

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



جامعة باجي مختار- عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

قسم الكيمياء

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Support de cours

Chimie Générale

(Structure De La Matière –Chimie I)

Tronc Commun Sciences et Technologie
-1ère-Année

Réalisé par :

Dr. ABDERRAHIM Karima

Maître de Conférences classe B

Année universitaire 2021/2022

Avant-propos

Ce présent polycopié de « Structure de la Matière » s'adresse aux étudiants de première année universitaire, il intéresse notamment les étudiants en Sciences et Technologie-1ère-Année et ceux qui préparent le tronc commun LMD (Sciences de la Matière, Sciences de Mines etc...) Il sera également utile aux chercheurs en laboratoire de recherche fondamentale ou appliquée confrontés à des questions de structure de la matière au cours de leurs travaux.

Ce Manuel « Structure de la Matière » constitué de six chapitres comprenant 100 pages, positionnées entre un ouvrage d'initiation et un ouvrage de recherche, apporte un approfondissement de la structure de la matière nécessaire aux différentes disciplines relatives aux sciences chimiques ou des matériaux. Une série d'ouvrages de référence abordant l'ensemble des notions et des méthodes.

Très pédagogique, il s'appuie sur un texte clair et concis, illustré de nombreux schémas didactiques. Les bases théoriques sont présentées de manière logique et progressive au fil des chapitres, avec des exercices corrigés dans chaque chapitre.

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

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des principaux constituants de la matière mise en évidence ; Expérience de J.J. Thomson et l'Expérience de Rutherford.

Le troisième chapitre est abordé l'étude des différents types de radioactivité.

Le quatrième chapitre traite la quantification de l'énergie dans le modèle semi-atomique (dualité onde-corpuscule de la lumière, spectre optique de l'hydrogène, modèles classiques de l'atome, spectre des ions hydrogénoïdes, etc...).

Le cinquième chapitre est consacré à la classification périodique des éléments où seront traités plusieurs points (principe de la classification périodique, lois et propriétés, propriétés physiques et chimiques des familles d'éléments, les familles chimiques).

Le dernier chapitre est réservé à la liaison chimique (la liaison ionique, la liaison covalente, structure de Lewis, la méthode VSEPR, la liaison covalente dans le modèle quantique, hybridation des orbitales atomiques).

Tables des matières

I.1. Les états de la matière.....	1
I.2. Changement d'états de la matière.....	1
I.3. Lois pondérales.....	2
I.3.1. La réaction chimique.....	2
I.3.2. Conservation de la masse (loi de Lavoisier 1774).....	2
I.3.3. Loi des proportions définies (Proust 1805).....	3
I.3.4. Loi des proportions multiples (Dalton 1808).....	3
I.4. Aspect qualitatif de la matière.....	4
I.4.1. Atome /Molécule.....	4
I.4.2. La Molécule.....	4
I.4.3. Corps pur, corps simple et corps composé.....	4
I.4.4. Les Solutions.....	4
I.4.4.1. Définition.....	4
I.4.4.2. Préparation des solutions aqueuses.....	5
I.4.4.3. Dilution.....	5
I.5. Aspect quantitatif de la matière.....	6
I.5.1. Rappels.....	6
I.5.2. Expressions de quantité.....	7
I.5.3. Concentration.....	8
I.5.3.1. Concentration molaire (Molarité).....	8
I.5.3.2. Concentration normale (normalité).....	8
I.5.3.3. Relation entre la molarité et la normalité.....	9
I.5.3.4. Molalité (m).....	10
I.5.3.5. Pourcentage massique.....	10
I.5.3.6. Masse volumique.....	11
I.5.3.7. Densité.....	11
Exercices Chapitre I.....	13
Corrigés des exercices chapitre I.....	14

II.1. Mise en évidence des constituants de la matière.....	17
a. L'électron	17
Calcul de e/m (Expérience de JJ Thomson).....	17
Détermination de la charge de l'électron (Expérience de Millikan).....	18
b. Le proton (Expérience de Rutherford)	19
c. Le neutron (Expérience de Chadwick)	19
II.2. Constitution du noyau atomique	20
II.3. Caractéristiques des atomes.....	20
II.4. Isotopie et abondance relative des différents isotopes.....	21
II.5. Energie de liaison et de cohésion des noyaux.....	23
II.5.1. Défaut de masse	23
II.5.2. Energie de liaison	23
II.5.3. Energie de cohésion	24
II.6. Stabilité des noyaux	24
II.6.1. Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston	24
II.6.2. Stabilité et nombre de nucléons.....	25
Exercices Chapitre II.....	26
Corrigés des exercices chapitre II.....	27

III. Radioactivité- Réactions Nucléaires.....	30
III.1. Propriétés de la désintégration	30
III.3. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires.....	33
a- transmutations nucléaires	33
b- La fission nucléaire	33
c- La fusion nucléaire	34
III.4. Cinétique de la désintégration radioactive.....	35
a) La loi de désintégration radioactive.....	35
III.5. Énergie nucléaire.....	37
III.5.1 Masse et énergie : relation d'Einstein.....	37
III.5.1.1 Équivalence masse-énergie	37
III.5.2. Unités de masse et d'énergie.....	37
III.6. Énergie de liaison du noyau.....	37
III.6.1. Energie de liaison par nucleon	37
III.6.2. Variation de masse et bilan d'énergie d'une réaction nucléaire.....	38
III.7 Applications de la radioactivité	38
III.7.1.Positive	38
III.7.2.Négative.....	38
Exercices Chapitre III.....	39
Corrigés des exercices chapitre III.....	40

IV Structure Électronique De L'Atome.....	42
IV.1. Modèle de Rutherford.....	42
IV.2.Modèle de Bohr.....	42
IV.2.1. Description (Cas de l'atome d'hydrogène)	42
IV.2.2. Postulats de Bohr	42
IV.2.3. Calcul de Bohr.....	43
IV.2.4.Expression de l'énergie totale	44
IV.3. Absorption et émission de la lumière	45
IV.4. Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène.....	46
IV.5. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.....	46
IV.6. Spectre d'absorption	47
IV.7. Énergie d'ionisation.....	49
IV.8. Application de la théorie de Bohr aux hydrogéoïdes	49
IV.8.1.. Définition d'un hydrogéoïde	49
a) Etablissement de r_n	50
b) Etablissement de E_n	50
c) Relation de Balmer.....	50
d) Energie d'ionisation de l'hydrogéoïde	50
IV.9. Application de la théorie de Bohr à un atome polyélectronique	51
IV.10. Insuffisance de la théorie de Bohr	51
IV.11.Dualité onde –corpuscule et relation de Broglie.....	52
IV.11.1 Aspect ondulatoire de la matière	52
IV.12.Fonction d'onde et équation de Schrödinger.....	52
IV.12.1.Equation de Schrödinger.....	52
IV.13.Les nombres quantiques.....	53
IV.14.Règle de remplissage	56
IV.14.2.Principe d'énergie croissante	57
IV.14.3. Règle de KLECHKOWSKI.....	57
IV.14.4.Règle de Hund.....	59
Exercices Chapitre IV	60
Corrigés des exercices chapitre IV	61

V. La classification périodique des éléments.....	63
V.1 La classification de Mendeleïev (1869).....	63
V.2 Description du tableau périodique actuel.....	63
V.3. Propriétés physiques des éléments.....	64
V.3.1. Les métaux.....	64
V.3.2. Les non-métaux.....	64
V.3.3. Les semi-métaux.....	65
V.4.Les familles (colonnes).....	65
V.5.Les propriétés périodiques	66
V.5.1.Énergie d'ionisation (E_i).....	67
V.5.2. Rayon atomique	68
V.5.3. Affinité électronique A.....	68
V.5.4. Électronégativité « EN »	68
V.5.5. Rayons ionique.....	69
Exercices chapitre V	70
Corrigés des exercices chapitre IV.....	72

VI.1. Théories et différents types de liaisons.....	77
VI.2. Théorie des orbitales moléculaires.....	82
VI.2.1. Méthode de la Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (C.L.O.A.).....	82
VI.2.1.1. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires / Règles générales.....	82
VI.2.2. Ordre de liaison OL	84
VI.2.3. Nature de liaison.....	85
VI.2.4. Stabilité de liaison et de molécules	85
VI.2.5. Propriétés magnétiques	85
VI.3. Structure des molécules polyélectroniques.....	86
VI.3.1. Hypothèse d'hybridation.....	86
VI.3.2. Hybridation des orbitales atomique	86
VI.3.2.1. Hybridation sp (Cas du carbone triplement lié (diagonale))	86
VI.3.2.2. Hybridation sp^2 (cas du carbone doublement lié (trigonal))	87
VI.3.2.3. Hybridation sp^3	87
VI.4. Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques....	88
VI.4.1. Détermination de la géométrie moléculaire	89
Exercices Chapitre VI.....	93
Corrigés des exercices chapitre VI	94

Liste des figures

Chapitre I

Figure	Titre	Page
I.1.	Etats de la matière	01
I.2.	Changement d'état physique de la matière	02
I.3.	Préparation d'une solution	05

Chapitre II

Figure	Titre	Page
II.1.	Expérience de JJ Thomson	17
II.2.	Explication de l'expérience de JJ Thomson	18
II.3.	Expérience de Millikan	18
II.4.	Schéma de l'expérience de Rutherford	19
II.5.	Structure de l'atome	20
II.6.	Atome d'hydrogène	21
II.7.	Dispositif de BAINBRIDGE	22
II.8.	Représentation symbolique des isotopes de l'hydrogène et de l'hélium.	23
II.9.	Courbe d'Aston	24
II.10.	Représentation de Z en fonction de n	25

Chapitre III

Figure	Titre	Page
III.1.	Influence d'un champ électrique sur la trajectoire des particules radioactives	30
III.2.	Émission γ après un processus de désintégration β	32
III.3.	Fission nucléaire	34
III.4.	Fusion nucléaire	34

Chapitre IV

Figure	Titre	Page
IV.1.	Absorption et émission de la lumière	46
IV.2.	Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène	46
IV.3.	Schéma de principe du montage pour l'obtention d'un spectre	47
IV.4.	d'émission de l'hydrogène	
IV.5.	Spectre d'absorption	47
IV.6.	Les différentes séries de spectres	49
	Règle de KLECHKOWSKI	57

Chapitre V

Figure	Titre	Page
V.1.	Énergie de 1 ^{ère} ionisation des éléments en fonction du nombre atomique Z	68

Chapitre VI

Figure	Titre	Page
VI.1.	La molécule H ₂ O	79
VI.2.	Composantes du moment dipolaire des molécules BF ₃ et CF ₄	80
VI.3.	Molécule H ₂	83
VI.4.	Diagramme d'énergie moléculaire	84

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau	Titre	Page
I.1.	Tableau descriptif	03

Chapitre IV

Tableau	Titre	Page
IV.1.	Les différentes raies de spectre	48

Chapitre V

Tableau	Titre	Page
V.1	Tableau de classification périodique des éléments	64

Chapitre VI

Tableau	Titre	Page
VI.1	Les règles générales représentant la géométrie moléculaire	91
VI.2	Correspondance entre Hybridation et VSEPR	91

Liste des symboles

Symboles	Signification	Unités
-----------------	----------------------	---------------

C_X	la concentration de l'espèce X (soluté) en solution	mole /L
n_X	la quantité de matière de X ou nombre de mole de soluté	mole
V_{solution}	le volume de la solution	ml
EG_{Soluté}	nombre d'équivalents-grammes de soluté	éq-g
C_N	Concentration normale	N
P. m	Le pourcentage massique	(%)
f_m	La fraction molaire	/
ρ	La masse volumique	Kg.m⁻³
d	La densité des gaz	/
m_p	La masse du proton	Kg
m_n	La masse du neutron	Kg
Δm	Le défaut de masse	Kg
E_l	Energie de liaison du noyau	J, eV ou MeV
C	Vitesse de la lumière dans le vide	m /s
λ	Constante de désintégration ou constante radioactive unité de temps	s⁻¹, min⁻¹, h⁻¹, an⁻¹ ..
A	L'activité	dps , dpm ,dph ,Bq et Ci
m	Masse du système en kilogrammes	kg
c	Vitesse de la lumière	c = 3.10⁸ m.s⁻¹
h	Constante de Planck	h = 6,626.10⁻³⁴ J.s
λ	Longueur d'onde	nm

Liste des abréviations

NaCl : Chlorure de sodium

H₂O : Molécule d'eau

HCl : L'acide chlorhydrique

N_A : Nombre d'Avogadro

C_M : La concentration molaire (la molarité)

C_N : La concentration normale (la normalité)

M : La concentration molale (la molalité)

F_s : Force de stocks

F_e : Force électrique

P : Poids de la goutte

F_a : Poussée d'Archimède

A : Nombre de masse, il désigne le nombre de proton 'P' et de neutron 'n'.

Z : Numéro atomique ou nombre de charge, il désigne le nombre de proton.

n : Nombre de neutron ($n = A - Z$).

M_{moy} : La masse atomique moyenne naturelle

X_i : Le pourcentage de chaque constituant

E_T : Energie totale

E_C : Energie cinétique

E_P : Energie potentielle

v : Vitesse tangentielle de l'électron

F_c : La force centrifuge

E_i: état initial

E_f: état final

ν: fréquence de la radiation

Z_{eff}: Z effectif

EN : L'électronégativité

A : Affinité électronique

R_a : Rayon atomique

OM : Orbitale moléculaire

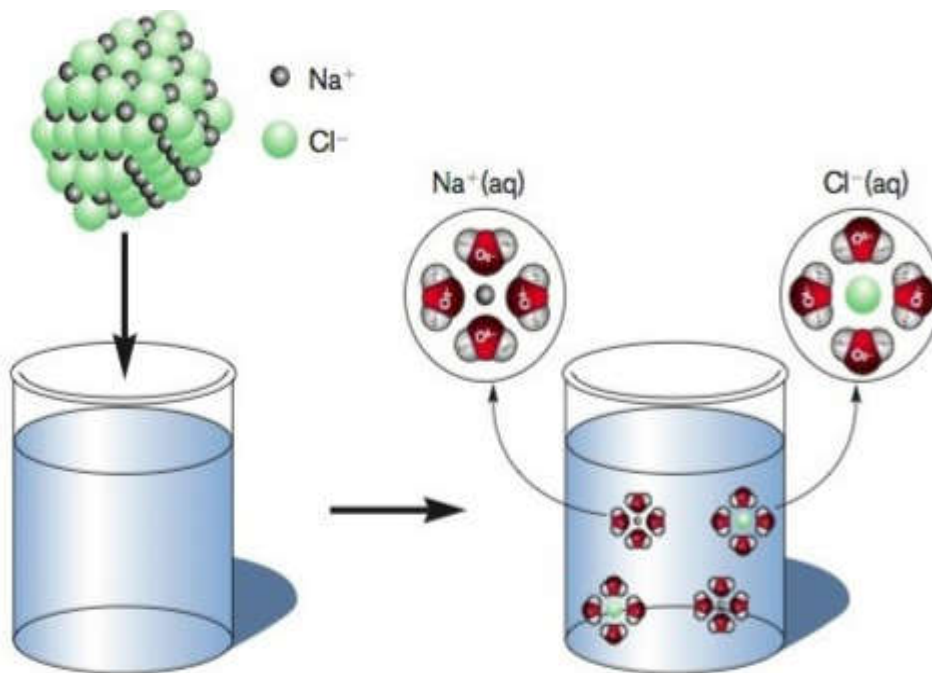
OA : Orbitale atomique

C.L.O.A. : Méthode de la Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques

VSEPR : Valent Schel Electron Pair Repulsion

Chapitre I

Notions Fondamentales



I.1. Les états de la matière

La matière existe sous trois états : solide, liquide et gazeux.

- **L'état solide** : est un état condensé, il est caractérisé par l'existence d'une forme et d'un volume bien défini. Les solides possèdent une certaine rigidité.
- **L'état Liquide** : est aussi un état condensé dans lequel le volume est défini mais la forme est variable. Il prend la forme du récipient qu'il occupe.
- **L'état gazeux** : les gaz se trouvent dans un état dispersé (non condensé), dans lequel ni le volume ni la forme sont définis. Il prend le volume et la forme de son contenant.

Les solides et les liquides sont très peu compressibles par contre les gaz sont très compressibles.

La masse volumique des solides est de l'ordre de quelque milliers de Kg.m^{-3} . Par contre la densité des gaz est de l'ordre de Kg.m^{-3}

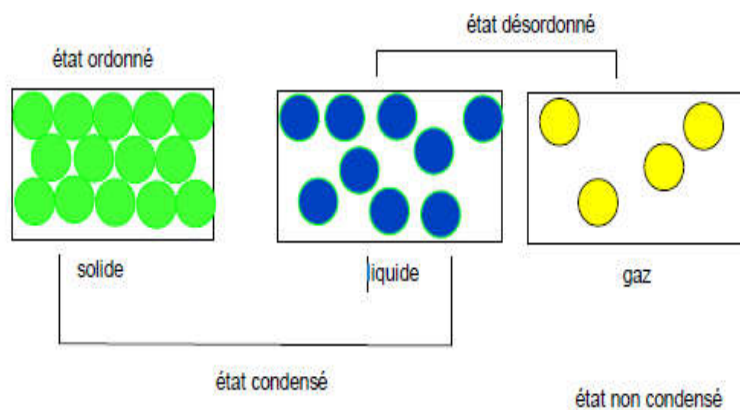


Figure I.1. Etats de la matière

I.2. Changement d'états de la matière

Est une transformation d'état physique qui permet le passage d'un solide au liquide et du liquide au gaz ainsi que d'un solide à un gaz. Le passage entre états est représenté dans le schéma ci-dessous :

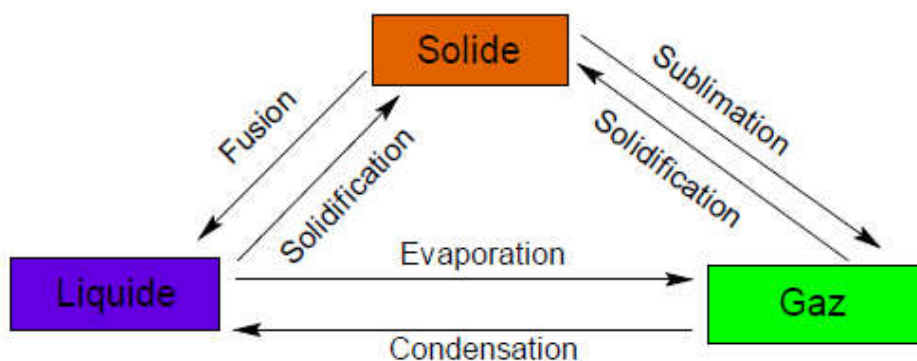


Figure I.2. Changement d'état physique de la matière

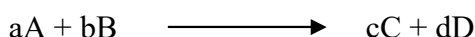
I.3. Lois pondérales

Les lois pondérales de la chimie, c'est-à-dire les lois relatives aux pesées et par conséquent aux masses sont nées de l'observation macroscopique de la matière.

I.3.1. La réaction chimique

Une réaction chimique correspond à la transformation d'espèces chimiques (molécules, atomes ou ions) en d'autres espèces chimiques.

Les corps qui réagissent entre eux pour disparaître sont appelés réactifs. Les corps qui sont formés au cours de la réaction sont appelés produits (de la réaction).

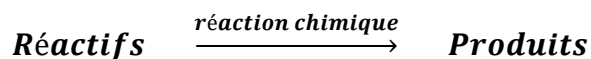


I.3.2. Conservation de la masse (loi de Lavoisier 1774)

Antoine Laurent Lavoisier développe l'étude des bilans massiques des réactions chimiques grâce à des pesées rigoureuses des réactifs et des produits. Il énonce en 1774, la loi de conservation de la matière :

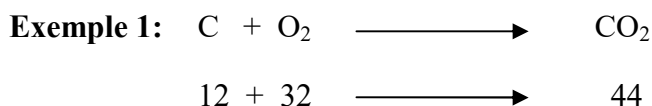
La masse totale des produits formés est égale à la masse totale des réactifs consommés.

On la schématise comme suit :



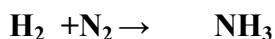
On aura que : $\sum \text{Masse réactifs} = \sum \text{Masse des produits}$.

Donc il n'y a pas de gains ou de pertes de masse au cours d'une transformation chimique.



Exemple 2 : 2g de H₂ se combinent avec 16 g d'oxygène pour donner 18 g de H₂O

Application : la réaction de synthèse de l'ammoniaque est donné par :



- 1- Calculer la masse de NH_3 produit lors de la réaction de 1,34g N_2 avec une quantité suffisante de H_2 .
- 2- Calculer le nombre de mole de NH_3 produit si la quantité de H_2 consommé au cours de la réaction est égale à 30g ?

I.3.3. Loi des proportions définies (Proust 1805)

Si des éléments se combinent, pour former un corps composés les proportions des masses des éléments combinés sont invariables. La proportion en poids des éléments est toujours la même.

Exemple:

La proportion du H_2O est 11,2% de H et 88,8% de O.

18g Eau \longrightarrow 100%

16g Oxygène \longrightarrow x

2g Hydrogène \longrightarrow y

$$x = (16 \cdot 100) / 18 = 88,8$$

$$y = (2 \cdot 100) / 18 = 11,2$$

I.3.4. Loi des proportions multiples (Dalton 1808)

Quand deux éléments s'unir en donnant plusieurs composés le rapport des masses des éléments qui s'unissent à une masse de l'autre dans deux ces combinaisons est égal au rapport de deux nombre entiers.

Tableau I.1 : Tableau descriptif

Composé	Unité de masse d'oxygène par unité de masse de carbone/N	Composé	Unité de masse d'oxygène par unité de masse de carbone/C	Composé	Unité de masse d'oxygène par unité de masse de carbone/Cl
NO	$\frac{16}{14} = 1,14$	CO	$\frac{16}{12} = 1,33$	ClO	$\frac{16}{35} = 0,46$
NO ₂	$\frac{2 \times 16}{14} = 2 \times 1,14$	CO ₂	$\frac{32}{12} = 2 \times 1,33$	ClO ₃	$\frac{48}{35} = 3 \times 0,46$

I.4. Aspect qualitatif de la matière

I.4.1. Atome /Molécule

La matière est formée à partir de grains élémentaires appelées **Atome**.

Atome : qui ne peut pas être coupé.

L'atome est infiniment petit, sa masse est de l'ordre de grandeur de 10^{-26} Kg. La dimension de l'atome est de quelque Å. $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m} = 10^{-8}\text{cm}$.

L'atome n'est pas insécable, sa rupture conduit à des particules identiques pour toute la matière (Protons, Neutrons et Électrons).

I.4.2. La Molécule

La molécule est formée par l'assemblage de particules neutre qui sont les atomes.

Les atomes  les molécules

I.4.3. Corps pur, corps simple et corps composé

Les corps simples

Sont formés de molécules constituées de même atomes.

Exemple : O_2 , Br_2 , I_2 ,

Les corps composés

Sont formés de molécules constituées de différents atomes.

Exemple : H_2O , NaCl , CaCl_2 .

Comment caractériser les corps purs??

Réponse: on caractérise les corps purs par des constantes physiques telles que le point de fusion, le point d'ébullition, la masse volumique

I.4.4. Les Solutions

Dans la nature, très peu de substances pures sont trouvées telles quelles, tandis qu'il est très fréquent de rencontrer des solutions. De plus, la plupart des réactions chimiques qui sont mises en œuvre dans les laboratoires et dans les industries ainsi que la plupart des réactions qui ont lieu dans les organismes vivants ne se produisent pas entre des solides, des liquides et des gaz purs, mais plutôt dans des solutions.

I.4.4.1. Définition

Une solution est définie comme un mélange homogène d'espèces chimiques différentes (molécules ou ions) constitué par un solvant liquide en grande quantité et un ou plusieurs composés appelés solutés, dissous en petites quantités.

Soluté : Un soluté est une espèce chimique (moléculaire ou ionique) qui se dissout.

Solvant : Un solvant est une phase fluide qui a le pouvoir à dissoudre un soluté solide, liquide ou gazeux.

Lorsque le solvant dissout le soluté, une solution est obtenue



Figure I.3. Préparation d'une solution

I.4.4.2. Préparation des solutions aqueuses

➤ Par dissolution d'un solide

La dissolution a pour effet de disperser les entités chimiques constituant le soluté.

Une solution aqueuse peut s'obtenir en dissolvant dans l'eau des solutés sous forme solide

➤ Par dissolution d'un gaz

Une solution aqueuse peut s'obtenir en dissolvant dans l'eau des composés gazeux.

Exemple :

Le chlorure d'hydrogène HCl est un gaz suffocant, à saveur acide, facilement liquéfiable. Il est très soluble dans l'eau (825 g/L à 0 °C) ; cette dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur.

D'autres gaz comme le dioxygène et le dioxyde de carbone peuvent également se dissoudre dans l'eau.

➤ Par dissolution d'un liquide

Une solution aqueuse peut également s'obtenir en dissolvant dans l'eau des composés liquides.

4. Par dilution d'une solution (la solution fournie est en général appelée **solution mère**).

I.4.4.3. Dilution

La dilution d'une solution aqueuse consiste, en ajoutant du solvant, à obtenir une solution moins concentrée. La solution initiale de concentration supérieure est appelée **solution-mère**.

La solution finale de concentration **inférieure** (solution diluée) est appelée solution-fille.

Lors d'une dilution, il y a conservation de la quantité de la matière de soluté de telle sorte que l'on peut écrire

$$n_i = n_f$$

Cette formule peut être réarrangée sous une forme plus facile à retenir:

$$C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow C_f = \frac{C_i V_i}{V_f}$$

Exemple :

Quel volume de solution de KMnO_4 0,10 mol/L faut-il utiliser pour préparer 50 mL d'une solution de KMnO_4 0,02 mol/L?

Solution :

$$C_i = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}, V_i = ?, \quad C_f = 2.10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}, V_f = 50 \text{ mL}$$

$$V_i = \frac{C_f V_f}{C_i} = \frac{2.10^{-2} \times 50}{0,1} = 10 \text{ mL}$$

I.5. Aspect quantitatif de la matière

I.5.1. Rappels

- **La mole**

C'est une quantité commode qui représente un nombre donné de molécules dans les conditions normales. Elle a été définie comme la masse en gramme de toute substance numérique égale à la masse moléculaire. Son symbole est « **Mole** ».

Exemple: $\text{O}_2 \longrightarrow 32\text{g} = 1\text{Mole}$.

$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 18\text{g} = 1\text{Mole}$.

$\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 98\text{g} = 1\text{Mole}$.

- **Combien de molécules contient une Mole? (Nombre d'Avogadro)**

Une Mole est une quantité de substances dont le système contient $6,023 \cdot 10^{23}$ molécules.

$$N_A = 6,023. 10^{23} \text{ mol}$$

Par analogie avec la Mole ou molécule gramme on déduit un atome gramme = N atomes.

Exemple: $\text{H}_2\text{O} = 18\text{g} = 1\text{Mole} = 6,023. 10^{23}$ molécules H_2O .

Un atome gramme représente un lot de $6,023. 10^{23}$.

N_A molécules = une mole de molécules.

Exemple : Une mole de H_2 contient N_A molécules H_2 c'est-à-dire $6,023.10^{23}$ molécules.

- **Masse atomique**

Où atome gramme est la masse d'une mole d'atomes, elle caractérise un élément chimique X.

Exemple :H : 1 g.mole⁻¹ ;F : 19 g.mole⁻¹ ;Na : 23 g.mole⁻¹ ;Cl : 35,45 g.mole⁻¹.

- **Masse moléculaire**

Où molécule-gramme est la masse d'une mole de molécule, elle est égale à la somme des masses atomiques des éléments qui compose la molécule.

Exemple :H₂ : 2 g.mole⁻¹ ;F₂ : 32 g.mole⁻¹ ;H₂O : 18 g.mole⁻¹ ;HCl : 36,45 g.mole⁻¹ ;H₃PO₄ : 98g.mole⁻¹.

- **Unité de masse atomique (u.m.a)**

La masse d'une mole de carbone 12 est égale à 12g. quelle est donc la masse d'un seul atome ?

$$a = \frac{12}{N_A} g$$

L'unité de masse atomique est définie comme la fraction 1/12 de la masse d'un seul atome de carbone 12.

$$1U. m. a = \frac{1}{12} \times \frac{12}{N_A} = 1,66 \cdot 10^{-24} g = 1,66 \cdot 10^{-27} Kg$$

I.5.2. Expressions de quantité

Une quantité de matière peut s'exprimer soit :

En masse : par exemple 58,5 g de sel (NaCl).

En volume : pour un gaz ou un liquide pur par exemple 22,4L d'oxygène sous conditions TPN.

En unité de matière : par exemple 1mole d'oxygène.

En équivalents

- **Equivalents acide** : est le nombre de moles des ions H₃O⁺ libérés par une mole d'acide.
- **Equivalents base** : nombre de moles d'acide capable de libérer en solution une mole d'ions OH⁻
- **Equivalents redox** : la quantité d'oxydant ou de réducteur mettant en jeu une mole d'électrons.
- **Equivalents sel** : est la masse molaire du sel divisée par le nombre d'atome du métal multipliée par leur nombre d'oxydation.

I.5.3. Concentration

Les études quantitatives des solutions exigent la connaissance de la concentration, soit la quantité de soluté présente dans une quantité donnée de solution. Les chimistes utilisent différentes unités de concentration.

I.5.3.1. Concentration molaire (Molarité)

La molarité est le nombre de mole de soluté présent dans un litre de solution.

Soit C_X ou $[X]$: la concentration de l'espèce X (soluté) en solution (mole /L)

n_X : la quantité de matière de X ou nombre de mole de soluté

V : le volume de la solution.

On a:

$$C_X = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{n_X}{V_{\text{solution}}} \quad (\text{mole L}^{-1})$$

$$1 \text{ mole L}^{-1} = 1 \text{ M (molaire)}$$

Application : Combien de grammes de NaCl sont-ils nécessaires pour préparer 1L de solution 0,2M ?

$$C_X = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_X}{M} \times \frac{1}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow m_X = C_X M V_{\text{solution}} = 0,2 \times 1 \times 58,5 = 11,7 \text{ g}$$

Donc pour préparer 1L d'une solution NaCl 0,2M on pèse 11,7g de sel purs.

I.5.3.2. Concentration normale (normalité)

La normalité est une unité de concentration qui exprime le nombre d'équivalents-grammes de soluté présents dans un litre de solution.

La normalité est donc le nombre d'équivalents- grammes de soluté dans un litre de solution, ce qui s'écrit ainsi :

$$C_N = \frac{EG_{\text{soluté}}}{V_{\text{Solution}}}$$

EG : nombre d'équivalents-grammes de soluté (éq-g).

$$EG = \frac{m}{MG} = \frac{m}{\frac{M}{Z}} = \frac{m}{M} Z = n \cdot Z$$

$$C_N = \frac{m_{\text{soluté}} Z}{M_{\text{soluté}} V_{\text{Solution}}} = \frac{n_{\text{soluté}} Z}{V_{\text{Solution}}} = Z C_M$$

I.5.3.3. Relation entre la molarité et la normalité

$$C_N = Z C_M$$

- **Equivalents acide :**

Est le nombre de moles des ions H_3O^+ libérer par une mole d'acide.

$$EG_{\text{acide}} = \frac{m}{M} Z_{H_3O^+} = n Z_{H_3O^+}$$

Exemple : Mono-acide comme HCl, HNO_3 , CH_3COOH $Z=1 EG_{\text{mono-acide}} = n$

Le nombre d'équivalents-grammes d'un mono-acide = nombre de mole d'acide

- **Equivalents base :**

Nombre de moles d'acide capable de libérer en solution une mole d'ions OH^- (ou le nombre de mole de base capable de fixer une mole d'ions H_3O^+).

$$EG_{\text{Base}} = \frac{m}{M} Z_{OH^-}$$

Exemple :

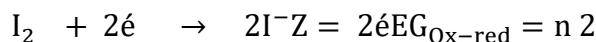
Mono-acide comme NaOH, KOH, $EG_{\text{mono-base}} = n$

- **Equivalents redox**

la quantité d'oxydant ou de réducteur mettant en jeu une mole d'électrons.

$$EG_{\text{Oxred}} = n Z_e$$

Exemple :

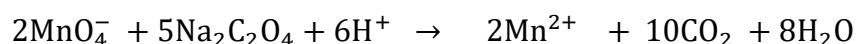


On a deux électrons mise en jeu dans la réaction de la réduction de I_2



Application :

Le titrage de 500mL de $Na_2C_2O_4$ 0,05251M a requis 38,71mL d'une solution de permanganate de potassium :



Calculer la molarité de la solution de $KMnO_4$.

- **Equivalents sel**

Est la masse molaire du sel divisée par le nombre d'atome du métal multipliée par leur nombre d'oxydation.

Exemple: Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $AgNO_3$

$$EG_{\text{sel}} = n \cdot (\text{nbre d'ox} \times \text{nbre d'atome métal})$$

I.5.3.4. Molalité (m)

La molalité d'une espèce dans une solution est le nombre de moles de ce soluté par kilogramme de solvant :

$$m = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}(\text{Kg})} \text{ (mole. Kg}^{-1}\text{)}$$

La molalité d'une espèce dans une solution est le nombre de moles de ce soluté par litre de solvant :

$$m = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}(\text{L})} \text{ (mole. L}^{-1}\text{)}$$

Exemple : La concentration molaire d'une solution dans laquelle 49 g de H_2SO_4 est dissous dans 750 g d'eau sera :

$$m = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}(\text{Kg})} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M \cdot m_{\text{solvant}}} = \frac{49}{98 \times 750 \cdot 10^{-3}} = 0,67 \text{ mole. Kg}^{-1}$$

Application :

Une solution d'hydroxyde de sodium est préparée en mélangeant 1 mol de NaOH avec 500 g d'eau. Trouvez la molalité de cette solution.

I.5.3.5. Pourcentage massique

Le pourcentage massique est défini comme étant le rapport entre la masse d'un soluté et la masse d'une solution multiplié par 100 pour cent.

$$P. m(\%) = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}} + m_{\text{soluté}}} \times 100 = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \times 100$$

Le pourcentage massique ne s'accompagne pas d'une unité puisque ce pourcentage est le rapport entre deux quantités semblables.

Dans le commerce, la médecine et les autres champs d'application de la chimie, les mesures (m/m) sont souvent utilisées et sont appelées «concentration en pourcentage massique» ou simplement «concentration en pourcentage».

Exemple :

Une solution contenant 5 g de NaCl dans 95 g de H_2O est une solution à 5% de NaCl.

Application :

Une solution est faite à partir de trois substances : 20 g d'éthanol, 29 g d'eau et 1 g de chlorure de sodium. Quel est le pourcentage massique de l'alcool?

$$P. m(\%) = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}} + m_{\text{soluté}}} \times 100 = \frac{20}{20 + 29 + 1} \times 100 = 40\%$$

Le pourcentage massique de l'alcool est de 40%.

C'est le rapport du nombre de mole de soluté par le nombre total de mole de tous les constituants.

La somme des fractions molaires de tous les constituants d'une solution égale à 1.

La fraction molaire est définie comme étant le nombre de moles d'un constituant divisé par le nombre total de moles des constituants de la solution.

$$f_{\text{solut}} = \frac{n_{\text{solut}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{solut}}}$$

$$f_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{solut}}}$$

La fraction molaire ne s'accompagne pas d'une unité puisqu'elle est aussi le rapport entre deux quantités semblables. Et la somme des fractions molaires est égale à l'unité.

$$\sum f_x = 1$$

Exemple :

La fraction molaire d'une solution qui est préparée en ajoutant 200,4 g d'éthanol pur (C₂H₅OH)

dans 143,9 g d'eau sera : Fraction massique : $f_{\text{solvant}} = \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{solut}}} = \frac{\frac{200,4}{46}}{\frac{200,4}{46} + \frac{143,9}{18}}$

$$f_{\text{solut}} = \frac{8}{4,36+8} = 0,64, \quad f_{\text{solvant}} = \frac{4,36}{4,36+8} = 0,36$$

I.5.3.6. Masse volumique

La masse volumique dont le symbol est ρ représente la quantité de matière par unité de volume. Dans le système SI, la masse volumique s'exprime en Kg.m⁻³. Elle est définie par la relation suivante :

$$\rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} \quad (\text{Kg. m}^{-3})$$

I.5.3.7. Densité

La densité est le rapport entre la masse d'une substance et la masse d'un même volume d'eau. Dans le cas des solutions aqueuses la densité représente le rapport des masses volumiques d'une solution par rapport à celle de l'eau

$$d = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad (\text{sans unité})$$

La densité des gaz est le rapport entre leur masse volumique et celle d'un gaz de référence, l'air, pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

$$d = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{Air}}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{1,29}$$

Pour la densité des solides et des liquides, on prend comme référence de l'eau à 4°C, température pour laquelle la masse volumique de l'eau est maximale (999,973kg.m³).

La densité d'une solution aqueuse = masse volumique

Pour l'air, pris dans les conditions normales de température et de pression ($t = 0^\circ\text{C}$ et $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{Pa}$), on a $1,2927 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, c'est-à-dire à peu près $1,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, ou encore $1,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

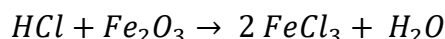
Application 1 : Calculer la concentration molaire d'une solution HNO_3 dans une solution qui a une densité 1,42 et qui contient 70% en masse de HNO_3 .

Réponse : $C = 16\text{M}$

Application 2 : Comment préparer 100mL de HCl 6,0M à partir d'une solution concentré qui a une densité de 1,18 et qui contient 37% en masse de HCl ($36,5 \text{ g}\cdot\text{mole}^{-1}$).

Exercices Chapitre I**Exercice 1 :**

1-Si on fait réagir 0,9 mol de HCl avec 0,1 mol de Fe_2O_3 selon l'équation ci-dessous? Vérifier la loi de Lavoisier.



2- Trois échantillons de carbone pesant 3,10 g, 5,50 g et 8,25 g ont été brûlés dans du dioxygène (O_2) de façon à former exclusivement du (CO_2). Les masses de dioxyde obtenues ont été respectivement: 11,36 ; 20,16 et 30,25 g. Ces données permettent-elles de montrer que le dioxyde de carbone a une composition constante?

3-Deux composés sont formés par les éléments : carbone et oxygène. Le premier renferme 42,9% de carbone et 57,1% d'oxygène. Le second renferme 27,3% de carbone et 72,7% d'oxygène. Vérifier la loi des proportions multiples ?

Exercice 2 :

1-Combien de grammes de NaCl faut-il dissoudre pour obtenir 100mL de solution de NaCl à 0,1M ? $M_{NaCl}=58,5 \text{ g. mol}^{-1}$

2-Combien y a-t-il de grammes de $Ca(OH)_2$ dans 0,25 L de solution à 0,01N de ce corps ?

3-On mélange 50 mL de H_2SO_4 à 1,0M avec 200mL de H_2SO_4 à 0,5M. Calculer la concentration de la solution obtenue ?

4-On prélève $V_0=20\text{mL}$ d'une solution $CuSO_4$ de concentration $C_0= 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce volume est introduit dans une fiole jaugée de 500mL, on complète avec de l'eau distillée, puis on homogénéise. Calculer la molarité, la normalité de cette solution.

Exercice 3 :

Lequel des échantillons suivants contiennent le plus de fer ? 0.2 moles de $Fe_2(SO_4)_3$, 20g de fer, 0.3 atome-gramme de fer 2.5×10^{23} atomes de fer

Données : $M_{Fe}=56 \text{ g. mol}^{-1}$

$M_S=32 \text{ g. mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro $N=6,023. 10^{23}$

Exercice 4 :

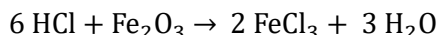
La masse volumique de la solution d'acide sulfurique contenue dans une batterie d'automobile est de 1250 kg.m^{-3} à 25°C et cette solution contient 33,3 % de H_2SO_4 en masse.

- Quelle masse de H_2SO_4 y a-t-il dans un litre de solution ?
- Calculer la molarité et la normalité de la solution ?
- Calculer la molalité de la solution ?
- Quelle est la fraction molaire de H_2SO_4 dans la solution ? $M_{H_2SO_4} = 98 \text{ g/mol}$

Corrigés des exercices chapitre I

Exercice 1:

1- La réaction équilibrée est la suivante :



La loi de Lavoisier :

Au cours d'une réaction, la somme des masses des réactifs consommés égales à la somme des masses des produits formés.

6 moles HCl réagit avec 1mole Fe_2O_3 pour produire 2 moles FeCl_3 + 3moles H_2O

0,6 moles HCl réagit avec 0,1mole Fe_2O_3 pour produire 0,2 moles FeCl_3 + 0,3moles H_2O

La quantité des réactifs consommés est : $m = n \times M$

$$m_{\text{HCl}} + m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,6 \times 36,5 + 0,1 \times 160 = 37,9 \text{ g}$$

La quantité des produits formés est :

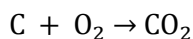
$$m_{\text{FeCl}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2 \times 162,5 + 0,3 \times 18 = 37,9 \text{ g}$$

$$m_{\text{HCl}} + m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = m_{\text{FeCl}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}$$

La loi de Lavoisier est vérifiée.

A la fin de la réaction la quantité de HCl restante est : $(0,9 - 0,6) \times 36,5 = 10,95 \text{ g}$.

2-La loi de Proust : Lorsque des corps simples s'unissent pour former un corps composé défini, le rapport entre les masses de chaque réactif qui ont été consommées dans la réaction chimique est constant.



Soit donc un rapport constant:

$$\frac{\text{masse de CO}_2 \text{ formé}}{\text{masse de C consommé}} = \frac{44}{12} = 3,66$$

$$\frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{C}}} = \frac{11,36}{3,10} = 3,66$$

$$\frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{C}}} = \frac{11,36}{3,10} = 3,66 \quad \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{C}}} = \frac{20,16}{5,5} = 3,66 \quad \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{C}}} = \frac{30,25}{8,25} = 3,66$$

Quelque soit la masse de carbone introduite le rapport des masses est constante donc la composition de dioxyde de carbone est constante.

3-Loi des proportions multiples : Lorsque deux corps simples peuvent se combiner pour former des produits différents (A et B), les différentes masses de l'un s'unissant à une même masse de l'autre sont toujours dans des rapports de nombre entiers.

$$\frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{O}}} \text{ dans le composé A} = n \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{O}}} \text{ dans le composé B}$$

Le premier renferme :

$$42,9\% = \frac{m_{\text{C}}}{m_{\text{A}}} 100 \text{ de carbone } m_{\text{C}} = 0,429m_{\text{A}}$$

$$\text{et } 57,1\% = \frac{m_O}{m_A} 100 \quad \text{d'oxygène } m_O = 0,571m_A$$

$$\frac{m_C}{m_O} = 0,751 = 2 \times 0,375$$

Le second composé renferme :

$$27,3\% = \frac{m_C}{m_B} 100 \quad \text{de carbone } m_C = 0,273m_B$$

$$\text{et } 72,7\% = \frac{m_O}{m_B} 100 \quad \text{d'oxygène } m_O = 0,727m_B$$

$$\frac{m_C}{m_O} = \frac{0,273}{0,727} = 0,375 = 0,5 \times 0,751$$

$$\frac{m_C}{m_O} \text{ dans le composé A} = 0,5 \frac{m_C}{m_O} \text{ dans le composé B}$$

$$2 \frac{m_C}{m_O} \text{ dans le composé A} = \frac{m_C}{m_O} \text{ dans le composé B}$$

La loi des proportions multiples est vérifiée.

Exercice 2 :

$$1 - C = \frac{m_{\text{soluté}}}{MV_{\text{solution}}} \Rightarrow m_{\text{soluté}} = CMV_{\text{solution}} = 0,1 \times 58,5 \times 0,1 = 0,585\text{g}$$

$$2 - C_N = \frac{EG}{V_{\text{solution}}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{MV_{\text{solution}}} Z \Rightarrow m_{\text{soluté}} = CMV_{\text{solution}} Z = 0,01 \times 74 \times 0,25 = 0,185\text{g}$$

$$3 - C = \frac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1 \times 0,05 + 0,5 \times 0,2}{0,05 + 0,2} = 0,6\text{mol/L}$$

$$4 - C = \frac{m_{\text{soluté}}}{MV_{\text{solution}}}$$

$$5 - C_0 V_0 = C_1 V_1 \Rightarrow C_1 = \frac{0,05 \times 0,02}{0,5} = 0,002 \frac{\text{mole}}{\text{L}} N_1 = C_1 Z = 0,002 \times 2 = 0,004N$$

Exercice 3 :

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

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

*20g de fer correspond à $n = m/M \text{ Fe} = 20/56 = 0,357$ moles d'atomes de fer, 0.3 Atome gramme de fer ou 0,3mole d'atomes de fer.

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

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

Exercice 4 :

$\rho = 1250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1250 \text{ g/L}$ 33,3 de H_2SO_4 en masse.

a) La masse du soluté H_2SO_4 dans un litre de solution :

$$\rho = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow m_{\text{solution}} = \rho V_{\text{solution}}$$

$$\% = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} 100 \Rightarrow m_{\text{soluté}} = \frac{\% m_{\text{solution}}}{100} = \frac{\% \rho V_{\text{solution}}}{100}$$

$$m_{\text{soluté}} = \frac{33,3 \times 1250 \times 1}{100} = 416,25 \text{ g}$$

b) La molarité et la normalité de la solution :

$$C = \frac{m_{\text{soluté}}}{MV_{\text{solution}}} = \frac{416,25}{98 \times 1} = \frac{4,25 \text{ mole}}{\text{L}}, \quad N = CZ = 4,25 \times 2 = 8,5 \text{ éq} - \text{g/L}$$

c) La molalité de la solution :

$$m_{\text{solution}} = \rho V_{\text{solution}} = 1250 \text{ g}, \quad m_{\text{soluté}} = 416,25 \text{ g}$$

$$m_{\text{solution}} = m_{\text{soluté}} + m_{\text{solvant}} \Rightarrow m_{\text{solvant}} = 1250 - 416,25 = 833,75 \text{ g}$$

$$C = \frac{n_{\text{soluté}}}{m_{\text{solvant}}} = \frac{4,25}{833,75 \cdot 10^{-3}} = 5,09 \text{ mole/Kg}$$

d) La fraction molaire de H_2SO_4 de la solution :

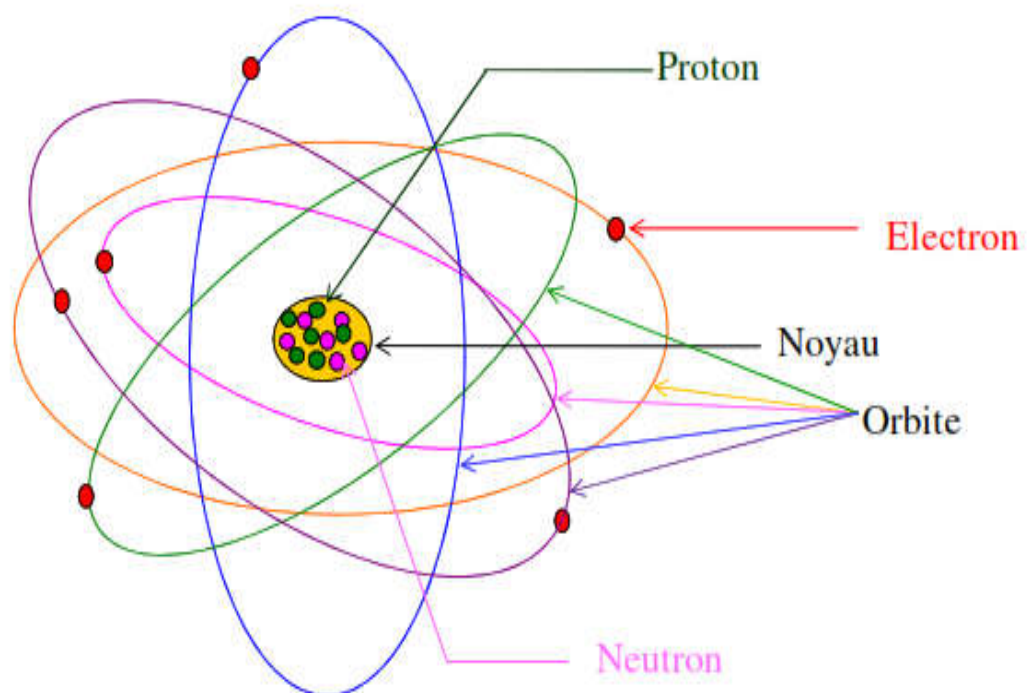
$$n_{\text{solution}} = n_{\text{soluté}} + n_{\text{solvant}} = 4,25 + \frac{833,75}{18} = 4,25 + 46,32 = 50,57 \text{ moles}$$

$$x_{\text{soluté}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solution}}} = \frac{4,25}{50,57} = 0,08$$

$$x_{\text{solvant}} = 1 - 0,08 = 0,92$$

Chapitre II

Principaux Constituants De La Matière



II.1. Mise en évidence des constituants de la matière

La matière quelque soit son état physique est constitué de fines particules invisibles et indivisibles dites atomes.

Plusieurs expériences ont montré que l'atome est constitué de plusieurs particules : protons, neutrons et électrons.

a. L'électron

En 1897, Thomson réalisa une série d'expériences qui met en évidence la présence d'électrons dans les atomes. Il construit un tube cathodique avec un vide plus poussé, et muni d'une couche de peinture phosphorescente au bout pour détecter des rayons incidents. Thomson démontre une déviation dans un sens, qui indique que la charge des rayons cathodiques est négative.

- Calcul de e/m (Expérience de JJ Thomson)

Thomson détermine le rapport de charge à masse (e/m) des rayons cathodiques par mesure de leur déviation sous champ magnétique ainsi que de leur énergie cinétique.

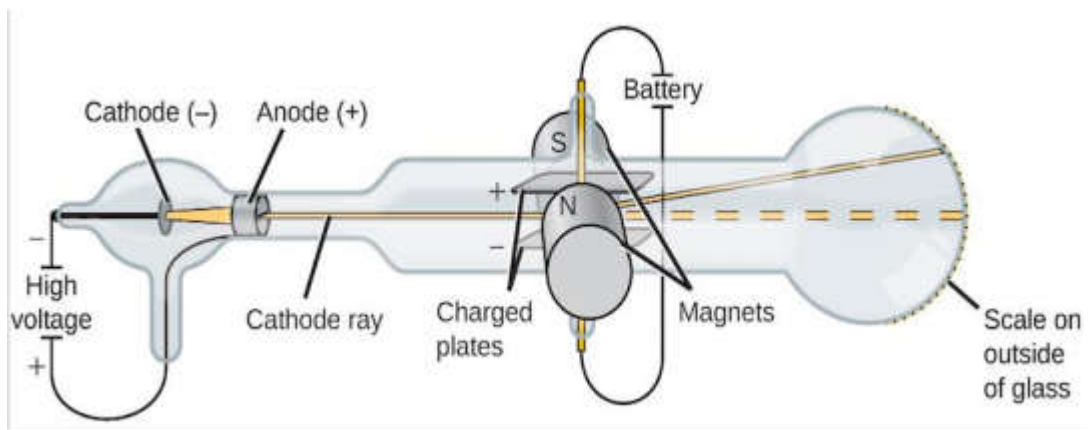


Figure II.1.Expérience de JJ Thomson

L'électron e pénètre avec une vitesse V_0 dans le condensateur où il est soumis à la force F_E telle que :

$$F_E = qE = -eE ; F_E \text{ parallèle à } O_y$$

L'électron e est dévié par le champ électrique suivant une parabole : $y(t) = 1/2(\gamma_y \cdot t^2)$

$$F_E(x) = 0 ; x = V_0 \cdot t \text{ et } t = x / V_0, \text{ soit } y(x) = 1/2(\gamma_y \cdot t^2)$$

$$F_y = m\gamma_y = e \cdot E ; \gamma_y = e \cdot E / m \text{ et } y(x) = 1/2(e \cdot E / m)(x^2 / V_0^2)$$

$$\text{Pour } x = L ; Y_0 = 1/2(e \cdot E / m)(L^2 / V_0^2) ; \text{tg } \alpha = Y_0 / L / 2 = Y / D \rightarrow e/m = Y \cdot V_0^2 / E \cdot L \cdot D$$

$$\text{D'autre part } V_0 = E / B \rightarrow e/m = (Y \cdot E) / (L \cdot D \cdot B^2)$$

Expérimentalement la valeur trouvée est :

$$e/m = 1.759 \cdot 10^{11} \text{ kg}^{-1}$$

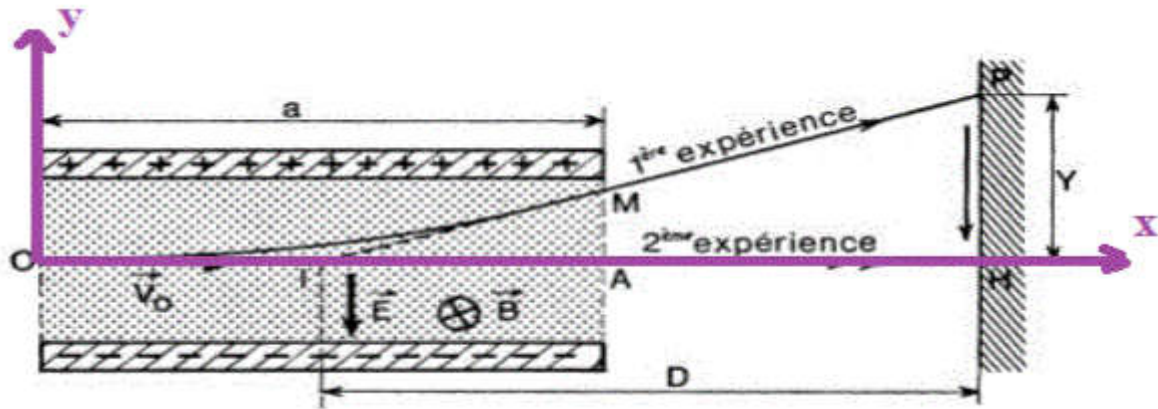


Figure II.2. Explication de l'expérience de JJ Thomson

- Détermination de la charge de l'électron (Expérience de Millikan)

Le dispositif de Millikan est composé d'une chambre menu deux plaques de condensateur, un pulvérisateur des gouttelettes d'huile, Rayons X : (RX) pour ioniser les gouttelettes d'huile, (les gouttelettes prennent une charge $q > 0$) et microscope pour suivre le mouvement d'une gouttelette .

La gouttelette sera soumise à 4 forces :

1. Force de stocks : $F_s = 6\pi\eta r.v$
2. Force électrique : $F_e = qE$
3. Poids de la goutte : $P = mg$
4. Poussée d'Archimède : $F_a = m'g$ (négligeable car : $\rho_{air} \ll \rho_{huile}$)

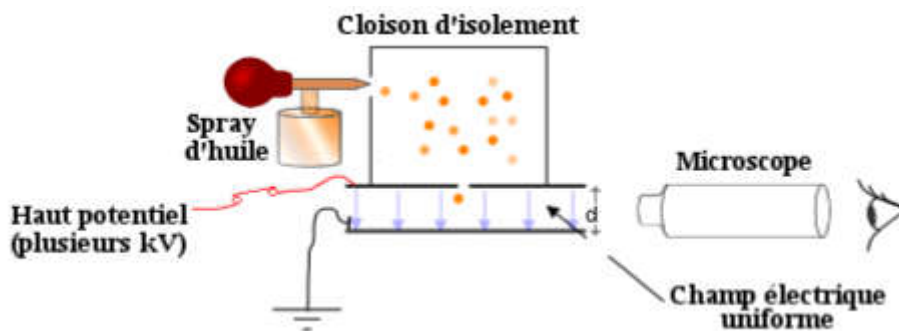


Figure II.3. Expérience de Millikan

On procède plusieurs fois au calcul de $q - q'$ (q : la charge à l'équilibre et q' : la charge sous l'action d'un champ électrique) et la plus petite différence obtenue sera la charge de l'électron : $e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$. (charge du proton = $+ 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)

Du rapport :

$e/m = 1.759 \cdot 10^{11} \text{ C.kg}^{-1}$, on déduit : $m_e = |e|/1.759 \cdot 10^{11} = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

b. Le proton (Expérience de Rutherford)

L'expérience consiste à bombarder une très mince feuille de métal (Or) par le rayonnement constitué de noyaux d'Hélium (He_2^+).

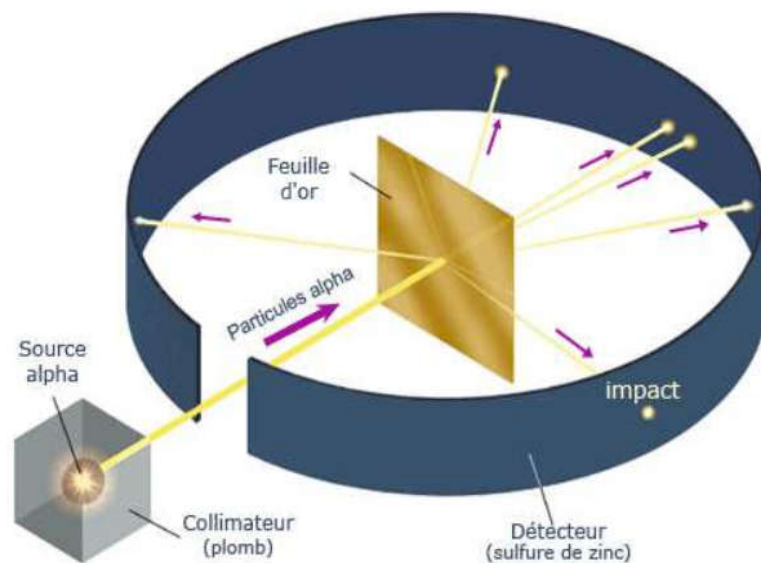


Figure II.4. Schéma de l'expérience de Rutherford

Interprétation

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

c. Le neutron (Expérience de Chadwick)

Le bombardement du béryllium ${}^9_4\text{Be}$ par des particules α donne un rayonnement de particules neutres et très pénétrantes, il s'agit du neutron : 1_0n

La masse du neutron = $1.6747 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1.00866 \text{ uma}$.

II.2. Constitution du noyau atomique

Le noyau est formé de particules élémentaires stables appelées nucléons, qui peuvent se présenter sous deux formes à l'état libre, le neutron et le proton .

- Les protons sont chargés positivement :

$$q_p = e^+ = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

- La masse du proton :

$$m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg} \approx 1836 m_e$$

- Les neutrons sont de charge nulle, leur masse est :

$$m_n = 1,675 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Toute la masse de l'atome est concentrée dans le noyau

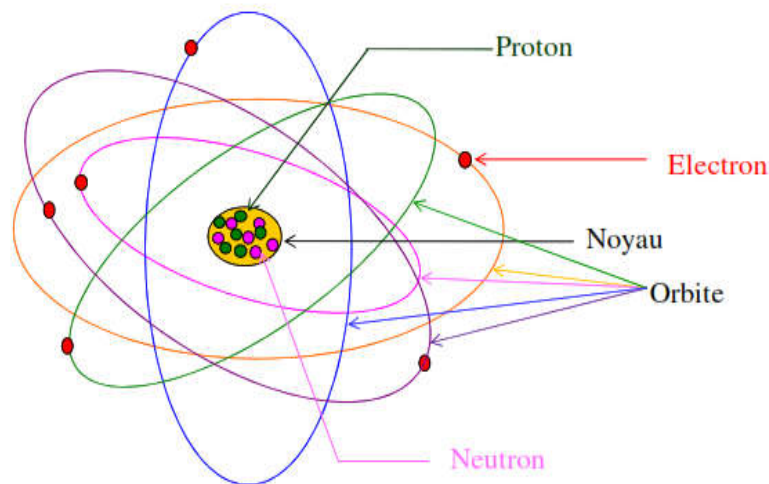


Figure II.5. Structure de l'atome

II.3. Caractéristiques des atomes

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' ...

L'élément est représenté :

A : nombre de masse, il désigne le nombre de proton 'P' et de neutron 'n'.

Z : numéro atomique ou nombre de charge, il désigne le nombre de proton.

n : nombre de neutron ($n = A - Z$).

Exemple : Atome d'hydrogène

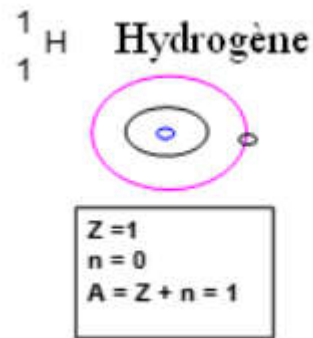


Figure II.6. Atome d'hydrogène

Donc, nous aurons : Dans un atome neutre le numéro atomique 'Z' désigne le nombre d'électron 'e⁻'.

Remarque :

- Si l'élément est ionisé (chargé), le nombre d'électron est différent du nombre de proton.
- Si l'élément est un anion (charge négative) : nous devons additionner le nombre de charge au nombre de proton.
- Si l'élément est un cation (charge positive) : nous devons soustraire le nombre de charge au nombre de proton.

Exemple

Eléments	A	Z=P	e ⁻	n
${}^{35}_{17}\text{Cl}$	35	17	17	18
${}^{35}_{17}\text{Cl}^-$	35	17	18	18
${}^{27}_{13}\text{Al}$	27	13	13	14
${}^{27}_{13}\text{Al}^{+3}$	27	13	10	14

II.4. Isotopie et abondance relative des différents isotopes

Les isotopes sont des atomes de même élément ayant le même numéro atomique Z mais de nombres de masse A différent. Ces isotopes existent dans des proportions différentes dites abondance isotopique.

Le calcul de la masse atomique moyenne naturelle est donné par l'expression suivante :

$$M_{\text{moy}} = \frac{\sum M_i X_i}{100}$$

Avec X_i c'est le pourcentage de chaque constituant et $\sum X_i = 100\%$.

Pour mesurer la masse d'un atome dans un mélange d'isotope ; la méthode la plus pratiquée consiste à mesurer le rapport : q/m dit charge massique, à l'aide d'un appareil appelé «Spectromètre de masse de BAIN BRIDGE ».

q : la charge ; m : la masse

- Dans le filtre de vitesse : $F_m = q \cdot v \cdot B_0$
- 2. Dans l'analyseur : $F_m' = q \cdot v \cdot B$

Dans le filtre de vitesse : $F_m = F_e \Rightarrow q \cdot E = q \cdot v \cdot B_0 \Rightarrow v = E/B_0$

Dans l'analyseur : les isotopes décrivent des trajectoires circulaires telle que :

$$F_m' = q \cdot v \cdot B = m \cdot v^2 / R \Rightarrow R = m \cdot v / q \cdot B$$

$$\text{Isotope 1 : } R_1 = m_1 \cdot v / q \cdot B$$

$$\text{Isotope 2 : } R_2 = m_2 \cdot v / q \cdot B$$

$$q/m = E/R \cdot B \cdot B_0$$

$$M_i = m_i \cdot N_A$$

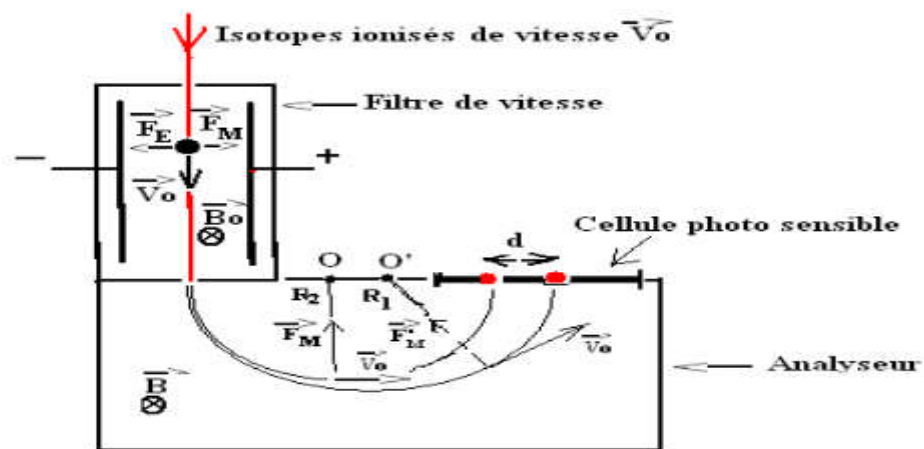


Figure II.7. Dispositif de BAINBRIDGE

Exemple : Représentation symbolique des trois isotopes de l'hydrogène de l'hélium

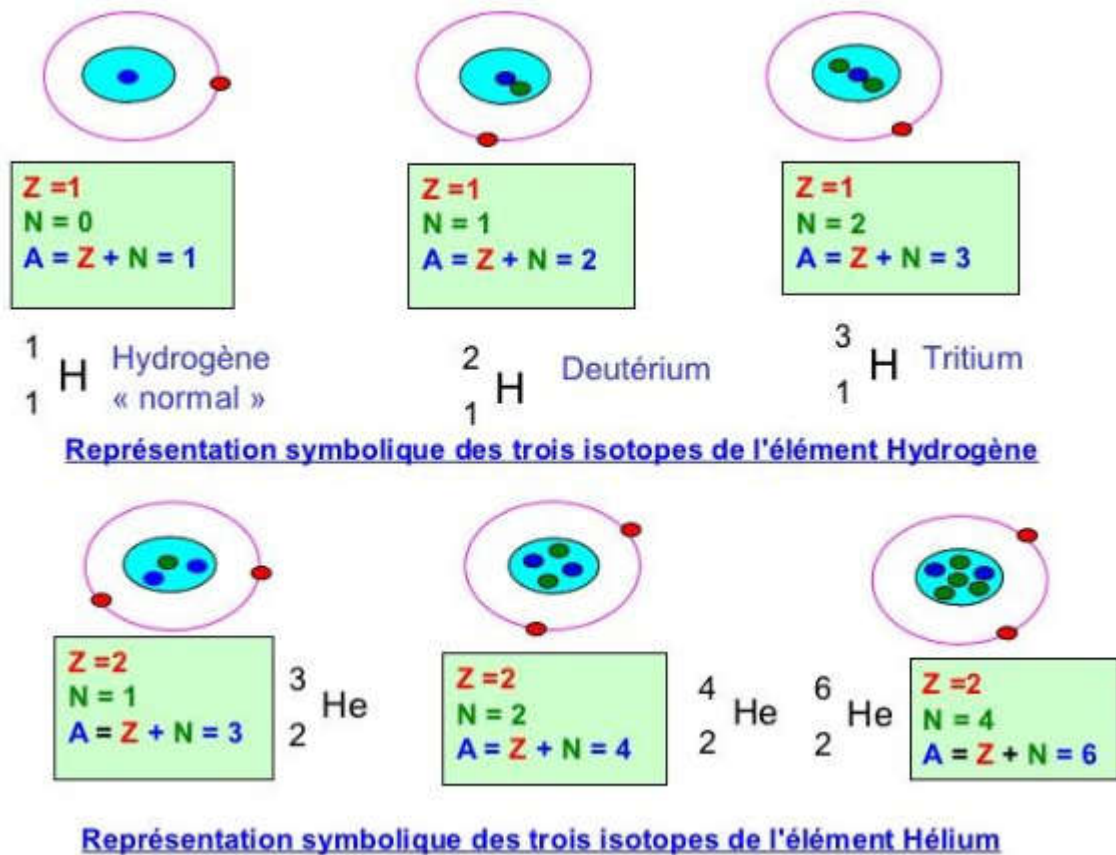


Figure II.8. Représentation symbolique des isotopes de l'hydrogène et de l'hélium.

II.5. Energie de liaison et de cohésion des noyaux

II.5.1. Défaut de masse

La formation d'un noyau A_ZX 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. Son expression est :

$$\Delta m = (Z \times m_p + (A - Z) \times m_n) - m_{\text{noyau}}$$

II.5.2. Energie de liaison

Energie de liaison est l'énergie nécessaire à la formation d'un noyau quelconque à partir de particule

$$E_l = \Delta m \cdot C^2$$

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

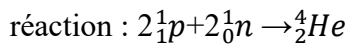
Δm : défaut de masse du noyau (en kg)

C : célérité de la lumière dans le vide (en m/s)

Cette énergie est positive puisqu'elle est reçue par le système considéré (noyau).

II.5.3.Énergie de cohésion

Si on considère la formation d'un noyau d'hélium (He) à partir des nucléons selon la



Cette réaction s'accompagne d'une perte de masse Δm qui se transforme en énergie ΔE (conservation de la matière) : $\Delta E = \Delta m \cdot C$

Avec ΔE : énergie de formation (toujours négative) ;

$$\Delta m = m_{\text{Finale}} - m_{\text{Initiale}}$$

C : célérité de la lumière = 3.108m/s .

On définit l'énergie de cohésion ($-\Delta E = E_L$) comme étant l'énergie nécessaire pour détruire un noyau en neutrons et en protons (elle est toujours positive).

➤ Unité de l'énergie de cohésion

Les principales unités utilisées sont : le joule, l'eV ($1\text{eV} = 1,6.10^{-19}\text{ J}$) et le MeV ($1\text{ MeV} = 10^6\text{ eV}$).

L'électron volt est l'énergie d'un électron soumis à une différence de potentiel (ddp) de 1 volt ($\text{eV} = 1,6.10^{-19}\text{ J} \times 1\text{V} = 1,6.10^{-19}$).

II.6.Stabilité des noyaux

II.6.1.Détermination de l'énergie de cohésion par nucléon : courbe d'Aston

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

Les noyaux légers vont évoluer par fusion, alors que les noyaux lourds vont évoluer par fission.

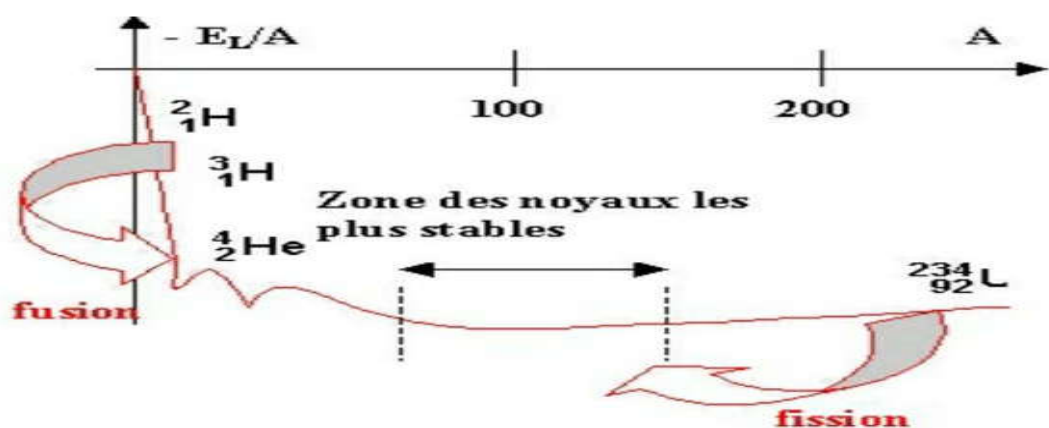


Figure II.9. Courbe d'Aston

II.6.2.Stabilité et nombre de nucléons

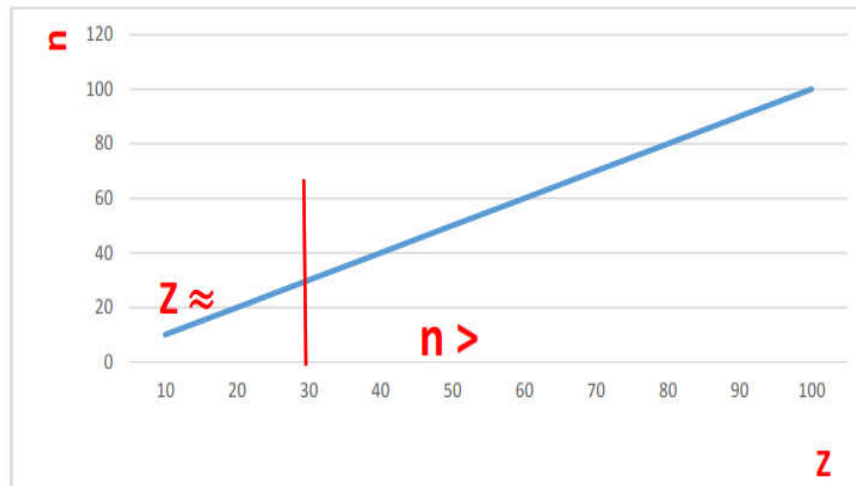


Figure II.10.Représentation de Z en fonction de n

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 : ${}_{23}^{51}\text{V}$

$Z=23$ 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 : ${}_{33}^{75}\text{As}$

$Z= 33$ et $n = 42$.

Remarque

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

Exercices Chapitre II**Exercice 1 :**

On sépare les ions $^{20}\text{Ne}^+$ et $^{21}\text{Ne}^+$ au moyen d'un spectrographe de masse de Bainbridge. Quelle est la vitesse de ces ions à la sortie du filtre de vitesse, si la distance d entre les points d'impact sur la plaque photographique est 3cm, l'induction magnétique étant de 0,2 Tesla.

Exercice 2 :

Dans l'expérience de Millikan, une gouttelette d'huile de masse m et de rayon r , se trouve entre les plaques d'un condensateur.

1-La goutte tombe en chute libre d'une distance de 4 mm au bout de 12,8 secondes.

a- Calculer le rayon et la masse de la gouttelette (on négligera la poussée d'Archimède)

2-La gouttelette se charge quand on applique un champ électrique $E = 1,8 \cdot 10^7 \text{ V.m}^{-1}$, elle remonte avec une vitesse de 4mm au bout de 16 secondes.

a- Calculer la charge totale q , en déduire le nombre de charge ?

$$\rho = 1,26 \text{ g.cm}^{-3}, \eta = 1,80 \cdot 10^{-4} \text{ (MKSA)}, g = 9,81 \text{ m s}^{-2}, e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Exercice 3 :

Les masses du proton, du neutron et de l'électron sont respectivement de

$$1,6723842 \times 10^{-24} \text{ g}, 1,6746887 \times 10^{-24} \text{ g} \text{ et } 9,109534 \times 10^{-28} \text{ g}.$$

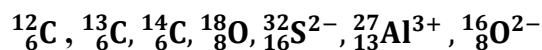
1-Définir l'unité de masse atomique (u.m.a). Donner sa valeur en g avec les mêmes chiffres significatifs que les masses des particules du même ordre de grandeur.

2- Calculer en u.m.a. et à 10^{-4} près, les masses du proton, du neutron et de l'électron.

3- Calculer d'après la relation d'Einstein (équivalence masse-énergie), le contenu énergétique d' une u.m.a exprimé en MeV.

Exercice 4 :

Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons qui participent à la composition des structures suivantes :

**Exercice 5 :**

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

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

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

2-Calculer l'abondance naturelle des deux autres isotopes

Corrigés des exercices chapitre II

Exercice 1 :

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

$$\vec{F}_m = \vec{F}_c$$

$$qvB = m \frac{v^2}{R} \Rightarrow qB = m \frac{v}{R}$$

Avec: La masse d'un seul atome: $m = \frac{M}{N_A}$

donc: $qB = \frac{A v}{N_A R}$

Les ions $^{20}\text{Ne}^+$ de masse atomique M_1 ($A_1=20$) et de charge $q=e$, décrivent une circonférence de rayon R_1 : $R_1 = \frac{M_1 v}{N_A q B}$

- les ions $^{21}\text{Ne}^+$ de masse atomique M_2 ($A_1=21$) et de charge $q= e$ décrivent une circonférence de rayon R_2 : $R_2 = \frac{M_2 v}{N_A q B}$

$$R_2 - R_1 = \frac{d}{2}$$

$$\frac{d}{2} = R_2 - R_1 = \frac{M_2 v}{N_A q B} - \frac{M_1 v}{N_A q B} = \frac{v}{N_A e B} (M_2 - M_1)$$

$$\frac{v}{N_A e B} (M_2 - M_1) = \frac{d}{2} \Rightarrow v = \frac{N_A e B d}{2(M_2 - M_1)}$$

Application numérique :

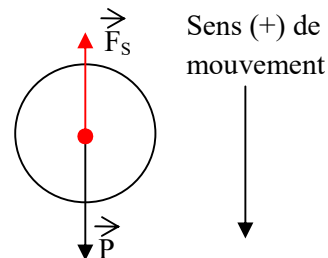
$$v = \frac{N_A e B d}{2(M_2 - M_1)} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,2 \times 3 \cdot 10^{-2}}{2 \times (21 - 20) 10^{-3}} = 2,89 \cdot 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 2 :

1- Chute libre de la gouttelette \Rightarrow le mouvement est descendant

Les forces qui agissent sur la gouttelette sont :

- La force de pesanteur $P=mg$
- La force de frottement (ou de Stokes) F_s
- La poussée d'Archimède est négligeable.



Le bilan des forces s'écrit : $\sum \vec{F} = \vec{0} \Rightarrow \vec{P} + \vec{F}_s = \vec{0}$

$$P - F_s = 0 \Rightarrow mg - 6\pi\eta r v_0 = 0 \Rightarrow mg = 6\pi\eta r v_0$$

$$\text{on a } \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V = \rho \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\rho \frac{4}{3} \pi r^3 g = 6\pi\eta r v_0 \Rightarrow r = 3 \sqrt{\frac{\eta v_0}{2\rho g}}$$

$$\text{A.N : } v_0 = \frac{d}{t} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{12,8} = 3,12 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r = 3 \sqrt{\frac{1,80 \cdot 10^{-4} \times 3,12 \cdot 10^{-4}}{2 \times 1,26 \cdot 10^3 \times 9,81}} = 4,52 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$m = \rho V = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 = 1,26 \cdot 10^3 \times \frac{4}{3} \times 3,14 \times (4,52 \cdot 10^{-6})^3 = 4,87 \cdot 10^{-13} \text{ Kg}$$

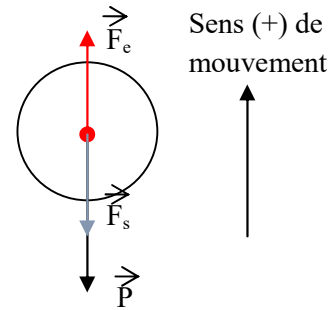
2- La gouttelette est maintenant animée d'un mouvement ascendant avec une vitesse v_1 :

Sous l'effet du champ électrique $E = 1,8 \cdot 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ les forces qui s'exercent sur la gouttelette sont :

- La force de pesanteur p
- La force électrique F_e .
- La force de Stokes F_s .
- Le bilan des forces s'écrit :

$$\vec{P} + \vec{F}_S = \vec{F}_e \quad mg + 6\pi\eta r v_1 = qE$$

$$q = \frac{mg + 6\pi\eta r v_1}{E}$$



$$\text{A.N : } v_0 = \frac{d}{t} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{16} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$q = \frac{4,87 \cdot 10^{-13} \times 9,81 + 6 \times 3,14 \times 1,80 \cdot 10^{-4} \times 4,52 \cdot 10^{-6} \times 2,5 \cdot 10^{-4}}{1,8 \cdot 10^7} = 4,78 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$q = n \cdot e \Rightarrow n = \frac{q}{e} = \frac{4,78 \cdot 10^{-19}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,98 \approx 3$$

Donc la charge $q = 3 \cdot e$

Exercice 3

1-Définition de l'unité de masse atomique : L'unité de masse atomique (u.m.a.) : c'est le douzième de la masse d'un atome de l'isotope de carbone 6

^{12}C (de masse molaire 12,0000g)

La masse d'un atome de carbone est égale à : 12,0000g/N

Avec N (nombre d'Avogadro) = 6.023. 10²³

$$1 \text{ u.m.a} = 1/12 \times (12,0000/\text{N}) = 1/\text{N} = 1,66030217 \times 10^{-24} \text{ g}.$$

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

$$m_p = 1,007277 \text{ u.m.a. } m_n = 1,008665 \text{ u.m.a. } m_e = 0,000549 \text{ u.m.a.}$$

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

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

Exercice 4

Elément	Nombre de masse	Proton	Neutron	Electron
$^{12}_6\text{C}$	12	6	6	6
$^{13}_6\text{C}$	13	6	7	6
$^{14}_6\text{C}$	14	6	8	6
$^{18}_8\text{O}$	18	8	10	8
$^{32}_{16}\text{S}^{2-}$	16	8	8	10
$^{27}_{13}\text{Al}^{3+}$	27	13	14	10
$^{32}_{16}\text{S}^{2-}$	32	16	16	18

Exercice 5

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

La masse molaire du silicium est:

$$M_{\text{Si}} = 28,085 \text{ g.mol}^{-1} = (28,085 / N) \cdot N = 28,085 \text{ u.m.a.}$$

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

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

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

$$28,085 = 28x + 29X + 30Y \quad 2,2606 = 29X + 30Y$$

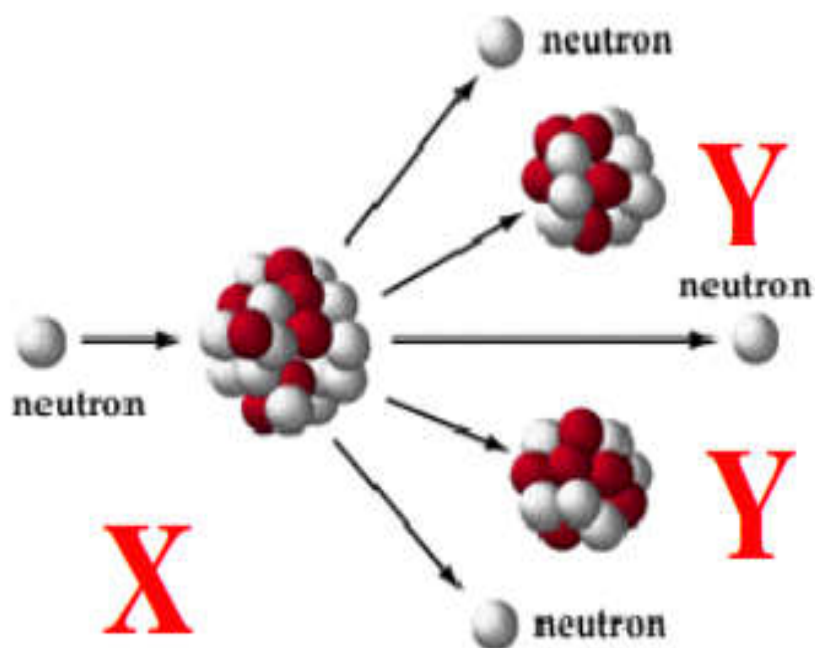
$$0,9223 + X + Y = 1 \quad 0,0777 = X + Y \quad Y = 0,0777 - X$$

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

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

Chapitre III

Radioactivité-Réactions Nucléaires



III. Radioactivité- Réactions Nucléaires

- Pour certains éléments, il existe des isotopes naturels ou artificiels instables appelés radioactifs. Parmi la centaine d'éléments connus seuls les 83 premiers (à l'exception du Technétium ($Z = 43$) et du Prométhium ($Z = 61$)) possèdent au moins un isotope stable.
- A partir du Polonium ($Z = 84$) il n'existe plus de nucléides stables, ils sont tous radioactifs.
- La radioactivité c'est un processus par lequel certains noyaux atomiques émettent de façon spontanée un rayonnement. La radioactivité a été découverte par Henri Becquerel en 1896.
- Un noyau radioactif est un noyau instable dont la désintégration (destruction) provoque l'apparition d'un nouveau noyau, l'émission d'une particule notée α , β^- ou β^+ , et fréquemment l'émission d'un rayonnement électromagnétique noté γ .

III.1. Propriétés de la désintégration

- Elle est spontanée, elle se produit sans aucune intervention extérieure. Elle ne dépend pas ni de son environnement chimique, de l'espèce chimique qui contient le noyau radioactif ; ni des conditions extérieures (pression ou température).
- Une **désintégration** est une transmutation, c'est-à-dire la transformation d'un noyau « père » en un noyau « fils » appartenant à un autre élément. Elle est accompagnée de l'émission de corpuscules.

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

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.

Rayonnement nucléaire :

E. Rutherford a identifié trois types de radioactivité : rayonnement α , β et γ

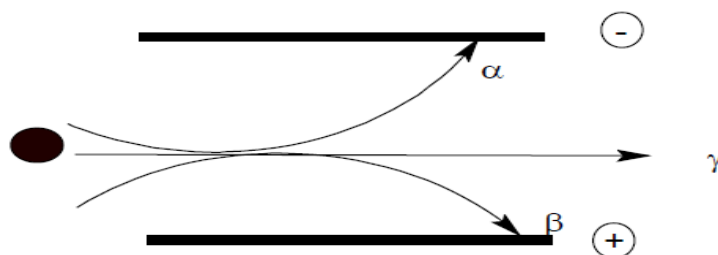
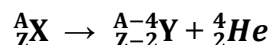


Figure III.1. Influence d'un champ électrique sur la trajectoire des particules radioactives

➤ **Rayonnements α**

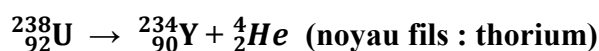
Des noyaux sont dits radioactifs α s'ils émettent des noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}$. Le noyau de l'atome d'hélium porte deux charges positives. On ne les représente pas.



L'émission α concerne les noyaux lourds tels que $Z > 82$.

Exemple :

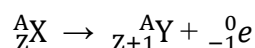
L'uranium 238 est un noyau radioactif α :



Ces particules sont arrêtées par quelques centimètres d'air ou par une feuille de papier, mais elles sont très ionisantes et donc dangereuses.

➤ **Rayonnements β^-**

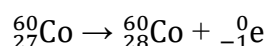
Des noyaux sont dits radioactifs β^- s'ils émettent des électrons ${}^0_{-1}e$.



Exemple :

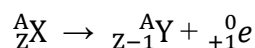
Le cobalt 60 est un noyau radioactif β^- .

Son équation de désintégration s'écrit :

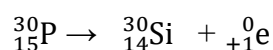


Les particules β^- sont assez peu pénétrantes. Elles sont arrêtées par quelques millimètres d'aluminium.

➤ **Rayonnements β^+** : Des noyaux sont dits radioactifs β^+ s'ils émettent des positons ${}^0_{+1}e$. Ce sont des particules β^+ portant une charge $+e$

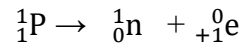


Exemple : le phosphore 30 est un noyau radioactif β^+ :



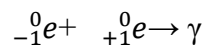
Remarque:

Cette radioactivité ne concerne que des noyaux artificiels, obtenus par des réactions nucléaires, qui possèdent trop de protons. Un proton excédentaire se transforme en un positon et un neutron suivant le bilan :



N augmente d'une unité et Z diminue d'une unité, A reste constant.

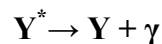
Ces particules ont une durée de vie très courte car lorsqu'elles rencontrent un électron, les deux particules s'annihilent pour donner de l'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique γ suivant le bilan :



C'est un rayonnement caractéristique des éléments légers

- **Rayonnement γ** : Le noyau fils est en général obtenu dans un état excité (niveau d'énergie élevé), il est noté Y^* . Cet état est instable, le noyau se désexcite en évacuant cette énergie excédentaire, en émettant un rayonnement électromagnétique γ (particules très énergétiques appelées photons).

Équation d'une émission γ :



En général lorsqu'un noyau est formé lors d'une désintégration α ou β , il n'atteint pas immédiatement son état fondamental il se trouve dans un état excité. Le passage de l'état excité à l'état fondamental libère un photon γ ou une cascade de photons de grande énergie.

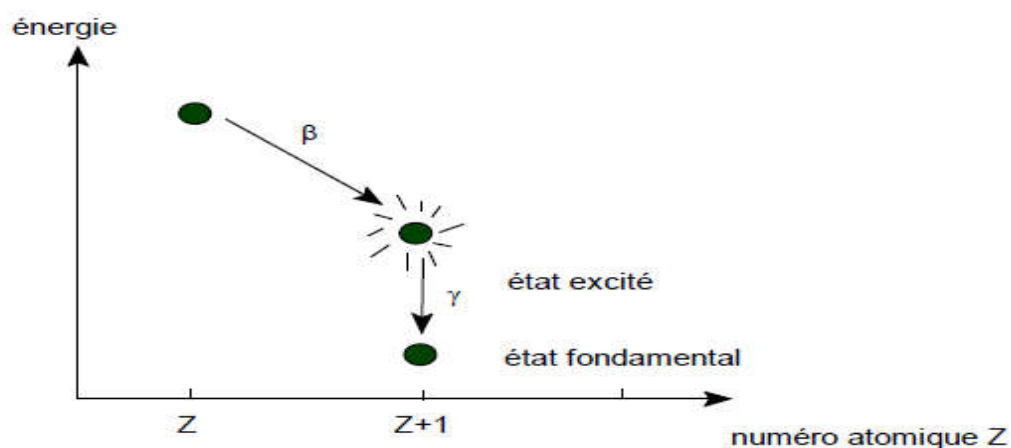


Figure III.2. Émission γ après un processus de désintégration β

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

III.3. Radioactivité artificielle et les réactions nucléaires

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

a- Les transmutations

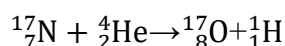
b- Fission nucléaire

c- Fusion nucléaire

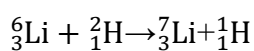
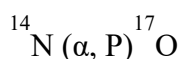
a- transmutations nucléaires

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

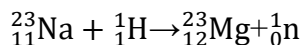
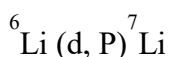
Exemple :



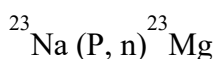
écriture abrégée :



écriture abrégée:



écriture abrégée:



Nucléide :

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

b- La fission nucléaire

Les atomes de nombre de masse A très élevés, lorsqu'ils sont bombardés par des neutrons peuvent subir une rupture conduisant à des atomes plus légers et à régénérer les neutrons. Cette réaction nucléaire s'accompagne souvent d'un grand dégagement d'énergie.

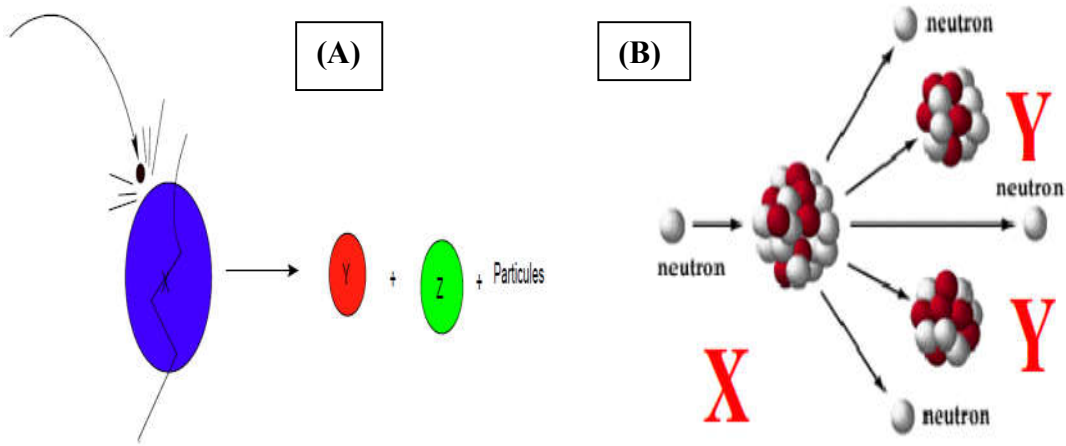
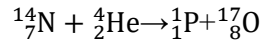


Figure III.3. Fission nucléaire

Exemple :



c- La fusion nucléaire

Au cours de ce type de réactions, deux noyaux légers vont fusionner pour donner un atome plus lourd et diverses. Donc la fusion nucléaire est la réunion de deux noyaux légers en un noyau plus lourds avec un dégagement d’une quantité considérable d’énergie, parmi les réactions de fusions connues citons :

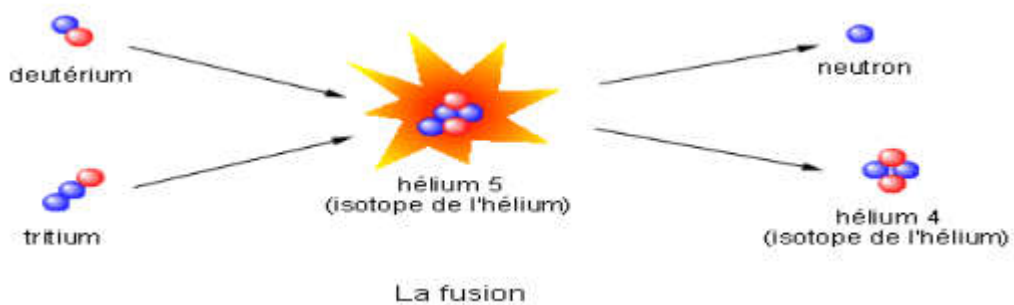
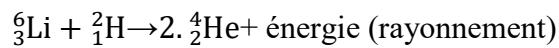
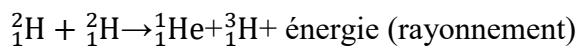
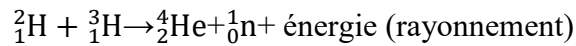


Figure III.4. Fusion nucléaire

III.4. Cinétique de la désintégration radioactive

- a- Loi de décroissance radioactive
- b- La constante radioactive λ
- c- Activité radioactive A
- d- La période radioactive ou temps de demi vie T (ou $t_{1/2}$)

a) La loi de désintégration radioactive

La décomposition d'un élément radioactif peut être très rapide, quelques milliseconde ou extrêmement longue plusieurs ou milliers d'années. Cette décomposition est définie par la loi de vitesse d'une réaction du premier ordre.

$$d[N] / dt = \lambda N \Rightarrow d[N] / N = - \lambda t$$

Où :

[N] représente la concentration de l'espèce radioactive à l'instant t.

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

Les unités de la radioactivité sont :

- désintégration par seconde (d.p.s)
- Curie (Ci) ; $1 Ci = 3,7 \times 10^{10}$ d.p.s
- Becequerel (Bq) ; $1 Bq = 1$ d.p.s

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

$$\ln N_t - \ln N_0 = - \lambda t \quad \Longrightarrow \quad \ln \frac{N_t}{N_0} = - \lambda t \quad \Longrightarrow$$

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-\lambda t} \quad \Longrightarrow \quad N_t = N_0 e^{-\lambda t}$$

Où

[N_0] représente la concentration initiale de l'espèce radioactive à l'instant $t = 0$.

b) La Période radioactive ou temps de demi-vie :

La période ou temps de demi-vie est le temps au bout du lequel la moitié des noyaux initiaux ont subi la désintégration. Elle s'obtient en remplaçant $t = T$ et $N_t = N_0 / 2$

La valeur de T est indépendante de N_0 .

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

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

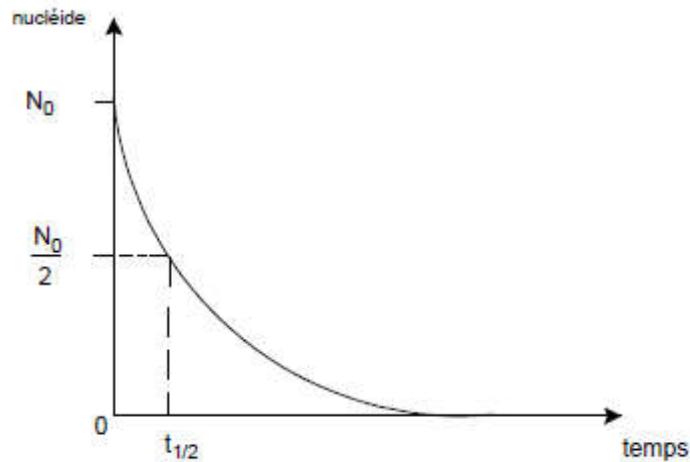
Quand $N = N_0 / 2$ donc on est à $t = t_{1/2}$

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

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

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

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



Exemple :

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

c) L'Activité :

L'activité A d'un radionucléide est le nombre de désintégrations qui se produisent par unité de temps dans une quantité donnée de ce radionucléide L'activité représente donc la vitesse de désintégration du radionucléide :

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

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

$$1 \text{ Bq} = 1. \text{ désintégration} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (dps) autre unité est le curie Ci}$$

Avec

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

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 :

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

$$A/\lambda = A_0/\lambda \cdot e^{-\lambda t}$$

D'où

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

III.5. Énergie nucléaire

III.5.1 Masse et énergie : relation d'Einstein

III.5.1.1 Équivalence masse-énergie

- **Postulat d'Einstein (1905)** : Un système de masse m lorsqu'il est au repos possède, une énergie de masse : $E = m \cdot C^2$ La formule d'Einstein montre que la masse au repos et l'énergie sont des grandeurs équivalentes. En effet, en mécanique classique, une particule libre au repos possède une énergie nulle. La masse peut se transformer en énergie et réciproquement

E : énergie du système en joules (J)

m : masse du système en kilogrammes (kg)

c : vitesse de la lumière dans le vide ($C=3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

- Si le système (au repos) échange de l'énergie avec le milieu extérieur, (par rayonnement ou par transfert thermique par exemple), sa variation d'énergie ΔE et sa variation de masse Δm sont liées par la relation:

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

Remarque:

- Si $\Delta m < 0$ alors $\Delta E < 0$: le système fournit de l'énergie au milieu extérieur.
- Si $\Delta m > 0$ alors $\Delta E > 0$: le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur.

III.5.2. Unités de masse et d'énergie

Le joule est une unité d'énergie inadaptée à l'échelle microscopique. On utilise plutôt à cette échelle l'électron volt (noté eV).

L'**électronvolt** « eV » est une unité d'énergie bien adaptée à l'échelle du noyau :

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

1eV est l'énergie reçue par un électron accéléré par une différence de potentiel de 1V.

On utilise également le MeV: $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-13} \text{ J}$. Mieux adapté à l'échelle du noyau

III.6. Énergie de liaison du noyau

Elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir à un noyau au repos pour le dissocier en nucléons isolés et immobiles.

$$E_1 = \Delta m \cdot C^2$$

E_1 : énergie de liaison du noyau (Mev)

Δm : défaut de masse du noyau en Kg

C : célérité de la lumière dans le vide ($m \cdot s^{-1}$)

- **Défaut de masse** : En mesurant la masse des noyaux au repos et celles des nucléons, les scientifiques se sont aperçus que la masse d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses des nucléons qui le compose.

Cette différence de masse est appelée défaut de masse (Δm) et se calcule comme suit :

$$\text{Soit un noyau } {}^A_Z X \quad \Delta m = Z \times m_p + (A-Z) \times m_n - m_{\text{noyau}} > 0$$

III.6.1. Energie de liaison par nucléon

$$E_A = E_1 / A$$

E_1 : énergie de liaison du noyau (en Mev)

E_A : énergie de liaison par nucléon (en Mev/nucléon)

A : nombre de nucléon du noyau

- E_A permet de comparer la stabilité des noyaux entre eux.
- Plus l'énergie de liaison par nucléon est grande, plus le noyau est stable.

III.6.2. Variation de masse et bilan d'énergie d'une réaction nucléaire

On appelle variation de masse d'une réaction nucléaire la quantité :

$$\Delta m_{\text{(réaction)}} = m_{\text{(réactifs)}} - m_{\text{(produits)}} \\ \Delta E = \Delta m \cdot C^2$$

III.7 Applications de la radioactivité

Les applications de la radioactivité sont nombreuses et très variées, citons :

III.7.1. Positive

➤ **Médecine** : imagerie, radio, scanner, scintigraphie, radiothérapie, stérilisation des matériels et des instruments, exemple : Détection de tumeurs cancéreuses, Étude du fonctionnement du cerveau.

- **Science** : La datation, exemple : l'âge des roches (La demi-vie ($T_{1/2}$))
- **Alimentation** : stérilisation et conservation
- **Agriculture** : traceurs
- **Environnement** : marquage
- **Énergie** : production d'électricité

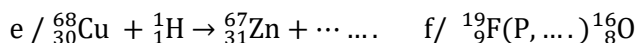
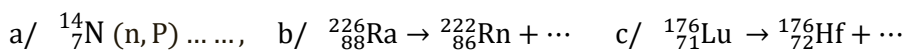
III.7.2. Négative

- Essais nucléaires et bombes
- Déchets
- Accidents

Exercices Chapitre III

Exercice 1 :

Compléter les réactions nucléaires suivantes :



Exercice 2 :

1. Calculer la masse atomique moyenne du neon naturel ($Z = 10$), sachant que les masses atomiques (en u.m.a) des isotopes stables du neon sont : $^{20}\text{Ne} = 19,9924$; $^{21}\text{Ne} = 20,9939$ et $^{22}\text{Ne} = 21,9914$, et leurs abondances relatives sont respectivement : 90,92% ; 0,26% et 8,82%.

2. La masse atomique de $^{57}_{26}\text{Fe}$ est de 56,9354 *uma*, et celle de $^{235}_{92}\text{U}$ est de 235,0439 *uma*.

a- Calculer l'énergie de liaison du noyau en *Joules* puis en *MeV*.

b- Quel est le noyau le plus stable ? Justifier.

On donne : $m_{\text{proton}} = 1,0073 \text{ uma}$; $m_{\text{neutron}} = 1,0087 \text{ uma}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

Exercice 3 :

L'isotope 210 polonium Po ($Z=84$) est un élément radioactif α .

1-Ecrire l'équation de désintégration produite.

2-La période du polonium est $T=138$ jours. A l'instant $t=0$, on considère un échantillon de masse $m_0=88 \mu\text{g}$ de $^{210}_{84}\text{Po}$.

3-Calculer l'activité A_0 à l'instant $t=0$ du $^{210}_{84}\text{Po}$ de cet échantillon.

4-Calculer la masse qui donne la même activité A_0 dans les deux cas suivant :

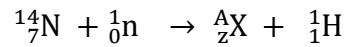
- $^{226}_{86}\text{Rn}$ sachant que le radon à une constante radioactive $\lambda = 8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.
- $^{222}_{86}\text{Ra}$ sachant que le radium à une période $T=1590$ ans.

5- A l'instant t_1 , l'activité de $^{210}_{84}\text{Po}$ sera $A_1 = \frac{A_0}{10}$. Calculer t_1 .

Corrigés des exercices chapitre III

Exercice 1 :

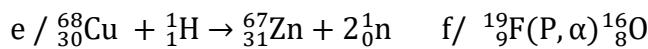
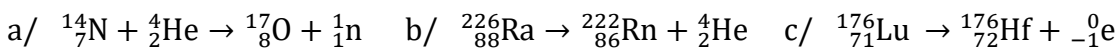
1- Pour identifier l'élément X, on applique la règle de Soddy:



$$\left. \begin{array}{l} \text{conservation de la charge} : \left\{ \begin{array}{l} 7+0 = Z+1 \\ \text{soit } Z=6 \end{array} \right. \\ \text{conservation du nombre de nucléons} : \left\{ \begin{array}{l} 14+1=A+1 \\ \text{soit } A=14 \end{array} \right. \end{array} \right\} \quad {}^A_Z\text{X} = {}^{14}_6\text{X}$$

la réaction nucléaire s'écrit : ${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$

On procède les mêmes étapes pour toutes les réactions



Exercice 2 :

1. On pose x_i l'abondance de l'isotope "i" dans le mélange, avec $\sum x_i = 100$.

La masse atomique moyenne du néon naturel :

$$M = (\sum x_i M_i) / 100$$

$$M = (9,92 \times 19,9924 + 0,26 \times 20,9939 + 8,82 \times 21,9914) / 100 = 20,1713 \text{ uma.}$$

2.

$$\text{(a) Energie de liaison du noyau : } E_1 = \Delta m \cdot c^2$$

$$\text{avec } \Delta m = (Z \cdot m_p + (A - Z) \cdot m_n) - m({}^A_Z\text{X})$$

➤ Pour le noyau ${}^{57}_{26}\text{Fe}$

$$\Delta m = 0,5371 \text{ uma}$$

$$E_1 = 0,5371 \times 1,66 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2 = 8,0242 \times 10^{-11} \text{ J} \cdot \text{noyau}^{-1}$$

$$E_1 = 8,0242 \times 10^{-11} / 1,6 \times 10^{-13} = 501,517 \text{ MeV} \cdot \text{noyau}^{-1}$$

➤ Pour le noyau ${}^{235}_{92}\text{U}$

$$\Delta m = 1,3178 \text{ uma}$$

$$E_1 = 1,3178 \times 1,66 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2 = 19,6879 \times 10^{-11} \text{ J} \cdot \text{noyau}^{-1}$$

$$E_1 = 19,6879 \times 10^{-11} / 1,6 \times 10^{-13} = 1230,49 \text{ MeV} \cdot \text{noyau}^{-1}$$

(b) Le noyau le plus stable est celui qui a une énergie de liaison par nucléon plus grande.

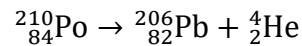
$$E_1/A ({}^{57}_{26}\text{Fe}) = 501,51757 / 57 = 8,798 \text{ MeV} \cdot \text{Nucleon}^{-1}$$

$$E_1/A ({}^{235}_{92}\text{U}) = 1230,49235 / 235 = 5,236 \text{ MeV} \cdot \text{Nucleon}^{-1}$$

Le noyau ${}^{57}_{26}\text{Fe}$ est plus stable que le noyau ${}^{235}_{92}\text{U}$

Exercice 3 :

1- Po est radioactif α . L'équation de désintégration s'écrit alors:



2- Calcul de l'activité A_0 à l'instant $t=0$ du ${}^{210}_{84}\text{Po}$ de cet échantillon

L'activité A_0 du polonium est le nombre de la désintégration par unité de temps ; celle-ci est proportionnelle au nombre de noyau N_0 non désintégrés à cette date, soit :

$$A_0 = \lambda N_0 = \lambda \frac{Nm_0}{M} = \frac{\ln 2}{T} \times \frac{Nm_0}{M}$$

$$A_0 = \frac{0,69 \times 88 \cdot 10^{-6} \times 6,023 \cdot 10^{23}}{138 \times 24 \times 3600 \times 210} = 1,46 \cdot 10^{10} \text{ d.p.s} = 1,46 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$$

a- La masse du ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ qui donne A_1

$$m_{{}^{222}_{86}\text{Rn}} = \frac{A}{\lambda} \cdot \frac{M}{N_A} = \frac{3600 \times 1,46 \cdot 10^{10} \times 222}{8 \cdot 10^{-3} \times 6,023 \cdot 10^{23}} = 24,216 \cdot 10^{-7} \text{ g} = 2,42 \mu\text{g}$$

$$A = \lambda \cdot N \Rightarrow N = \frac{A}{\lambda} ; \lambda = \frac{\ln 2}{T} \Rightarrow N = \frac{T \cdot A}{\ln 2}, \quad m_{{}^{226}_{86}\text{Ra}} = N \cdot \frac{M}{N_A}$$

b- La masse du ${}^{222}_{86}\text{Ra}$ qui donne A_1

$$m_{{}^{226}_{86}\text{Ra}} = \frac{T \cdot A}{\ln 2} \cdot \frac{M}{N_A} = \frac{1590 \times 365 \times 24 \times 3600 \times 1,46 \cdot 10^{10} \times 226}{0,69 \times 6,023 \cdot 10^{23}} = 0,4 \text{ g}$$

3- A l'instant t_1 , l'activité sera $A_1 = \frac{A_0}{10}$. D'après la formule de l'activité:

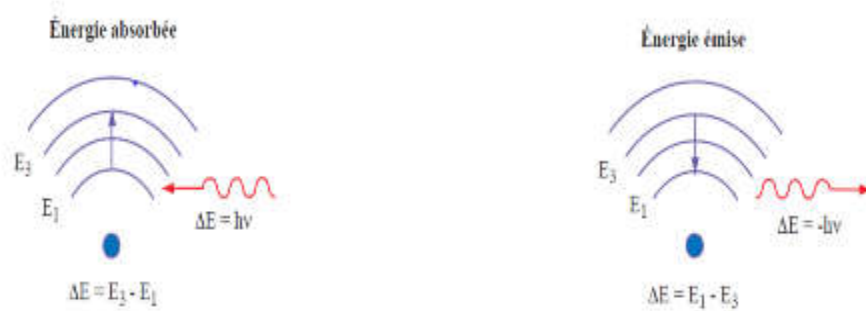
$$A_1 = A_0 \exp^{-\lambda t}$$

$$\frac{A_0}{10} = A_0 \exp^{-\lambda t_1} \Rightarrow \frac{1}{10} = \exp^{-\lambda t_1} \Rightarrow \lambda t_1 = \ln 10$$

$$\Rightarrow t_1 = \frac{\ln 10}{\lambda} = \frac{\ln 10}{\ln 2} \times T = \frac{2,3}{0,69} \times 138 = 460 \text{ Jours}$$

Chapitre IV

Structure Électronique De L'Atome



IV Structure Électronique De L'Atome

IV.1. Modèle de Rutherford

Ce modèle est basé sur l'existence du noyau dans lequel est pratiquement concentrée toute la masse de l'atome et autour duquel gravitent des électrons.

La stabilité mécanique résulte de la compensation des forces d'attractions F_e par les forces centrifuges F_c dues à la rotation des électrons autour du noyau.

L'avantage de ce modèle c'est qu'il ne fait appel qu'aux lois de la mécanique classique.

Par contre, il présente des inconvénients :

- La théorie électromagnétique exige que l'électron rayonne des ondes électromagnétiques, donc il va perdre de l'énergie et finirait par tomber sur le noyau.
- L'énergie lumineuse émise varie de façon continue.

Ces deux conclusions sont en contradiction avec l'expérience

IV.2. Modèle de Bohr

IV.2.1. Description (Cas de l'atome d'hydrogène)

En 1913, Bohr émit une 1ère hypothèse, qui permit à la science de progresser, dans la connaissance de la structure électrique.

Bohr, décrit l'électron de l'atome d'hydrogène, se déplaçant suivant une orbite circulaire, autour du noyau.

IV.2.2. Postulats de Bohr

1- Le moment cinétique mvr ne peut prendre que des valeurs discrètes égales à des multiples entiers de $h/2\pi$.

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

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

2- Lorsque l'électron décrit l'une de ces orbites permises, l'atome ne rayonne pas ; ces orbites sont appelées orbites stationnaires. Sinon, en produisant une énergie électromagnétique, l'électron tomberait en spirale sur le proton.

3- Un atome n'émet ou n'absorbe de rayonnement lumineux que lorsque l'électron saute d'une orbite stationnaire à une autre. La fréquence ν du rayonnement est donnée par la relation :

$$h \nu = E_2 - E_1$$

h : est la constante de Planck

E_1 et E_2 sont les énergies correspondantes respectivement à l'orbite la plus interne et à l'orbite la plus externe.

IV.2.3. Calcul de Bohr

Pour que l'électron reste sur une orbite circulaire de rayon r, il faut que la force centrifuge équilibre la force d'attraction de Coulomb.

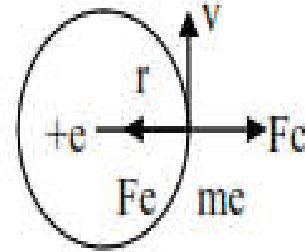
Le système est en équilibre : $F_c = F_e \frac{mv^2}{r} = k \frac{e^2}{r^2} mv^2 =$

$$\Rightarrow k \frac{e^2}{r} \quad (1)$$

v : vitesse tangentielle de l'électron

$$k = 9.10^9 \text{Nm}^2 \text{c}^{-2} \text{(MKSA)}$$

$$k = 1 \quad \text{(CGS)}$$



L'énergie totale E_T de l'électron est la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle.

$$E_T = E_C + E_P \quad (2)$$

E_T : énergie totale

E_C : énergie cinétique

E_P : énergie potentielle, elle est due à l'attraction du noyau

$$E_C = \frac{1}{2}(mv^2) \quad (3)$$

E_P (liée à la position de l'électron), l'électron passant d'une orbite de rayon r à une autre de rayon r' effectue un travail :

$$dw = Fdr = d E_P$$

$$\text{Ici } F = F_e = k \frac{e^2}{r^2} \text{ alors: } E_P = k \frac{e^2}{r^2} dr \Rightarrow E_P = - k e^2 \int \frac{dr}{r^2}$$

Le signe - pour exprimer que E_P diminue de r à + ∞, évidemment à l' ∞ on a $E_P = 0$; ainsi :

$$E_P = - k e^2 \int_r^\infty \frac{dr}{r^2} = - k e^2 \left[-\frac{1}{r} \right]_r^\infty = \frac{-ke^2}{r}$$

$$E_P = \frac{-ke^2}{r} \quad (4)$$

Alors :

$$E_T = E_C + E_P = \frac{1}{2} mv^2 - k \frac{e^2}{r}$$

$$E_T = \frac{1}{2} mv^2 - k \frac{e^2}{r}$$

De (1) on a $mv^2 = k \frac{e^2}{r}$

On remplace mv^2 dans la relation (2) on obtient :

$$E_C = \frac{1}{2} \frac{ke^2}{r} \implies E_T = \frac{ke^2}{2r} - \frac{ke^2}{r}$$

$$E_T = -\frac{ke^2}{2r} \quad (5)$$

IV.2.3. Expression du rayon des orbites

D'après le 1^{er} postulat de Bohr on a :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

D'où mvr : moment cinétique d'une orbite

$$mv^2 = k \frac{e^2}{r} \quad (1)$$

On élève la relation N°5 au carré

$$mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \quad (7)$$

On égalise (1) et (7), on aura

$$mv^2 = k \frac{e^2}{r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

$$\implies r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m k e^2} \quad (8)$$

Pour $n = 1$ (état fondamental) $\implies r_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m k e^2} = 0,53 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{10} \text{ m}$)

Pour $n = n$ $\implies r_n = n^2 r_1 = 0,53 \cdot n^2 \text{ (\AA)}$

IV.2.4. Expression de l'énergie totale

D'après la relation (5)

$$E_n = -\frac{ke^2}{2r}$$

On remplace r_n par son expression (8)

On aura :

$$E_n = -\frac{ke^2 4\pi^2 m k e^2}{2n^2 h^2} \implies E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} \quad (9)$$

L'énergie totale d'un électron est donc discrète ou quantifiée.

- Pour $n=1$ (état fondamental : l'électron occupe l'orbite de rayon r_1 et d'énergie E_1)

$$E_1 = -21,78 \cdot 10^{-19} \text{ J} = -13,6 \text{ eV}$$

- Pour $n=2$ (Premier état excité)

$$E_2 = E_1/4 = -3,4 \text{ eV}$$

- Pour $n = n$ (nième état excité)

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (10)$$

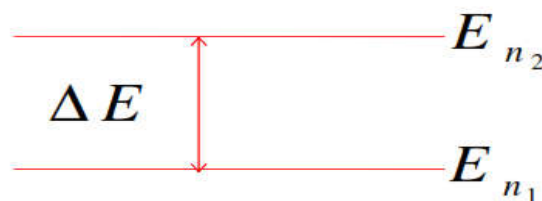
IV.3. Absorption et émission de la lumière

Lorsque l'électron absorbe une quantité d'énergie $h\nu$, il passe d'un niveau d'énergie n_i à un niveau d'énergie supérieur n_f . Il sera à l'état excité.

Puisque l'état excité dans lequel se trouve l'électron est instable, l'électron reviendra à son état fondamental $n = 1$, pour l'hydrogène, il restituera l'énergie absorbée en émettant la radiation de fréquence ν .

D'une façon générale, pour que l'électron absorbe ou émette de la lumière, il faut que l'énergie $h\nu$ soit égale à la différence en valeur absolue des énergies entre deux niveaux électroniques .

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu \quad (11)$$



Tel que :

E_i : état initial

E_f : état final

ν : fréquence de la radiation;

λ : longueur d'onde;

c : vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$);

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

a) **Absorption** : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n_1 (orbite de rayon r_{n1}) à un niveau n_2 ($n_2 > n_1$) supérieur (orbite de rayon r_{n2}), il absorbe une radiation de fréquence $\nu_{n_2-n_1}$.

b) **Emission** : Lorsqu'un électron passe d'un niveau n_2 à un niveau n ($n_2 > n$), il émet une radiation de fréquence ν_{n_2-n} .

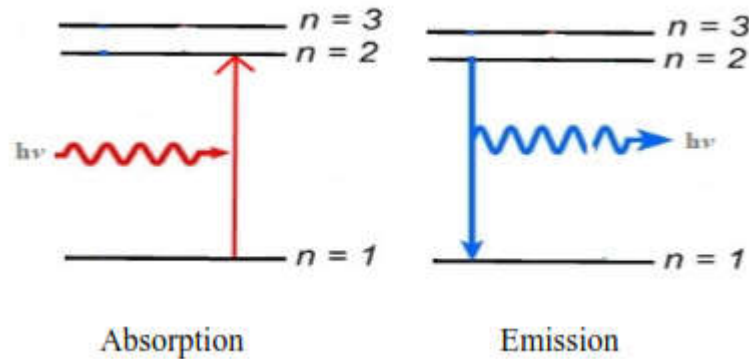


Figure IV.1. Absorption et émission de la lumière

IV.4. Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène

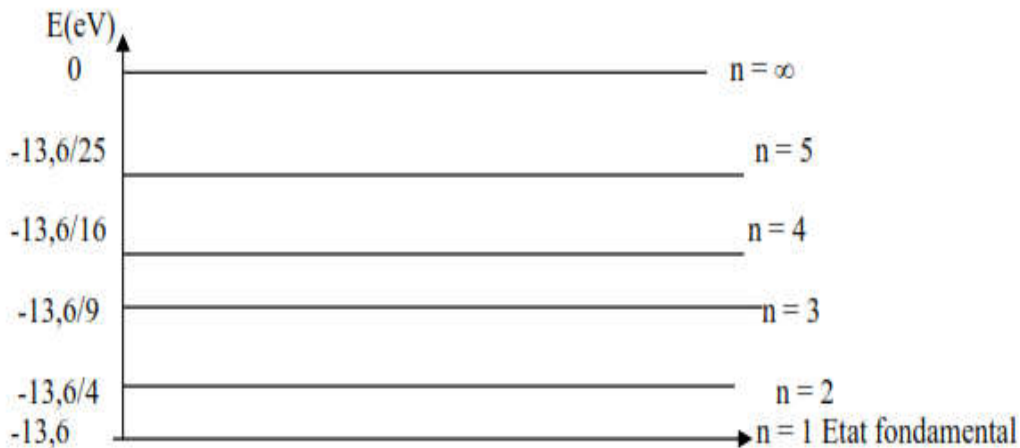


Figure IV.2. Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène

IV.5. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

Pour observer ce spectre, on produit une décharge électrique dans un tube contenant de l'hydrogène sous faible pression ; les atomes excités émettent une lumière rouge. Un prisme permet d'analyser la lumière émise. On obtiendra sur une plaque photographique plusieurs groupes de raies lumineuses sur un fond obscur. L'ensemble des raies brillantes constitue **le spectre d'émission de l'hydrogène**. Chaque groupe de raies est appelé **une série** et porte le nom du savant qui l'a découverte.

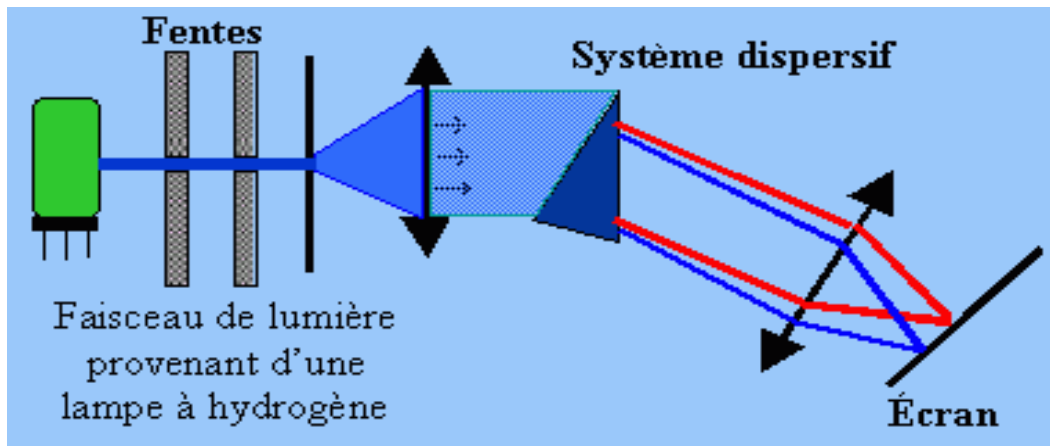


Figure IV.3. Schéma de principe du montage pour l'obtention d'un spectre d'émission de l'hydrogène

IV.6. Spectre d'absorption

Le spectre de l'ensemble des radiations peut se présenter de la façon suivante :

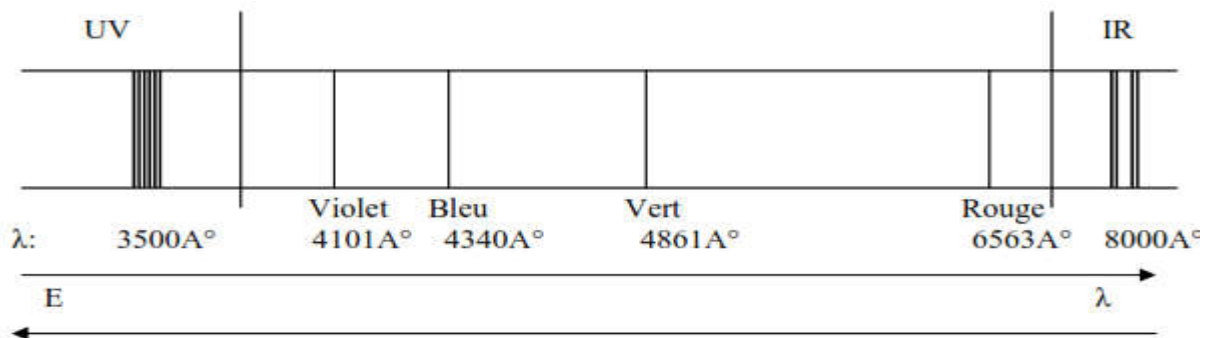


Figure IV.4. Spectre d'absorption

Chaque raie est caractérisée par sa fréquence $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ou son nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ qu'il est possible de mesurer.

Les seuls échanges d'énergie possibles entre l'atome et l'extérieur sont donnés par la relation :

$$\Delta E_{n_2 \rightarrow n_1} = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{2 \pi^2 m e^4 k^2}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (12)$$

Où n_1 et n_2 sont des nombres entiers appelés *nombres quantiques*.

Quand $n = n_2 > 1$, l'atome est dans un état excité et l'électron occupe une orbite n_2 .

Ce changement d'orbites induit des lumières émises ou absorbées caractérisées par des fréquences

vrelées par la relation de Planck : $\Delta E = h \nu \implies \nu = \frac{\Delta E}{h}$ (13)

A la différence

$\bar{\nu}$ étant le nombre d'onde c'est-à-dire le nombre d'ondes dans l'unité de longueur d'onde λ .

$$\bar{\nu} = \left(2\pi^2 m e^4 k^2 \frac{2\pi^2 m e^4 k^2}{ch^3} \right) \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (14)$$

En posant R_H (cte de Rydberg) = 109 677, 581 cm^{-1} ou bien $1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

$$\text{Alors} \quad \bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (15)$$

Cette dernière permet de calculer les différentes longueurs d'ondes correspondantes aux transitions électroniques de l'hydrogène entre deux niveaux d'énergie.

En général, on trouve plusieurs séries de spectre selon l'état où se trouve l'électron :

Chaque groupe de raies est appelé *série* et porte le nom du savant qui l'a découverte. On distingue plusieurs séries de raies :

Tableau IV.1. Les différentes raies de spectre

Région du spectre	Nom de la série	n_1	n_2
Ultra-violet	Lyman	1	2, 3, 4, 5..., ∞
Visible	Balmer	2	3, 4, 5, 6..., ∞
Infra-rouge	Paschen	3	4, 5, 6, 7..., ∞
Proche Infra-rouge	Bracket	4	5, 6, 7, 8..., ∞
Infra-rouge lointain	Pfund	5	6, 7, 8, 9..., ∞

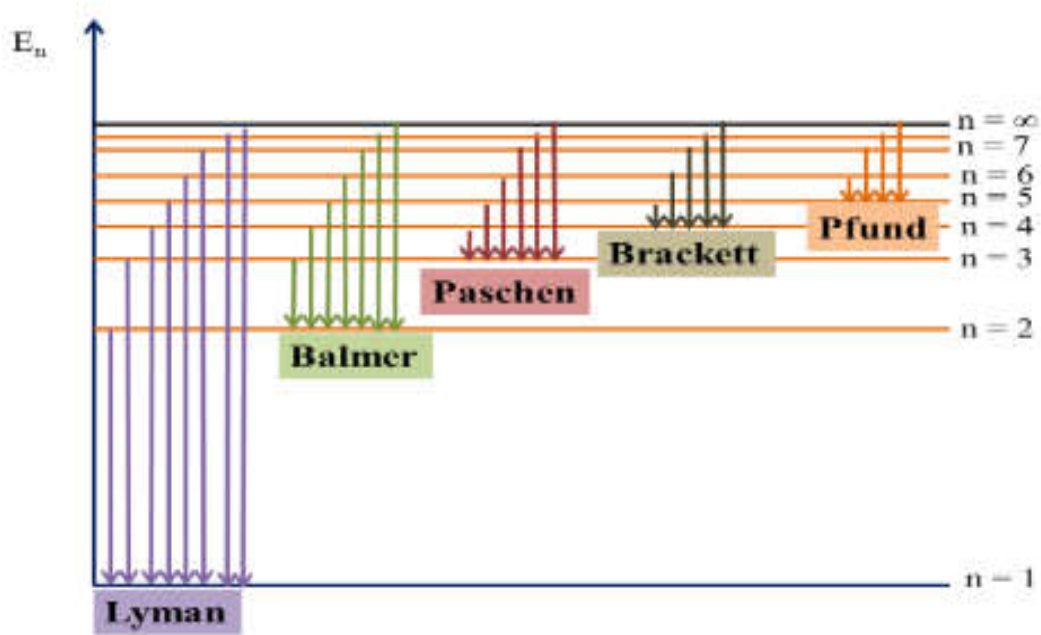


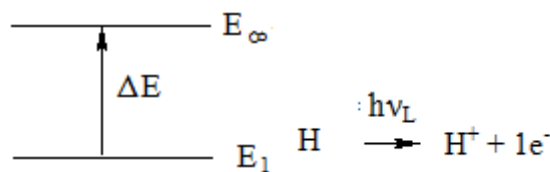
Figure IV.5. Les différentes séries de spectres

Remarque :

Pour chaque série il existe une raie limite qui correspond à la transition électronique du niveau $n_2 = \infty$ au niveau n_1 de la série.

IV.7. Énergie d'ionisation

C'est l'énergie nécessaire pour amener l'électron de son état fondamental vers l'infinie.



$$\Delta E = E_{\infty} - E_1 = +13,6 \text{ eV}$$

Avec ν_1 : fréquence limite et $E_{\infty} = 0$

IV.8. Application de la théorie de Bohr aux hydrogéoïdes

IV.8.1.. Définition d'un hydrogéoïde

Un hydrogéoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un seul. (De manière à ressembler à l'hydrogène).

Exemples : ${}^2\text{He}^+$; ${}^3\text{Li}^{++}$; ${}^4\text{Be}^{+++}$

a) Etablissement de r_n :

A l'équilibre : $F_e = F_c$

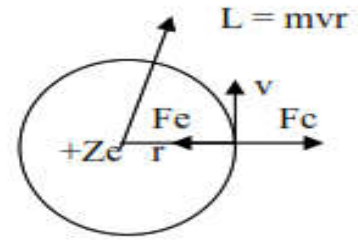
$$\frac{kZe^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1)$$

$$mv^2 = \frac{ke^2}{r} \quad (2)$$

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \text{(postulat de Bohr)} \quad (3)$$

$$(2) \text{ et } (3) \implies r_n = n \frac{1}{Z} \frac{h^2}{4\pi^2 mke^2}$$

$$r_n = n \frac{1}{Z} 0.53 (A^\circ)$$



b) Etablissement de E_n :

$$E_{\text{Totale}} = E_c + E_p = \frac{1}{2}(mv^2) + \int_r^\infty -F_e dr$$

$$E_{\text{Potentielle}} = - \int_r^\infty F_e dr = - \int_r^\infty \frac{kze^2}{r^2} dr = \frac{kze^2}{r}$$

$$E = \frac{kze^2}{2r} - \frac{kze^2}{r} = -\frac{kze^2}{2r}$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 mk^2 e^4}{h^2} \cdot Z^2$$

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \cdot Z^2 \text{ eV}$$

c) Relation de Balmer

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

n_2 : niveau d'arrivée

n_1 : niveau de départ

Remarque :

Ne pas confondre les séries de raie d'émission de l'atome d'hydrogène avec celles des hydrogénoïdes.

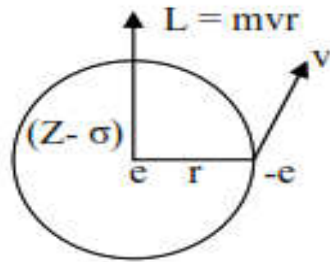
d) Energie d'ionisation de l'hydrogénoïde

$$E_i = |E_\infty - E_f|$$

IV.9. Application de la théorie de Bohr à un atome polyélectronique

On peut appliquer la théorie de Bohr aux atomes polyélectroniques. En effet si l'électron responsable de l'émission du spectre de raies, est séparé du noyau, par des électrons profonds, il existe alors un "effet d'écran", de la part de ces électrons vis à vis de l'électron émettant les photons $h\nu$.

La force d'attraction du noyau sera affaiblie, on a: $Z_{\text{eff.}} = Z - \sigma$ $Z_{\text{eff.}}$: Z effectif



$$\text{D'où : } F_e = \frac{k(Z-\sigma)e^2}{r^2}$$

$$\text{D'où : } r_n = n^2 \frac{0,53}{(Z-\sigma)} (\text{Å})$$

$$E_n = \frac{1}{n^2} (-13,6)(Z-\sigma)^2 (\text{eV})$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H (Z-\sigma)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

σ : est la constante d'écran qui dépend de n.

Cette formule est analogue à la loi de Moseley.

IV.10. Insuffisance de la théorie de Bohr

La théorie de Bohr qui considérait que l'électron tourne autour du noyau sur une orbite circulaire s'est avérée insuffisante. En effet, elle n'explique pas l'effet Zeeman (spectre d'émission de l'atome d'hydrogène dans un champ magnétique).

Elle n'explique pas aussi les spectres d'émission des atomes polyélectroniques c'est pour cette raison que la théorie classique de Bohr, laisse place à la théorie moderne, liée aux phénomènes ondulatoire et corpusculaire de l'électron.

IV.11. Dualité onde –corpuscule et relation de Broglie

IV.11.1 Aspect ondulatoire de la matière

- **Hypothèse de Louis de Broglie** : à chaque particule en mouvement on associe une **onde de matière** de longueur d'onde λ liée à la quantité de mouvement p de la particule par la relation suivante : $p = \frac{h}{\lambda}$, Unité: p (kg.m.s⁻¹); h constante de Plank(J.s); λ (m).

Généralisation de cette hypothèse à un électron : a chaque électron on peut lui associe une onde $\lambda = h/m_e v$

- **Principe d'incertitude d'Heisenberg**

Selon la mécanique classique, la trajectoire d'une particule (soi sa position et sa vitesse) est supposée fixe à l'instant t . par contre la mécanique ondulatoire repose sur un principe d'incertitude appelée principe d'incertitude d'Heisenberg lui formula : " on ne peut connaitre simultanément la position est la quantité de mouvement d'une particule avec une précision infinie ".

IL établi la relation suivante $\Delta x . \Delta p \geq h/2\pi$

IV.12. Fonction d'onde et équation de Schrödinger

Cette relation met en évidence la dualité onde-corpuscule de la matière. Donc dorénavant, on parlera de l'aspect ondulatoire de la particule et on pourra ainsi caractériser son mouvement grâce à une fonction d'onde $\psi(x, y, z, t)$.

En mécanique ondulatoire on ne peut parler de présence (rayon et vitesse ne pouvant être connus précisément) mais de probabilité de présence de l'électron. De fait de la géométrie de l'atome, on utilise les coordonnées sphérique : r, Θ, ϕ $\psi(x, y, z, t)$ ou $\psi(r, \Theta, \phi, t)$.

La résolution de cette équation nous conduit à des solutions faisant apparaitre trois nombre quantiques n, l, m , nous permettant de faire apparaitre la fonction $\psi_{n, l, m} \rightarrow$ qui définira l'orbitale atomique.

IV.12.1. Equation de Schrödinger

On ne peut pas connaître simultanément la vitesse et la position d'une particule. Schrödinger à proposé une équation sous une forme différente qui décrit la position de l'é.

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta X^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta Y^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta Z^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - V) = 0$$

La fonction d'onde $\psi(X, Y, Z)$ est indépendante du temps qui peut conduire à une connaissance statistique de la position de l'é.

Le carré de cette équation donne la probabilité de présence de l'é :

La résolution de cette équation conduit à l'apparition de 4 nombres appelés **les nombres quantiques**.

IV.13. Les nombres quantiques

Pour résoudre l'équation de Schrödinger il faut introduire trois nombres quantiques : n, l, m . Ces trois nombres sont des entiers naturels ou relatifs. Une orbitale atomique est définie par les nombres quantiques n, l et m .

➤ Le nombre quantique principal (n)

C'est un nombre qui définit la taille de l'orbitale et l'énergie qui lui est associée. Il peut prendre des valeurs entières égales ou supérieures à 1. $n = 1, 2, 3, \dots$, qui désignent une couche.

n	1	2	3	4	5
Couche	K	L	M	N	O

➤ Le nombre quantique secondaire (l)

Il définit les sous-couches ou sous-niveaux et nous renseigne sur la géométrie de l'orbitale atomique (O.A). Ainsi la sous-couche, est appelée O.A " l " c'est un entier naturel inférieur à n il prend les valeurs allant de $0 \leq l \leq n - 1$.

$l = 0 \rightarrow$ sous-couche s \rightarrow géométrie sphérique

$l = 1 \rightarrow$ sous-couche p \rightarrow géométrie axiale

$l = 2 \rightarrow$ sous-couche d

$l = 3 \rightarrow$ sous-couche f

Dans chaque couche électronique, il existe (n) sous-couche : $l = 0, 1, 2 \dots (n-1)$.

➤ Le nombre quantique magnétique (m)

Il donne le nombre d'orbitales de même type c.à.d. le nombre d'orbitales dans la sous-couche. Il définit l'orientation de l'orbitale : il peut prendre les valeurs $-l \leq m \leq +l$ $n = 2l+1$ valeurs.

On présente une O.A par une case quantique \rightarrow

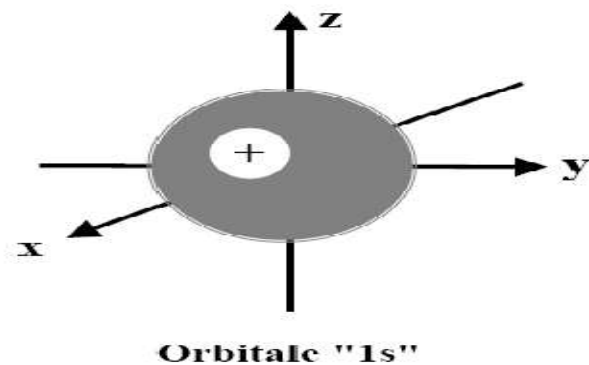
1 O.A =

$\Psi_{n, l, m}$ contient un maximum $2e^-$

La s/c s \rightarrow 1 O.A

0

 à $2e^-$ \rightarrow géométrie sphérique

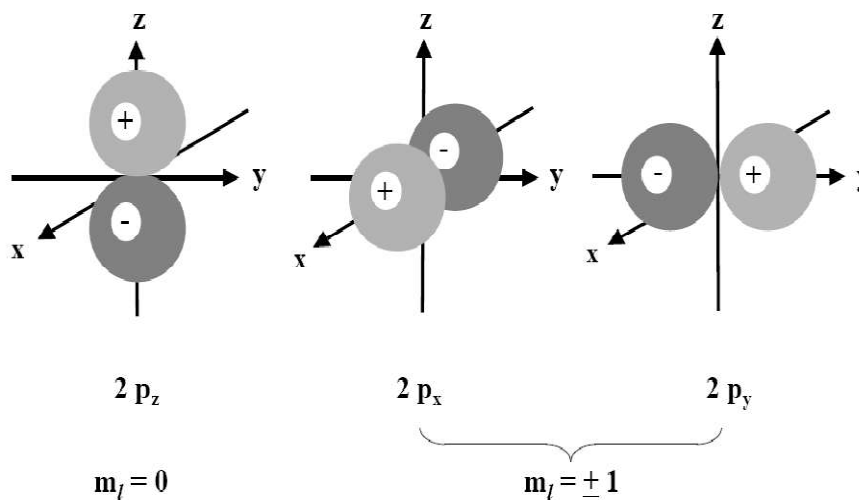


La s/c p \rightarrow 3 O.A

-1	0	1
----	---	---

 à $6e^-$ \rightarrow géométrie axiale

$np_x np_y np_z$

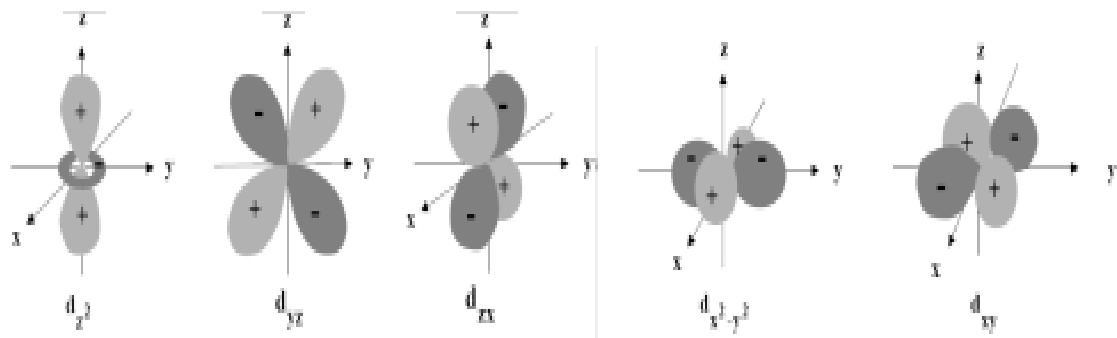


-2 -1 0 +1 +2

La s/c d \rightarrow 5 O.A

--	--	--	--	--

 à $10 e^-$



orbitales d

-3 -2 -1 0 +1 +2 +3

La s/c f → 7 O.A.

--	--	--	--	--	--	--

 à 14e⁻

NB à une couche donnée (n) correspond n² O.A et donc 2n² e⁻

➤ **Le nombre quantique de spin (s)**

Il nous renseigne sur le mouvement propre de l'e⁻ en présence d'un champ magnétique B externe. Ce mouvement est quantifié en deux orientations sont possibles :

$$s = +\frac{1}{2}\uparrow \text{ et } s = -\frac{1}{2}\downarrow$$

Pour l'électron, a un nombre quantique principal n donné correspondent 2n² états différents.

4 nombres quantiques sont nécessaires pour caractériser un électron **n, l, m, s**.


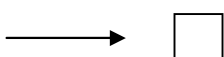
Exemple : les niveaux d'organisation des quatre premières couches électroniques

n (Couche)	l (s/c)	m (case quantique)	s (électron)	Nombre d'électron	
				s/c	couche
1 (K)	0 (1s)	0	+1/2 -1/2	2	2
2 (L)	0 (2s)	0	+1/2 -1/2	2	8
	1 (2p)	-1 0 +1	3x(+1/2 -1/2)	6	
3 (M)	0 (3s)	0	+1/2 -1/2	2	18
	1 (3p)	-1 0 +1	3x(+1/2 -1/2)	6	
	2 (3d)	-2 -1 0 +1 +2	5x(+1/2 -1/2)	10	
4 (N)	0 (4s)	0	+1/2 -1/2	2	32
	1 (4p)	-1 0 +1	3x(+1/2 -1/2)	6	
	2 (4d)	-2 -1 0 +1 +2	5x(+1/2 -1/2)	10	
	3 (4d)	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	7x(+1/2 -1/2)	14	

IV.14.Règle de remplissage

IV.14.1.Principe d'exclusion de PAULI

On montre que les fonctions d'onde mono électroniques $\psi_{n, l, m, s}$ ne peuvent être identiques pour deux électrons différent c.à.d. "Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques identiques".

- Deux électrons dans une même orbitale atomique doivent différer par leur nombre quantique de spin, qui ne peut prendre que deux valeurs, $m_s = +1/2 \uparrow$ ou $-1/2 \downarrow$
- Une orbitale atomique ne peut "contenir" **au maximum que 2 électrons** qui dans ce cas auront des spins opposés : ils sont **antiparallèles ou appariés** 
- Si l'orbitale ne contient qu'un électron, celui-ci est dit **non apparié ou célibataire**.
- Un orbital vide constitue une **lacune électronique**. 

IV.14.2.Principe d'énergie croissante

le remplissage se fait en complétant d'abord les niveaux d'énergie les plus profonds.

IV.14.3. Règle de KLECHKOWSKI

L'ordre d'énergie croissant des O .A est régi par les règles suivantes : on classe les OA par $(n + l)$ croissant, celles qui ont le même $(n + l)$ seront classées par (n) croissant (sauf quelques exceptions).

- Les électrons commencent par saturer les niveaux de plus basse énergie, dans l'ordre : "1s", "2s", "2p", "3s", "3p"... c'est la règle dite du " $(n + l)$ minimal"
- la première sous-couche à remplir est celle qui a la somme $(n + l)$ la plus petite.

Donc Pour retenir l'ordre de remplissage, il est commode d'utiliser la méthode proposée par **KLECHKOWSKI**.

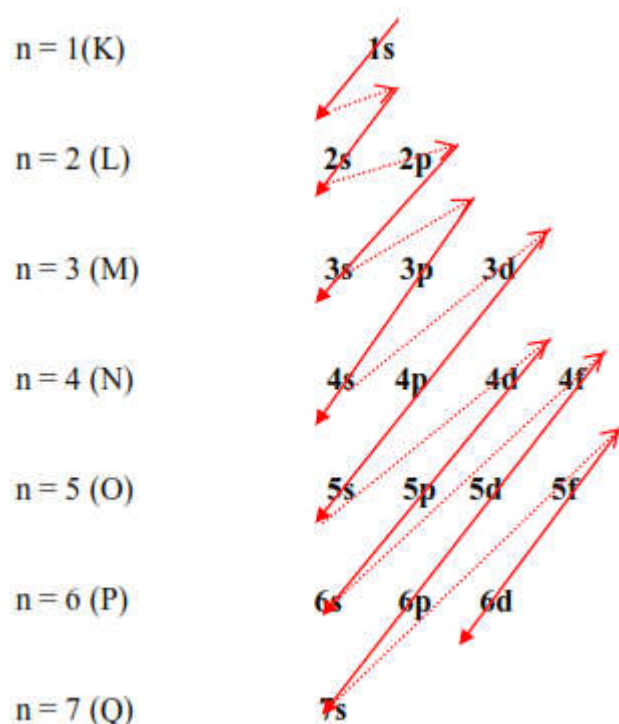


Figure IV.6.Règle de KLECHKOWSKI

On aura alors le remplissage

1s 2s2p 3s3p 4s3d4p 5s4d5p 6s4f5d6p 7s

A l'état fondamental, un atome se trouve dans son état énergétique le plus stable correspondant à l'énergie la plus basse.

Les électrons commencent par saturer les niveaux de plus basse énergie, dans l'ordre : "1s", "2s", "2p", "3s", "3p"... c'est la règle dite du "**(n + l) minimal**" donc la première sous-couche à remplir est celle qui a la somme **(n + l) la plus petite**.

Cas des sous-couches 4s et 3d :

$$4s : n = 4 ; l = 0 \Rightarrow n + l = 4$$

$$3d : n = 3 ; l = 2 \Rightarrow n + l = 5$$

$$(n + l)4s < (n + l)3d \Rightarrow E4s < E3d$$

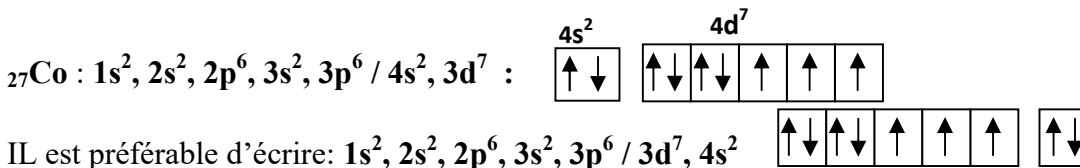
Les électrons occupent d'abord le niveau "4s" avant le niveau "3d", de même entre les niveaux "5s" et "4d".

Exemples

a) Structure électronique ou configuration électronique à l'état fondamental

${}^8\text{O}$ (8 électrons à placer)

${}^8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4 \Rightarrow 2$ électrons de cœur / 6 électrons de valence

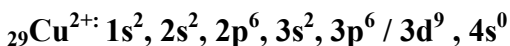
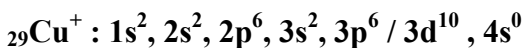


b) Pour écrire la structure électronique d'une espèce ionisée positivement :

- **Cas général : on enlève d'abord les électrons les plus externes (ceux qui correspondent à n le plus grand).**

Dans le cas des métaux de transition, **on enlève donc d'abord les électrons « s »**

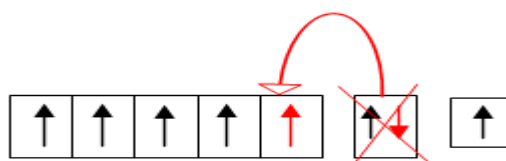
Exemple:



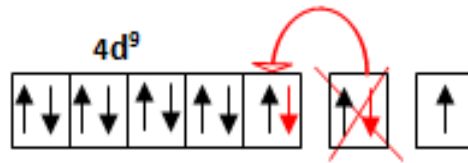
Exceptions à la règle de **KLECHKOWSKI**.

Exemples :

- le chrome : ${}_{24}\text{Cr} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^5, 4s^1$ et non pas : $3d^4, 4s^2$

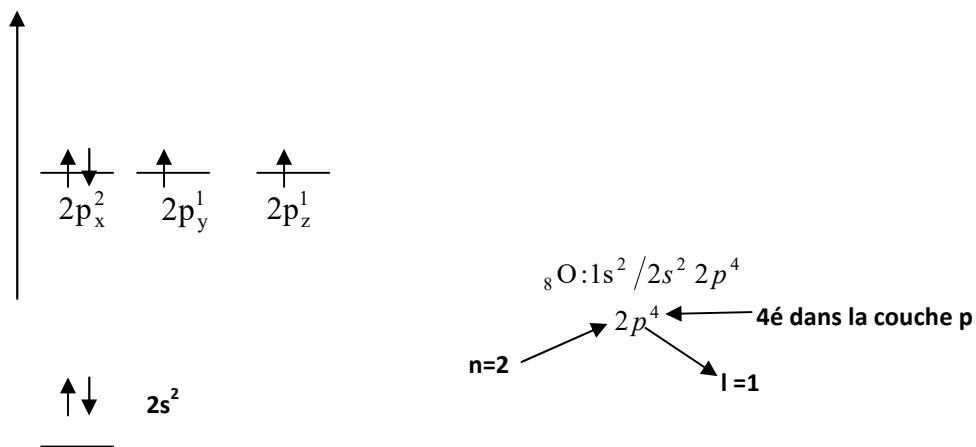


- le cuivre : ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6 / 3d^{10}, 4s^1$ et non pas : $3d^9, 4s^2$



IV.14.4. Règle de Hund

Les électrons se placent de façon à en occuper le plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins identiques, avant de se placer avec des spins contraires.



Utilisation des cases quantiques symbolisant chacune une orbitale atomique.

Exercices Chapitre IV**Exercice 1:**

On considère trois raies du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène : la raie limite de la série de Paschen, la première raie de la série de Lyman et la 3^{ème} raie de la série de Balmer.

- 1- Représenter les trois transitions sur le diagramme énergétique.
- 2- Calculer la longueur d'onde de chaque raie. Situer ces raies dans le domaine spectral.

Exercice 2 :

A/Une radiation lumineuse de fréquence $\nu = 3,65 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Provoque l'ionisation d'un hydrogénoïde ${}_Z\text{X}^{+q}$ initialement à son état fondamental. Calculer Z et q ? Déduire son énergie d'ionisation.

On considère un hydrogénoïde ${}_Z\text{X}^{+q}$ dans son 2^{ème} état excité, son rayon est $1,59\text{Å}$. Calculer Z' et q'?

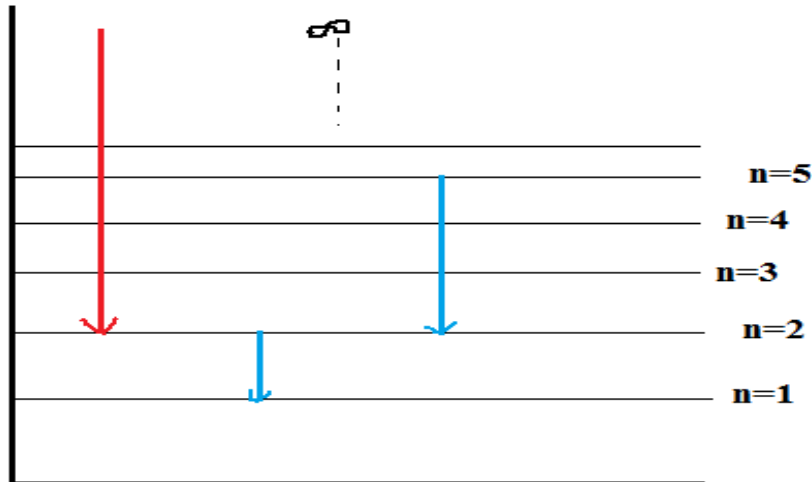
B/ /On considère l'hydrogénoïde N^{+6} , la raie correspondant à la plus petite longueur d'onde de son spectre d'émission est $\lambda_{\text{Li}} = 101\text{Å}$.

- 1- Quelle est la transition correspondante à cette émission ? Calculer son énergie en eV.
- 2- Calculer la longueur d'onde de la radiation émise par l'atome d'hydrogène et cela pour la même transition à λ_{N} .

Corrigés des exercices chapitre IV

Exercice 1 :

1-La Représentation



2-Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ donné par la formule de Balmer généralisée :

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

La transition correspondante à la raie limite de la série de Paschen est : $n_1=3 \rightarrow n_2=\infty$

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = \frac{R_H}{3^2} \Rightarrow \lambda_\infty = \frac{9}{1,1 \cdot 10^7} = 8,1818 \cdot 10^{-7} m = 8181,8 \text{ \AA}$$

La série de Paschen située dans le domaine spectral IR Proche.

La transition correspondante à la première raie de la série de Lyman est : $n_1=1 \rightarrow n_2=2$

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{R_H 3}{4} \Rightarrow \lambda_1 = 2121 \text{ \AA}$$

La série de Lyman située dans le domaine spectral UV.

La transition correspondante à la troisième raie de la série de Balmer est : $n_1=2 \rightarrow n_2=5$

$$\frac{1}{\lambda_3} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right) = \frac{R_H 21}{100} \Rightarrow \lambda_3 = 4329 \text{ \AA}$$

La série de Balmer située dans le domaine spectral Visible.

Exercice 2:

A

1-L'ionisation de l'hydrogéoïde correspond à l'éloignement de l'électron de l'état fondamental($n_1=1$) vers l'infini $n_2= \infty$.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = R_H c Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H c Z^2 \Rightarrow Z = \sqrt{\frac{\nu}{R_H c}} = \sqrt{\frac{8,22 \cdot 10^{16}}{1,1 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^8}} = 5$$

Un hydrogéoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un.

La charge de cet hydrogéoïde est : $q = z - 1 = +4$ $X^{+q} = B^{+4}$

L'énergie d'ionisation de cethydrogéoïde :

$$E_i = E_\infty - E_1 = h\nu = 54,4 \cdot 10^{-18} J = 340 eV$$

A

2-Cethydrogéoïde se trouve dans son 2^{ème} état excité $\Rightarrow n=3$

Le rayon d'un hydrogéoïde est donné par : $r_n = 0,53 \frac{n^2}{Z} \Rightarrow Z = 0,53 \frac{n^2}{r_n} = 0,53 \frac{9}{1,59} = 3$

La charge de cet hydrogéoïde est : $q = z - 1 = +2$ $X^{+q'} = Li^{+2}$

B- 3^{ème} état excité : $n_1 = ? \rightarrow n_2 = 4$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{4^2} \right) \Rightarrow \frac{1}{n_1^2} = \frac{1}{\lambda R_H Z^2} + \frac{1}{16} = \frac{16 + \lambda R_H Z^2}{16 \lambda R_H Z^2} \Rightarrow$$

$$n_1 = \sqrt{\frac{16 \lambda R_H Z^2}{16 + \lambda R_H Z^2}} = \sqrt{\frac{16 \times 2 \cdot 10^{-9} \times 1,1 \cdot 10^7 \times 7^2}{16 + 2 \cdot 10^{-9} \times 1,1 \cdot 10^7 \times 7^2}} = \sqrt{\frac{17,25}{17,8}} = 1$$

La transition correspondante à la raie de longueur d'onde $2 \cdot 10^{-9}$ nm est $n_1=1 \rightarrow n_2=4$

La longueur d'onde de la radiation émise par l'atome d'hydrogène et cela pour la même transition $n_1=1 \rightarrow n_2=4$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right) \Rightarrow \lambda = \frac{16}{15 R_H} = 96,97 nm$$

Chapitre V

La Classification Périodique Des Éléments

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS
http://www.periodint.com/fr/

LEGÈDE :

- Métaux
- Métaux alcalino-terreux
- Métaux de transition
- Métaux lourds
- Non-métaux
- Gazoxygène
- Halogènes
- Gaz nobles
- Lanthanides
- Actinides

ÉTAT PHYSIQUE (20 °C, 101 MPa)

- He - gaz
- Fe - solide
- Hg - liquide
- Ue - synthétique

PERIODE	1 IA	2 IIA	3 IIIA	4 IVA	5 VA	6 VIA	7 VIIA	8 VIIIA	9 VIIIA	10 VIIIA	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1	H (1.008)																	He (4.003)
2	Li (6.94)	Be (9.012)											B (10.81)	C (12.01)	N (14.007)	O (15.999)	F (18.998)	Ne (20.180)
3	Na (22.99)	Mg (24.305)											Al (26.98)	Si (28.08)	P (30.97)	S (32.06)	Cl (35.45)	Ar (39.94)
4	K (39.09)	Ca (40.078)	Sc (44.956)	Ti (47.88)	V (50.94)	Cr (51.996)	Mn (54.938)	Fe (55.845)	Co (58.933)	Ni (58.69)	Cu (63.546)	Zn (65.38)	Ga (69.72)	Ge (72.64)	As (74.92)	Se (78.96)	Br (79.90)	Kr (83.79)
5	Rb (85.468)	Sr (87.62)	Y (88.906)	Zr (91.224)	Nb (92.906)	Mo (95.94)	Tc (98)	Ru (101.07)	Rh (102.91)	Pd (106.42)	Ag (107.87)	Cd (112.4)	In (114.82)	Sn (118.71)	Sb (121.76)	Te (127.6)	I (126.905)	Xe (131.29)
6	Cs (132.91)	Ba (137.33)	La-Lu (57-71)	Hf (178.49)	Ta (180.95)	W (183.84)	Re (186.21)	Os (190.23)	Ir (192.22)	Pt (195.08)	Au (196.97)	Hg (200.59)	Tl (204.38)	Pb (207.2)	Bi (208.98)	Po (209)	At (210)	Rn (222)
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac-Lr (89-103)	Rf (261)	Db (262)	Sg (266)	Bh (264)	Hs (277)	Mt (276)	Ds (281)	Rg (289)	Cn (285)	Uut (288)	Fl (289)	Uup (288)	Lv (293)	Uus (294)	Uuo (294)

LANTHANIDES

57 (138.91)	58 (140.12)	59 (140.91)	60 (144.24)	61 (145)	62 (150.36)	63 (151.96)	64 (157.25)	65 (158.93)	66 (162.50)	67 (164.93)	68 (167.26)	69 (168.93)	70 (173.05)	71 (174.97)
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CERME	PRASEODYME	NÉODYME	PRIMUM	SAMARIE	EUROPEUM	TERBIE	DYSPROSEUM	TERMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTERBIUM	LUTETIUM	

ACTINIDES

89 (227)	90 (232.04)	91 (231.04)	92 (238.03)	93 (237)	94 (244)	95 (243)	96 (247)	97 (247)	98 (251)	99 (252)	100 (257)	101 (260)	102 (260)	103 (262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROCTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURIEUM	BERKELIUM	CALIFORNIUM	FRANCIUM	MENDELEEV	NIBELIUM	LORENTZIUM	

© 2012 De Gruyter

V. La classification périodique des éléments

V.1 La classification de Mendeleïev (1869)

Après des tentatives des différents savants, **Mendeleïev** qui a proposé en 1869 une classification périodique de tous les éléments connus à l'époque, basée sur les analogies de leurs propriétés chimiques. Il avait réservé 24 cases vides pour des éléments inconnus, qui, plus tard, ont tous été découverts, ce qui a constitué une éclatante confirmation de l'exactitude de sa classification. Avec quelques modifications, c'est la classification périodique telle qu'on la connaît aujourd'hui, qui peut être entièrement expliquée par la configuration électronique.

V.2 Description du tableau périodique actuel

La configuration électronique des atomes dans l'état fondamental permet de reconstruire la table de classification périodique; c'est à dire la répartition des lignes (ou périodes) et colonnes (ou groupes) des éléments.

La classification actuelle regroupe près de 114 éléments, dont 90 naturels, comporte 18 colonnes et 7 lignes.

➤ **Les lignes ou périodes** : La ligne ou période correspond à une couche électronique identifiée par son nombre quantique principal noté n .

Il y'a 7 couches électroniques connues à l'état fondamental, donc 7 périodes dans le tableau périodique standard numérotées de 1 à 7. Chaque période est caractérisée par :

- le remplissage des OA : ns , $(n-2)f$, $(n-1)d$, np .
- Le numéro atomique croît de gauche à droite dans une période et de haut en bas dans une colonne.
- Les éléments d'une même période ont la même valeur du nombre quantique principal maximal n .

➤ **Les colonnes ou groupes** : les colonnes de la classification périodiques sont appelées **groupes** ou familles. Il y'a 18 groupes ou colonnes dont :

8 en sous groupe A numérotées de I_A jusqu'à $VIII_A$ et représentées par 2 blocs **S** et **P**.

et 10 en sous groupe B (Familles situées entre II_A et III_A . Représentées par le bloc **d** (éléments de transition).

Un élément fait partie du sous- groupe A si les éléments de valence occupent uniquement des OA 's' et 'p'.

Un élément appartient à un sous groupe B si cet élément fait intervenir dans sa structure externe une sous couche 'd'.

Exemple

${}_{31}\text{Ga} : [{}_{18}\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^3 \Rightarrow$ groupe V (5e- de valence), sous groupe A V_A (ou 15 colonnes)

${}_{23}\text{V} : [{}_{18}\text{Ar}] 3d^34s^2 \Rightarrow$ groupe V (3e- de valence), sous groupe B V_B (ou 5 colonnes)

➤ **Les blocs** : suivant la configuration électronique externe des éléments.

On distingue 4 blocs dans la classification périodique :

- Bloc "s" on éléments **métalliques**
- Bloc "p" on élément **non métalliques**
- Bloc "d" on élément de **transition**
- Bloc "f" on élément de **transition interne (lanthanides +actinides)**

Les éléments d'un même bloc présentent des propriétés physiques et chimiques assez voisines.

La classification périodique est divisée en 4 blocs en fonction de la structure électronique externe des éléments :

Tableau V.1 : Tableau de classification périodique des éléments

Le tableau périodique est divisé en quatre blocs principaux :

- Bloc s** : comprend les éléments des groupes 1 et 2.
- Bloc p** : comprend les éléments des groupes 13 à 18.
- Bloc d** : comprend les éléments des groupes 3 à 10.
- Bloc f** : comprend les éléments des séries des lanthanides (groupe VI) et des actinides (groupe VII).

Le tableau est également organisé en périodes (I à VII) et en groupes (1 à 18).

V.3. Propriétés physiques des éléments

Nous avons trois catégories :

V.3.1. Les métaux

- Ils sont situés à gauche et au centre de la classification périodique : blocs *s*, *d*, *f* et une moitié du bloc *p* (en violet ou grisé clair, sur la figure du tableau périodique : ex. Al, Sn, Pb ...).
- Ils sont tous solides à température ambiante (25°C), excepté le mercure ($_{80}\text{Hg}$) qui est liquide.
- Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

V.3.2. Les non-métaux

- Ils sont situés à droite dans la classification périodique : seconde moitié du bloc *p* (en bleu-vert ou gris foncé, sur la figure du tableau périodique : ex. F, O, P ...).
- Ils sont solides ou gazeux à 25°C, exceptionnellement liquide (le dibrome, Br_2).

- Ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et ce sont des isolants électriques. (Sauf le carbone qui est isolant (diamant) ou conducteur (graphite)).

V.3.3. Les semi-métaux

- A la frontière des deux catégories précédentes, ils se comportent comme des semi-conducteurs (composés dont la conductivité augmente avec la température, par exemple le Silicium ($_{14}\text{Si}$) et le Germanium ($_{32}\text{Ge}$) utilisés en électronique).

Remarque : L'hydrogène est un cas à part : c'est un gaz moléculaire (H_2) à 25°C. Il peut donner un ion positif (H^+), mais aussi l'ion hydruure (H^-).

V.4. Les familles (colonnes)

Bloc s :

Colonne 1 : les alcalins

- La structure électronique externe est : $ns^{1-} \rightarrow 1e$ de valence ;
- groupe I_A
- Ils donnent des **cations monovalents** : Na^+ , K^+ ...

Colonne 2 : les alcalino-terreux

- La structure électronique externe est : $ns^{2-} \rightarrow 1e$ de valence ;
- groupe II_A
- ils donnent des cations bivalents : Mg^{2+} , Ca^{2+} ...

Bloc p :

ns^2, np^x (avec : $1 \leq x \leq 6$) ; colonnes 13 à 18.

Colonne 13 : la famille des métaux trivalents

- La structure électronique externe est : ns^2, np^1
- Groupe III_A

Colonne 14 : la famille du carbone

- La structure électronique externe est : ns^2, np^2
- Ils forment principalement **des liaisons de covalence**.
- Groupe IV_A

Colonne 15: la famille des métalloïdes

- La structure électronique externe est : ns^2, np^3
- Groupe V_A

Colonne 16 : la famille de l'oxygène

- Leur structure électronique externe est : ns^2, np^4
- Ils donnent des **anions bivalents** : O^{2-} , S^{2-} ...
- Groupe VI_A

Colonne 17 : les halogènes

- Leur structure électronique externe est : ns^2, np^5
- Ils donnent des **anions monovalents**: $F^-, Cl^-, Br^- \dots$
- Groupe VII_A

Colonne 18 : les gaz rares

- La structure électronique externe est : ns^2, np^6 , sauf pour He ($1s^2$)
- Ils donnent les éléments les plus stables.
- Couches externe saturée.
- Groupe VIII_A

Bloc d: $ns^x (n-1) d^y$

- $1 \leq x \leq 2$ et $1 \leq y \leq 10$
- Colonnes 3 à 12 :
- Métaux de transition : Les métaux de transition sont des éléments qui ont une sous-couche d incomplète ou qui peuvent donner un cation ayant une sous-couche d incomplète.
- $ns^2 (n-1) d^1 \rightarrow$ Groupe III_B
- $ns^2 (n-1) d^2 \rightarrow$ Groupe IV_B
- $ns^2 (n-1) d^3 \rightarrow$ Groupe V_B
- $ns^2 (n-1) d^4 \rightarrow ns^1 (n-1) d^5$ structure plus stable car la s/c d est à moitié remplie \rightarrow Groupe VI_B
- $ns^2 (n-1) d^5 \rightarrow$ Groupe VII_B
- $ns^2 (n-1) d^6 ; ns^2 (n-1) d^7 ; ns^2 (n-1) d^8$ les triade ils appartiennent aux des triade \rightarrow Groupe VIII_B
- $ns^2 (n-1) d^9 \rightarrow ns^1 (n-1) d^{10}$ structure plus stable car la s/c d est remplie \rightarrow Groupe I_B
- $ns^2 (n-1) d^{10} \rightarrow$ Groupe II_B

Bloc f: $ns^2 (n-1) d^y (n-2) f^x$, (avec $n = 6$ ou 7)

- Les éléments pour lesquels $n = 6$ sont appelés "**Lanthanides**";
- Ceux pour lesquels $n = 7$ sont appelés "**Actinides**" (ces derniers sont tous radioactifs).

V.5. Les propriétés périodiques

Chaque groupe est caractérisé par des propriétés périodiques.

- l'aptitude des atomes à échanger des électrons
- la taille respective des éléments

Nous étudierons les paramètres suivants, chacun respectant les diverses caractéristiques propres à chaque atome:

- énergie d'ionisation
- rayon atomique
- affinité électronique
- électronégativité
- rayon ionique

Les propriétés physiques et chimiques des éléments sont étroitement liées à la structure électronique.

V.5.1.Énergie d'ionisation (E_i)

C'est l'énergie minimale à fournir à un atome gazeux $X(g)$ dans son état fondamental pour lui arracher un électron de valence.

-Lorsque l'énergie d'ionisation est élevée, l'atome retient fortement ses électrons de valence.

-Lorsque l'énergie d'ionisation est faible, l'atome perd facilement ses électrons de valence.

On parle ainsi de l'énergie :

De 1^{ère} ionisation: E_{i1} (l'énergie pour arracher 1 électron le moins fortement retenu au noyau).

Exemple : $K(g) \rightarrow K^+ + e^- + E_{i1}$ $E_{i1} = 4,34 \text{ Ev}$

De 2^{ème} ionisation: E_{i2} (l'énergie pour arracher le 2^{ème} électron).

Exemple : $K^+ \rightarrow K^{++} + e^- + E_{i2}$ $E_{i2} = 31.7 \text{ Ev}$

De n^{ième} ionisation: E_{in} (l'énergie pour arracher le n^{ième} électron).

Ainsi : $E_{i1} < E_{i2} < \dots < E_{in}$

Remarque :

Plus l'électron est éloigné du rayon (r_a grand), plus la force d'attraction diminue et plus l'électron est facile à arracher. Donc l'énergie d'ionisation varie en sens inverse du r_a . Elle augmente de gauche à droite et diminue de haut en bas.



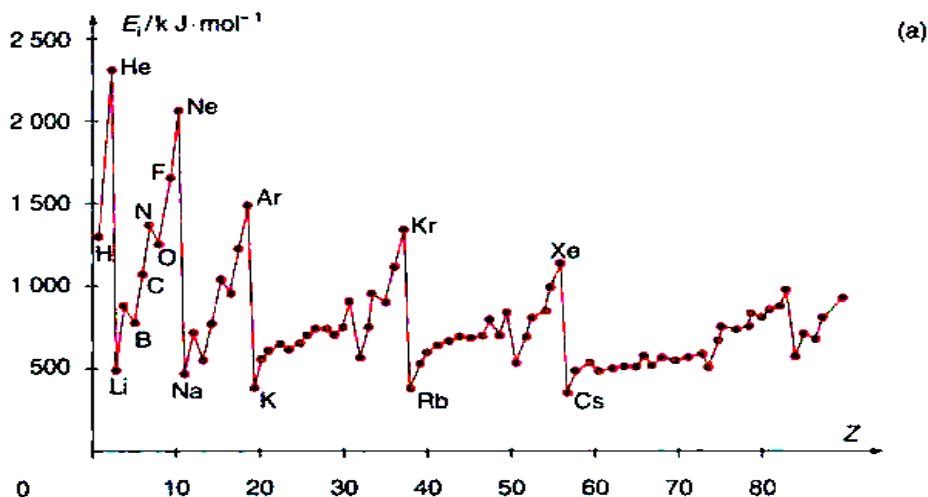


Figure V.1. Énergie de 1^{ère} ionisation des éléments en fonction du nombre atomique Z

V.5.2. Rayon atomique

Le rayon diminue de gauche à droite le long d’une période et il croît avec le numéro atomique dans un même groupe

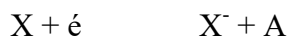


On observe que :

- a) r_c diminue dans une période (effet de charge)
- b) r_c augmente dans une colonne (effet distance)

V.5.3. Affinité électronique A

Au lieu de perdre des électrons, les atomes peuvent aussi en gagner. Ils deviennent alors des ions négatifs ou anions. C’est l’énergie libérée par un atome quand il capte un électron :



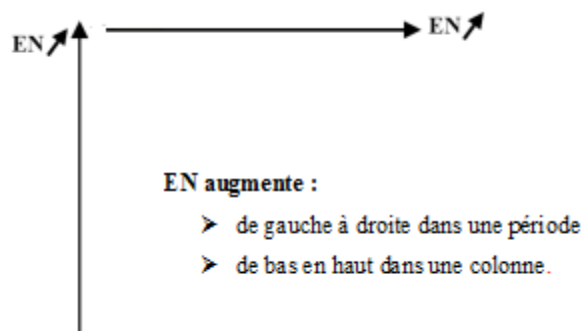
➤ L’affinité électronique augmente en retraversant une période de gauche à droite.

L’augmentation systématique de la charge nucléaire en traversant la période contracte les orbitales électroniques. L’énergie de ces orbitales diminue et l’attachement d’un électron devient plus favorable.

V.5.4. Électronégativité « EN » : L’électronégativité d’un élément est une grandeur qui caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d’une liaison chimique avec un autre élément. C’est une grandeur relative.



On dira que B est plus électronégatif que A.



Remarque

- > L'électronégativité augmente avec Z dans une période avec quelques exceptions pour les éléments de transition. Elle est diminuée dans un même groupe lorsque Z augmente.
- > Les éléments se situant en bas à gauche du tableau sont dits électropositifs (métaux) et cèdent facilement des électrons de valence lors de la formation d'une liaison chimique; tandis que les éléments se situant en haut à droite sont dits électronégatifs (non métaux) et captent facilement des électrons de valence de leur partenaire lors de la formation d'une liaison chimique.
- > Les gaz rares n'ont pas d'électronégativité car leur couche de valence est saturée.
- > Plus un atome est petit plus son électronégativité est grande.
- > L'électronégativité varie dans le même sens qu'énergies d'ionisation.

V.5.5. Rayons ionique

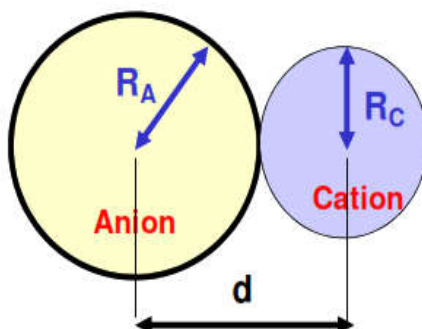
Les ions n'ont pas la même taille que les atomes dont ils dérivent, les anions étant plus grands et les cations plus petits, mais ils suivent les mêmes tendances périodiques.

Le départ d'un ou plusieurs électrons externes diminue l'effet d'écran exercé sur ceux qui restent, qui sont alors plus fortement attirés par le noyau. Un cation est donc moins volumineux que l'atome dont il est issu.

L'effet inverse explique le plus grand volume des anions.

Les dimensions des cations et celles des anions

$$R_{\text{cations}} < R_{\text{atomes neutres}} \quad R_{\text{anions}} > R_{\text{atomes neutres}}$$



Exercices chapitre V

Exercice 1 :

- Quelles sont les valeurs des trois nombres quantiques caractérisant chacune des orbitales suivantes : 2s, 3p, 4d et 4f.
- Identifier les symboles des orbitales atomiques correspondant aux fonctions d'onde suivantes : $\Psi_{2,1,0}$, $\Psi_{3,1,1}$, $\Psi_{3,0,0}$, $\Psi_{3,2,-1}$, $\Psi_{4,3,-3}$

Exercice 2 :

Soient les éléments suivants : $_{12}\text{Mg}$, $_{15}\text{P}$, $_{24}\text{Cr}$, et $_{29}\text{Cu}$.

1- Donner pour chaque élément :

- a- La configuration électronique.
- b- La période, le groupe, et le sous-groupe.

2- Un quadruplet (n, l, m et s) caractérise l'état d'un électron. On propose les quatre nombres quantiques dans un ordre aléatoire : $(2, +\frac{1}{2}, 4, -1)$.

- a- Identifier chaque nombre quantique en justifiant la réponse.
- b- Quel est le nom de l'orbitale atomique associée ?

3- Donner les quatre nombres quantiques des électrons de la couche de valence du phosphore $_{15}\text{P}$.

Exercice 3 :

Donner la configuration électronique, dans leur état fondamental, des atomes suivants :

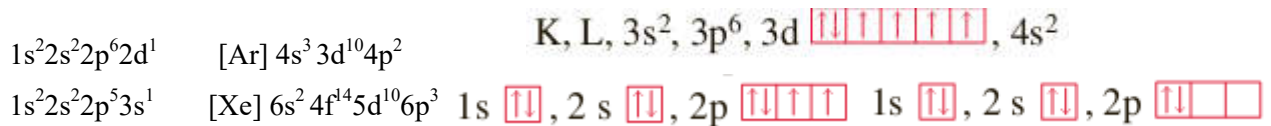
F(Z=9), Ca(Z=20), S(Z=16), Ar(Z=18), Co(Z=27), Zn(Z=30), Cr (Z=24), Rb (Z=37), Te (Z=52).

- 1- Préciser la couche de valence pour chaque élément. En déduire leur position dans le tableau périodique. A quelle famille appartient chaque élément ?
- 2- Quel est l'ion le plus stable correspondant à chacun des éléments : F, Ca, S, Co.
- 3- En utilisant les règles de Slater, calculer la charge effective pour chaque électron de valence de l'atome de Zn ainsi que l'énergie correspondante en eV. On donne

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3.7	4	4.2

Exercice 4 :

- A- Quels sont les éléments de la 4^{ème} période qui possèdent, dans leur état fondamental, deux électrons célibataires ? Quels sont ceux qui en possèdent trois ?
- B- Déterminer le numéro atomique de l'élément qui appartient au groupe IIIA et dans la 5^{ème} période. Donner les quatre nombres quantiques du dernier électron.
- C- Parmi les configurations suivantes, distinguez celles qui représentent un état fondamental ou un état excité, ainsi que celles qui sont impossibles.



- a- Donnez l'état fondamental correspondant aux états excités.
- b- Indiquer la raison qui rend certaines impossibles.

Corrigés des exercices chapitre IV

Exercice 1 :

- 1- Chaque sous couche (s, p, d et f) se compose d'une orbitale atomique ou plus. Le triplet (n, l, m) caractérise une orbitale atomique. :

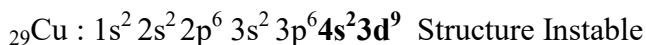
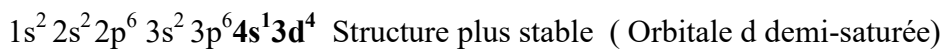
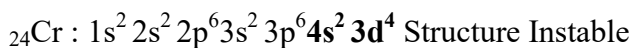
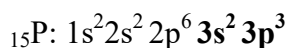
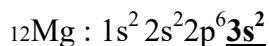
	n	l	m (-l < m < +l)
2s	2	1	0
3p	3	1	-1, 0, +1
4d	4	2	-2, -1, 0, +1, +2
4f	4	3	-3, 2, -1, 0, +1, +2, +3

- 2- Chaque fonction d'onde $\Psi_{(n,l,m,s)}$ représente une O.A :

$$\Psi_{2,1,0} = 2p_z \quad \Psi_{3,1,+1} = 3p_x, \quad \Psi_{3,0,0} = 3s, \quad \Psi_{3,2,-1} = 3d_{yz} \quad \Psi_{4,2,-3} = 4f_{3-}$$

Exercice 2 :

1-a- Configuration électronique des atomes :



Élément	Période	Groupe	Sous-groupe
${}_{12}\text{Mg}$	3	II	A
${}_{15}\text{P}$	3	V	A
${}_{24}\text{Cr}$	4	VI	B
${}_{29}\text{Cu}$	4	I	B

2-a- Identification des quatre nombres quantiques (n, l, m et s) :

- **Nombre quantique principale n** : Il peut prendre des nombre entier positif : $n = 1, 2, \dots, \infty$
- **Nombre quantique secondaire l** : Les valeurs de l sont limitées comme suit : $0 < l < n - 1$.

- **Nombre quantique magnétique m** : est un nombre entier qui peut être nul : $-\ell \leq m \leq +\ell$
- **Nombre quantique de spin s** : s ne peut prendre que deux valeurs $s = +1/2$ ou $s = -1/2$.

Lorsque $n=4$ les valeurs possibles de ℓ sont : 0,1,2,3 car : $0 < \ell < n - 1 \longrightarrow 0 < \ell < 3$. Donc pour cet électron ℓ

Lorsque $\ell=2$ les valeurs possibles de m sont : -2,-1,0,+1,+2 car $-\ell \leq m \leq +\ell \longrightarrow -2 \leq m \leq +2$

Donc pour cet électron $m = -1$

Le quadruplet qui caractérise l'état de cet électron est $(n, \ell, m, s) = (4, 2, -1, +1/2)$.

b- L'orbitale atomique associée à ce quadruplet $(4, 2, -1, +1/2)$ est : 4d

3- La couche de valence de ^{15}P est : $3s^2 3p^3$

1^{ier} électron 3s : $n = 3, \ell = 0, m = 0, s = +1/2$

2^{ème} électron 3s : $n = 3, \ell = 0, m = 0, s = -1/2$

1^{ier} électron 3p : $n = 3, \ell = 1, m = -1, s = +1/2$

2^{ème} électron 3p : $n = 3, \ell = 1, m = 0, s = +1/2$

3^{ème} électron 3p : $n = 3, \ell = 1, m = +1, s = +1/2$

Exercice 3:

1- Configuration électronique des atomes:

F(Z=9): $1s^2 \underline{2s^2 2p^5}$.

S(Z=16): $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^4}$.

Ar (18) : $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^6}$.

Ca(Z=20): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2}$.

Cr (Z=24): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^4}$. Structure instable

Cr (Z=24): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^1 3d^5}$. Structure réelle plus stable.

Co (Z=27): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^7}$.

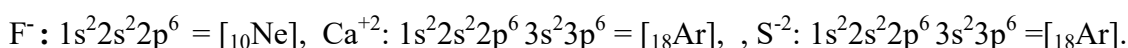
Zn (30): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^{10}}$.

Rb (Z=37): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^1}$.

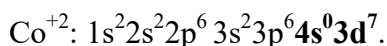
Te (Z=52): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^2 4d^{10} 5p^4}$

Élément	${}_{9}\text{F}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{18}\text{Ar}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{24}\text{Cr}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{52}\text{Te}$
C.de valence	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^6$	$4s^2$	$4s^1 3d^5$	$4s^2 3d^7$	$4s^2 3d^{10}$	$5s^1$	$5s^2 5p^4$
Période	2	3	3	4	4	4	4	5	5
Colonne	17	16	18	2	6	9	12	1	16
Groupe	VII _A	VI _A	0	II _A	VI _B	VII _B	II _B	I _A	VI _A
Famille	halogène	chalcogène	Gaz rare	Acalino-terreux	Métal de transition	Métal de transition	Métal	Alcalin	chalcogène

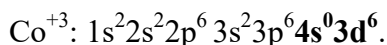
1-Tous les éléments du bloc s et p ont tendance de perdre ou d'accepter un ou plusieurs électrons pour acquérir la structure électronique d'un gaz rare.



Les éléments du bloc d perdent facilement les deux électrons s de la dernière couche.



Ils peuvent en outre perdre un ou plusieurs électrons d, de sorte qu'ils donnent souvent deux ou plusieurs ions stables.



1- La configuration électronique de Zn est : ${}_{30}\text{Zn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^{10}}$

La charge effective Z est donnée par : $Z^* = Z - \sigma_j = Z - \sum \sigma_{ij}$ σ_j : constante d'écran

σ_{ij} : Constante d'écran pour chaque électron i qui exerce un effet d'écran sur un électron j .

On peut écrire cette configuration sous forme de 5 groupes : $(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(\underline{3d^{10}})(\underline{4s^2})$

Un électron 4s de la couche externe $n=4$ est écranté par :

- 2 électrons (1s) de la couche profonde $n-3$: $\sigma_{ij}=1$.
- 8 électrons (2s,2p) de la couche $(n-2)$: $\sigma_{ij}=1$.
- 8 électrons (3s,3p) de la couche $(n-1)$: $\sigma_{ij}=0,85$.
- 10 électrons (3d) de la couche $(n-1)$: $\sigma_{ij}=0,85$.
- 1 électron (4s) de la même couche n : $\sigma_{ij}=0,35$.

$$\sigma_j = \sum \sigma_{ij} = 2 \times 1 + 8 \times 1 + 8 \times 0,85 + 10 \times 0,85 + 1 \times 0,35 = 25,65$$

$$Z^* = Z - \sigma_j = 30 - 25,65 = 4,35$$

La charge effective pour chacun des 2 électrons 4s est : $Z^* = 4,35$

Chaque électron 4s contribue à une énergie E_i telle que : $E_i = -13,6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -13,6 \frac{(4,35)^2}{3,7^2} = -18,80 \text{ eV}$

Un électron de la couche de valence (3d) a donc comme électrons d'écran :

- 2 électrons (1s) de la couche profonde $n-2$: $\sigma_{ij}=1$.
- 8 électrons (2s,2p) de la couche $(n-1)$: $\sigma_{ij}=1$.
- 8 électrons (3s,3p) de la couche (n) : $\sigma_{ij}=1$.
- 9 électrons (3d) de la couche (n) : $\sigma_{ij}=0,35$.

Les 2 électrons de la couche $n+1$ ne font pas écran : $\sigma_{ij}=0$.

$$\sigma_j = \sum \sigma_{ij} = 2 \times 1 + 8 \times 1 + 8 \times 1 + 9 \times 0,35 = 21,15$$

$$Z^* = Z - \sigma_j = 30 - 21,15 = 8,85$$

Chaque électron (1s) contribue à une énergie E_i telle que : $E_i = -13,6 \frac{8,85^2}{3^2} = -118,4$

L'énergie correspondante aux 12 électrons de valence est la somme de la contribution de chaque électron i telle que :

$$E_t = \sum E_i = 2 \times (-18,8) + 10 \times (-118,4) = -1221,8 \text{ eV}$$

Exercice 4:

A- Quatrième période \Rightarrow le nombre quantique principal le plus élevé est $n=4$

Les couches de valences possibles comportant deux électrons célibataires sont:

$4s^2 4p^2$, $4s^2 4p^4$, $4s^2 3d^2$, $4s^2 3d^8$.

$4s^2 4p^2$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \square \square ${}_{32}X_1 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2 \quad Z=32.$

$4s^2 4p^4$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \square ${}_{34}X_2 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4 \quad Z=34.$

$4s^2 3d^2$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \square \square \square ${}_{34}X_3 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2 \quad Z=22.$

$4s^2 3d^8$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \square ${}_{34}X_4 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8 \quad Z=28.$

Les couches de valences possibles comportant deux électrons célibataires sont:

$4s^2 4p^3$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \square ${}_{33}Y_1 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3 \quad Z=33.$

$4s^2 3d^3$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \square \square ${}_{23}Y_2 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3 \quad Z=23.$

$4s^2 3d^7$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \square ${}_{23}Y_3 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7 \quad Z=27.$

B- 5^{ème} période \Rightarrow le nombre quantique principal le plus élevé est $n=5$

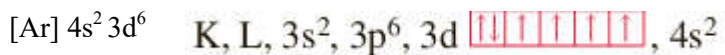
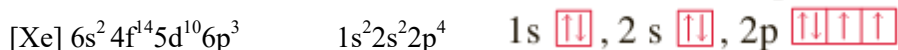
Groupe III_A \Rightarrow couche de valence $5s^2 5p^1$

Donc la configuration électronique de cet élément est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1 \quad Z=49$

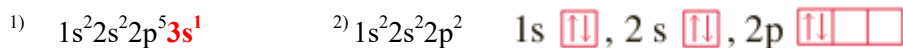
Les quatre nombres quantiques du dernier électron : $\uparrow\downarrow$ \uparrow \square \square \square

$$n=5, l=1, m=-1, s=+1/2$$

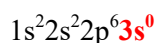
C- Les configurations qui représentent un état fondamental sont :



Les configurations qui représentent un état excité sont :



1) L'électron 3s pourrait trouver place en 2p, en perdant de l'énergie. L'état fondamental est :

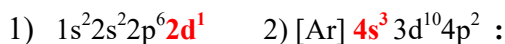


2) Le niveau 2p ne présente pas la distribution la plus stable, ce n'est pas un état fondamental. La règle

de Hund n'est pas respectée.



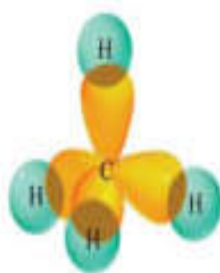
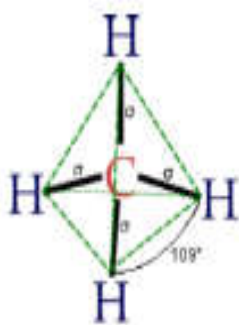
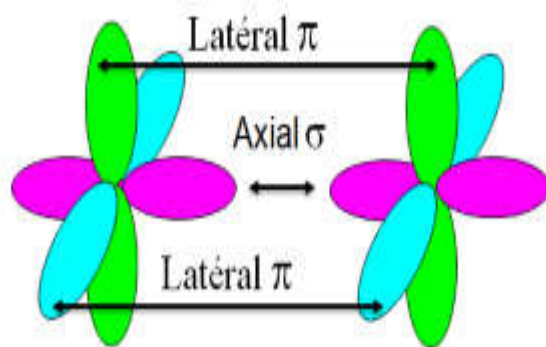
Les configurations qui représentent un état impossible sont :



- La sous couche 2d n'existe pas. Lorsque $n=2$, le nombre l qui caractérise une sous couche ne peut prendre que deux valeurs $l=0$ (2s), $l=1$ (2p). La sous couche d caractérisé par $l=2$.
- La sous couche 4s est sursaturée. La sous couche s ne peut recevoir que deux électrons au maximum. (violation de la règle de stabilité et la règle de Pauli)

Chapitre VI

Liaisons Chimiques



Introduction

Lorsque les atomes entrent en interaction, il s'établit entre eux des liaisons chimiques avec formation de systèmes stables qui sont : les molécules, les ions moléculaires, les cristaux.

Exemple : $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Energie}$

- Plus la liaison chimique est forte, plus l'énergie nécessaire pour la rompre est grande.
- Chaque fois qu'une liaison chimique s'établit, il y a libération d'énergie d'autant plus grande que le système formé est plus stable.
- Un système formé est stable quand son énergie est minimale.
- Quand deux atomes s'unissent, le système formé (molécule) a une énergie plus basse que celle des deux atomes isolés.
- Les électrons des atomes participant aux liaisons, sont les électrons des couches externes ou électrons de valence.
- Les gaz rares (ns) sont les éléments les plus stables ; leur structure correspond à un minimum d'énergie.

VI.1. Théories et différents types de liaisons

Pour former des ensembles stables, les atomes tendent à échanger des électrons de façon à acquérir la configuration électronique des gaz rares (Règle de l'octet).

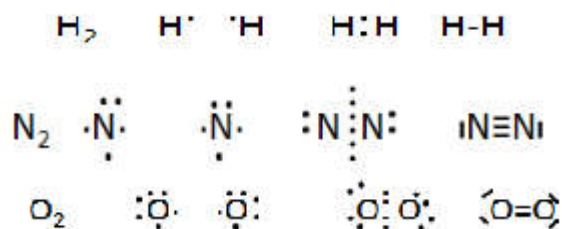
Plusieurs cas sont possibles :

➤ **La liaison covalente :**

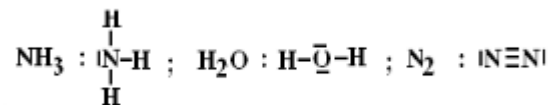
Elle résulte de la formation d'une paire d'électrons à spin opposé appartenant en commun aux deux atomes ; c'est la théorie des liaisons covalentes :

Exemples :

- Le nombre de liaisons covalentes que crée chaque atome s'appelle covalence de l'atome.
- Chaque atome (H, O, N) dans la molécule formée possède la structure électronique externe d'un gaz rare. Ainsi la covalence de O dans H_2O est égale à 2 ; celle de H est égale à 1....



- On représente ces molécules par un schéma de Lewis où chaque doublet électronique est un tiret :



➤ **Liaison ionique :**

La liaison ionique résulte d'attractions purement électrostatiques entre des ions de signes contraires. On l'observe quand les deux atomes sont d'électronégativité différente ; c'est-à-dire que l'atome le plus électronégatif attire vers lui le doublet de liaison et de ce fait la liaison se trouve polarisée.

2 atomes A et B avec B plus électronégatif : A -- :-B ou A^{δ+} B^{δ-}

Exemple : NaF (Na^{δ+} F^{δ-}) ; HCl (H^{δ+} Cl^{δ-}) ; LiCl (Li^{δ+} Cl^{δ-}) ; NH₄⁺ OH⁻ ; Mg²⁺ SO₄²⁻;.....

➤ **Liaison covalente non polaire :**

Dans le cas où la molécule est formée par des atomes de même espèce (A₂ , X₃ , ...), il y a répartition symétrique du nuage électronique assurant la liaison covalente, la liaison est alors non polaire : A :-

➤ **Liaison covalente polaire**

La répartition du nuage électronique est non symétrique et dans ce cas la liaison de covalence est polaire, ainsi dans H₂O la liaison O—H est polaire de même la liaison CH₃—Cl,

***Moment dipolaire d'une molécule**

Il mesure le caractère polaire d'une molécule et est égale à la charge excédentaire portée par un atome multipliée par la distance entre les deux atomes.

Si une liaison était à 100% ionique, la charge serait $|\delta^\pm| = Q = e$, et dans ce cas :

$$\mu = Q \cdot d = e \cdot d$$

Comme la liaison est partiellement chargée, on a : $q = x\%Q$; x désignant le caractère partielle d'une liaison.

$$\mu = q \cdot d$$

$$\mu_{\text{SO}_2} = 1.61 \text{ D} ; \mu_{\text{CO}_2} = 0 \text{ D} ; \mu_{\text{NH}_3} = 1.46 \text{ D}$$

- Une molécule de $\mu = 0$ est une molécule non polaire.

- Une molécule de $\mu \neq 0$ est une molécule polaire.

Moment dipolaire de l'eau $\mu = 1,84 \text{ D}$, $d(\text{O}-\text{H}) = 96 \text{ pm}$

N.B : Le moment dipolaire d'une molécule peut renseigner sur la géométrie de la molécule.

Par ailleurs, du fait de la forme coudée de la molécule H₂O (**Figure VI.1.**), cette polarisation des deux liaisons entraîne que le barycentre des charges négatives de la molécule ne coïncide pas avec le barycentre des charges positives (qui se trouve sur l'axe de symétrie entre les deux hydrogènes), de sorte que la molécule a en permanence un moment dipolaire électrique (μ_l^{\rightarrow}).

D'une façon générale, lorsque, dans une molécule, le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec le barycentre des charges négatives, la molécule possède un moment dipolaire électrique (μ_l^{\rightarrow}). La non coïncidence (ou la coïncidence) des deux barycentres dépend de la polarisation des liaisons (donc de l'électronégativité des atomes) et de la forme géométrique de la molécule.

Comme la molécule est neutre, les charges des deux barycentres sont égales et opposées.

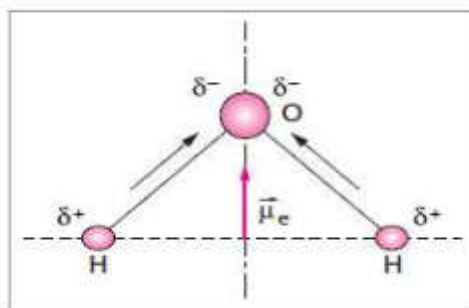


Figure VI.1. La molécule H₂O.

Soit q la charge positive. Si d est la distance qui sépare les deux barycentres, le moment dipolaire électrique est un vecteur dont le module est, par définition : $(\mu_l^{\rightarrow}) = q \cdot d$. L'unité est le Coulomb. Mètre (C.m). Mais on utilise habituellement le debye, basé sur l'ancienne unité de charge ues (signifiant « unité électrostatique ») :

$$1 \text{ debye (D)} = 10^{-18} \text{ ues} \cdot \text{cm} = 3,3 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$$

➤ Interaction dipôle-dipôle (Molécules polaires)

Revenons sur la molécule H₂O. L'existence de son dipôle μ_l^{\rightarrow} repose à la fois sur la grande différence d'électronégativité entre H et O et sur la forme géométrique de la molécule, en effet, si la molécule était linéaire, H-O-H, elle aurait O au centre de symétrie, et les barycentres des charges positives et négatives seraient confondus sur O.

Une molécule telle que H₂O qui possède un dipôle électrique permanent est dite polaire.

Au contraire, une molécule comme le tétrafluorure de carbone CF₄ (où, pourtant, le F est très

électronégatif), ou le tétrachlorure CCl_4 , ont une forme telle qu'elles sont non polaires ou apolaires. Le moment dipolaire de la molécule est la somme géométrique des moments de liaison (μ_l^{\rightarrow}).

Unité des moments dipolaires.

$$\mu^{\rightarrow} = \sum \mu_l^{\rightarrow}$$

En revanche, dès qu'on considère les moments dipolaires des molécules polyatomiques, la forme de la molécule a une énorme importance. Ainsi BF_3 a la forme d'un triangle équilatéral avec le bore au centre, chaque liaison BF est polarisée de la même manière, mais lorsqu'on fait la somme des trois moments dipolaires des trois liaisons, la résultante est nulle. CF_4 et CCl_4 ont quatre liaisons fortement polarisées, mais la disposition de ces liaisons en tétraèdre régulier (avec le carbone au centre) implique une résultante nulle, la somme des quatre moments dipolaires de chaque liaison CF ou CCl est nulle (**Figure VI.2.**).

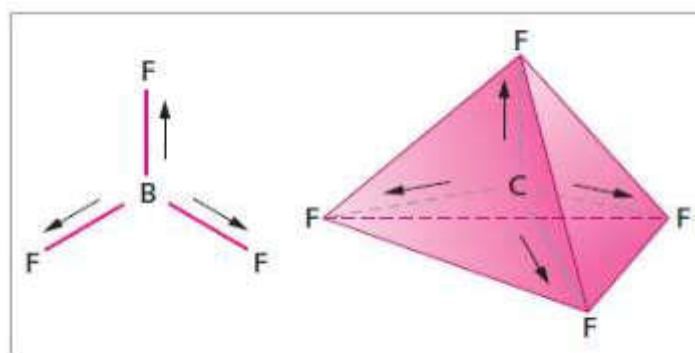


Figure VI.2. Composantes du moment dipolaire des molécules BF_3 et CF_4 .

➤ Liaison dative

De telles liaisons se rencontrent dans les molécules possédant un donneur et un accepteur de doublets de valence:



➤ **Les liaisons faibles**

Les liaisons faibles ont des énergies de dissociation allant d'environ 1 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, en tout cas moins de 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces liaisons sont dues à des forces de cohésion qui s'exercent entre atomes incapables de former des liaisons de valence ou entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées. Il existe deux types de liaisons : La liaison hydrogène et Les liaisons de van der Waals.

a-La liaison Hydrogène

La liaison hydrogène se produit entre un atome d'hydrogène déjà lié à un atome très électronégatif, et un autre atome très électronégatif qui est, lui aussi, déjà engagé dans une molécule.

En pratique, les atomes très électronégatifs susceptibles de participer à des liaisons hydrogène sont seulement F, O, N, et Cl. Ces atomes, bien que déjà liés, attirent également l'hydrogène des molécules voisines lorsqu'il est lui-même lié à un atome électronégatif.

L'hydrogène a ainsi tendance à se partager entre les deux molécules et forme entre elles une liaison hydrogène. On dit aussi que les deux atomes électronégatifs (O, F, etc.) sont reliés par un pont hydrogène : $\text{F-H}\cdots\text{F}$, $\text{O-H}\cdots\text{O}$, $\text{O-H}\cdots\text{N}$, $\text{N-H}\cdots\text{N}$, etc.

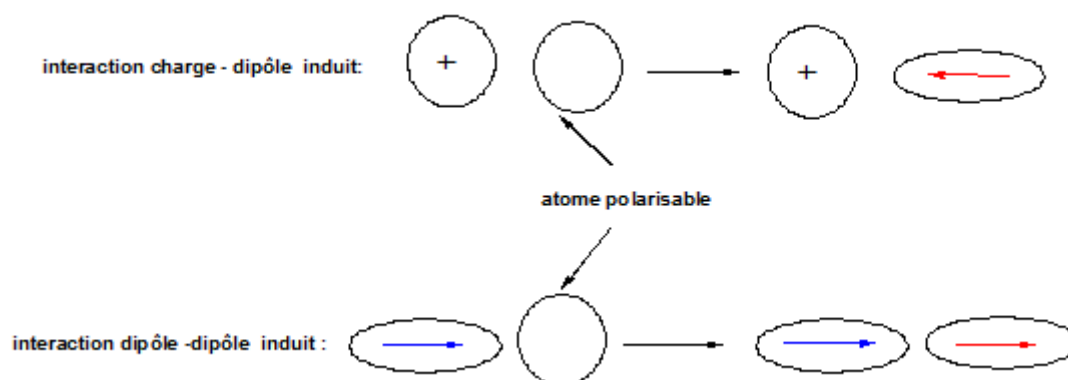
Exceptionnellement, la liaison H peut être forte au point de placer le proton à mi-distance des atomes des molécules auxquelles il est lié, c'est le cas dans l'ion (F-H-F). En tous les cas, la liaison H est dirigée, comme la liaison covalente, et au contraire des liaisons ioniques, métalliques et de Johannes Diderik van der Waals connu sous le nom de la liaison de van der Waals.

b.Liaisons de Van der Waals

- en général très faibles
- proviennent de l'attraction entre dipôles électriques permanents (pour les molécules polaires) ou induits dans les atomes ou molécules
- non dirigées dans l'espace
- énergie proportionnelle

Il existe 3 types de liaisons de **Van der Waals**:

- attraction entre les dipôles permanents dans les molécules polaires.
- attraction entre les dipôles permanents (molécules polaires) et les dipôles induits dans des molécules non polaires (induits par les dipôles permanents des molécules polaires).
- attraction entre molécules non polaires, due à la polarisabilité des molécules ou des atomes: interaction la plus fondamentale des 3 puisqu'elle existe toujours



- Toutes les interactions vues précédemment ont tendance à rapprocher les atomes.
- Si leur distance de séparation devient trop faible, la répulsion entre les électrons des couches pleines l'emporte sur l'attraction.
- énergie proportionnelle à $-Cste/r^6$

VI.2. Théorie des orbitales moléculaires

On représente sur un diagramme d'énergie les niveaux d'énergie relatifs des deux O.A et des deux O.M au quelles elles donnent naissance par une combinaison linéaire de leurs fonctions d'onde le diagramme est appelé : diagramme moléculaire

VI.2.1. Méthode de la Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (C.L.O.A.)

VI.2.1.1. Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires / Règles générales

La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour les orbitales atomiques :

- Remplissage prioritaire des niveaux d'énergies les plus bas (remplissage par énergie croissante);
- Sur un même niveau : remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles (Règle de Hund).

1) Les orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

- d'énergies voisines ($\Delta E < 12 \text{ eV}$)
- De symétries compatibles (recouvrement non nul).

2) Le nombre des orbitales moléculaires (O.M.) est égal au nombre des orbitales atomiques (O.A.) utilisées dans la combinaison linéaire.

3) Types d'O.M. :

- O.M. liantes
- O.M. anti-liantes
- O.M. non liantes

4) Le nombre des électrons dans les O.M. est égal au nombre des électrons dans les O.A.

***Combinaison des orbitales 1s dans H₂.**

$1s(H_A) + 1s(H_B) \longrightarrow \sigma_s$ recouvrement axial (s) LIANT (fusion des lobes)

$1s(H_A) - 1s(H_B) \longrightarrow \sigma_{s^*}$: recouvrement axial (s*) ANTILIAN (pas de fusion des lobes)

***Diagramme des orbitales moléculaires de H₂**

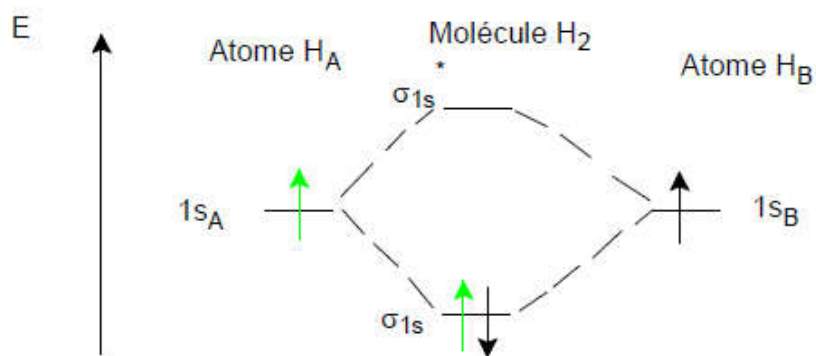


Figure VI.3. Molécule H₂

Configuration électronique de H₂

σ_s^2 , indice de liaison Nl

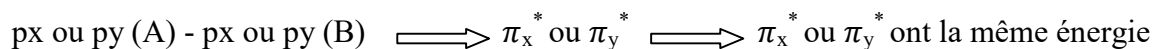
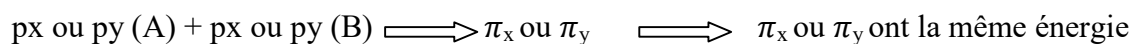
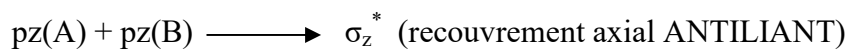
$Nl = 1/2$ (nb e- OM liantes – nb e- OM anti-liantes)

$Nl = 1/2$ ($n - n^*$) = $1/2$ (2 - 0) = 1

Combinaison des orbitales px , py , pz

Recouvrement axial de deux orbitales pz appartenant à 2 atomes A et B

$pz(A) - pz(B) \longrightarrow \sigma_z$ (recouvrement axial LIANT)



Applications

Dioxygène O₂

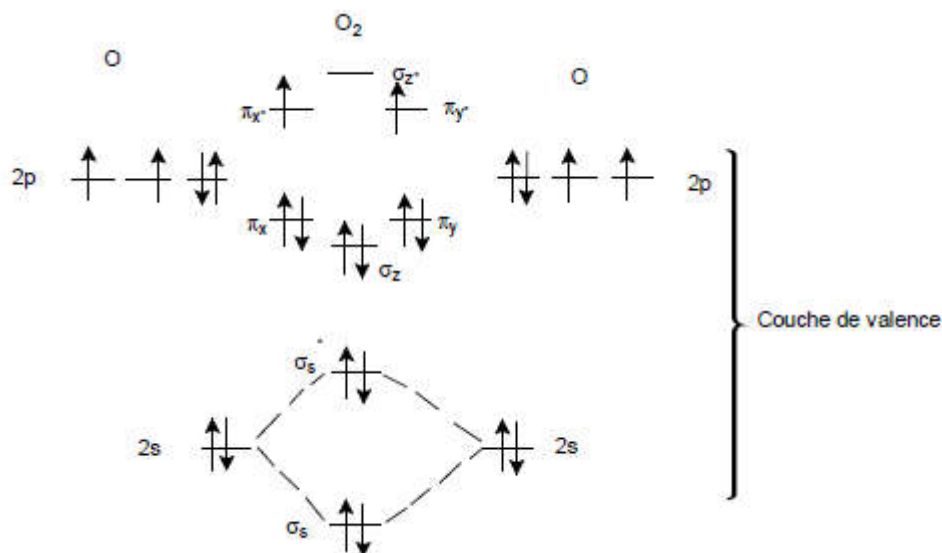
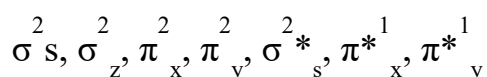


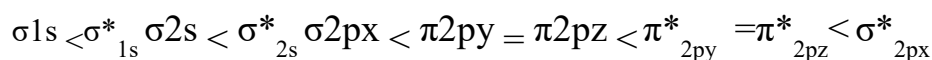
Figure VI.4. Diagramme d'énergie moléculaire

La distribution des électrons entre les O.M peut se résumer dans la configuration électronique moléculaire pour la molécule de O₂ :



Remarque :

Dans le cas des molécules diatomique homo-nucléaire A₂, l'ordre des niveaux d'énergie est le suivant :



VI.2.2. Ordre de liaison OL

D'une manière générale l'ordre de liaison est égale à la moitié de la différence entre le nombre d'électron liants (n) et le nombre d'électron antiliants (n*)

Ordre de liaisons (OL) = 1/2 (n-n*)

O₂ : O.L = 1/2 (8-4) = 2

VI.2.3. Nature de liaison

Cet ordre est général, il contient à la fois le nombre de liaison σ et π

Dans le cas où O.L = 1 : une simple liaison est obligatoirement une liaison σ

Dans le cas où O.L = 2 une double liaison est formée d'une liaison σ et une liaison π

dans le cas où O.L = 3 une triple liaison est constituée d'une liaison σ et deux liaison π_x, π_y .

Dans le cas où O.L = 0 : cette molécule hypothétique ne peut pas exister car l'ordre de liaison est nul donc pas de formation de liaison

➤ Pour les liaisons σ :

$$\text{O.L} = 1/2 [n(\sigma) - n^*(\sigma^*)]$$

➤ Pour les liaisons π :

$$\text{O.L} = 1/2 [n(\pi) - n^*(\pi^*)]$$

VI.2.4. Stabilité de liaison et de molécules

Plus l'ordre de liaison est important (valeur élevée) plus la molécule est stable, une molécule qui possède un O.L qui est égale à 1 est moins stable qu'une molécule avec un O.L = 2

Exemple :

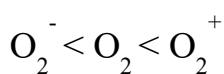
Pour les trois molécules suivantes on a :

$$- \text{O.L} (\text{O}_2) = 1/2 [(8) - (4)] = 2$$

$$- \text{O.L} (\text{O}_2^+) = 1/2 [(8) - (3)] = 2,5$$

$$- \text{O.L} (\text{O}_2^-) = 1/2 [(8) - (5)] = 1,5$$

Donc d'après les valeurs de l'O.L, on classe la stabilité des molécules selon l'ordre croissant suivant :

**VI.2.5. Propriétés magnétiques**

L'existence d'interactions entre une molécule donnée et un champ magnétique est liée au mouvement d'é dans les atomes, ces électrons en mouvement sont assimilables à un aimant qui interagit avec le champ magnétique existant.

➤ **Diamagnétisme**

Lorsqu'une molécule comporte un nombre pair d'électrons on dit qu'ils sont appariés en doublets associant deux électrons dont le nombre de spin est opposé (pas d'électron célibataire) il en résulte un moment magnétique global (total) nul exemple : $\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{F}_2, \text{H}_2\text{O} \dots$ etc. ($M_s = \sum m_s < 0$ avec M_s le nombre total de spin

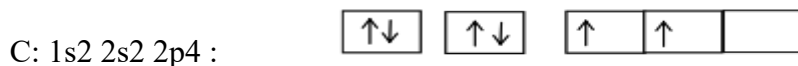
➤ Paramagnétisme

Si par contre une molécule possède un nombre d'électrons impair (c-à-d des électrons célibataires) le moment magnétique total de la molécule n'est pas nul la matière ainsi est paramagnétique. ($M_s = \sum m_s > 0$)

VI.3. Structure des molécules polyélectroniques

VI.3.1. Hypothèse d'hybridation :

Exemple :



La présence de deux électrons célibataires ne permet pas d'expliquer la tétravalence du carbone (c'est-à-dire la possibilité de formation de 4 liaisons covalente) Pour ce faire, on est conduit à admettre l'hypothèse d'un état excité qui se traduit par la promotion d'un électron 2s sur une sous-couche 2p.

Cette hypothèse de l'état excité du carbone permet d'expliquer la formation de 4 liaisons covalente mais pas la géométrie particulière des molécules organiques, on est alors conduit à faire l'hypothèse d'hybridation. L'hybridation est une opération qui permet de passer de n orbitales atomiques différentes à n orbitales atomiques équivalentes.

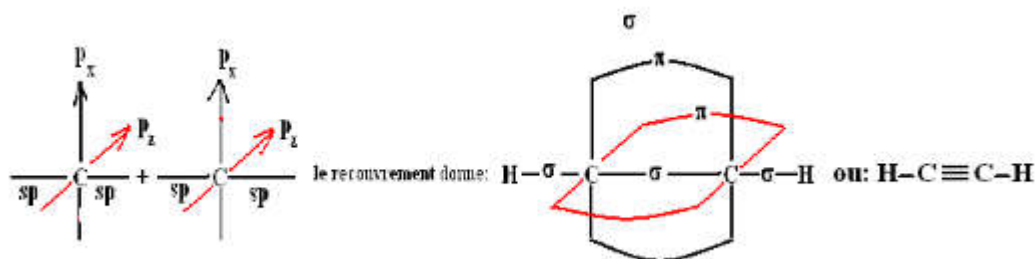
VI.3.2. Hybridation des orbitales atomique

L'hybridation des orbitales atomiques nous permet de connaître la géométrie de la molécule.

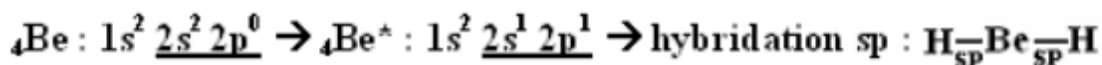
VI.3.2.1. Hybridation sp (Cas du carbone triplement lié (diagonale))

Il y a combinaison de 1 OA s et 1 OA p pour former 2 OH sp- Une triple liaison $C \equiv C$ associe 2 C diagonaux. Le recouvrement coaxial de 2 OH sp donne une liaison σ et le recouvrement latéral, 2 par 2, des OA p forment 2 liaisons π .

Exemples : Cas de l'acétylène H_2C_2 ($H-C \equiv C-H$)



Hybridation sp : BeH_2



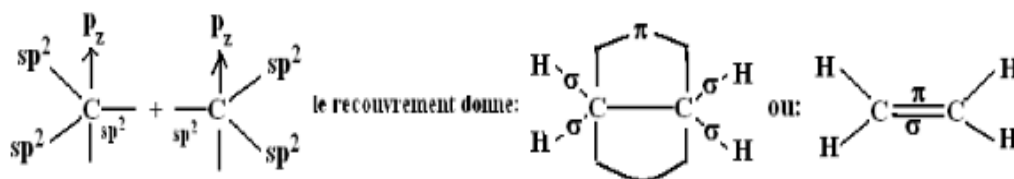
VI.3.2.2. Hybridation sp^2 (cas du carbone doublement lié (trigonal))

Il y a combinaison entre une orbitale s et deux orbitales p (p_x et p_y) pour former 3 orbitales hybridées équivalentes (identiques) sp^2 et la 3ème p (p_z) reste naturelle (inchangée) et son axe de symétrie est perpendiculaire au plan qui contient ceux des 3 OH.

Exemple : Cas de l'éthylène : C_2H_4 ($H_2C=CH_2$)

L'orbitale p_z reste inchangée et subit un recouvrement latéral p. Ce qui donne une géométrie trigonale (l'hybridation sp étant plane) avec un angle de 120° .

Dans ce cas, on a une double liaison (s,p).

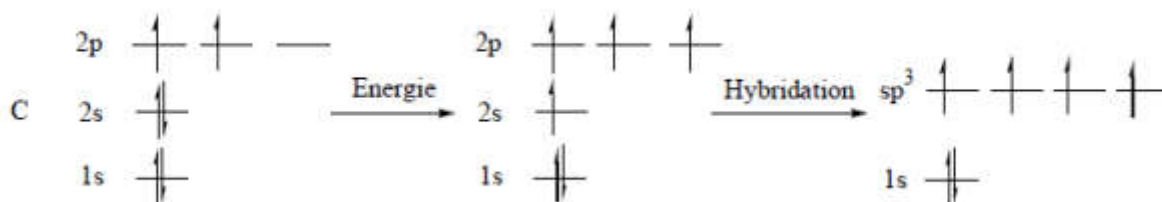


VI.3.2.3. Hybridation sp^3

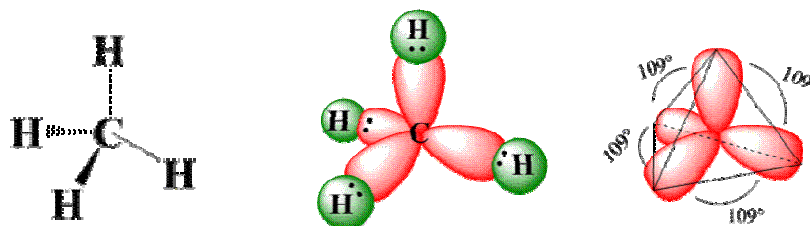
Elle met en jeu l'orbital 2s et les trois orbitales 2p pour conduire à une géométrie tétraédrique. Pour décrire une molécule tétraédrique telle que CH_4 , pyramidale avec une paire non liante comme NH_3 ou angulaire avec deux paires non liantes comme H_2O .

Exemple :

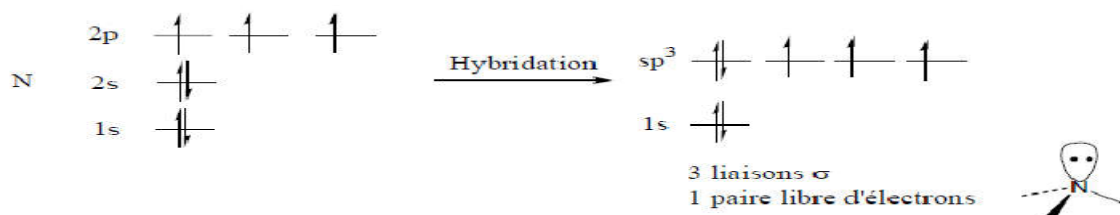
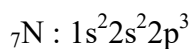
Cas de la molécule du méthane (CH_4)



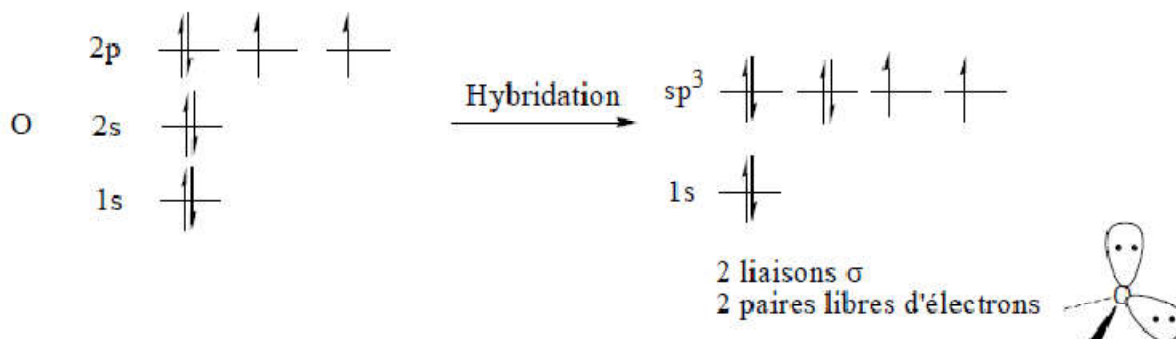
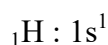
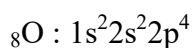
Dans l'atome de carbone, les 4 électrons de valence se répartissent dans 4 orbitales hybridées sp^3 . Lors de la formation des liaisons covalentes entre l'atome de carbone et les atomes d'hydrogène, il y a recouvrement entre chacune des orbitales sp^3 du carbone et l'orbitale 1s de chaque atome d'hydrogène. Le recouvrement ayant lieu selon l'axe internucléaire, les liaisons C-H sont de type **sigma**. L'hybridation sp^3 permet de rendre compte de la géométrie tétraédrique autour du carbone. L'angle entre deux orbitales sp^3 est de $109,5^\circ$.



Cas de la molécule NH₃

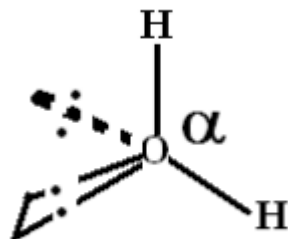


Cas de la molécule H₂O



VI.4. Molécules poly atomiques ou théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

La théorie de Gillespie ou VSEPR : Valent Schel Electron Pair Repulsion : (répulsion des doublets électroniques de valence) et qui exprime que les doublets de liaison partagés ou non (doublets liants et non liants) autour de l'atome central subissent des répulsions mutuelles (rapport avec les forces électrostatiques) pour augmenter les distances (donc l'angle) entre eux et ainsi diminuer l'énergie d'interaction et conférer à la molécule plus de stabilité. Soit 4 doublets (2 non partagés) autour de O, qui vont subir des répulsions mutuelles et donner à la molécule une configuration spatiale ($\alpha > 90^\circ$), ce qui donnera une forme tétraédrique :



Ainsi en est-il également pour NH_3 , PCl_3 , H_2S ,

VSEPR est de ce fait très utile pour prédire la géométrie d'une molécule.

Pour calculer le nombre de doublets libres (m), on peut utiliser la relation suivante :

$n+m = 1/2$ (nombre d'électrons de valence de l'atome central + nombre de liaisons simples – nombre de liaisons doubles) + $1/2$ (nombre de charges négatives – nombres de charges positives)

Exemple : NH_4^+ : $(m+n) = 1/2(5+4-0) + 1/2(0-1) = 9/2+(-0,5) = 4$

$n = 4$ donc $m = 0$

CO_2 : $(m+n) = 1/2(4+2-2) + 1/2(0-0) = 4/2 = 2$

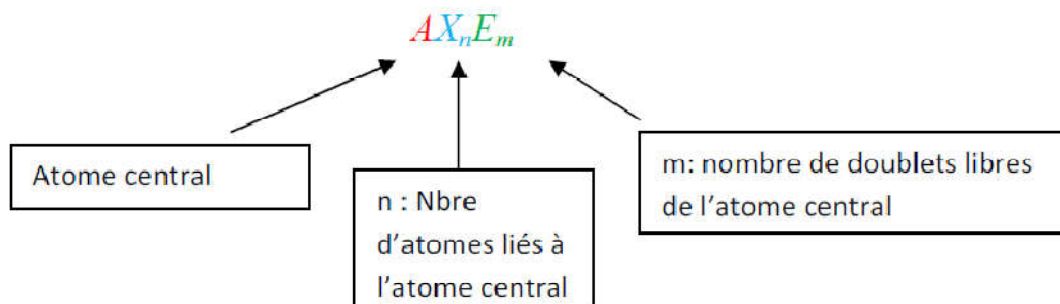
$n = 2$ donc $m = 0$

VI.4.1. Détermination de la géométrie moléculaire :

On notera l'atome central de la molécule étudiée **A** :

- Les doublets liants (les paires d'électrons liant l'atome central **A** aux autres atomes de la molécule) seront notés **X**. Le nombre de doublets liants sera noté **n**.
- Les doublets non liants (les paires d'électrons appartenant à l'atome central **A** et n'étant pas impliqués dans des liaisons) seront notés **E**. Le nombre de doublets non liants sera noté **m**.

Les molécules simples, dont la géométrie est facilement définissable grâce à la méthode VSEPR sont donc de la forme : **AX_nE_m**

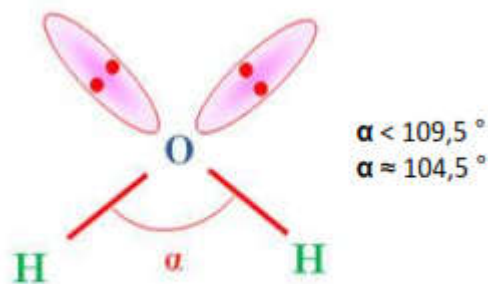


Cette écriture signifie que l'atome A est lié à n atomes X et possède m doublets d'électrons. C'est l'expression de AX_nE_m qui détermine la géométrie de la molécule et plus particulièrement la valeur de $n + m$

- Dans la méthode V.S.E.P.R la géométrie est déterminée uniquement par la répulsion entre les doublets de l'atome central. Les doublets libres des atomes latéraux n'entrent donc pas en ligne de compte.
- Les liaisons multiples n'interviennent pas dans la détermination du type moléculaire. Elles sont considérées comme des liaisons simples.

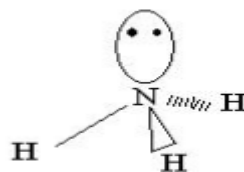
Exemple :

AX_2E_2 : H_2O hybridation sp^3



AX_3E : NH_3 hybridation sp^3

L'angle HNH est de 107° au lieu de $109,5^\circ$



Le tableau récapitulatif ci-dessus englobe les règles générales représentant la géométrie moléculaire à partir des atomes ayants des paires liantes et non liantes

Tableau VI.1 : les règles générales représentant la géométrie moléculaire

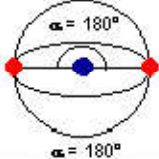
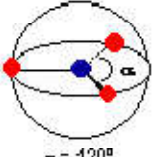
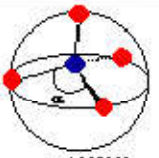
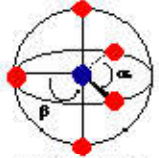
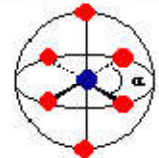
Fig. Répulsion	AX_nE_m	$n+m$	n	Géométrie	Exemples
	AX_2	2	2	Linéaire	$BeCl_2, CO_2, HCN$
	AX_3	3	3	Trigone plan	$BF_3, AlCl_3, NO_3^-$ $CO_3^{2-}, COCl_2$
	AX_2E_1		2	en V	$SO_2, SnCl_2, NO_2^-$
	AX_4	4	4	Tétraèdre	$CH_4, SiCl_4, NH_4^+$ PO_4^{3-}
	AX_3E_1		3	Pyramide	NH_3, H_3O^+, PCl_3
	AX_2E_2		2	en V	H_2O, H_2S, TeF_2
	AX_5	5	5	Bipyramide	PCl_5
	AX_4E_1		4	Bipyramide	$TeCl_4, SF_4, TeF_4$
	AX_3E_2		3	en T	ICl_3, ClF_3
	AX_2E_3		2	Linéaire	XeF_2
	AX_6	6	6	Octaèdre	SF_6, SeF_6, TeF_6
	AX_5E_1		5	Pyramide	BrF_5, IF_5
	AX_4E_2		4	Carré	XeF_4, ICl_4^-

Tableau VI.2 : Correspondance entre Hybridation et VSEPR

VSEPR AX_mE_n	Hybridation	Géométrie
AX_2	sp	Linéaire
AX_3	Sp^2	Trigonale plan
AX_4	Sp^3	Tétraédrique
AX_5	Sp^3d	Bipyramide Trigonale
AX_6	Sp^3d^2	Octaèdre

Exemples :

Forme théorique	Angles des liaisons	Hybridation	Exemples
Linéaire	180°	sp	$HC=CH$ $BeCl_2$
Triangulaire plane	120°	sp^2	BF_3 $H_2C=CH_2$
Tétraédrique régulière	109,5°	sp^3	CH_4 NF_3
Bipyramide trigonale	3x120°	sp^3d ($dp + sp^2$)	PCl_5 SF_4
Octaédrique régulière	6x90°	sp^3d^2	SF_6 IF_5

Exercices chapitre VI**Exercice 1 :**

1 . Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants :

- $\underline{\text{P}}\text{Cl}_3$, $\underline{\text{C}}\text{H}_4$, $\underline{\text{Be}}\text{H}_2$, $\underline{\text{H}}_2\text{O}$, $\underline{\text{B}}\text{Cl}_3$, $\underline{\text{C}}\text{O}_2$, $\underline{\text{S}}\text{O}_2$, $\underline{\text{H}}\text{CN}$, $\underline{\text{H}}_3\underline{\text{P}}\text{O}_4$, $\underline{\text{P}}\text{Cl}_5$, $\underline{\text{S}}\text{F}_4$, $\underline{\text{S}}\text{F}_6$.
- $\underline{\text{H}}_3\underline{\text{O}}^+$, $\underline{\text{N}}\text{H}_4^+$, $\underline{\text{P}}\text{Cl}_4^+$, $\underline{\text{C}}\text{IO}_4^-$, $\underline{\text{C}}\text{O}_3^-$.

2. Donner le nombre de doublets liants et non liants pour chaque molécule.

3. Indiquer la nature des liaisons en précisant le nombre des liaisons σ et π .

4. Quels sont parmi ces composés ceux qui ne respectent pas la règle de l'Octet ?

5. Les deux chlorures PCl_3 , PCl_5 existent. Expliquer pourquoi on ne connaît que le composé NCl_3 alors que le composé NCl_5 n'existe pas.

Données : $Z(\text{Be}) = 4$, $Z(\text{B}) = 5$, $Z(\text{N}) = 7$, $Z(\text{O}) = 8$, $Z(\text{Cl}) = 17$, $Z(\text{C}) = 6$, $Z(\text{P}) = 15$, $Z(\text{S}) = 16$, $Z(\text{Mg}) = 12$, $Z(\text{F}) = 9$.

Exercice 2 :

1-En utilisant la méthode LCAO, établir les diagrammes énergétiques des molécules suivantes en indiquant l'ordre de liaison et le caractère magnétique : C_2 , F_2 et NO .

2-En déduire leur configuration électronique et leur indice de liaison.

3-Comparer la stabilité des molécules suivantes : F_2 , F_2^- , F_2^{-2} , F_2^+ , F_2^{+2} .

4-Laquelle, parmi ces espèces, celle qui a la plus courte liaison ?

Exercice 3 :

1-A partir des structures de Lewis, en appliquant les règles de Gillespie ou la méthode VSEPR, prévoir la géométrie des molécules suivantes : BeH_2 , CH_4 , BCl_3 , CO_2 , H_2O , BrF_5 , PCl_5 , SF_4 , SF_6 .

2-Quel est l'état d'hybridation de l'atome central de chaque molécule ?

Exercice 4 :

A- L'ion Fe^{2+} donne avec l'ion cyanure CN^- un complexe diamagnétique dans lequel le fer a la coordinence 6. Quelle est la charge du complexe ?

Déterminer l'hybridation et la géométrie en précisant le schéma du complexe

B- Donner le type d'hybridation et la géométrie des ions complexes suivants :

- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\mu_{\text{exp}} = 5,92 \text{ MB}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ paramagnétique (un électron célibataire)

Mn ($Z=25$), Fe ($Z=26$).

Corrigés des exercices Chapitre VI

Exercice 1 :

PCl₃ (trois atomes Cl= trois liaisons P-Cl)

P : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow (3 é célibataires + 1doublet)

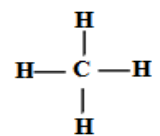
Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow (1 é célibataires + 3doublets) $|\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Cl}}}|$

Trois liaisons covalentes simples, ces 3 liaisons sont des liaisons σ + 10doublets non liants DNL.

La règle de l'octet est vérifiée pour P et Pour le Cl .

CH₄:

- état fondamental ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \square

• état excité $\text{C}^* : \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ (4 électrons célibataires) $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$ ${}_1\text{H} : 1s^1$ $\text{H}\cdot$ 

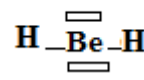
Quatres liaisons covalentes simples, ces 4 liaisons sont des liaisons σ + 0DNL.

La règle de l'octet est vérifiée pour C. Pour le H règle de duet

BeH₂ :

Etat fondamental ${}_4\text{Be} : 1s^2 2s^2 2p^0$ $\uparrow\downarrow$ \square \square \square pas d'é célibataires

Etat excité ${}_4\text{Be}^* : 1s^2 2s^1 2p^1$: \uparrow \uparrow \square \square \square 2é célibataires =2liaisons



deux liaisons covalentes simples, ces 2 liaisons sont des liaisons σ + 2 cases vides.

La règle de l'octet n'est vérifiée pour Be, il obéit un octet incomplet par 4 électrons.

H₂O :

${}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \square

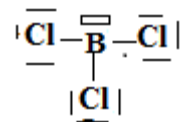


Deux liaisons covalentes simples, ces deux liaisons sont des liaisons σ + 2DNL.

La règle de l'octet est vérifiée pour O. Pour le H règle de duet.

BCl₃ :

Etat fondamental ${}_5\text{B} : 1s^2 2s^2 2p^1$: $\uparrow\downarrow$ \uparrow \square \square un é célibataires



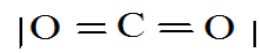
Etat excité ${}_5\text{B}^* : 1s^2 2s^1 2p^2$: \uparrow \uparrow \uparrow \square 3é célibataires =3liaisons

Trois liaisons covalentes simples, ces 3 liaisons sont des liaisons σ + une case vide +9DNL.

La règle de l'octet n'est vérifiée pour B, il obéit un octet incomplet par 6 électrons.

CO₂ :

• ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \square



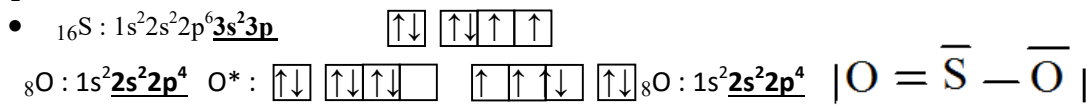
• état excité $\text{C}^* : \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ (4 électrons célibataires)

${}_8\text{O} \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$

Deux liaisons covalentes doubles. 2 liaisons σ + deux liaisons π + 4DNL.

La règle de l'octet est vérifiée pour C et pour le O.

SO₂ :

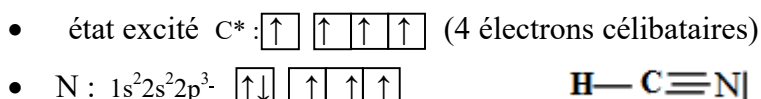


L'un des deux oxygènes passe à l'état excité

Deux liaisons covalentes datives. 2 liaisons σ + une liaison π + 5DNL

La règle de l'octet est vérifiée pour S et pour le O.

HCN :



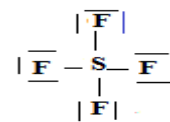
Une liaison covalente simple. Une liaison triple : Deux liaisons σ + deux liaisons π + 1DNL

La règle de l'octet est vérifiée pour C et pour le N.

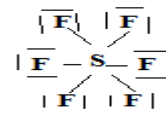
SF₄, SF₆ :

Etat fondamental $_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^4}$: 2é célibataires + 2 doublets

Etat excité $_{16}\text{S}^* : 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^3 3d^1}$: 4é célibataires = 4liaisons



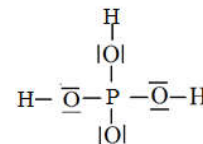
Un deuxième état excité $_{16}\text{S}^{**} : 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1 3p^3 3d^2}$: -é célibataires = 6liaisons



H₃PO₄ : pour les oxo acide les atomes H sont liés aux atomes oxygène.

$\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^2 3p^3}$ $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ (3 é célibataires + 1doublet)

$_{8}\text{O} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$ $\text{O}^* : \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \square \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \uparrow\downarrow$ $_{8}\text{O} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$



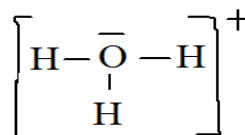
L'un des quatre oxygènes passe à l'état excité pour former une liaison dative.

Sept liaisons covalentes simples (7 DL). Une liaison covalente dative. 7 liaisons σ + 9DNL

La règle de l'octet est vérifiée pour P et pour le O.

$\text{H}_3\text{O}^+ : \text{O} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$ $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$

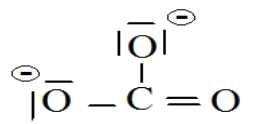
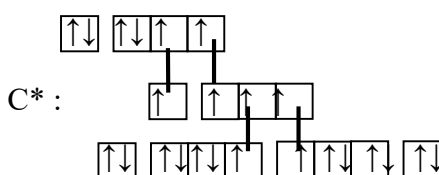
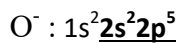
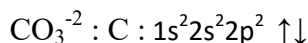
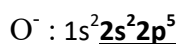
$\text{H} : 1s^1 \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ $\text{H}^+ : 1s^0 \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array}$



H est moins électronégatif que O, il perd un électron

Deux liaisons covalentes simples (4 DL). Une liaison covalente dative (2DL). 3 liaisons σ + 1DNL

La règle de l'octet est vérifiée pour O.

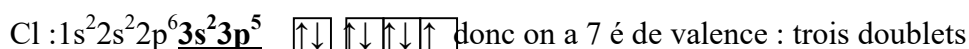


O est plus EN que C, il accepte un électron :

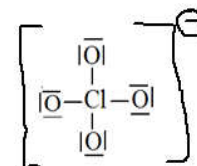
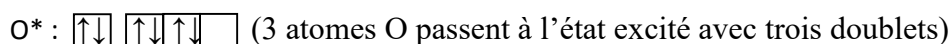
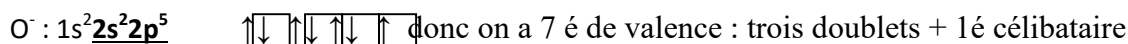
Deux liaisons covalentes simples (4 DL). Une liaison covalente double (4DL). 3 liaisons σ + une liaison π + 1DNL

La règle de l'octet est vérifiée pour le C et pour le O.

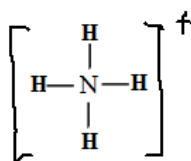
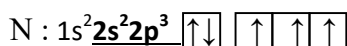
ClO_4^-



O est plus EN que Cl, il accepte un électron :

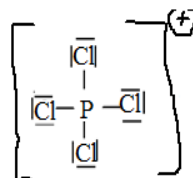
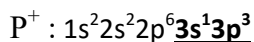


NH_4^+



PCl_4^+

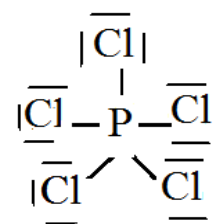
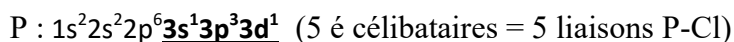
P est moins EN que Cl, il perd un électron :



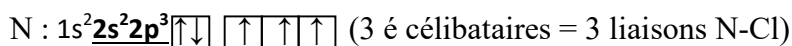
PCl_5

PCl_5 (cinq atomes Cl= cinq liaisons P-Cl)

La présence des O 3d permet la promotion des électrons :



Pour le NCl_3

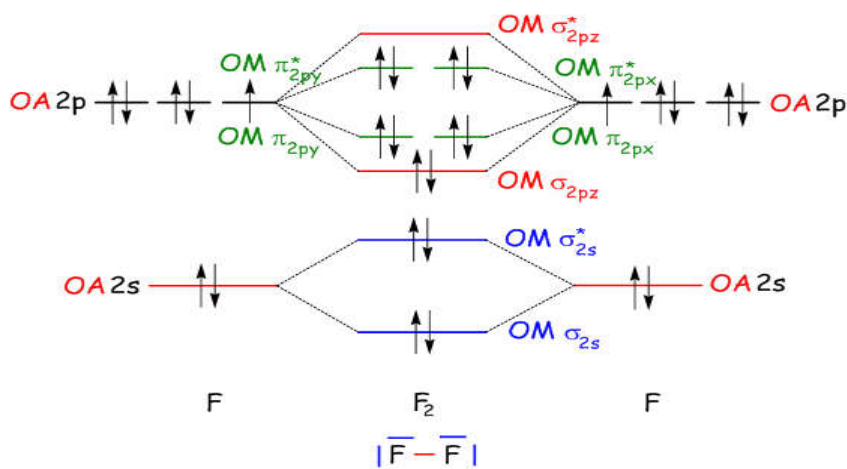


NCl_3 (cinq atomes Cl= cinq liaisons N-Cl).

La formation de PCl_5 fait intervenir 5 électrons célibataires qui se répartissent dans les sous couches 3s, 3p et 3d. Par contre, dans la couche externe de l'azote ($n = 2$; couche L) la sous couche d n'existe pas.

Exercice 2 :

Diagramme énergétique de la molécule homo-nucléaire F_2 sans interaction s-p ($Z_{F_2} > 14$)



$$\text{Ordre de liaison} : O.L_{F_2} = \frac{\sum \text{é liants} - \sum \text{é antiliants}}{2} = \frac{8-6}{2} = 1$$

$$O.L(F_2^+) = \frac{8-5}{2} = 1,5 \quad O.L(F_2^{+2}) = \frac{8-4}{2} = 2 \quad O.L(F_2^-) = \frac{8-7}{2} = 0,5 \quad O.L(F_2^{-2}) = \frac{8-8}{2} = 0$$

Caractère magnétique : F_2 est une molécule diamagnétique (absence d'électrons célibataires).

Configuration électronique des molécules ($F_2, F_2^+, F_2^{+2}, F_2^-, F_2^{-2}$) :

$$F_2 (18\text{é}) : KK < (\sigma_{2s})^2 < (\sigma_{2s}^*)^2 < (\sigma_{pz})^2 < (\pi_{px})^2 = (\pi_{py})^2 < (\pi_{px}^*)^2 = (\pi_{py}^*)^2$$

$$F_2^+ (17\text{é}) : KK < (\sigma_{2s})^2 < (\sigma_{2s}^*)^2 < (\sigma_{pz})^2 < (\pi_{px})^2 = (\pi_{py})^2 < (\pi_{px}^*)^2 = (\pi_{py}^*)^1 \text{ paramagnétique}$$

$$F_2^{+2} (16\text{é}) : KK < (\sigma_{2s})^2 < (\sigma_{2s}^*)^2 < (\sigma_{pz})^2 < (\pi_{px})^2 = (\pi_{py})^2 < (\pi_{px}^*)^1 = (\pi_{py}^*)^1 \text{ paramagnétique}$$

$$F_2^- (17\text{é}) : KK < (\sigma_{2s})^2 < (\sigma_{2s}^*)^2 < (\sigma_{pz})^2 < (\pi_{px})^2 = (\pi_{py})^2 < (\pi_{px}^*)^2 = (\pi_{py}^*)^2 < (\sigma_{pz}^*)^1 \text{ paramagnétique}$$

$$F_2^{-2} (16\text{é}) : KK < (\sigma_{2s})^2 < (\sigma_{2s}^*)^2 < (\sigma_{pz})^2 < (\pi_{px})^2 = (\pi_{py})^2 < (\pi_{px}^*)^2 = (\pi_{py}^*)^2 < (\sigma_{pz}^*)^2 \text{ diamagnétique}$$

F_2^{-2} n'existe pas car $O.L = 0$ c à d liaison F-F

La stabilité augmente lorsque $O.L$ augmente : $O.L(F_2^-) < O.L(F_2) < O.L(F_2^+) < O.L(F_2^{+2})$

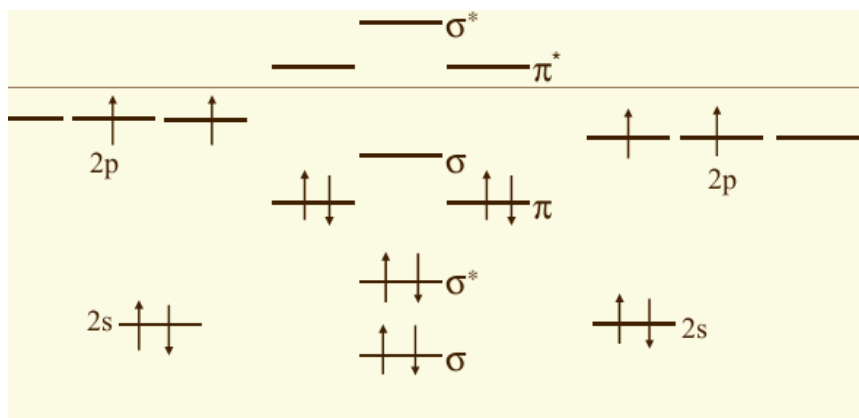
F_2^{+2} est le plus stable.

Classement selon la longueur de liaison L.L :

La L.L diminue lorsque $O.L$ augmente : $O.L(F_2^-) > O.L(F_2) > O.L(F_2^+) > O.L(F_2^{+2})$

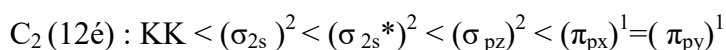
F_2^{+2} a la plus courte liaison.

Diagramme énergétique de la molécule homo-nucléaire C_2 avec interaction s-p ($Z_{C_2} < 14$) :



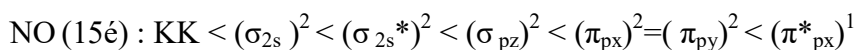
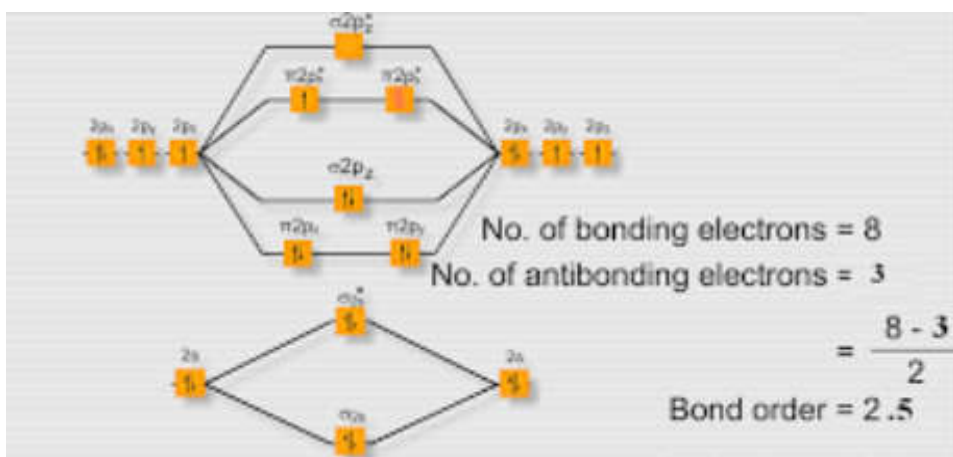
$$O.L_{C_2} = \frac{\sum \text{é liants} - \sum \text{é antiliants}}{2} = \frac{8 - 6}{2} = 1$$

Configuration électronique de la molécule C₂ :



Caractère magnétique : C₂ est une molécule paramagnétique (présence de deux électrons célibataires).

Diagramme énergétique de la molécule **hétéro-nucléaire** NO :



NO est paramagnétique (présence d'un électron célibataire)

$$O.L_{NO} = \frac{\sum \text{é liants} - \sum \text{é antiliants}}{2} = \frac{8 - 3}{2} = 2,5$$

Exercice 3 :

pour déterminer la géométrie d'une molécule, selon le modèle de Gillespie, il suffit de calculer la somme m+n. BeH₂ CH₄ BCl₃ CO₂ SF₆, H₂O BrF₅ PCl₅ SF₄ SF₆

Les structures de Lewis des molécules sont données dans l'exercices 1 :

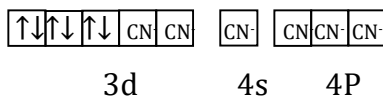
Molécule	Σm+n	Type	Figure de répulsion	Géométrie	Hybridation
BeH ₂	2	AX ₂	Linéaire	Linéaire	sp
CH ₄	4	AX ₄	Tétraédrique	Tétraédrique	sp ³
BCl ₃	3	AX ₃	Triangulaire plane	Triangulaire plane	sp ²
CO ₂	2	AX ₂	Linéaire	Linéaire	sp
H ₂ O	4	AX ₂ E ₂	Tétraédrique	Forme en V	sp ³
BrF ₅	6	AX ₅ E ₁	Bipyramide à base carrée	pyramide à base carrée	sp ³ d ²
PCl ₅	5	AX ₅	Bipyramide trigonale	Bipyramide trigonale	sp ³ d
SF ₄	5	AX ₄ E ₁	Bipyramide à base triangulaire	pyramide trigonale	sp ³ d
SF ₆	6	AX ₆	Octaèdre	Octaèdre	sp ³ d ²

Exercice 4 :

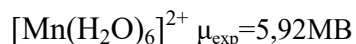
La formule générale d'un complexe est : [M(ligand)_n]^q n=6 ligand =CN⁻ M=Fe⁺²

- La formule de ce complexe est : [Fe(CN)₆]^q
- q est la charge du complexe : $q = +2 + 6(-1) = -4$ [Fe(CN)₆]⁻⁴
- Hybridation du complexe :
- Fe : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d⁶
- Fe⁺² : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s⁰ 3d⁶

↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	□	□	□	□
3d ⁶						4s	4p		
- Ce complexe est diamagnétique c'est à dire il ne possède pas d'électrons célibataires
⇒ les électrons de valence célibataires se regroupent en doublets :



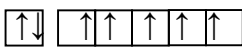
- L'hybridation du complexe est : d²sp³
 - La géométrie est : bipyramide à base carrée
 - Le schéma :
- a) Hybridation et géométrie des complexes :



Détermination du degré d'oxydation x de Mn dans le complexe :

$$6 \times 0 + x = +2 \Rightarrow x = +2 \Rightarrow Mn^{+2}$$

Structure électronique de l'atome central Mn :

- à l'état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ 

Structure électronique de l'ion Mn^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5 4p^0$

Nombre d'électrons célibataires dans le complexe :

$$\mu = 5,92 MB \Rightarrow \text{le complexe est paramagnétique par } n \text{ é célibataires}$$

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = 5,92 \Rightarrow n^2 + 2n - 35,0 = 0 \quad \Delta = 12 \Rightarrow n < 0 \text{ rejeté } n = 5 \text{ retenu}$$



Avec 6 orbitales hybrides résultant de la combinaison d'une O.A s et trois O.A p et deux O.A d, l'ion Mn^{+2} forme six liaisons de coordinence avec les molécules H_2O . On obtient une hybridation de l'atome central du type sp^3d^2 .

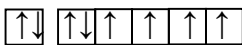
Géométrie : Octaèdre.

Hybridation et géométrie des complexes : $[Fe(CN)_6]^{3-}$ paramagnétique (un électron célibataire)

Détermination du degré d'oxydation x de Fe dans le complexe :

$$6 \times -1 + x = -3 \Rightarrow x = +3 \Rightarrow Fe^{+3}$$

Structure électronique de l'atome central Fe :

- à l'état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ 

Structure électronique de l'ion Fe^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5 4p^0$

Regroupement des électrons en doublets 

Avec 6 orbitales hybrides résultant de la combinaison de deux orbitales atomiques d, une O.A s et trois O.A p, l'ion Fe^{+3} forme six liaisons de coordinence avec les molécules CN^- . On obtient une hybridation de l'atome central du type d^2sp^3 .

Références bibliographiques

1. A. Sevin, F. Brochard-Wyart, C. Dezarnaud Dandine, S. Griveau, R. Portier, François Volatron. Chimie Générale. Dunod, Paris, (2016). ISBN 978-2-10-074480-0
2. R. Ouahès et B. Dévallez, Chimie générale, Editions OPU - Alger, 04-1993.
3. A. Durupthy, O. Durupthy, 1^{ère} année Chimie PCSI, Hachette Supérieur, 2009.
4. P. Arnaud, Cours de Chimie générale, DUNOD, 2013.
5. <http://www.chimie-briere.com>.
6. A. Chougui, B. Khatemi, M. Roumane et autres, TD chimie1, département ST, 2016/2017.
7. N. Glinka, Chimie générale, tome II, Editions MIR-Moscou, 1981.
8. A. Durupthy, J. Estienne, M. Giacino, A. Jaubert, C. Mesnil. CHIMIE PCSI. Hachette, Paris, (2010). I.S.B.N. 978-2-0118-1752-5.
9. G. Geiser, G. Delpin et P. Viaud, Chimie générale, Editions DELTA et SPES –Lausanne, 1983.
10. M. Ayadim, U. Bommas-Erbert, P. Teubner, R. Voss, R. Lüllmann-Rauch. Chimie pour les étudiants en médecine. Bibliothèque Nationale, Paris, (2010). ISBN 978-2-8041-3511-9
11. E. Bardez. CHIMIE GÉNÉRALE. Dunod, Paris, (2009). ISBN 978-2-10-054213-0
12. F. Houma, Chimie générale, Editions LAMINE - Alger, 1995.
13. M. Fayard, Structure électronique atomes et molécules simples, Chimie physique, Edition HERMANN-Paris, Collection Méthodes, 1969.
14. R. et C. Ouahes, Chimie physique, Ellipses, 1995.
15. M. Gruia, M. Polisset, Chimie générale PCEM, Ellipses, 1993.
16. J.R. Kotz-Treichel, Chimie générale, Editions de boeck, 2006.
17. Lionel PORCHERON, Arnaud BEGYN. LE FORMULAIRE BCPST 1^{ère} et 2^{ème} années. DUNOD, Paris, (2008). ISBN 978-2-10-053791-4
18. K. Moris, P. Hermann, Y. Le GALL. CHIMIE PCSI, Le Compagnon. Dunod, Paris, (2011). ISBN 978-2-10-056825-3
19. B. Fosset, J.B. Baudin, F. Lahitète. CHIMIE Tout-en-un. Dunod, Paris, (2013). ISBN 978-2-10-08-10-070181 -0