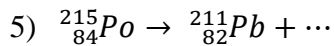
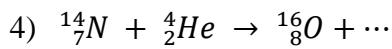
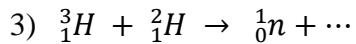
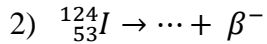
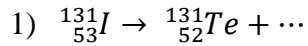
- 1) ${}^{27}\text{Al}(\alpha, n){}^{30}\text{P}$
- 2) ${}^6\text{Li}(d, p){}^7\text{Li}$

Exercices du chapitre 3



Exercice 5:

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



Exercice 6:

L'isotope radioactif du Cobalt $^{60}_{27}\text{Co}$ se désintègre en émettant un rayonnement β^- .

A l'instant initial, son activité est de $7,805 \cdot 10^{-6}$ Ci. Au bout de deux années, elle est de $6 \cdot 10^{-6}$ Ci.

- Ecrire la réaction de désintégration nucléaire, en précisant la constitution du noyau formé.
- Déterminer la constante radioactive λ du Cobalt.
- Calculer la masse de Cobalt, non désintégrée, au bout de deux ans d'activité.

Données : 1année = 365 jours

$$\text{Masse du Cobalt} = 59,934$$

$$\text{Nombre d'Avogadro} = 6,023 \cdot 10^{23}$$

$$1\text{Ci (Curie)} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ d.p.s}$$

Exercice 7:

Quand l'isotope $^{27}_{13}\text{Al}$ est bombardé par des particules α , il est produit l'isotope $^{30}_{15}\text{P}$.

- Ecrire l'équation de la réaction nucléaire correspondante.

Exercices du chapitre 3

- b) L'isotope ${}_{15}^{30}\text{P}$ est lui aussi instable et émet des positon β^+ . Quel est le nombre de le nouvel élément formé ?
- c) La période du phosphore ${}_{15}^{30}\text{P}$ est de 3 minutes, combien de particules β^+ seront émises au bout de 12 minutes par 16 grammes de phosphore.

Corrigés des exercices du chapitre 3

Corrigés des exercices du Chapitre 3

Solution de l'exercice 1:

Les affirmations correctes sont : b, c et d.

La radioactivité naturelle produit des électrons, des particules α , (noyau d'hélium) et un rayonnement énergétique.

Solution de l'exercice 2 :

Particule	Symboles usuels
Neutron	1_0n , ou n
Proton	1_1P , ou p, ou 1_1H
Deutéron (noyau de deutérium)	2_1d , ou d, ou 2_1H
Particule α (noyau d'hélium)	${}^4_2\alpha$, ou α , ou 4_2H
Electron	${}^{-1}_0e$, ou e^{-1} , ou β^{-}
Positron (électron positif)	${}^{+1}_0e$, ou e^{+} , ou β^{+}

Pour le nombre de masse A, la somme dans le premier membre est $58 + (2 \times 1) = 60$; le terme à identifier a donc une masse nulle ($60 - 60 = 0$). Pour Z, la somme dans le premier membre est $26 + (2 \times 0) = 26$; la particule à identifier doit donc porter une charge -1 ($26 - 27 = -1$). Il s'agit d'un électron.

a) e^{-} - g) p

b) ${}^{41}_{20}Ca$ - h) d

c) n - i) e^{-}

d) ${}^{245}_{98}Cm$ - j) n

e) ${}^{30}_{14}Si$ - k) e^{-}

f) ${}^{92}_{36}Kr$

Solution de l'exercice 3 :

La représentation symbolique utilisée peut se traduire par :



et l'on trouve alors facilement que cette réaction donne :

a) ${}^{10}_5B$ b) ${}^{28}_{13}Al$ c) ${}^{63}_{30}Zn$ d) ${}^{14}_6C$ e) ${}^{243}_{95}Bk$ f) ${}^{16}_8O$

Corrigés des exercices du Chapitre 3

Solution de l'exercice 4:

- 1) ${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_{15}^{30}\text{P} + {}_0^1n$
- 2) ${}_3^6\text{Li} + {}_1^2\text{H} \rightarrow {}_3^7\text{Li} + {}_1^1\text{H}$
- 3) ${}_{11}^{23}\text{Na} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_{12}^{23}\text{Mg} + {}_0^1n$
- 4) ${}_{7}^{15}\text{N} + {}_1^1\text{H} \rightarrow {}_6^{12}\text{C} + {}_2^4\text{He}$

Solution de l'exercice 5:

- 1) ${}_{53}^{131}\text{I} \rightarrow {}_{52}^{131}\text{Te} + {}_1^0e$ il s'agit d'une désintégration β^+
- 2) ${}_{53}^{124}\text{I} \rightarrow {}_{54}^{124}\text{I} + {}_{-1}^0e$ il s'agit d'une désintégration β^-
- 3) ${}_1^3\text{H} + {}_1^2\text{H} \rightarrow {}_0^1n + {}_2^4\text{He}$ il s'agit d'une réaction de fusion
- 4) ${}_{7}^{14}\text{N} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_8^{16}\text{O} + {}_1^1\text{H}$ il s'agit d'une réaction de transmutation
- 5) ${}_{84}^{215}\text{Po} \rightarrow {}_{82}^{211}\text{Pb} + {}_2^4\text{He}$ il s'agit d'une désintégration α
- 6) ${}_0^1n + {}_{92}^{235}\text{U} \rightarrow {}_{39}^{94}\text{Y} + {}_{53}^{139}\text{I} + 3{}_0^1n$ il s'agit d'une réaction de fission
- 7) ${}_4^9\text{Be} + {}_1^0e \rightarrow {}_2^4\text{He} + {}_3^5\text{Li}$ il s'agit d'une réaction de transmutation

Solution de l'exercice 6:

a) ${}_{27}^{60}\text{Co} \rightarrow {}_{-1}^0e + {}_{28}^{60}\text{X}$

Le noyau de l'élément formé ${}_{28}^{60}\text{X}$ contient 28 protons et 32 neutrons.

b) Détermination de la constante radioactive λ du Cobalt :

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$A_t = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \Rightarrow \lambda t = \ln A_0 / A_t \Rightarrow \lambda = 1/t \cdot \ln A_0 / A_t = 4,17 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

c) $A_t / \lambda = N_t = 5,3237 \cdot 10^{13}$ noyaux.

$$m = M \cdot N_t / N = 5,2975 \cdot 10^{-9} \text{ g}$$

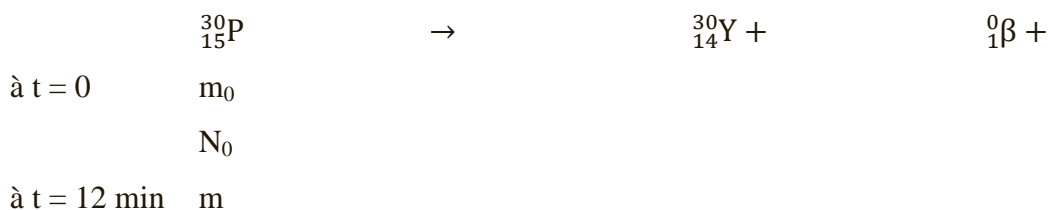
Solution de l'exercice 7:

a) ${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_2^4\alpha \rightarrow {}_{15}^{30}\text{P} + {}_0^1\text{X} ({}_0^1n)$

b) ${}_{15}^{30}\text{P} \rightarrow {}_{14}^{30}\text{Y} + {}_1^0\beta +$

c) de particules β^+ émises :

$$T_{15}^{30}\text{P} = 3 \text{ min}, \quad m_0 = 16 \text{ g (à } t = 0) \rightarrow t = 12 \text{ min}, \quad N\beta^+ = ?$$



Corrigés des exercices du Chapitre 3

$$N_t(^{30}_{15}\text{P non desint})$$

$$N(^{30}_{15}\text{P desint})=N_{\text{Xformé}}$$

$$N(^{30}_{15}\text{P desint})=$$

$N\beta^+$ formé

$$N\beta^+\text{ formé} = N(^{30}_{15}\text{P desint}) = N_0 \cdot N_t$$

$$\text{Ln } N_0 / N_t = -\lambda t \quad \Rightarrow \quad N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$N\beta^+\text{ formé} = N(^{30}_{15}\text{P desint}) = N_0 \cdot N_t = N_0 \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda t} = N_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

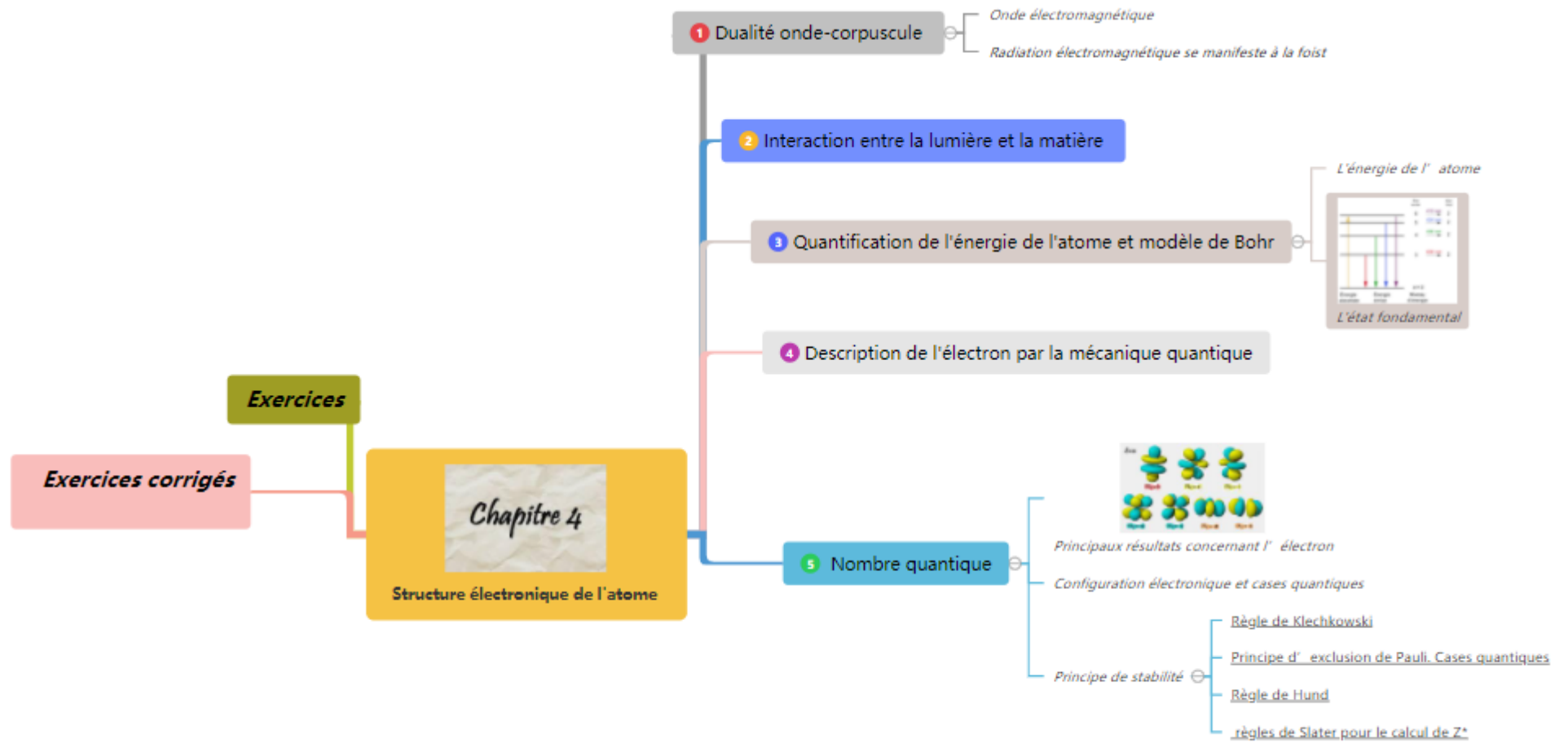
$$N\beta^+\text{ formé} = N_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

$$T = \text{Ln}2/\lambda \quad \Rightarrow \quad \lambda = \text{Ln}2/T = 0,69/3 \Rightarrow \lambda = 0,23 \text{ min}^{-1}$$

$$N_0 = m_0 \cdot N / M = 16,6023 \cdot 10^{23} / 30 = 3,21 \cdot 10^{23} \text{ noyaux}$$

$$N\beta^+\text{ formé} = N_0 \cdot (1 - e^{-\lambda t}) = 3,21 \cdot 10^{23} \cdot (1 - e^{-0,23 \times 12}) = 3,21 \cdot 10^{23} \cdot (1 - e^{-2,76}) = 3,006 \cdot 10^{23}$$

Chapitre 4 :
Structure électronique de l'atome



Carte conceptuelle : CHAPITRE 4

Savoir et savoir-faire :

- Formuler le principe de la théorie des quanta.
- Décrire le modèle de Bohr de l'atome
- Calculer des énergies de transition entre niveaux et déterminer le nombre ou les caractéristiques (fréquence ou longueur d'onde) des raies spectrales.
- Citer les quatre nombres quantiques et indiquer les valeurs qu'ils peuvent prendre
- Etablir la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental
- Connaître la règle de Klechkowski, Hund et Slater

I. Dualité onde-corpuscule

I. 1. Onde électromagnétique : est constituée d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires entre eux et oscillant en phase. Sa vitesse de propagation, ou célérité c , ne dépend que du milieu dans lequel a lieu la propagation.

Dans le vide, la célérité a sa valeur maximale qui est une constante universelle: $C_0 = 2,997\,924\,58 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, valeur fréquemment arrondie à $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

I. 2. Radiation électromagnétique se manifeste à la fois :

comme une onde de fréquence ν et de longueur d'onde $\nu = \frac{c}{\lambda}$,

comme un flux de grains d'énergie appelés photons (dualité onde-corpuscule).

L'énergie d'un photon est : $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

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

Le mot « lumière » s'applique à l'ensemble des radiations électromagnétiques du domaine visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$), domaine pouvant s'étendre aux proches radiations infra-rouges (IR) et ultra-violettes (UV).

II. Interaction entre la lumière et la matière :

L'essentiel des connaissances expérimentales sur le cortège électronique résulte de l'étude de l'interaction entre la lumière et la matière. Les techniques spectroscopiques ont été, et demeurent, les principaux outils d'investigation.

Les spectres de raies obtenus en spectroscopie atomique d'absorption ou d'émission traduisent le caractère discontinu des échanges d'énergie entre rayonnement électromagnétique et matière. Ces derniers se font par quanta d'énergie $E = h\nu$.

L'analyse de la répartition des raies d'un spectre, repérées par leur nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, a permis de regrouper les raies en séries spectrales.

Dans le cas du spectre d'émission de l'hydrogène, la formule empirique suivante a résulté des travaux de Balmer et de Ritz : $\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$

Où $R_H = 1,096\,775\,8 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ est la constante expérimentale de **Rydberg**.

n et n' sont deux entiers tels que $n \geq 1$ et $n' > n$. Chaque série spectrale est un ensemble de raies telles que, pour n donné, n' prend les valeurs successives $n' = n + 1 ; n + 2, n + 3$, etc.

On distingue les séries de :

- **Lyman** ($n = 1$, émission dans l'UV),

- **Balmer** ($n = 2$, principalement dans le visible),
- **Paschen** ($n = 3$, IR),
- **Brackett** ($n = 4$, IR),
- **Pfund** ($n = 5$, IR).

D'une façon générale, l'observation précise des raies montre qu'elles sont le plus souvent formées par un groupe de deux ou plusieurs raies très voisines constituant la **structure fine** du spectre. Dans le cas le plus simple des alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs), les raies sont dédoublées.

III. Quantification de l'énergie de l'atome et modèle de Bohr

III. 1. L'énergie de l'atome : est quantifiée, elle ne peut prendre que certaines valeurs E_n fonctions du **nombre quantique principal** n , entier ≥ 1 . Les valeurs successives $n = 1 ; 2 ; 3 ;$ etc. définissent des **niveaux d'énergie** ou **couches**.

III. 2. L'état fondamental : d'un atome est son état de plus basse énergie.

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène (1913), qui introduisait la quantification de l'énergie dans un modèle planétaire classique de l'atome, a montré que : $E_n = \left(-\frac{1}{n^2}\right)$ et a permis d'interpréter le spectre de l'hydrogène.

*Les **raies d'émission** correspondent à des transitions de l'atome d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur : $n' \rightarrow n$.

La perte d'énergie correspondante est une désexcitation.

*Les **raies d'absorption** correspondent à une excitation : $n \rightarrow n'$.
Le calcul théorique de Bohr a conduit à formuler le facteur R_H , alors appelé « constante infinie de Rydberg » :

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0 h^2 c_0^3} = 1,097373157 \cdot 10^7 m^{-1}$$

Où : m_e et e sont respectivement la masse de l'électron et la valeur absolue de sa charge ;
 $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{12} \text{ F.m}^{-1}$ est la permittivité du vide,

h : la constante de Planck,

c_0 : la célérité de la lumière dans le vide.

Le modèle de Bohr est cependant inadapté aux atomes et ions polyélectroniques (atomes et ions possédant plus d'un seul électron). La description des particules élémentaires, en particulier des électrons, relève aujourd'hui de la mécanique quantique.

IV. Description de l'électron par la mécanique quantique

La mécanique quantique et son application à l'électron reposent sur des notions fondamentales succinctement rappelées ci-dessous.

À toute particule (et en particulier à l'électron) est associée une onde de longueur d'onde :

$$\lambda = h/p$$

où p est la quantité de mouvement de la particule et h est la constante de Planck (relation de

Louis de Broglie ; 1924).

Comme les photons, les particules quantiques (qui, elles, ont une masse) se manifestent tantôt comme une onde, tantôt comme un corpuscule. Cette dualité est traduite par l'appellation de **quanton**.

- Il n'est pas possible de connaître simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'une particule (**relation d'indétermination d'Heisenberg**) :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq h / 4\pi$$

Avec :

Δx : incertitude de la position

$\Delta p = m \times \Delta v$: incertitude sur la quantité de mouvement

Puisque $\Delta p = m \times \Delta v$, cette égalité peut s'écrire aussi :

$$\Delta p \cdot \Delta v \geq h / 4\pi m$$

- L'onde associée à une particule a été mise en équation par Schrödinger (1926). L'**équation de Schrödinger** indépendante du temps est une équation aux dérivées partielles qui relie la fonction d'onde Ψ (c'est-à-dire l'amplitude de l'onde associée en un point M de l'espace) à l'énergie totale E et à l'énergie potentielle V de l'électron de masse m_e :

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

Les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger s'appellent **orbitales atomiques** (O.A.). Toute O.A. dépend de trois nombres quantiques notés n , l et m , explicités ci-dessous pour l'électron, d'où le symbolisme Ψ_{nlm} .

- Les notions de position de l'électron ou d'orbite ne sont plus adaptées. Seule peut être évaluée la probabilité de présence dP de l'électron dans un petit volume dV autour d'un point M donné, sachant que : $dP = \Psi^2 \cdot dV$

Le rapport $dP/dV = \Psi^2$ s'appelle **densité volumique de probabilité de présence** de l'électron.

- L'expansion spatiale d'un électron est évaluée en précisant le volume où la probabilité de le trouver est, par exemple, de 95 %. Ce volume est délimité par une surface frontière appelée **surface orbitale**.
- La prise en compte, par Paul Dirac en 1928, de la relativité dans le traitement de l'atome par la mécanique quantique a permis, en introduisant la notion de **spin**, de rendre compte des résultats de diverses expériences, dont le dédoublement des raies spectrales des alcalins.

V. Nombre quantique

V.1. Principaux résultats concernant l'électron

- L'état d'un électron est complètement défini par l'ensemble de ses quatre nombres quantiques :

n : **nombre quantique principal**, tel que $n \geq 1$;

l : **nombre quantique secondaire** (ou azimutal), tel que $0 \leq l \leq n - 1$;

m : **nombre quantique magnétique**, tel que $-l \leq m \leq +l$;

m_s : **nombre quantique magnétique de spin**, tel que $m_s = \pm 1/2$.

Les plus grandes valeurs de n et l caractérisant les électrons des atomes des éléments connus aujourd'hui, à l'état fondamental, sont respectivement : $n = 7$ et $l = 3$.

- Interprétation en terme d'énergie : alors que la valeur de n définit le niveau d'énergie de l'électron, la valeur de l détermine le sous-niveau (ou sous-couche) d'énergie (*tableau 4.1*).
- Interprétation en terme de géométrie de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est la plus grande :
 - * n contrôle l'expansion spatiale, c'est-à-dire l'importance du volume délimité par la surface orbitale ;
 - * l détermine la forme générale de l'orbitale ;
 - * m contrôle l'orientation des orbitales dans l'espace.
- Pour une valeur de l donnée, il y a autant de possibilités d'orientation, et donc d'orbitales, que de valeurs de m , soit $2l + 1$ orbitales (*tableau 4.1*)

Tableau 4.1 : Rôle des nombres quantiques l et m . Pour chaque valeur de n possible : l indique le sous-niveau d'énergie et contrôle la forme des orbitales ; m détermine le nombre et l'orientation des orbitales.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

1	Sous couche d'énergie	m	Expansion spatiale
0	s	0	1 orbitale s sphérique (figure 4.1.a)
1	p	-1 ; 0 ; +1	3 orbitales p orthogonales, au même niveau d'énergie, associées à chaque valeur de m et comportant chacune deux lobes (figure 4.1.b)
2	d	-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2	5 orbitales d orthogonales, quatre d'entre elles comportant chacune quatre lobes (figure 4.1.c)
3	f	-3 ; -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2 ; +3	7 orbitales f, trop complexes pour être détaillées ici

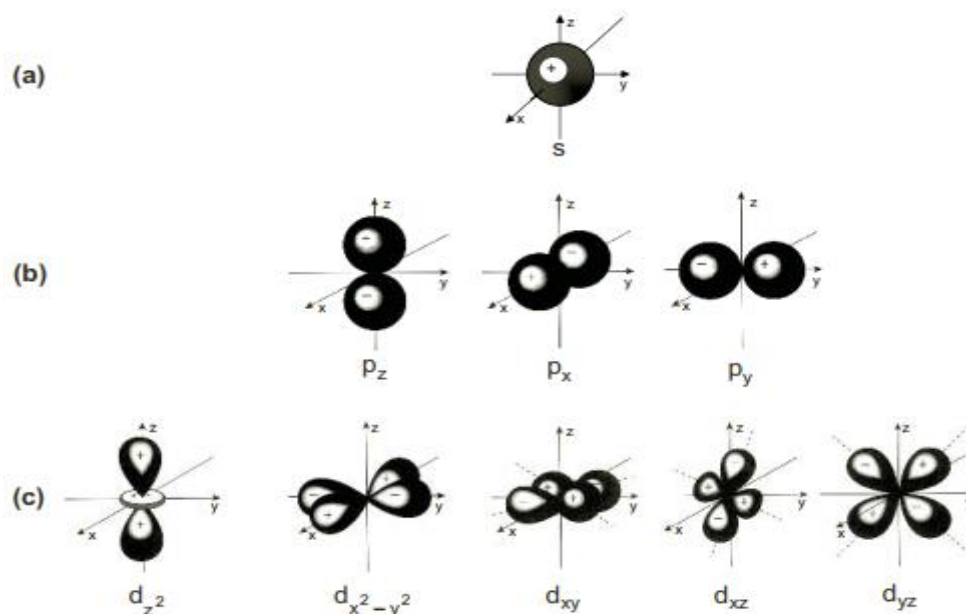


Figure 4.1 : Représentation schématique :
 (a) de l'orbitale s ($l = 0$), correspondant à $m = 0$;
 (b) des 3 orbitales p ($l = 1$), correspondant à $m = -1 ; 0 ; +1$;
 (c) des 5 orbitales d ($l = 2$), correspondant à $m = -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2$.

V. 2. Configuration électronique et cases quantiques

Donner la **configuration électronique** (ou **structure électronique**) d'un atome, c'est préciser la répartition des électrons dans les diverses couches et sous-couches de cet atome à l'état fondamental, énoncées par ordre d'énergie croissante. La configuration électronique est avantageusement complétée par la représentation des **cases quantiques** figurant les orbitales.

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Les règles à respecter sont : le principe de stabilité, la règle de Klechkowski, le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.

V. 3. Principe de stabilité

Quand l'atome est à l'état fondamental, les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas.

V. 3. a. Règle de Klechkowski

L'ordre des énergies croissantes des orbitales est l'ordre des valeurs croissantes de la somme ($n + l$). Si deux sous-couches correspondent à la même valeur de la somme ($n + l$), la sous-couche dont la valeur de n est la plus petite a l'énergie la plus basse. Cet ordre correspond à l'ordre d'attribution des sous-couches aux électrons (figure 4.2). L'expérience a montré que cette règle présente certaines exceptions.

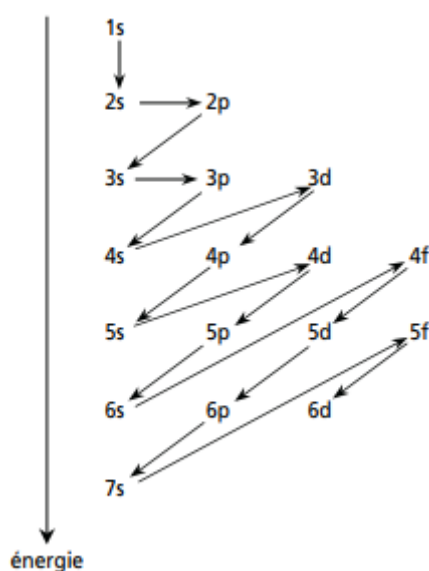
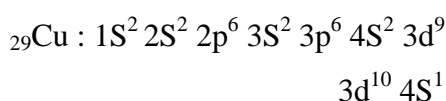
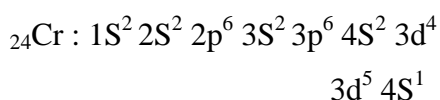


Figure 4. 2 : Ordre d'attribution des sous-couches aux électrons selon la règle de Klechkowski

Remarque : A partir de $n = 4$, le remplissage des orbitales atomiques ne respecte pas rigoureusement la règle de Klechkowski. De nombreuses irrégularités apparaissent dans le remplissage des sous couches d.

Exemple :



V. 3. b. Principe d'exclusion de Pauli. Cas quantiques

Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas posséder les mêmes quatre nombres quantiques. Cela régit la représentation des électrons dans les cases quantiques, représentation qui permet de distribuer les électrons en fonction des valeurs de m dans une sous-couche donnée. Il y a autant de cases quantiques que de valeurs de m possibles ; chacune contient au maximum deux électrons de même valeur de n , l et m , mais de spins opposés. Par convention, on écrit \uparrow pour un électron de $m_s = + 1/2$, et \downarrow pour un électron de $m_s = - 1/2$.

V. 3. c. Règle de Hund :

Dans une même sous-couche, la configuration la plus stable (c'est-à-dire celle de l'état fondamental) est obtenue lorsque le nombre d'électrons ayant des spins identiques est maximal.

V. 3. d. Les règles de Slater pour le calcul de Z^* :

La définition des OA repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde, une difficulté apparaît avec les atomes polyélectroniques, cette difficulté a été résolue en utilisant des Orbitales Atomiques empiriques ressemblant autant que possible aux solutions exactes. L'ensemble des solutions proposées par Slater est justifiée par l'expérience, le principe déjà abordé, repose sur le fait que l'électron e_i considéré est attiré non pas par la charge Z du noyau, mais par une charge effective Z^* dont le calcul tient compte des répulsions des électrons internes selon la règle de Slater suivante

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

Où σ_i : la constante d'écran de l'électron i sur j
Le tableau 4.2 suivant regroupe les valeurs de la constante d'écran σ_i d'après les règles de Slater :

L'électron e_j \ L'électron e_i	1s	2s2p	3s3p	3d	4s4p	4d	4f
1s	0,30						
2s2p	0,85	0,35					
3s3p	1	0,85	0,35				
3d	1	1	1	0,35			
4s4p	1	1	0,85	0,85	0,35		
4d	1	1	1	1	1	0,35	
4f	1	1	1	1	1	1	0,35

Tableau 4. 2 : Valeurs de la constante d'écran σ_i

Chapitre 4 : Structure électronique de l'atome

Exemple d'application :

Soit le carbone de configuration : $1s^2 (2s^2 2p^2)$, la charge nucléaire réelle est $Z=6$, un électron (1s) n'est écranté que par l'autre électron dans l'orbitale atomique (1s), la charge effective qu'il voit est donc :

$$(1s) = 1 \times 0,30 = 0,30$$

$$Z^* = 6 - 0,30 = 5,7$$

Par contre un électron 2s est écranté par les deux électrons de la 1s et par les trois électrons de la couche 2s 2p, la charge effective ressentie par un électron des couches $n=2$ est ainsi :

$$(2s) = 3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$$

$$Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$$

$$\sigma_i(2p) = 3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$$

$$Z^* = 6 - 2,75 = 3,25$$

Exercices du chapitre 4

Exercices du chapitre 4

Exercice 1 :

La longueur d'onde de la vapeur de sodium est égale à 5900 \AA ; la vitesse de la lumière $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$; la constante de Planck $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Calculer : a) Le nombre d'onde associé en cm^{-1} .

b) La fréquence ainsi que la période de l'onde.

c) L'énergie des photons émis.

Exercice 2:

Si l'électron de l'atome d'hydrogène est excité au niveau $n=5$, combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors du retour à l'état fondamental.

Calculer dans chaque cas la fréquence et la longueur d'onde du photon émis.

Exercice 3 :

1. Un atome d'hydrogène initialement à l'état fondamental absorbe une quantité d'énergie de $10,2 \text{ eV}$. A quel niveau se trouve l'électron ?

2. L'électron d'un atome d'hydrogène initialement au niveau $n=3$ émet une radiation de longueur d'onde $\lambda = 1027 \text{ \AA}$. A quel niveau se retrouve l'électron ?

Exercice 4 :

1) Appliquer le principe d'Heisenberg aux deux systèmes suivants :

a- Un électron se déplaçant en ligne droite ($\Delta x = 1 \text{ \AA}$). Calculer Δv .

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

2) Quelle est la longueur d'onde associée ?

a- à un électron dont l'énergie cinétique est de 54 eV ;

b- à une balle dont la vitesse est de 300 m.s^{-1} et dont la masse est de 2 g .

Exercice 5 :

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

A) Si $l = 1$, l'électron est dans une orbitale d.

B) Si $n = 2$, ml peut être égal à -1 .

C) Pour un électron d, ml peut avoir la valeur 3.

D) Si $l = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 10 électrons.

E) Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3.

Exercices du chapitre 4

Exercice 6 :

- a) Combien d'électrons peut accueillir au maximum une sous-couche l ?
b) Combien d'électrons peuvent contenir, au maximum, les couches K, L, M.
Pouvez-vous généraliser ces résultats ?
c) Combien d'électrons peut décrire au maximum une orbitale d ?
d) Combien de cases quantiques peut-on prévoir relativement à $n = 4$?

Exercice 7 :

Les nombres quantiques n , l et ml peuvent-ils avoir ensemble les valeurs suivantes ? Si oui, quelle sous-couche caractérisent-elles ?

n	l	ml	n	l	ml
a) 2	0	0	f) 5	3	-3
b) 4	1	-2	g) 4	2	2
c) 3	1	-1	h) 2	3	3
d) 4	-1	0	i) 3	0	0
e) 2	0	-1	j) 5	2	-2

Exercice 8 :

Si les configurations électroniques :

- a) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$
b) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 4s^1$

sont celles de deux atomes neutres, ces trois affirmations sont-elles exactes ?

Sinon, laquelle est fautive ?

- A) (a) et (b) représentent deux éléments différents.
B) (a) représente le sodium.
C) Il faut fournir de l'énergie à l'atome pour passer de (a) à (b).

Exercice 9 :

Déterminez la configuration électronique des espèces suivantes, en utilisant la règle de Klechkowski. Y a-t-il des espèces isoélectroniques ?

Atomes : B, Sr, Te, Os, Fr, Nb, Fe, Ge, Si, Ar.

Ions : Rb^+ , Bi^{3+} , Ca^{2+} , S^{2-} , Br^- .

Exercice 10 :

Exercices du chapitre 4

Etablissez la configuration électronique, dans l'état fondamental, des atomes ou ions suivants :

Fluor F (9), Cadmium Cd (48), Etain Sn (50), Ion strontium Sr^{2+} (38), Cobalt Co (27), Potassium K (19), Ion brome Br^- (35), Ion césium Cs^+ (55), Scandium Sc (21), Iode I (53), Ion soufre S^{2-} (16), Ion aluminium Al^{3+} (13).

Exercice 11:

Calculer la charge nucléaire effective :

- d'un électron sur l'orbitale 4s, puis celle de l'électron sur l'orbitale 3d de Cu ($Z = 29$)
- d'un électron sur l'orbitale 4p de Se ($Z = 34$).

Corrigés des exercices du chapitre 4

Corrigés des exercices du Chapitre 4

Solution de l'exercice 1 :

a) Le nombre d'onde associé en cm^{-1} :

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda$$

$$\Rightarrow \nu (\text{cm}^{-1}) = 1 / 5900 \times 10^{-10} = 1,69 \times 10^{14} \text{ m}^{-1} = 1,69 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

b) La fréquence:

$$\nu (\text{s}^{-1}) = c/\lambda \text{ où } c: \text{ la vitesse de la lumière } c = 3 \times 10^8 \text{ m/s.}$$

$$\Rightarrow \nu (\text{s}^{-1}) = 3 \times 10^8 / 5900 \times 10^{-10} = 5,08 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ ou Hz}$$

la période de l'onde:

$$T = 1/\nu \Rightarrow T = 1 / 5,08 \times 10^{14} = 1,97 \times 10^{-15} \text{ s}$$

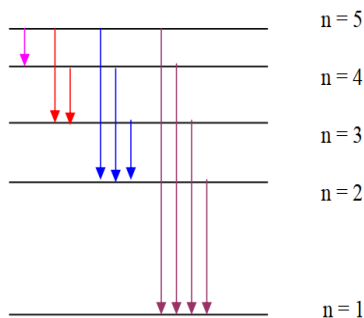
c) L'énergie des photons émis:

$$E = h \times \nu \text{ où } h: \text{ la constante de Planck } h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

$$\Rightarrow E = 6,62 \times 10^{-34} \times 5,08 \times 10^{14} = 3,36 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

Solution de l'exercice 2 :

Dix raies sont possibles lors du retour de l'électron d'hydrogène du niveau excité ($n=5$) à l'état fondamental (émission)



Pour le calcul de la fréquence et de la longueur d'onde du photon émis, on peut utiliser indifféremment le modèle de Bohr ou la formule empirique de Ritz

$$\text{Modèle de Bohr : } E_n = \frac{E_H}{n^2}$$

$$\text{Formule de Ritz : } \frac{1}{\lambda_{i \rightarrow j}} = R_H \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\left| \Delta E_{n_i \rightarrow n_j} \right| = \left| \frac{E_H}{n_j^2} - \frac{E_H}{n_i^2} \right| = E_H \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\Delta E = h\nu \quad \text{et } \nu = c/\lambda$$

$$E_H = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

Corrigés des exercices du Chapitre 4

Raie - Transition	Energie (J)	Fréquence (10^{15} Hz)	Longueur d'onde (nm)	Domaine spectral	Série
5→4	$4,905 \cdot 10^{-20}$	0,074	4049	I.R	Bracket
5→3	$1,55 \cdot 10^{-19}$	0,23	1281	I.R	Paschen
5→2	$4,58 \cdot 10^{-19}$	0,69	433,8	Visible	Balmer
5→1	$2,09 \cdot 10^{-18}$	3,16	94,9	U.V	Lyman
4→3	$1,06 \cdot 10^{-19}$	0,16	1874	I.R	Paschen
4→2	$4,09 \cdot 10^{-19}$	0,62	486	Visible	Balmer
4→1	$2,04 \cdot 10^{-18}$	3,09	97,2	U.V	Lyman
3→2	$3,02 \cdot 10^{-19}$	0,46	656	Visible	Balmer
3→1	$1,93 \cdot 10^{-18}$	2,93	102,5	U.V	Lyman
2→1	$1,63 \cdot 10^{-18}$	2,5	121,5	U.V	Lyman

Solution de l'exercice 3 :

1. Energie absorbée :

$$\Delta E_{n_j \rightarrow n_i} = E_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

Etat fondamental : $n_j=1$ donc $\frac{\Delta E_{n_j \rightarrow n_i}}{E_H} = \frac{1}{n_i^2} - 1$

$$\frac{1}{n_i^2} = \frac{\Delta E_{n_j \rightarrow n_i}}{E_H} + 1 = 1 - \frac{10,2}{13,6} = 0,25$$

$n_i^2 = 4 \Rightarrow n_i = 2$ donc L'électron se trouve au niveau 2

2. Longueur d'onde de radiation émise : $\lambda = 1027 \text{ \AA} = 1027 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$|\Delta E| = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8}{1027 \cdot 10^{-10}} = 1,934 \cdot 10^{-18} = 12,086 \text{ eV}$$

$$|\Delta E_{n_i \rightarrow n_j}| = \frac{hc}{\lambda_2} = |E_H| \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda_2} = \frac{|\Delta E_{n_i \rightarrow n_j}|}{hc} = \frac{|E_H|}{hc} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

ici $n_i = 3$ et $n_j = 1$

L'électron retombe au niveau fondamental.

Corrigés des exercices du Chapitre 4

Solution de l'exercice 4 :

D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, il est impossible de déterminer avec précision simultanément la position de la particule et sa quantité de mouvement (ou impulsion).

La relation d'incertitude obéit à la relation :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Δx est l'incertitude sur la position

Δp l'incertitude sur la quantité de mouvement.

Suivant une ligne droite, on a :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta v \geq \frac{h}{2\pi \cdot m \cdot \Delta x} \text{ et } \Delta x \geq \frac{h}{2\pi \cdot m \cdot \Delta v}$$

a. Pour l'électron : $\Delta x = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ et $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$$\Delta v \geq \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot (3,14) \cdot (9,109 \cdot 10^{-31}) \cdot 10^{-10}} = 1,16 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

$$\Delta v = 1,16 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

A l'échelle atomique, l'incertitude sur la vitesse (Δv) est très importante.

b. Pour la bille : $\Delta x = 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ et $m = 10 \text{ g} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$

$$\Delta v \geq 1,05 \cdot 10^{-26} \text{ ms}^{-1} \text{ Cette incertitude est trop faible (non mesurable).}$$

Le principe d'Heisenberg n'a pas de sens physique à l'échelle macroscopique.

Conclusion : On ne peut mesurer simultanément la position et la vitesse d'une particule atomique. Ainsi, la position d'un électron, possédant une quantité de mouvement bien déterminée, ne sera définie qu'avec une certaine incertitude. On décrira donc sa présence dans un domaine de probabilité de présence et non pas par sa position sur une orbite.

$$2. E_{\text{cinétique}} = \frac{mv^2}{2} \text{ et } \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2mE_c)^{1/2}}$$

$$\text{Pour l'électron : } \lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{[2 \cdot (9,109 \cdot 10^{-31}) \cdot (541,6 \cdot 10^{-19})]^{1/2}} = 0,1668 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,67 \text{ \AA}$$

$\lambda(\text{électron}) = 1,67 \text{ \AA} \Rightarrow$ Pour l'électron, la longueur d'onde associée est de l'ordre des dimensions des particules atomiques.

$\lambda(\text{balle}) = 1,1 \cdot 10^{-23} \text{ \AA} \Rightarrow$ Pour la balle, la longueur d'onde associée λ est non observable. Il n'y a pas de signification physique à l'échelle macroscopique. Le postulat de Broglie n'est pas applicable dans ce cas.

Corrigés des exercices du Chapitre 4

Solution de l'exercice 5 :

- A) Faux : $l = 1$, sous couche p.
B) Vrai : $n = 2$ entraîne $l = 0, 1$ d'où ml peut avoir la valeur -1 .
C) Faux : d correspond à $l = 2$ donc il est impossible que ml puisse être égal à 3.
D) Vrai : $l = 2$, $(4l + 2) = 10$.
E) Faux : sous couche f, $l = 3$ il faudrait que n soit au moins égal à 4.

Solution de l'exercice 6 :

- a) Une valeur de l entraîne $ml = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ soit $(2l + 1)$ valeurs différentes de ml , soit $(2l + 1)$ orbitales (ou cases quantiques). Chacune de ces dernières peut accueillir deux électrons (de spins opposés) soit au total $(4l + 2)$ électrons pour une sous-couche l .
b) On déduit du résultat précédent pour $l = 0, 1, 2$; $(4l + 2) = 2, 6, 10$.
Donc, pour la couche K, $n = 1, l = 0$, soit 2 électrons ; couche L, $n = 2, l = 0, 1$ soit $2 + 6 = 8$ électrons, couche M, $n = 3, l = 0, 1, 2$ soit $2 + 6 + 10 = 18$ électrons.
Dans le cas général : $2n^2$ électrons pour une couche n .
c) Toute orbitale ne peut décrire plus de deux électrons.
d) $n = 4, l = 0, 1, 2$ et 3 ce qui entraîne 1 case 4s, 3 cases 4p, 5 cases 4d et 7 cases 4f correspondant aux différentes valeurs que peut prendre ml , soit un total de 16 cases.

Solution de l'exercice 7 :

Les impossibilités sont les suivantes :

- b) ml ne peut être inférieur à -1 puisque $l = 1$.
d) l ne peut jamais avoir la valeur -1 (minimum : 0).
e) ml ne peut être que nul, puisque $l = 0$.
h) l ne peut être supérieur à 1 (maximum : $n - 1$) et, par voie de conséquence, ml ne peut être égal à 3.

En conclusion : a) 2s - b) impossible - c) 3p - d) impossible - e) impossible - f) 5f - g) 4d - h) impossible - i) 3s - j) 5d.

Solution de l'exercice 8 :

- A) Inexact : s'agissant d'un atome neutre, le nombre d'électrons est égal au numéro atomique Z.
Z étant le même pour a et b, il s'agit du même élément.
B) Exact : $Z = 11$, il s'agit bien du sodium.

Corrigés des exercices du Chapitre 4

C) Exact : pour passer de l'état fondamental (a) à l'état excité (b).

Solution de l'exercice 9 :

B (bore, $Z = 5$) : K, $2s^2$, $2p^1$

Sr (strontium, $Z = 38$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $5s^2$

Te (tellure, $Z = 52$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $5s^2$, $5p^4$

Os (osmium, $Z = 76$) : K, L, M, N, $5s^2$, $5p^6$, $5d^6$, $6s^2$

Fr (francium, $Z = 87$) : K, L, M, N, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$, $6p^6$, $7s^1$

Nb (niobium, $Z = 41$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^3$, $5s^2$

Fe (fer, $Z = 26$) : K, L, $3s^2$, $3p^6$, $3d^6$, $4s^2$

Ge (germanium, $Z = 32$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^2$

Si (silicium, $Z = 14$) : K, L, $3s^2$, $3p^2$

Ar (argon, $Z = 18$) : K, L, $3s^2$, $3p^6$

Rb (rubidium, $Z = 37$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$

Bi^{+3} (bismuth, $Z = 83$) : K, L, M, N, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$

Ca^{+2} (calcium, $Z = 20$) : K, L, $3s^2$, $3p^6$

S^{2-} (soufre, $Z = 16$) : K, L, $3s^2$, $3p^6$

Br^- (brome, $Z = 35$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$

Isoélectroniques (même configuration) : Ar, Ca^{+2} , S^{2-}

Solution de l'exercice 10 :

F : [He] $2s^2 2p^5$

Cd : [Kr] $4d^{10} 5s^2$

Sn : [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$

Co : [Ar] $3d^7 4s^2$

K : [Ar] $4s^1$

Sc : [Ar] $3d^1 4s^2$

I : [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$

Sr^{2+} : [Kr]

Br^- : [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$

Cs^+ : [Xe]

S^{2-} : [Ne] $3s^2 3p^6$

Al^{3+} : [Ne]

Corrigés des exercices du Chapitre 4

Solution de l'exercice 11 :

L'expression de la charge effective d'un électron est : $Z^* = Z - \sum_{\sigma_{i \rightarrow j}}$

1. Cu ($Z=29$) ; $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^{10}) (4s^1)$

Aspect spatial

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

$$Z^*_{4s} = Z - (10 \sigma_{3d \rightarrow 4s} + 8 \sigma_{3s,3p \rightarrow 4s} + 8 \sigma_{2s,2p \rightarrow 4s} + 2 \sigma_{1s \rightarrow 4s})$$

$$Z^*_{4s} = 29 - [(18 \times 0,85) + 10] = 3,7$$

$$Z^*_{3d} = Z - (9 \sigma_{3d \rightarrow 3d} + 8 \sigma_{3s,3p \rightarrow 3d} + 8 \sigma_{2s,2p \rightarrow 3d} + 2 \sigma_{1s \rightarrow 3d})$$

$$Z^*_{3d} = 29 - [(9 \times 0,35) + 8 + 10] = 7,85$$

2. Se ($Z=34$) : $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^{10}) (4s^2 4p^4)$

Aspect spatial

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

$$Z^*_{4p} = Z - (5 \sigma_{4s \rightarrow 4p} + 10 \sigma_{3d \rightarrow 4p} + 8 \sigma_{3s,3p \rightarrow 4p} + 8 \sigma_{2s,2p \rightarrow 4p} + 2 \sigma_{1s \rightarrow 4p})$$

$$Z^*_{4p} = 34 - [(5 \times 0,35) + (18 \times 0,85) + 8 + 2] = 6,95$$

Chapitre 5 :
Classification périodique des éléments

Principe de la classification périodique

avec liaisons carbone

Tableau périodique des éléments coloré par groupes. Les groupes sont représentés par des couleurs différentes : 1 (orange), 2 (jaune), 3-10 (bleu), 11-12 (vert), 13-16 (rouge), 17 (bleu clair), 18 (bleu foncé). Les terres rares sont en gris et les actinides en orange foncé.

Chapitre 5

Classification périodique de D. Mendeleïev

Analyse du tableau périodique

Périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

Carte conceptuelle : CHAPITRE 5

Chapitre 5 : Classification périodique des éléments

Savoir et savoir-faire :

- Reconstituer de mémoire la disposition générale du tableau périodique, et y situer les blocs s, p, d, f.
- Nommer les principales familles d'éléments, et les situer dans le tableau périodique.
- Etablir la correspondance entre le numéro atomique, la place dans le tableau périodique et la configuration électronique, complète ou externe, d'un élément.
- Définir l'énergie d'ionisation et l'électronégativité, et décrire leurs variations en fonction du numéro atomique, dans le tableau périodique.
- Donner les définitions du rayon de covalence.
- Décrire l'évolution du rayon atomique dans les colonnes et les lignes du tableau périodique.

Chapitre 5 : Classification périodique des éléments

I. Classification périodique de D. Mendeleïev

Table de Mendeleïev ou tableau périodique des éléments, a été classé en 1869 par D. Mendeleïev. Il se rend compte qu'en plaçant les éléments en ordre croissant de leur masse atomique, il apparaît une tendance en ce qui concerne les propriétés.

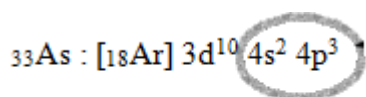
La classification moderne représente tous les éléments chimiques, classés selon leur numéro atomique Z croissant et organisés en respectant la règle de Klechkowski.

Le tableau périodique contient 7 périodes (7 lignes) et 18 groupes (colonnes).

II.1 Principe de la classification périodique

II.1.a. Couche de valence : C'est la dernière couche ou la dernière période.

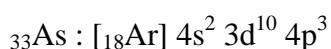
Exemple :



couche de valence

II.1.b. Électrons de valence:

C'est les électrons de la couche de valence sauf d^{10} et f^{14} saturées. Pour ${}_{33}\text{As}$ nous avons 5 (2 + 3) électrons de valence au lieu de 15 (2 + 10 + 3)!



La période (lignes horizontales) correspond à une couche électronique identifiée par son nombre quantique principal noté (n). Tous les éléments d'une même période ont même configuration des électrons de cœur.

Couche	Z	Structure électronique	Nombre d'éléments
1s	1,2	$1s^1$ et $1s^2$	2
2s2p	$3 \leq Z \leq 10$	$2s^{1-2}$, $2p^{1-6}$	8
3s3p	$11 \leq Z \leq 18$	$3s^{1-2}$, $3p^{1-6}$	8
4s3d4p	$19 \leq Z \leq 36$	$4s^{1-2}$, $3d^{1-10}$, $4p^{1-6}$	18
5s4d5p	$37 \leq Z \leq 54$	$5s^{1-2}$, $4d^{1-10}$, $5p^{1-6}$	18
6s4f5d6p	$55 \leq Z \leq 86$	$6s^{1-2}$, $4f^{1-14}$, $5d^{1-10}$, $6p^{1-6}$	32
7s5f	$87 \leq Z \leq 103$		

Tableau 5.1 : La répartition électronique des éléments dans le tableau périodique

La 6^{ème} période comporte 32 éléments dont les lanthanides correspondant au remplissage de la sous-couche 4f : $58 \leq Z \leq 71$; $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{2-14} 5d^0$;

Chapitre 5 : Classification périodique des éléments

La 7^{ème} période est incomplète. Elle débute par le remplissage de la sous-couche 7s (Fr, Ra). Suit la série des actinides ($Z \geq 90$), correspondant au remplissage de la sous-couche 5f. La plupart de ces éléments sont radioactifs.

L'uranium ($Z=92$) est l'élément naturel le plus lourd. On a pu obtenir artificiellement des éléments plus lourds, jusqu'à $Z=103$.

II.1.c. Groupes (Les colonnes) :

Tous les éléments d'une même colonne ont même configuration des électrons de valence. Il y a 18 groupes dont 8 en sous groupe A et 10 en sous groupe B, On les représente en chiffres romains.

Si la configuration de l'élément se termine par la sous-couche « s » ou « p » c'est le Sous-groupe A et si elle se termine par « d » c'est le sous-groupe B.

Exemple :

${}_{12}\text{Mg} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2$	la colonne = 2	(groupe IIA)
${}_{22}\text{Ti} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^2$	la colonne = 4	(groupe IVB)
${}_{32}\text{Ge} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$	la colonne = 14	(groupe IVA)

II.2. Analyse du tableau périodique

II.2.a. Blocs des groupes

Les blocs dans le tableau périodique sont représenté dans le schéma suivant :

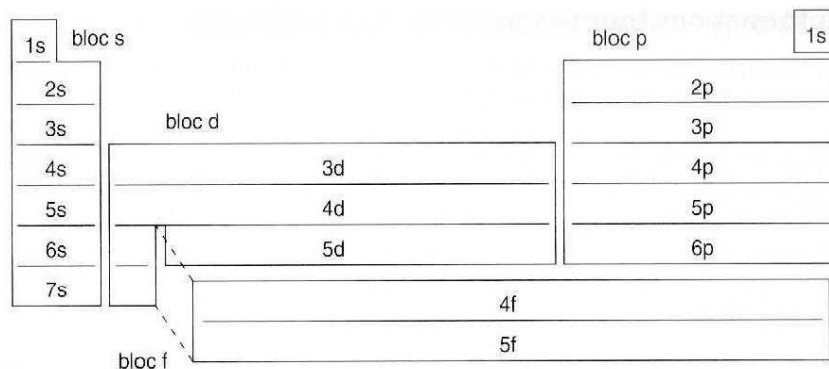


Figure 5.1 : Blocs s, p, d et f dans le tableau de la classification périodique

Au centre du tableau périodique apparaît le bloc d qui forme par le 3 séries des éléments de transition. A droite du tableau périodique on trouve le bloc p, à gauche le bloc s. Le bloc f contient les lanthanides et les actinides.

II.2.b. Description des colonnes (groupes chimiques) :

Les colonnes du tableau périodique forment des groupes chimiques aux propriétés analogues, car ayant même structure électronique externe.

Chapitre 5 : Classification périodique des éléments

Pour les blocs s et p les groupes sont les suivants :

- ✓ **Sous groupes A** : constituent les blocs s et p qui ont la configuration électronique suivante :
 - bloc s : ns^1 ou ns^2
 - bloc p : ns^2np^x $1 \leq x \leq 6$

Les sous groupes A sont résumés dans le tableau suivant:

Sous groupe	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII _A
Configuration électronique externe	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Nombres d'électrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Exemple</i>	${}^3\text{Li}$ [He]2s ²	${}^{12}\text{Mg}$ [Ne]3s ²	${}^{13}\text{Al}$ [Ne]3s ² p ¹	${}^6\text{C}$ [He]2s ² p ²	${}^7\text{N}$ [He]2s ² p ³	${}^8\text{O}$ [He]2s ² p ⁴	${}^9\text{F}$ [He]2s ² p ⁵	${}^9\text{Ne}$ [He]2s ² p ⁶

Tableau 5.2 : Les sous-groupes A du tableau périodique

***Le bloc s** : Il contient les éléments de la première colonne ns^1 qui correspond au groupe I_A, ces éléments sont monovalents appelé les **alcalins** et la deuxième colonne ns^2 qui correspond au groupe II_A ces éléments sont divalents appelé les alcalino-terreux

***Le bloc p** : Il contient les éléments, ns^2np^1 qui appartient aux groupes trivalents, ns^2np^2 , ns^2np^3 , ns^2np^4 qui regroupent les éléments des métalloïdes (groupes: IV_A, V_A, VI_A), ns^2np^5 qui représentent les halogènes (groupe : VII_A) et les gaz rares de configuration électronique externe saturée ns^2np^6 du groupe VIII_A

- ✓ **Sous groupes B** : Les éléments du bloc d dont la sous couche d est incomplètement remplie sont les métaux de transition : $(n - 1)d^xns^y$ avec : $0 \leq x \leq 10$, $0 \leq y \leq 2$

Sous groupe	IB	II _B	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _B
Configuration n électronique externe	$(n - 1)d^{10}ns^1$	$(n - 1)d^{10}ns^2$	$(n - 1)d^1ns^2$	$(n - 1)d^2ns^2$	$(n - 1)d^3ns^2$	$(n - 1)d^5ns^1$	$(n - 1)d^5ns^2$	$3d^64s^2$ $3d^74s^2$ $3d^84s^2$
Nombres d'électrons de valence	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Exemple</i>	Cuivre ${}^{29}\text{Cu}$: [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	Cadmium ${}^{49}\text{Cd}$: [Ar]3d ¹⁰ 4s ²	Scandium ${}^{21}\text{Sc}$ [Ar]3d ¹ 4s ²	Titane ${}^{22}\text{Ti}$ [Ar]3d ² 4s ²	Vanadium ${}^{23}\text{V}$ [Ar]3d ³ 4s ²	Chrome ${}^{24}\text{Cr}$ [Ar]3d ⁵ 4s ¹	Manganèse ${}^{25}\text{Mn}$ [Ar]3d ⁵ 4s ²	Fer ${}^{26}\text{Fe}$ [Ar]3d ⁶ 4s ²

Tableau 5.3 : Les sous-groupes B du tableau périodique

Chapitre 5 : Classification périodique des éléments

***Bloc d :** La première série des éléments possédant des sous couches d correspond à la période de $n=4$. Le remplissage de la sous couche 3d commence lorsque la sous couche 4s est saturée à $4s^2$. Il existe trois séries d'éléments de transition $3d^x$, $4d^x$, $5d^x$ $0 \leq x \leq 10$

***Bloc f :** Il correspond aux Lanthanides et aux Actinides, appelées terres rares. Lorsque l'orbitale 6s est complètement rempli, apparaissent les orbitales 4f qui se remplissent avant 5d selon la règle de Klechkowski.

III. Famille des groupes

Une famille représente la colonne verticale qui renferme des éléments ayant des propriétés analogues. Cette manière d'arranger est expliquée par le fait que cette colonne contient des éléments ayant même nombre d'électrons sur la couche externe.

- ✓ Les alcalins : C'est les éléments de la colonne 1 ou groupe IA sauf H
- ✓ Les alcalino-terreux : C'est les éléments de la colonne 2 ou groupe IIA
- ✓ Les halogènes : C'est les éléments de la colonne 17 ou groupe VIIA
- ✓ Les chalcogènes : C'est les éléments de la colonne 16 ou groupe VIA
- ✓ Les gaz rares : C'est les éléments de la colonne 18 ou groupe VIIIA
- ✓ Les éléments de transition : C'est les éléments du bloc d avec « d » incomplète ou qui peuvent donner un ion (cation) ayant une sous-couche « d » incomplète. Ce sont tous des métaux et qui sont de bons conducteurs d'électricité.

1	2	Métaux de transition										13	14	15	16	17	18								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18								
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA								
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18								
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	Kr									
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								

Figure 5.2 : La répartition des Familles des groupes dans le tableau périodique

IV. Périodicité des propriétés physico-chimiques des éléments

IV.1. Rayon atomique (rayon covalent r_c) :

Est défini par la demi-distance entre les noyaux 2 atomes adjacents d'un même élément.

Expérimentalement on le calcule par la thermodynamique (c'est la moitié de la liaison entre deux atomes identiques).

Chapitre 5 : Classification périodique des éléments

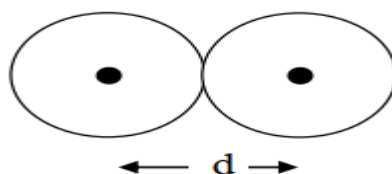


Figure 5.3 : Rayon atomique

$r = d_{X-X} / 2 = \text{liaison } X-X / 2 = \text{rayon covalent d'un atome}$

Exemple: $H_2(g)$ $d_{X-X} = 2r_X = 74 \text{ pm} \implies r_X = 37 \text{ pm}$

Remarque : Le rayon augmente selon une période quand Z diminue et selon une colonne quand Z augmente.

Exemple :

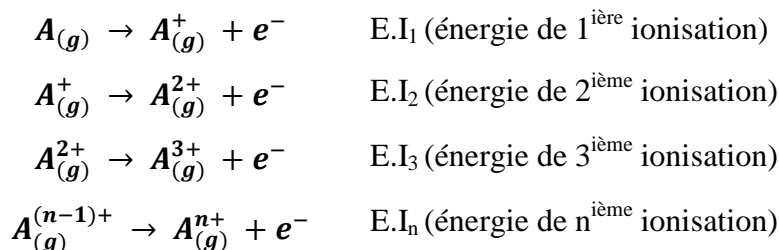
${}_3Li : 1s^2 2s^1 ; {}_9F : 1s^2 2s^1 2e^5 \implies r_{Li} > r_F$

	${}_1H$ 53 pm $Z^* = 1$	$r \nearrow$						${}_2He$ 31 pm $Z^* = 1,7$
	${}_3Li$ 163 pm $Z^* = 1,3$	${}_4Be$ 109 pm $Z^* = 1,95$	${}_5B$ 82 pm $Z^* = 2,6$	${}_6C$ 65 pm $Z^* = 3,25$	${}_7N$ 55 pm $Z^* = 3,9$	${}_8O$ 45 pm $Z^* = 4,55$	${}_9F$ 41 pm $Z^* = 5,2$	${}_{10}Ne$ 36 pm $Z^* = 5,85$
$r \nearrow$	${}_{11}Na$ 217 pm $Z^* = 2,2$	${}_{12}Mg$ 168 pm $Z^* = 2,85$	${}_{13}Al$ 137 pm $Z^* = 3,5$	${}_{14}Si$ 115 pm $Z^* = 4,15$	${}_{15}P$ 100 pm $Z^* = 4,8$	${}_{16}S$ 88 pm $Z^* = 5,45$	${}_{17}Cl$ 78 pm $Z^* = 6,1$	${}_{18}Ar$ 71 pm $Z^* = 6,75$
	${}_{19}K$ 332 pm $Z^* = 2,2$	${}_{20}Ca$ 256 pm $Z^* = 2,85$	${}_{31}Ga$ 146 pm $Z^* = 5$	${}_{32}Ge$ 129 pm $Z^* = 5,65$	${}_{33}As$ 116 pm $Z^* = 6,3$	${}_{34}Se$ 105 pm $Z^* = 6,95$	${}_{35}Br$ 96 pm $Z^* = 7,6$	${}_{36}Kr$ 88 pm $Z^* = 8,25$

Figure 5.4 : l'évolution du rayon atomique dans tableau périodique

IV.2. Energie d'ionisation (E_I) :

L'énergie d'ionisation (E_I) est l'énergie nécessaire pour enlever (arracher) un électron ou plusieurs de l'atome en phase gazeuse et former un ion positif (cation). Et encore appelée potentiel d'ionisation de cet atome. La réaction d'ionisation de l'atome A s'écrit :



Remarque :

- $E_{I1} < E_{I2} < E_{I3}$
- Dans une période L'énergie d'ionisation $E.I$ augmente avec Z augmente, et dans une colonne augmente avec z diminue.

Chapitre 5 : Classification périodique des éléments

Les gaz rares possèdent des « EI » très élevées, vue leur grande stabilité.

${}^1_1\text{H}$ 13,6 eV	$E_I \nearrow$							${}^2_2\text{He}$ 24,6 eV
${}^3_3\text{Li}$ 5,4 eV	${}^4_4\text{Be}$ 9,3 eV	${}^5_5\text{B}$ 8,3 eV	${}^6_6\text{C}$ 11,3 eV	${}^7_7\text{N}$ 14,5 eV	${}^8_8\text{O}$ 13,6 eV	${}^9_9\text{F}$ 17,4 eV	${}^{10}_{10}\text{Ne}$ 21,6 eV	
${}^{11}_{11}\text{Na}$ 5,1 eV	${}^{12}_{12}\text{Mg}$ 7,6 eV	${}^{13}_{13}\text{Al}$ 6,0 eV	${}^{14}_{14}\text{Si}$ 8,2 eV	${}^{15}_{15}\text{P}$ 10,5 eV	${}^{16}_{16}\text{S}$ 10,4 eV	${}^{17}_{17}\text{Cl}$ 13,0 eV	${}^{18}_{18}\text{Ar}$ 15,8 eV	
${}^{19}_{19}\text{K}$ 4,2 eV	${}^{20}_{20}\text{Ca}$ 6,1 eV	${}^{31}_{31}\text{Ga}$ 6,0 eV	${}^{32}_{32}\text{Ge}$ 7,9 eV	${}^{33}_{33}\text{As}$ 9,8 eV	${}^{34}_{34}\text{Se}$ 9,8 eV	${}^{35}_{35}\text{Br}$ 11,8 eV	${}^{36}_{36}\text{Kr}$ 14,0 eV	

Figure 5. 5 : L'évolution de l'énergie d'ionisation E_I (en eV) dans le tableau périodique

IV.3. Affinité électronique :

Affinité électronique (A_E) est l'énergie dégagée lorsque l'atome en phase gazeuse capte un électron.

Dans une même période (ligne) lorsque Z augmente, l'affinité électronique (A_E) augmente.

Dans un même groupe (colonne) lorsque Z augmente, la fixation électronique est plus difficile et l'affinité électronique (A_E) diminue.

L'affinité électronique varie dans le même sens que (E_I) : les atomes qui retiennent fortement leur électron (E_I forte) sont aussi ceux qui en captent facilement un ou plusieurs électrons (A_E forte)

IV.4. L'électronégativité :

L'électronégativité (E_N) c'est la tendance des atomes à attirer des électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément pour saturer sa dernière couche et acquérir la configuration d'un gaz rare.

L' E_N ou χ évolue comme l' E_I , excepté les gaz rares qui ne possèdent pas d' E_N car ils sont saturés et n'ont pas besoin d'attirer les électrons !
L'atome le plus électronégatif est le fluor F. Par ordre : F ; O ; Cl ; N

Il existe différents échelles d'électronégativité :

IV.4.1. Echelle de MILLIKAN : Selon l'échelle de MILLIKAN l'électronégativité est

calculée par la formule suivante : $E_N = \frac{K}{2} (E_{I1} + AE_1)$

avec: $K = 0,317$; (AE_1 et E_{I1}) en eV.

Chapitre 5 : Classification périodique des éléments

Exemple : Calculer l'électronégativité du fluor F :

Données : A_{E1} et E_{II} de l'atome de fluor sont respectivement : 3,40 eV et 17,40 eV.

$$E_N = \frac{0,314}{2} (17,4 + 3,40) = 3,3$$

IV.4.2. Echelle de PAULING :

Basé sur les énergies de dissociations des liaisons de molécules diatomiques simples : E_{A-A} , E_{B-B} , E_{A-B} en KJ/mol. Les énergies de dissociations c'est l'énergie que l'ont doit fournir pour rompre une liaison entre deux atomes A-A ; B-B et A-B.

La différence d'électronégativité entre les éléments A-B est exprimé par :

$$\Delta X_{A-B} = |EN_B - EN_A| = 0,102 \sqrt{E_{A-B} - \sqrt{(E_{A-A})(E_{B-B})}}$$

Exemple : Calculer l'électronégativité de l'hydrogène dans la molécule HF

Données : $E_{H-H} = 432$ KJ/mol ; $E_{F-F} = 153$ KJ/mol ; $E_{H-F} = 563$ KJ/mol ; $EN_F = 4,00$

$$|EN_F - EN_H| = 0,102 \sqrt{563 - \sqrt{(153)(432)}} = 1,78$$

$$EN_H = EN_F - 1,78 = 4 - 1,78 = 2,2$$

IV.4.3. Echelle d'ALLRED-ROCHOW :

L'électronégativité par l'échelle de d'ALLRED-ROCHOW est calculé par la loi suivante: $E_N = \frac{3590}{r_c^2} Z_{eff}$

Avec : r_c est le rayon de covalent, Z_{eff} représente la charge effective de l'élément

Remarque : L'électronégativité augment de gauche à droite dans une ligne du tableau périodique, par ailleurs l'électronégativité diminue de haut en bas dans une même colonne.

		AE ↗ EI ↗ EN ↗										
		Échelle de Mulliken Échelle de Pauling										
		¹ H 2,2 2,2										² He
		³ Li 0,94 1,0	⁴ Be 1,46 1,5	⁵ B 2,01 2,0	⁶ C 2,63 2,5	⁷ N 2,33 3,0	⁸ O 3,17 3,5	⁹ F 3,91 4,0				¹⁰ Ne
		¹¹ Na 0,93 0,9	¹² Mg 1,32 1,2	¹³ Al 1,81 1,5	¹⁴ Si 2,44 1,8	¹⁵ P 1,81 2,2	¹⁶ S 2,41 2,5	¹⁷ Cl 3,00 3,2				¹⁸ Ar
		¹⁹ K 0,81 0,8	²⁰ Ca / 1,0	³¹ Ga 1,95 1,6	³² Ge / 1,8	³³ As 1,75 2,0	³⁴ Se 2,23 2,4	³⁵ Br 2,76 2,8				³⁶ Kr

Figure 5.6 : L'évolution E_N , A_E et E_I dans le tableau périodique

Chapitre 5 : Classification périodique des éléments

V. Calcule des énergies des polyélectroniques par la règle de Slater :

V. 1. Calcul de la charge effective :

Il faut suivre les étapes suivantes:

- Ecrire la configuration électronique de l'élément et l'ordonner selon : (1s) (2s,2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) (5d) (5f)...
- Choisir l'électron pour lequel on cherche la charge effective. Tous les autres électrons apporteront une contribution partielle δ_i à la constante d'écran totale δ . Cette contribution dépend :
 - du type d'orbitale (s, p), (d) ou (f) de l'électron,
 - de la couche électronique n de l'électron

V.2. Calcul des énergies d'ionisation :

Soit l'atome X qui va subir une première ionisation : $X \rightarrow X^+ + e^-$

L'énergie d'ionisation est donnée par la relation : $E_{I1} = E_{X^+} - E_X$

L'énergie totale de l'atome va tout simplement être évaluée par la somme des énergies individuelles de tous ses électrons.

Exemple : Déduction de l'énergie de première ionisation lors de la réaction : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$

C'est l'électron 2s qui est éjecté. L'énergie de première ionisation E_{I1} est donc égale :

$$E_{I1} = E_{Li^+} - E_{Li} ;$$

$$E_{Li^+} = 2 E_1 ;$$

$$E_{Li} = E_2 + 2 E_1 (2 E_1 - E_2 + 2 E_1) = -E_2 = -(-5,75) = +5,75 \text{ eV.}$$

Exercices du chapitre 5

Exercices du chapitre 5

Exercice 1 :

Déterminez la configuration électronique des espèces suivantes en la lisant sur le tableau de la classification périodique.

Atomes : Mn, Tc, P, Gd, Ac, Zr, Rn, Kr, Ne

Ions : Sn^{+2} , K^+ , Se^{2-} , I^- , As^{3-}

Exercice 2 :

Laquelle de ces propositions est exacte ?

1- L'élément X appartient au groupe du $_{14}\text{Si}$ et même période que le $_{26}\text{Fe}$. Sa configuration électronique est :

- a) $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$
- b) $[\text{Ne}] 3s^2 4s^2 3p^6 3d^{10} 4p^2$
- c) $[\text{Ne}] 3s^2 3d^{10} 3p^6 4s^2 4p^2$

2- l'élément dont $Z=50$ appartient à :

- a) La 5^{ème} période et au 3^{ème} groupe
- b) La 6^{ème} période et au 4^{ème} groupe
- c) La 5^{ème} période et au 5^{ème} groupe
- d) Toutes les réponses sont fausses.

3- Soient les éléments suivants : F ($Z=9$), Na ($Z=11$), K ($Z=19$)

Classer ces éléments par rayons atomiques croissants,

- a) $r_{\text{F}} < r_{\text{Na}} < r_{\text{K}}$
- b) $r_{\text{F}} > r_{\text{Na}} > r_{\text{K}}$
- c) $r_{\text{Na}} > r_{\text{F}} > r_{\text{K}}$
- d) Toutes les réponses sont fausses

4- En parcourant une période de gauche à droite l'énergie d'ionisation augmente.

- a) Dans le même sens que le rayon atomique
- b) Dans le sens inverse que le rayon atomique
- c) Dans le sens de diminution de Z

5- Le classement des énergies d'ionisation de $_{7}\text{N}$, $_{11}\text{Na}$ et $_{15}\text{P}$ donnés respectivement par $E_{i(\text{N})}$, $E_{i(\text{Na})}$ et $E_{i(\text{P})}$:

- a) $E_{i(\text{N})} < E_{i(\text{Na})} < E_{i(\text{P})}$
- b) $E_{i(\text{N})} < E_{i(\text{P})} < E_{i(\text{Na})}$
- c) $E_{i(\text{P})} < E_{i(\text{Na})} < E_{i(\text{N})}$

Exercices du chapitre 5

d) Toutes les réponses sont fausses

Exercice 3 :

Dans chacune des quatre séries suivantes, classez les éléments dans l'ordre croissant du rayon de leurs atomes.

a) Cs, F, K, N, Li c) Al, In, F, O, Si, S

b) Ba, Cl, I, Sn, Sr d) Al, Ca, Fr, Mg, Rb, S

Le rayon atomique varie de façon régulière dans une période (sauf à l'intérieur d'une série d'éléments de transition), ou dans une colonne du tableau périodique. Par contre, il n'est pas aisé de comparer les rayons d'atomes situés sur une oblique. Essayez donc de relier les éléments proposés dans chaque série par un « parcours » formé uniquement de verticales et d'horizontales. Exemple : pour la série a), Cs, K, Li (colonne 1), puis Li, N, F (ligne 2).

Exercice 4 :

1. Donner la configuration électronique des éléments suivants :

$_{17}\text{Cl}^-$, $_{11}\text{Na}^+$, $_{37}\text{Rb}$, $_{29}\text{Cu}$, $_{42}\text{Mo}$, $_{15}\text{P}^-$

2. Situer ces éléments dans le tableau périodique en indiquant : la période, le groupe et la colonne

3. Indiquer l'ion le plus stable pour chacun de ces éléments en justifiant votre choix.

4. Classer ces éléments par ordre :

- Décroissant de leur électronégativité
- Décroissant de leur énergie de première ionisation
- Croissant de leur rayon covalent

Exercice 5 :

Soit les atomes et ions suivants : A, D, E, G et M avec :

- L'élément A est le quatrième alcalin
- L'atome D forme un ion plus stable D^{2+} qui a la même structure que le deuxième gaz rare
- Les atomes E et G appartiennent à la même période que le brome $_{35}\text{Br}$ et possèdent chacun quatre électrons de valence et que la masse de E est supérieure à celle de G.
- L'atome M est un halogène qui appartient à la même période que le cuivre

Exercices du chapitre 5

${}_{29}\text{Cu}$.

Trouver la configuration électronique de ces éléments

Exercice 6 :

1) Classer dans chaque série, les éléments suivants selon leur rayon croissant :

${}_{11}\text{Na}$; ${}_{19}\text{K}$; ${}_{37}\text{Rb}$

${}_{6}\text{C}$; ${}_{7}\text{N}$; ${}_{8}\text{O}$

${}_{26}\text{Fe}$; ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$; ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$

${}_{17}\text{Cl}^{-}$; ${}_{18}\text{Ar}$; ${}_{20}\text{Ca}^{2+}$

2) Soit ${}_{11}\text{Na}^{+}$, ${}_{12}\text{Mg}^{2+}$ et ${}_{13}\text{Al}^{3+}$. Quelle particularité ont ces ions ? Lequel de ces ions a le plus petit rayon ionique ?

Corrigés des exercices du chapitre 5

Corrigés des exercices du Chapitre 5

Solution de l'exercice 1 :

Mn (manganèse, $Z = 25$) : K, L, $3s^2$, $3p^6$, $3d^5$, $4s^2$

Tc (technétium, $Z = 43$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^5$, $5s^2$

P (phosphore, $Z = 15$) : K, L, $3s^2$, $3p^3$

Gd (gadolinium, $Z = 64$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $4f^7$, $5s^2$, $5p^6$, $5d^1$, $6s^2$

Ac (actinium, $Z = 89$) : K, L, M, N, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$, $6p^6$, $6d^1$, $7s^2$

Zr (zirconium, $Z = 40$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^2$, $5s^2$

Rn (radon, $Z = 86$) : K, L, M, N, $5s^2$, $5p^6$, $5d^{10}$, $6s^2$, $6p^6$

Kr (krypton, $Z = 36$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$

Ne (néon, $Z = 10$) : K, L

Sn^{+2} (étain, $Z = 50$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $5s^2$

K (potassium, $Z = 19$) : K, L, $3s^2$, $3p^6$

Se^{2-} (sélénium, $Z = 34$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$

Γ (iode, $Z = 53$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$, $4d^{10}$, $5s^2$, $5p^6$

As^{3-} (arsenic, $Z = 33$) : K, L, M, $4s^2$, $4p^6$

Solution de l'exercice 2 :

- 1) a
- 2) d
- 3) a
- 4) b
- 5) c

Solution de l'exercice 3 :

a) $\text{F} < \text{N} < \text{Li} < \text{K} < \text{Cs}$

b) $\text{Cl} < \text{I} < \text{Sn} < \text{Sr} < \text{Ba}$

c) $\text{F} < \text{O} < \text{S} < \text{Si} < \text{Al} < \text{In}$

d) $\text{S} < \text{Al} < \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Rb} < \text{Fr}$.

Solution de l'exercice 4 :

1) Configuration électronique

Espèce	Structure de l'atome	Structure de l'ion
17Cl^-	$[\text{10Ne}]3s^2 3p^5$	$[\text{10Ne}]3s^2 3p^6$

Corrigés des exercices du Chapitre 5

11Na⁺	$[10\text{Ne}]3s^1$	$[10\text{Ne}]3s^0$ ou $[2\text{He}]2s^2 2p^6$
37Rb	$[36\text{Kr}]5s^1$	
29Cu	$[18\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$	
42Mo	$[36\text{Kr}]5s^1 3d^5$	
15P⁻	$[10\text{Ne}]3s^2 3p^3$	$[10\text{Ne}]3s^2 3p^4$

2) Situer ces éléments dans le tableau périodique

Élément	Période	Groupe	Colonne
17Cl	3	VIIA	17
11Na	3	IA	1
37Rb	5	IA	1
29Cu	4	IB	11
42Mo	5	VIB	6
15P	3	VA	15

On rappelle que pour chercher la position ou la situation d'un élément dans le tableau périodique c'est de donner ses coordonnées horizontale et verticale, c'est-à-dire période et groupe (ou colonne). Dans le cas d'un ion, on donne la position de son atome correspondant.

3) Ion le plus stable

Élément	Ion plus stable	Justification
17Cl	Cl^-	$[10\text{Ne}] 3s^2 3p^6 = \text{gaz rare donc structure très stable}$
11Na	Na^+	$[2\text{He}] 2s^2 2p^6 = \text{gaz rare donc structure très stable}$
37Rb	Rb^+	$[18\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6 = \text{gaz rare donc structure très stable}$
29Cu	${}_{29}\text{Cu}^+$	$[18\text{Ar}] 4s^0 3d^{10} d^{10}$ est une structure très stable
42Mo	${}_{42}\text{Mo}^+$	$[18\text{Ar}] 4s^0 3d^5 d^5$ est une structure très stable
15P	${}_{15}\text{P}^{3-}$	$[10\text{Ne}] 3s^2 3p^6 = \text{gaz rare donc structure très stable}$

4) Classement des éléments selon leur propriété.

Période	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
3	Na														P		Cl	
4											Cu							
5	Rb					Mo												

Corrigés des exercices du Chapitre 5

Pour l'électronégativité :

Période 3 (Cl > P > Na) > Période 4 (Cu) > Période 5 (Mo > Rb)

Cl > P > Na > Cu > Mo > Rb

Pour l'énergie d'ionisation : c'est la même chose que l'électronégativité

Période 3 (Cl > P > Na) > Période 4 (Cu) > Période 5 (Mo > Rb)

Cl > P > Na > Cu > Mo > Rb

Pour le rayon : c'est l'inverse de l'électronégativité :

Période 3 (Cl < P < Na) < Période 4 (Cu) < Période 5 (Mo < Rb)

Cl < P < Na < Cu < Mo < Rb

Justification :

Pour l'électronégativité, selon une même période, elle augmente avec Z ou de gauche à droite et selon un même groupe elle augmente quand Z diminue ou de bas en haut.

L'énergie de première ionisation évolue de la même manière que l'électronégativité alors que pour le rayon c'est pratiquement l'inverse.

Solution de l'exercice 5 :

• L'élément A est le quatrième alcalin, donc il s'agit de : ${}_{37}\text{A} : [{}_{36}\text{Kr}] 5s^1$

Attention !

L'hydrogène n'est pas un alcalin et les alcalins commencent à partir de la deuxième période et donc le premier alcalin correspond à $n = 2$ (Li : $[{}_{2}\text{He}] 2s^1$)

• L'ion le plus stable $\text{D}^{2+} =$ deuxième gaz rare = $[{}_{10}\text{Ne}]$ (10 électrons)

Ça veut dire que l'atome de D possède 12 électrons, donc ${}_{12}\text{D} : [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2$

• Les atomes E et G appartiennent à la même période que le chlore ${}_{35}\text{Br}$

${}_{35}\text{Br} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$, donc E et G appartiennent à la quatrième période.

Comme ils possèdent chacun 4 électrons de valence, on aura donc deux structures possibles :

$[{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ ou $[{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$

Comme la masse de E est supérieure à celle de G et on sait que Z augmente avec la masse, alors on attribue les configurations comme suit :

${}_{22}\text{G} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ et ${}_{32}\text{E} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$

• L'atome M est l'halogène qui précède le cuivre ${}_{29}\text{Cu}$

${}_{29}\text{Cu} : [{}_{18}\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$, donc Cu appartient à la quatrième période.

L'halogène qui précède le cuivre doit appartenir automatiquement à la période avant la

Corrigés des exercices du Chapitre 5

quatrième, c'est-à-dire la troisième.

L'halogène se termine toujours par ... np^5

Ainsi en rassemblant les deux informations, on trouve :



Solution de l'exercice 6 :

1) Dans une même colonne du tableau périodique, le numéro de la couche de valence augmente du haut vers le bas.

Par conséquent, l'attraction entre l'électron périphérique et le noyau devient de plus en plus faible et le rayon atomique augmente du sodium au rubidium.



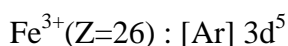
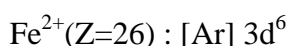
- C (Z=6), N (Z=7), O (Z=8) :

Ces atomes appartiennent à la même période. Le numéro de la couche de valence est toujours le même, mais le numéro atomique (Z) augmente du carbone vers l'oxygène.

La force d'attraction est de plus en plus importante, et par conséquent le rayon diminue du carbone vers l'oxygène.

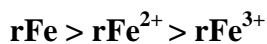


- Les structures électroniques de Fe, Fe^{2+} et Fe^{3+} sont :



Pour ces trois éléments, le nombre de protons est constant, le nombre d'électrons diminue. Cela entraîne une diminution de l'effet d'écran exercé par les électrons les uns par rapport aux autres.

Par conséquent, l'attraction augmente et le rayon diminue :



- Cl (Z=17), Ar (Z=18), Ca^{2+} (Z=20)

Ces trois éléments ont la même structure électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Ils sont isoélectroniques (même nombre d'électrons).

L'attraction devient ainsi plus importante quand le numéro atomique (Z) augmente, donc le rayon diminue :



Corrigés des exercices du Chapitre 5

2) Les ions Na^+ , Mg^{2+} et Al^{3+} ont la structure du Néon : $1s^2 2s^2 2p^6$.

Ils sont isoélectroniques.

Le nombre d'électrons étant constant, l'attraction devient plus importante quand le numéro atomique (Z) augmente, entraînant une diminution du rayon.

Puisque $Z(\text{Al}) > Z(\text{Mg}) > Z(\text{Na})$, nous avons : $r(\text{Na}^+) > r(\text{Mg}^{2+}) > r(\text{Al}^{3+})$

Chapitre 6 :
Liaisons chimiques



Carte conceptuelle : CHAPITRE 6

Savoir-savoir faire :

- Reconnaître La liaison covalente
- Reconnaître le moment dipolaire
- Appliquer la théorie de Gillespie
- Imaginer et représenter la structure électronique (structure de Lewis) d'un composé covalent, connaissant sa formule moléculaire.
- Déterminer la géométrie d'une molécule simple.
- Dénombrer et localiser, dans un édifice covalent, les électrons et, les électrons non liants et les orbitales vacantes.

I. La liaison covalente dans la théorie de Lewis

I.1. Couche de valence : dans un atome à l'état fondamental, les électrons de la couche dont le nombre n est le nombre le plus élevé jouent le rôle principal dans les réactions chimiques, ce sont eux, en particulier qui participent à la formation des liaisons entre atomes. On appelle cette couche : la couche de valence, ou couche périphérique ou couche externe. L'existence dans cette couche de doublets d'électrons, d'électrons célibataires ou d'orbitaux atomiques vides (cases vides), détermine l'importance des propriétés chimiques.

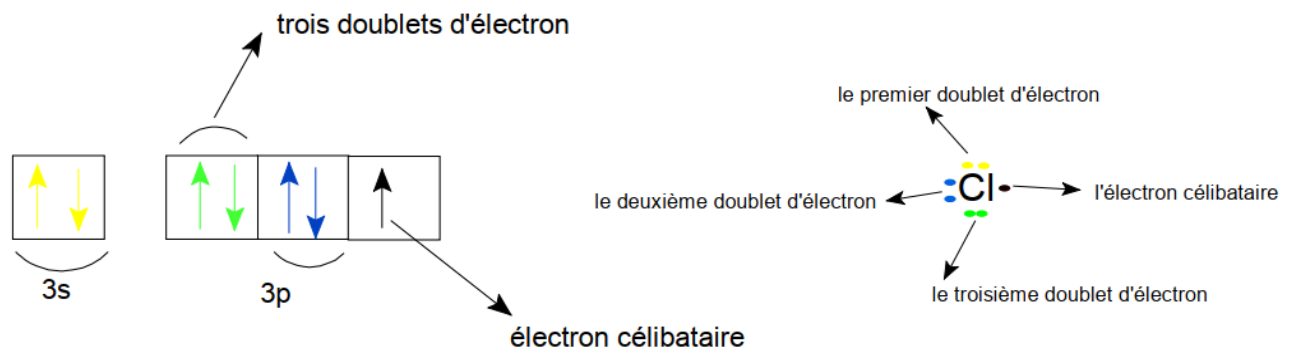
Les atomes du bloc s ou p les éléments qui se termine par $ns^x np^y$, avec $0 \leq x \leq 2$

et $0 \leq y \leq 6$, le nombre d'électrons de valence est égale à : $\sum x + y$

Exemple : ${}_5B : 1s^2 2s^2 2p^1$ le nombre maximum de nombre quantique principal n est 2 donc couche de valence est : $(2s^2 2p^1)$ les électrons de valence = $2+1=3$

${}_{17}Cl : 1s^2 2s^2 2p^6 (3s^2 3p^5)$

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.



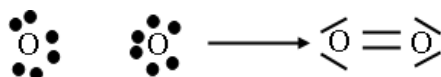
I. 2. Les différents types de liaisons

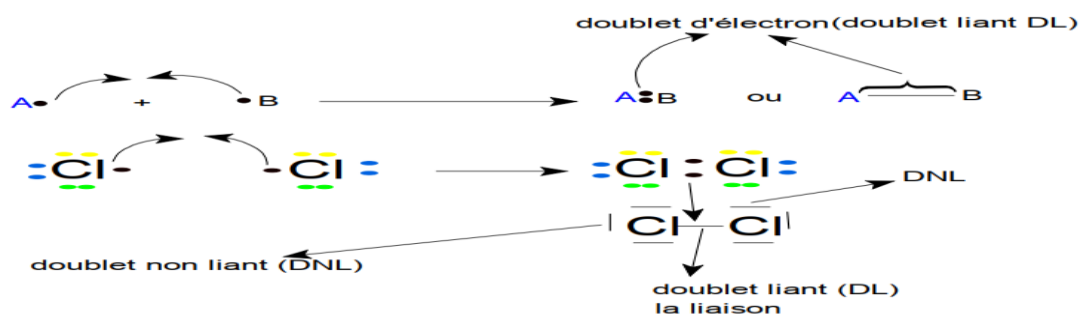
I. 2. a. La liaison covalente : La liaison covalente ou liaison par électrons partagés entre deux atomes A et B est la mise en commun de deux électrons, chaque atome fournit un électron de valence.

Exemple :

${}_1H : 1s^1 ; {}_1H : 1s^1 : \quad H \cdot \quad \cdot H \rightarrow H \cdot \cdot H$

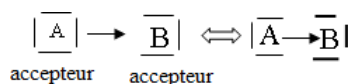
${}_8O : 1s^2 2s^2 2p^4$ (couche de valence de O : $2s^2 2p^4$)



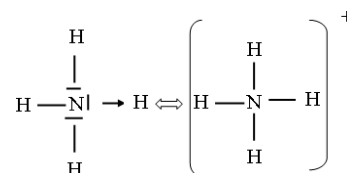


Remarque : les doublets assurant des liaisons sont dits liants, ceux qui n'assurent pas de liaisons sont dits non-liants, on les appelle aussi doublets libres ou encore paires libres.

I. 2. b. La liaison dative : Dans la formation de la liaison dative ou liaison de coordination, l'un des atomes est le donneur du doublet, l'autre est l'accepteur du doublet aussi la schématise-t-on par une flèche (\rightarrow).



Exemple: NH_4^+



I. 2. c. La liaison ionique : La liaison ionique est le résultat du transfert d'un ou plusieurs électrons d'un atome à un autre. Elle est due à une grande différence d'électronégativité entre les atomes liés.

Remarque : Les atomes deviennent ainsi des ions ; celui qui cède les électrons (charge positivement) est appelé "cation" et celui qui capte les électrons (chargé négativement) est appelé "anion"

Exemple: NaCl $_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \Rightarrow [\text{Ne}] 3s^1$

$_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \Rightarrow [\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

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

$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + 1e^-$ suivie de $:\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$

La cohérence entre les ions est assurée par l'attraction électrostatique qui s'exerce entre les charges opposées qu'ils portent $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$.

I. 2. d. La liaison polaire : La liaison est polaire c'est l'intermédiaire de la liaison covalente pure (H_2 , Cl_2 , O_2 ...) et liaison ionique pure (NaCl , KBr).

L'élément le plus électronégatif présente un excès de charge négative $\delta^{\text{P-}}$ par contre l'autre présente un déficit de charge $\delta^{\text{P+}}$.

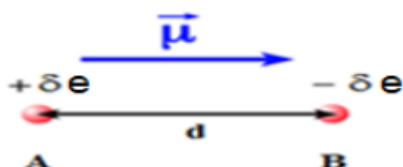
II. Le moment dipolaire μ :

Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire (électrique) μ

$$\mu = Q \cdot d$$

Q : représente la somme des charges positives ou négatives de la molécule.

d : représente la distance séparant deux barycentres positif et négatif.
 μ s'exprime en Coulomb.mètre (C.m). Cette grandeur s'exprime aussi souvent en Debye (D) avec $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$.



III. Caractère ionique d'une liaison δ

On appelle caractère ionique δ (ou charge partielle relative) d'une liaison, le rapport entre le moment dipolaire expérimental de cette liaison et le moment dipolaire théorique de la liaison correspondante purement ionique (dans du moment dipolaire théorique la liaison est purement ionique et $q = e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ = charge élémentaire avec $\delta = 1$). Ce caractère ionique exprime le % d'ionité d'une liaison. C-à-dire à quel pourcentage cette liaison est ionique.

Par définition : $\delta \text{ liaison} = \mu_{\text{expérimental}} / \mu_{\text{théorique}} = \delta \cdot e \cdot d / e \cdot d$

avec $\mu_{\text{théorique}} = e \times d$. On peut calculer aussi $\delta \% = \delta \times 100$

Remarque : $q = e$, la molécule est totalement polarisée et linéaire
 $q = \delta e$, $\delta < 1$, la molécule est partiellement polarisée et linéaire

Exemple : le moment dipolaire de la liaison C-O vaut $\mu_{\text{RC-O}} = 1,2 \text{ D}$, $d_{\text{C-O}} = 143 \text{ pm} = 143 \text{ pico mètre} = 143 \cdot 10^{-12} \text{ m}$.

$$\mu_{\text{C-O}} = q \cdot d = \delta \cdot e \cdot d \Leftrightarrow \delta = \mu_{\text{C-O}} / e \cdot d$$

A.N : $\delta = 1,2 \cdot 3,336 \cdot 10^{-30} / 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 143 \cdot 10^{-12} = 0,174$ équivalent à 17,4 % comme pourcentage ionique.



IV. Diagramme de LEWIS

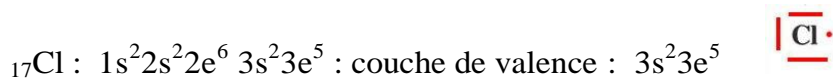
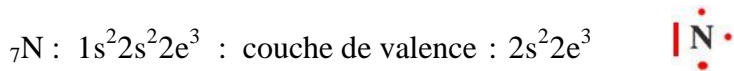
Ce modèle permet de donner une représentation simplifiée de la répartition des électrons de valence entre les atomes d'une molécule.

Dans le modèle de Lewis, la représentation schématise la structure électronique externe, un point (\bullet) symbolise un électron, et un trait (---) symbolise une paire électronique,

Chapitre 6 : Liaisons chimiques

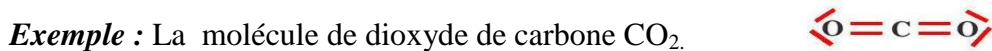
on distingue des doublets liants (DL) et les doublets non liants (DNL)..

Exemple :



IV. 1. Diagramme de Lewis des molécules

Lorsque deux atomes sont liés chacun d'entre eux tend à avoir une couche externe saturée analogue à celle des gaz rares $ns^2 np^6$, chaque atome possède aussi huit électrons, c'est la règle de l'octet.

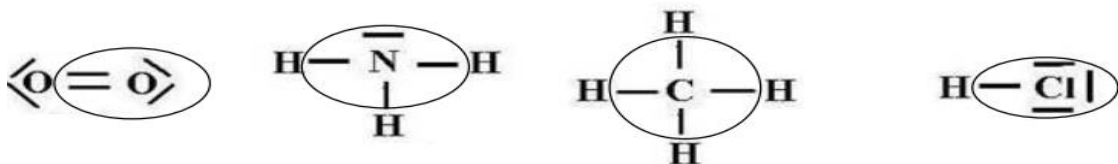


IV. 2. Règle de l'octet

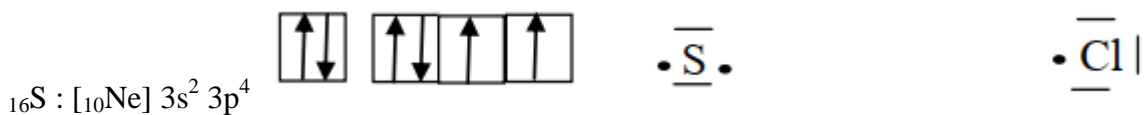
Le mot octet signifie 8. Un atome tend à s'entourer de 8 électrons sur sa dernière couche (sauf pour l'hydrogène qui cherche à s'entourer de 2 électrons et on parle ici d'un duet au lieu d'octet) pour ressembler à un gaz rare et ainsi acquérir une grande stabilité. Pour cela l'atome se transforme en ion ou échange ses électrons avec d'autres atomes pour former des molécules.

Les atomes des groupes IA, IIA et IIIA ne respectent pas la règle de l'octet.

Exemple : Chaque atome entouré par un cercle respecte la règle de l'octet :



➤ Comment expliquer la formation du composé SCl_6 ?

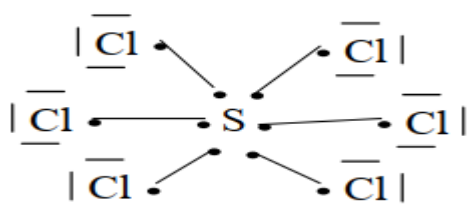
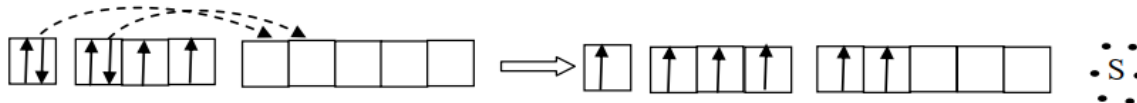


L'atome de chlore ne peut se lier avec l'atome central que par la formation d'une liaison simple formée par deux électrons célibataires (S-Cl). Pour que les 6 atomes de chlore se lient à l'atome de soufre, il faut que ce dernier présente 6 électrons célibataires pour faire 6 liaisons simples. Chose que le soufre à son état fondamental ne possède pas??.

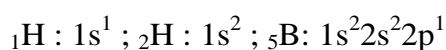
Chapitre 6 : Liaisons chimiques

Le soufre doit passer à un état excité pour faire apparaître les 6 électrons célibataires. Cet atome possède trois couches dont la dernière a trois sous-couches : 3s, 3p et 3d.

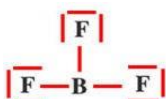
3s, 3p et 3d.



Exemple : De nombreux cas font l'exception de cette règle et ne sont pas régis par la règle de l'octet mais la règle de duet.



Exemple: BF_3



V. Géométrie des molécules : théorie de Gillespie ou VSEPR

La méthode de Gillespie ou la méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion et qui veut dire en français répulsion des paires d'électrons de la couche de valence) est destinée à prévoir la géométrie des molécules ou ions simples en se basant sur la théorie de la répulsion des électrons de la couche de valence. Elle s'applique à des molécules ou des ions du type : AX_mE_n

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.

Tableau 6. 1 : Application des règles de Gillespi à divers types de molécules

Type de molécule AX_mE_n	Nombre total de doublets (m+n)	Figure de répulsion	Nombre de liaisons (m)	Forme des molécules (Géométrie)	Exemples
AX_2	2	Droite	2	Linéaire	BeCl ₂ , CO ₂ , HCN
AX_3	3	Triangle équilatéral	3	Triangle en V	BF ₃ , AlCl ₃ SO ₂ , SnCl ₂
AX_4	4		4	Tétraèdre	CH ₄ , SiCl ₄ , NH ₄ ⁺
AX_3E	4	Tétraèdre	3	Pyramide	NH ₃ , NF ₃ , H ₃ O ⁺
AX_2E_2	4		2	en V	H ₂ O, H ₂ S
AX_5	5		5	Bipyramide	PCl ₅
AX_4E	5	Bipyramide trigonale	4		TeCl ₄ , SF ₄
AX_3E_2	5		3	en T	ICl ₃ , ClF ₃
AX_2E_3	5		2	Linéaire	XeF ₂
AX_6	6		6	Octaèdre	SF ₆
AX_5E	6	Octaèdre	5	Pyramide	BrF ₅ , IF ₅
AX_4E_2	6		4	Carré	XeF ₄

Exercices du chapitre 6

Exercices du chapitre 6

Exercice 1 :

Établissez les structures électroniques (structures ou formules de Lewis) des molécules ou ions suivants en utilisant les règles générales de construction. Pour simplifier, on a repéré l'atome occupant une position centrale dans la molécule en le soulignant ; tous les autres atomes lui sont directement liés.

- a) KrF₆
- b) COS
- c) CH₂Cl₂
- d) ClNO
- e) BF₃
- f) SF₂
- g) SeF₄
- h) H₃S
- i) HS⁻
- j) SiO₂
- k) COCl₂
- l) SOCl₂

Exercice 2 :

Écrivez les structures de Lewis des molécules ou ions suivants (le symbole souligné est celui de l'atome central).

- | | | | | |
|---|-----------------------------|---|--|---|
| a) <u>B</u> F ₄ ⁻ | d) <u>S</u> eF ₆ | g) <u>A</u> sCl ₃ | j) <u>P</u> Cl ₆ ⁻ | m) <u>X</u> eF ₂ |
| b) XeF ₄ | e) <u>I</u> Cl ₃ | h) <u>C</u> H ₃ ⁻ | k) <u>S</u> O ₂ | n) <u>C</u> H ₃ ⁺ |
| c) <u>H</u> CN | f) <u>S</u> bF ₅ | i) <u>T</u> eBr ₆ | l) <u>N</u> O ₂ F | o) <u>I</u> F ₅ |

Exercice 3 :

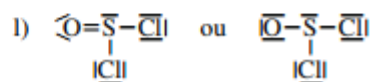
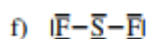
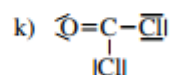
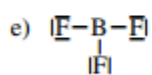
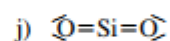
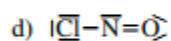
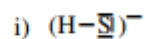
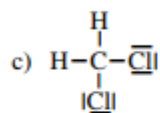
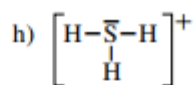
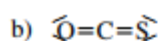
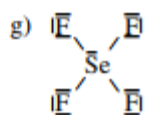
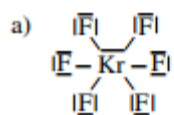
Les formules de Lewis suivantes correspondent-elles effectivement aux formules moléculaires indiquées (molécules ou ions) ? Si elles sont incorrectes, rectifiez-les.

Corrigés des exercices du chapitre 6

Corrigés des exercices du Chapitre 6

Solution de l'exercice 1 :

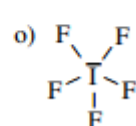
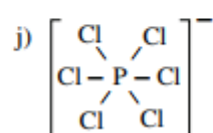
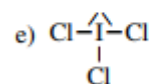
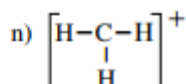
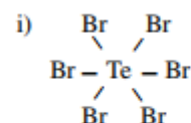
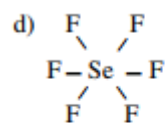
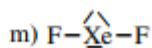
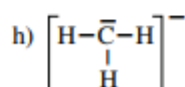
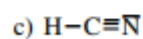
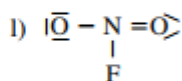
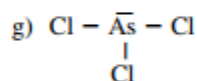
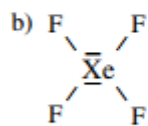
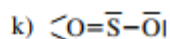
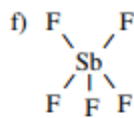
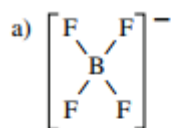
Dans les formules de Lewis qui suivent tous les doublets sont représentés. Vous trouverez parfois des structures dans lesquelles les 3 doublets libres d'halogènes terminaux ne sont pas donnés, ou encore dans lesquelles les deux doublets libres d'un oxygène doublement lié ne sont pas représentés : attention il faut les inclure dans le décompte des doublets !



Solution de l'exercice 2 :

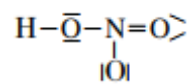
Pour alléger les formules ci-après, les trois doublets libres des halogènes liés à l'atome central ne sont pas représentés.

Corrigés des exercices du Chapitre 6

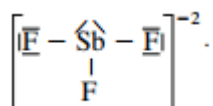


Solution de l'exercice 3 :

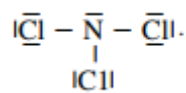
a) Inexacte. Il y a deux électrons en trop (ce serait la formule d'un ion HNO_3^{2-}). La formule correcte est



b) Il manque deux électrons (ce serait la formule de SbF_3). La formule correcte est :

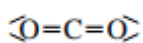


c) Inexacte. L'azote ne peut avoir dix électrons dans sa couche externe ; le Chlore n'a pas la valence 2. La formule correcte est :



d) Exacte. Aucune anomalie ; c'est l'une des deux formules de Lewis possibles.

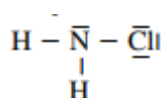
e) Inexacte. Il ne doit pas subsister deux électrons célibataires sur les oxygènes. La formule correcte est :



f) Inexacte. H ne peut avoir quatre électrons externes (et ne peut donc pas former deux liaisons).

Corrigés des exercices du Chapitre 6

La formule correcte est :



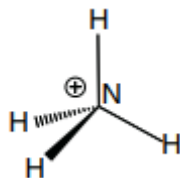
Solution de l'exercice 4:

a) Pour tous les anions, l'atome central est Cl, qui possède 7 électrons de valence. Les atomes liés sont toujours des atomes O, qui possèdent 6 électrons de valence.

Anion	ClO ⁻	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻
Électrons de valence	7 + 6 + 1 = 14	7 + 2 · 6 + 1 = 20	7 + 3 · 6 + 1 = 26	7 + 4 · 6 + 1 = 32
Paires à répartir	7	10	13	16
Lewis	$[\text{Cl} - \bar{\text{O}}]^{-}$	$[\bar{\text{O}} - \bar{\text{Cl}} - \bar{\text{O}}]^{-}$	$[\bar{\text{O}} - \bar{\text{Cl}} - \bar{\text{O}} - \bar{\text{O}}]^{-}$	$[\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ \\ \bar{\text{O}} - \bar{\text{Cl}} - \bar{\text{O}} \\ \\ \bar{\text{O}} \end{array}]^{-}$
VSEPR	AXE ₃	AX ₂ E ₂	AX ₃ E	AX
Anion	ClO ⁻	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻
Géométrie de base	tétraèdre			
Forme	linéaire	triangulaire (isocèle)	pyramidale	tétraédrique
Schéma				

b) Pour le cation ammonium NH₄⁺, on procède comme précédemment. Il y a :
5 + 4 x 1 - 1 = 8 électrons de valence, soit 4 paires à répartir.

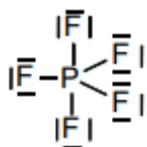
La méthode VSEPR donne AX₄ et la forme de l'ion est celle d'un tétraèdre :



Solution de l'exercice 5 :

a) La représentation de Lewis de PF₅ fait apparaître l'hypervalence du phosphore, c'est-à-dire une dérogation à la règle de l'octet.

Corrigés des exercices du Chapitre 6

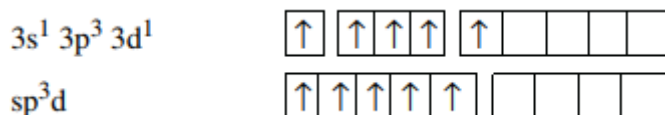


Quel en est le sens physique ?

La configuration électronique externe de P ($Z = 15$, groupe 15) est :



Une telle configuration ne permet pas l'établissement de cinq liaisons de covalence simple avec respectivement 5 atomes de fluor, possédant chacun un seul électron célibataire ($\overline{\text{F}}\cdot$). Il faut donc considérer que, lors de l'établissement des liaisons, l'énergie dégagée permet la promotion d'un électron 3s de P dans une orbitale 3d vacante, et la formation de 5 O.A. hybrides sp^3d , décrivant chacune un électron.



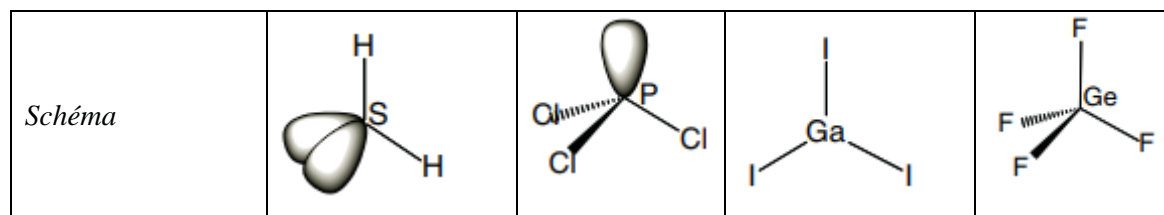
L'azote ($Z = 7$, groupe 15 comme P), de configuration externe $2s^2 2p^3$, appartient lui, à la deuxième période. Il ne possède pas de sous-couche d, et ne peut donc pas se trouver en état d'hypervalence comme P. Par conséquent, NF_5 ne peut pas exister.

Conclusion : il ne peut y avoir hypervalence que pour les éléments possédant une sous-couche d, c'est-à-dire les éléments de la troisième période, ou d'une période supérieure.

b) Les résultats sont résumés dans les tableaux ci-dessous.

Composé	H_2S	PCl_3	GaI_3	GeF_4
Atome central (Z, groupe)	S ($Z = 16$, Gr. 16)	P ($Z = 15$, Gr. 15)	Ga ($Z = 31$, Gr. 13)	Ge ($Z = 32$, Gr. 14)
Électrons de valence	$6 + 2 \times 1 = 8$	$5 + 3 \times 7 = 26$	$3 + 3 \times 7 = 24$	$4 + 4 \times 7 = 32$
Paires à répartir	4	13	12	16
Lewis				
VSEPR	AX_2E_2	AX_3E	AX_3	AX_4
Hybridation atome central	sp^3	sp^3	sp^2	sp^3
Géométrie de base	tétraèdre	tétraèdre	triangle équilatéral	tétraèdre
Forme	triangle (isocèle)	pyramide	triangle (équilatéral)	tétraèdre

Corrigés des exercices du Chapitre 6

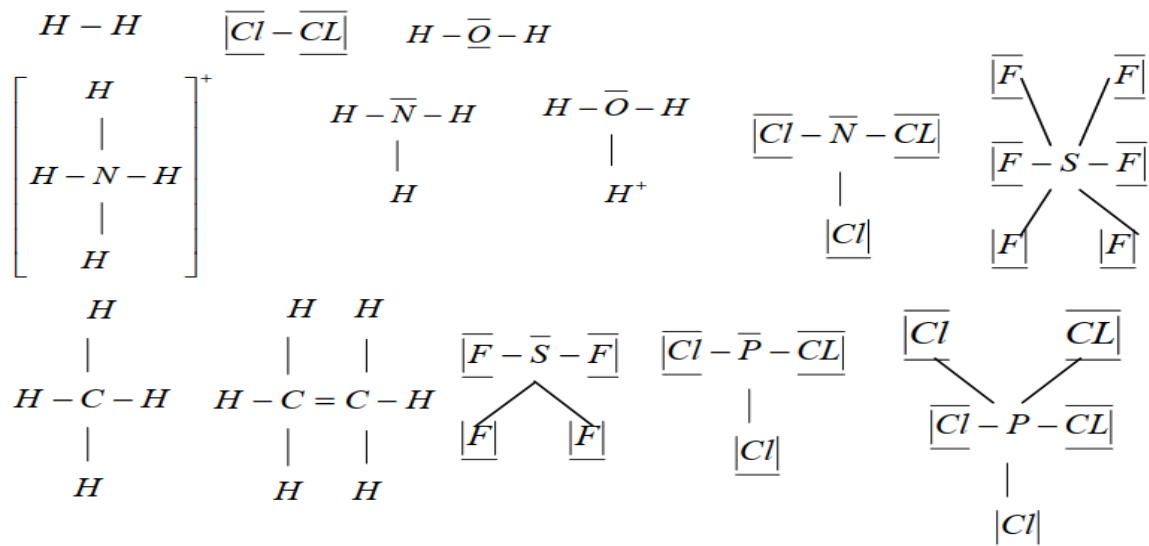


Composé	AsCl ₅	SF ₄	SF ₆	IF ₇
Atome central (Z, groupe)	As (Z = 33, Gr. 15)	S (Z = 16, Gr. 16)	S (Z = 16, Gr. 16)	I (Z = 53, Gr. 17)
Électrons de valence	5 + 5 x 7 = 40	6 + 4 x 7 = 34	6 + 6 x 7 = 48	7 + 7 x 7 = 56
Paires à répartir	20	17	24	28
Lewis	 Hypervalence pour As	 Hypervalence pour S	 Hypervalence pour S	 Hypervalence pour I
VSEPR	AX ₅	AX ₄ E	AX ₆	AX ₇
Hybridation atome central	sp ³ d	sp ³ d	sp ³ d ²	sp ³ d ³
Géométrie de base	bipyramide à base triangulaire	bipyramide à base triangulaire	bipyramide à base carrée (octaèdre)	bipyramide pentagonale
Forme	bipyramide à base triangulaire	tétraèdre appelé « bascule »	octaèdre	bipyramide pentagonale
Schéma		 Les doublets non liants, volumineux, sont toujours dans le plan équatorial.		

c) Les molécules dont la symétrie n'est pas telle que la somme vectorielle des moments de liaison n'est pas nulle sont polaires. Il s'agit de H₂S ; PCl₃ ; SF₄.

Solution de l'exercice 6 :

1. Notation de Lewis des molécules et ions suivants :



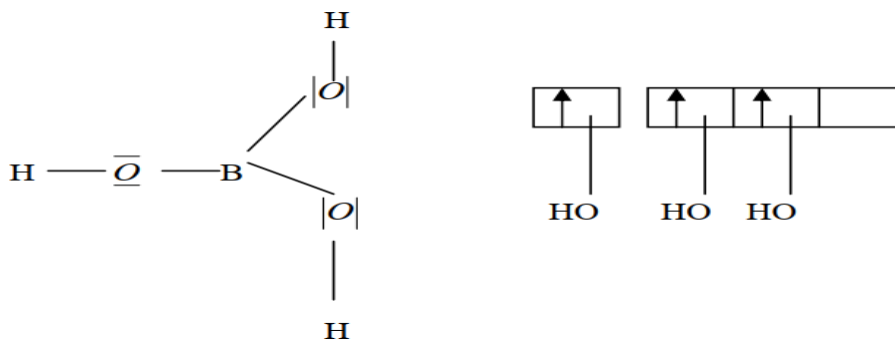
2. Règle de l'Octet : Les atomes caractérisés par $Z > 4$ tendent à posséder 8 électrons sur leur couche périphérique afin d'acquies un état stable.

Limite du modèle de l'octet

- ✓ La règle de l'octet ne s'applique strictement qu'aux atomes C, N, O et F de la 2^e période du tableau périodique.
- ✓ Ces atomes ne peuvent posséder que huit électrons au maximum sur leur couche périphérique (couche de valence).
- ✓ Par contre, un atome peut posséder
 - soit moins de huit électrons autour de lui : c'est le cas du bore
Exemple : H₃BO₃
 - soit plus que huit électrons sur sa couche M (troisième période) : c'est le cas du phosphore.

Exemple : PCl₅

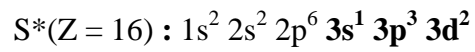
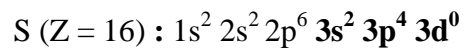
B : $1s^2 2s^2 2p^1$ B*(état excité) : $1s^2 2s^1 2p^2$



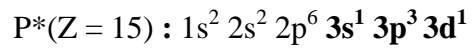
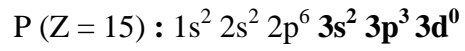
Corrigés des exercices du Chapitre 6

Les composés qui ne respectent pas la règle de l'Octet sont : **SF₄** ; **SF₆** ; **PCl₅**

3. Formation des molécules **SF₆** et **PCl₅**.



6 électrons célibataires



5 électrons célibataires

Le soufre et le phosphore sont des atomes de la 3e période. Ils peuvent donc loger plus de 8 électrons en utilisant les orbitales atomiques 3d.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Grisela Boeck, Précis de chimie, Paris, 2006
- P. ARNAUD et col., chimie générale, le cours de Paul Arnaud chimie générale : 8^e édition, 2016.
- G. Drut-Grevoz, chimie générale-chimie minérale, 2009
- Richard MAUDUIT, Éric WENNER, Chimie générale en 30 fiches, 2008.
- Livre Chimie Le Minimum à Savoir Jacques LE COARER
- Cours d'atomistique R. SALGHI, L. BAZZI, A. BELHACHEMI, ENSA AGADIR
- Livre Chimie générale Steven S. Zumdahl
- Livre structure de la matière. Cinétique chimique
- CONDAT M., KAHN O. ET LIVAGE J., Chimie théorique : concepts et problèmes, Hermann, Paris, 1972.
- LISSILLOUR R., Chimie théorique, Dunod, Paris, 2001
- Cours chimie Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie Michel GUYMONT
- PAULING L. ET WILSON E.B., Introduction to quantum mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935.
- Jacqueline Ficini, Nicole Lunnbroso-Bader, Jean Claude Depezay, 4^e édition, 1986, paris.
- Jerome L, Rosenberg, chimie générale cours et problèmes 6^e édition, 1985, paris.
- Livre EXERCICES RÉSOLUS DE CHIMIE PHYSIQUE, Les cours de Paul Arnaud, 3^e édition, 2008, paris.
- Livre CAPES de Sciences physiques, Stéphane BACH, François BUET,
- GisèleVOLET, tome 2 – chimie cours et exercices, 3^e édition.
- Livre chimie générale, Élisabeth Bardez, 2009, paris.