

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA –

FACULTE DE MEDECINE

DEPARTEMENT DE MEDECINE

COURS DE CHIMIE GENERALE ET MINERALE

PREMIERE ANNEE MEDECINE

M. F.HALAIMIA

COURS DE CHIMIE GENERALE ET MINERALE

I/ STRUCTURE DE LA MATIERE

I-1/ LES CONSTITUANTS DE L'ATOME

1-1/ Définitions

a/ L'atome: du grec atomos = indivisible, insécable ; qté de matière infiniment petite de: $m \approx 10^{-26}$ kg et $r \approx 1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ m.

+ de 105 éléments différents classés dans un système dont la référence est l'isotope 12 du carbone .

L'atome est constitué d'un noyau composé de nucléons : les protons (p) de charge électrique >0 et les neutrons (n) de charge nulle; autour du noyau les électrons (e) de charge <0 .

1élément X sera noté: A_ZX , Où A : nombre de masse et Z : numéro atomique ou nombre de charge (indique le nombre de protons en premier lieu).

Exemples: ${}^{16}_8O$ (oxygène); ${}^{27}_{13}Al$ (aluminium)

On a: $A = Z + n$

N.B: Dans un atome neutre (charge = 0), Z = nbre de protons = nbre d'électrons.

b/ Isotopes: atomes ayant Z le même et A différent, c'est-à-dire le nbre de neutrons est différent.

Exemples: isotopes de l'élément carbone: ${}^{12}_6C$, ${}^{13}_6C$, ${}^{14}_6C$.

c/ Mole et masse atomique:

1mole de particules (atomes, molécules, ions) est la quantité de matière qui contient $N = 6.02 \times 10^{23}$ particules. Ainsi : 1 mole d'atomes d'oxygène (O) est un ensemble de N atomes de O; 1 moles de molécules O_2 contient N molécules O_2 ; 1 moles d'ions O^- contient N ions O^-

N : nbre d'Avogadro.

- Unité de masse atomique (uma) : c'est la masse d'un atome réel et elle est égale au 1/12 de la masse de l'isotope 12 du carbone; $1 \text{ uma} = 1/12(12/6.02 \times 10^{23}) = 1.66 \times 10^{-23}$ kg .

L amasse atomique (moléculaire) d'un élément (d'une molécule) = masse d'une mole d'atomes de cet élément (masse d'une molécule).

Exemples: Sodium Na :23 g ; Hydrogène H : 1 g ; NaOH : 23 + 16 + 1 = 40 g

d/ Lois d'Avogadro:

- Un même nbre de particules gazeuses occupe le même volume V dans les mêmes conditions de temp. et pression et par suite les moles de n'importe quelle substance gazeuse occupe le même volume; ainsi, le volume occupé par 1 mole d'oxygène (O_2) à P = 1 atm. et T = 273 K ($0^\circ C$); 1L. O_2 pèse 1.43 g.

$V = 32/1.43 = 22.4$ L ou : $PV = nRT \implies V = nRT/P = 1 \times 0.082 \times 273 = 22.4$ L.

Alors, 1 mole de n'importe quel gaz occupe dans les CN un volume de 22.4 L.

- Volume molaire : c'est le volume d'une mole de substance

Ex: 1 mole H_2O gaz occupe 22.4 L (CN); 1 mole de H_2O Liq (soit 18 g) occupe 18 mL

e/ **Corps pur** : substance composé d'atomes ou de molécules identiques.

Ex: Argent (Ag) ; eau (H₂O) ; Néon (Ne)

- Un mélange est composé de molécules différentes ,Ex: Air : (H₂, N₂, O₂, CO₂, ...) mélange gazeux; (H₂O + HCl) mélange liquide = solution....

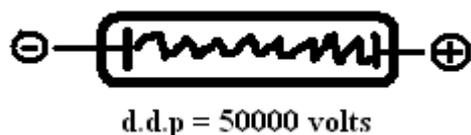
Un mélange homogène est constitué d'une seule phase Ex: H₂O + NaCl;

Un mélange hétérogène est constitué de deux ou plusieurs phases, Ex : H₂O + huile.

1-2/ MISE EN EVIDENCE DES CONSTITUANTS DE L'ATOME

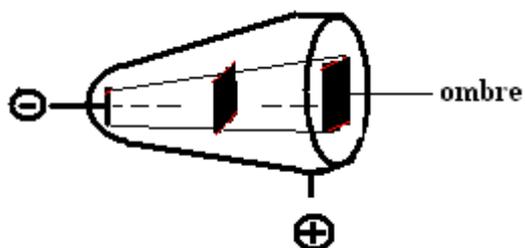
Plusieurs expériences ont montré que l'atome est constitué de plusieurs particules: protons, neutrons, électrons.

a/ L'électron:



1 tube de verre pore 2 électrodes + et - , on applique 1 d.d.p de 50000 volts et ensuite plus. Une pompe à vid baisse la pression à l'intérieur du tube: on observe un filet de rayons lumineux, appelés "rayons cathodiques"; on montrera qu'ils sont constitués d'électrons arrachés à la cathode par le champs très fort créé par la d.d.p

- Ces rayons se propagent en ligne droite:



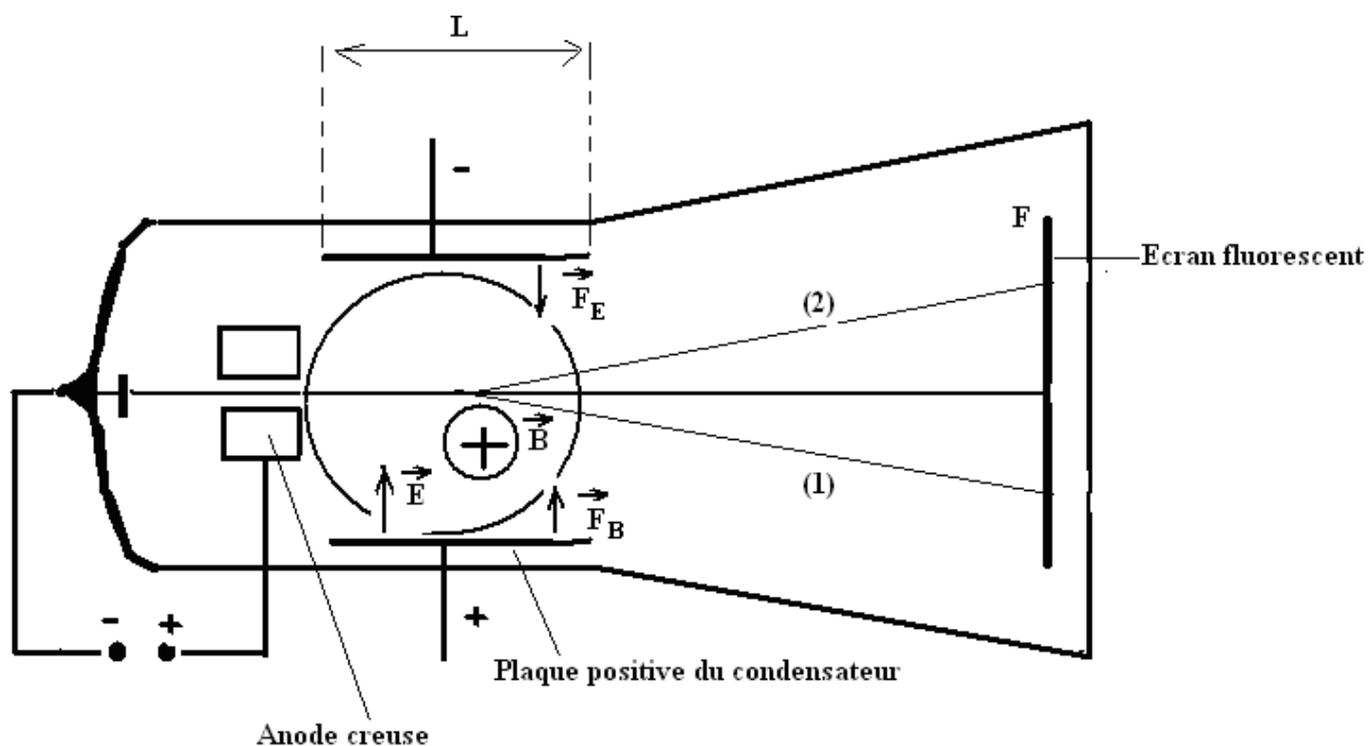
-Ces rayons transportent de l'énergie:

- Le rayonnement possède une énergie cinétique, donc constitué de particules ayant une masse.



- Le rayonnement est dévié par un champs électrique E ou par un champs magnétique B :

Ceci implique que les particules du rayonnement cathodique sont chargées électriquement et de signe négatif (prouvé par les sens de E , de B et de la déviation).



⊕ : champs venant vers l'observateur

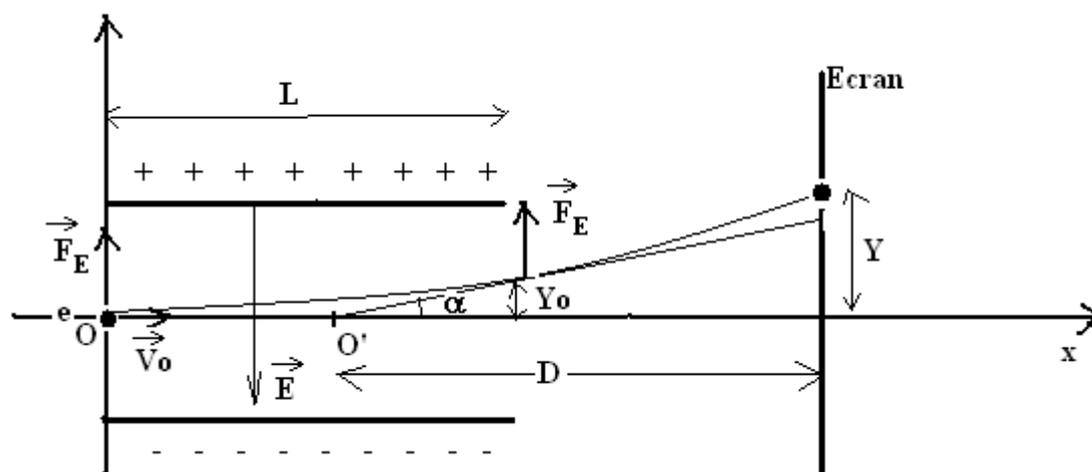
⊙ : champs fuyant l'observateur

Pouce : champs magnétique

Index : vitesse

Majeur : force

b/ Calcul de e/m . Expérience de J.J.Thomson (1895)



L'électron e pénètre avec une vitesse V_0 dans le condensateur où il est soumis à la force électrique F_E telle que $F_E = q E = - eE$; F_E parallèle à Oy

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

$F_{E(x)} = 0 \Rightarrow x = V_0 \cdot t$ et $t = x/V_0$, soit $y(x) = 1/2(\gamma_y \cdot x^2/V_0^2)$

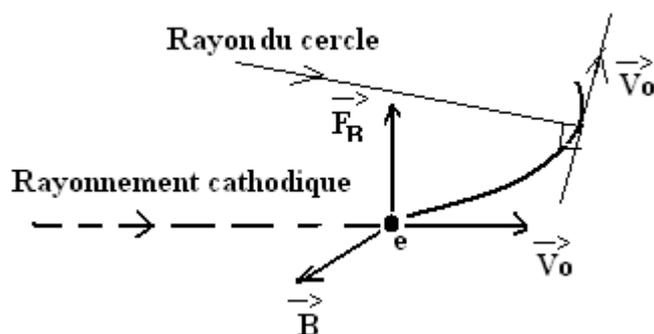
$F_y = m \gamma_y = e \cdot E \Rightarrow \gamma_y = eE/m$ et $y(x) = 1/2(eE/m)(x^2/V_0^2)$

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

La seule inconnue est V_0 qui sera calculée dans l'expérience qui suit :

c/ Déviation de l'électron dans un champs magnétique

Faisons agir à la place du champs électrique E, un champs magnétique d'intensité B.



et considérons dans le champs d'induction B, un électron e animé d'une vitesse \vec{V}_0 . Cet électron sera soumis à une force magnétique $\vec{F}_B = q(\vec{V}_0 \wedge \vec{B})$, avec $(\vec{V}_0, \vec{B}) = \pi/2$ et $q = e$ (charge électrique de l'électron).

En valeur absolue il vient: $F_B = eV_0B$

\vec{F}_B étant perpendiculaire à \vec{V}_0 , alors la trajectoire est circulaire; d'autre part pour un mouvement circulaire de rayon R, cette force est égale et opposée à la force centripète : $m_e V_0^2/R$. (m_e masse de l'électron)

Donc: $eV_0B = m_e V_0^2/R \Rightarrow R = m_e V_0 / eB$

Si on fait $\vec{F}_B = \vec{F}_E$ la trajectoire devient rectiligne (on le verra sur l'écran), et dans ce cas: $eE = eV_0B$

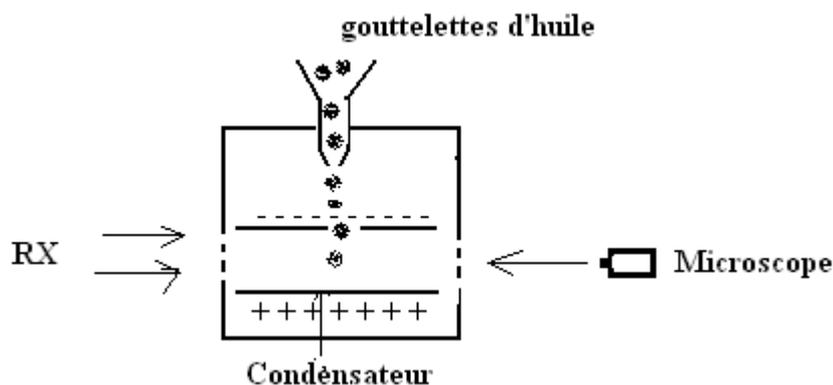
$$\text{Soit: } \boxed{V_0 = E/B}$$

$$\text{Et par suite : } \boxed{\frac{e}{m_e} = \frac{Y.E}{L.D.B^2}}$$

Expérimentalement, on a trouvé : $e/m_e = 1.759 \times 10^{11}$ coulomb/kg.

d/ Détermination de la charge de l'électron (expérience de Millikan)

- Rayons X : (RX) pour ioniser les gouttelettes d'huile, (les gouttelettes prennent une charge $q > 0$)
- Microscope : pour suivre le mouvement d'une gouttelette



La gouttelette sera soumise à 4 forces:

1/ Force de Stocks: $\vec{F}_s = 6\pi\eta r \cdot \vec{v}_0$

2/ Force électrique: $\vec{F}_E = q\vec{E}$

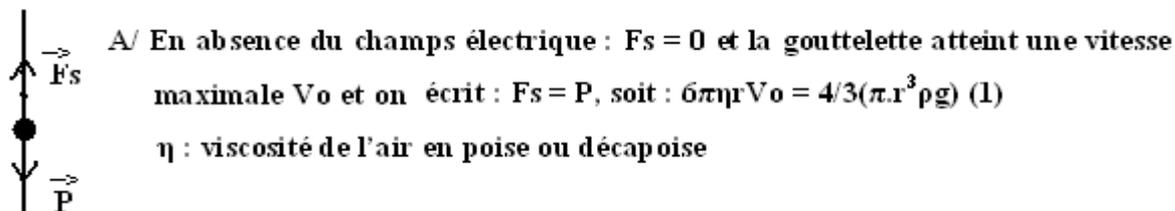
3/ Poids de la goutte: $\vec{P} = m \cdot \vec{g}$

4/ Poussée d'Archimède: $\vec{F}_A = m' \vec{g}$ (négligeable car : $\rho_{\text{air}} \ll \rho_{\text{huile}}$)

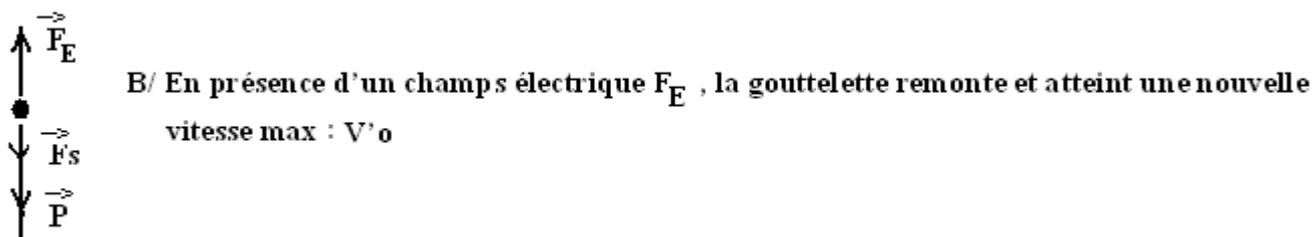
La force de Stocks s'oppose au mouvement de la gouttelette.

La poussée d'Archimède s'oppose au poids.

Les rayons RX ionisent les gouttelettes d'huile qui deviennent chargées.



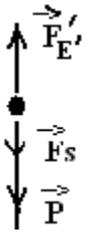
De (1) on tire : $r = (g \cdot \eta \cdot V_0 / 2\rho g)^{1/2}$



On a : $F_E = F_s + P$ c'est à dire : $qE = 6\pi\eta r V'_0 + mg$

La relation (1) donne : $mg = 6\pi\eta r V_0 \Rightarrow 6\pi\eta r = mg/V_0$

Ce qui donne : $qE = (mgV'_0/V_0) + mg \Rightarrow q = mg/E(1 + V'_0/V_0)$



C/ On bloque la gouttelette avec nouveau champ électrique F'_E et dans ce cas : $F_s = 0$, alors :

$$q' = mg \Rightarrow q' = mg/E'$$

On procède plusieurs fois au calcul de $q - q'$, 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 $e/m_e = 1.759 \times 10^{11} \text{ C/kg}$, on déduit : $m_e = e/1.759 \times 10^{11} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} / 1.759 \times 10^{11} = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

e/ Le proton (expérience de Rutherford)

L'azote gazeux soumis à un flux de particules α : (${}^4_2\text{He}^{2+}$) donne l'isotope ${}^{17}_8\text{O}$ et une particule qui est le proton ${}^1_1\text{p}$



Masse du proton = $1.67239 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.00727 \text{ uma}$

Charge du proton = $+ 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

f/ Le neutron (expérience de Chadwick)

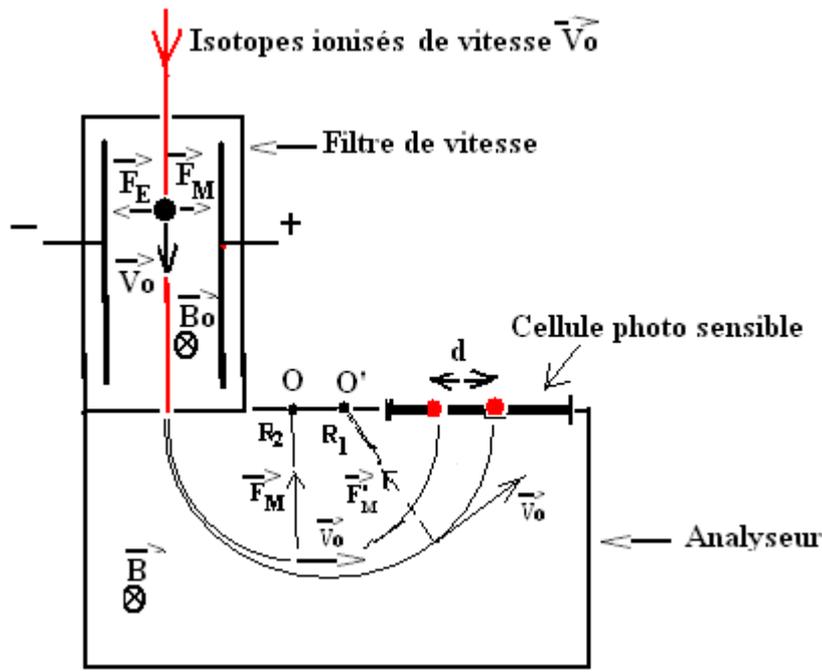
Le bombardement du béryllium : ${}^9_4\text{Be}$ par des particules α donne un rayonnement de particules neutres et très pénétrantes, il s'agit du neutron : ${}^1_0\text{n}$



Masse du neutron : $1.6747 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.00866 \text{ uma}$

g/ SEPARATION DES ISOTOPES ET MESURE DES MASSES MOLECULAIRES

SPECTROGRAPHE DE BAINBRIDGE



1/ Dans le filtre de vitesse : $\vec{F}_M = q\vec{V}_0 \wedge \vec{B}_0$

2/ Dans l'analyseur : $\vec{F}'_M = q\vec{V}_0 \wedge \vec{B}$

Dans le filtre de vitesse : $|\vec{F}_E| = |\vec{F}_M| \Rightarrow qE = qV_0B_0 \Rightarrow \underline{V_0 = E/B_0}$

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

$$F'_M = mV_0^2/R = qV_0B \Rightarrow \underline{R = mV_0/qB}$$

Isotope 1 : $R_1 = m_1V_0/qB$

Isotope 2 : $R_2 = m_2V_0/qB$

Remarques :

- $R_i = D_i/2$
- $m_2 > m_1 \Rightarrow d = 2(R_2 - R_1) = 2(V_0/qB)(m_2 - m_1)$
- $R = mV_0/qB$, comme $V_0 = E/B_0 \Rightarrow R = m.E/q.B.B_0 \Rightarrow \boxed{q/m = E/R.B.B_0}$
- $M_i = m_i.N_A$, (M_i : masse moléculaire ; m_i : masse de l'isotope ; N_A : Nbre d'Avogadro)

Applications :-Détermination précise des masses atomiques et concentrations atomiques dans une solution

I-3/ EQUIVALENCE MASSE-ENERGIE

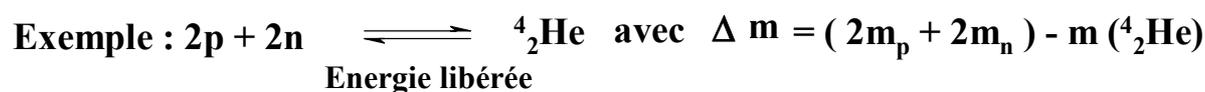
1/ Stabilité des noyaux et énergie de liaison :

La cohésion du noyau est assurée par une interaction supérieure à l'interaction électrostatique répulsive entre les protons. Ceci vient de ce que la masse d'un noyau liée est plus faible que celle de ses constituants déparés ; cette différence de masse Δm est équivalente à l'énergie de cohésion ΔE .

ΔE : énergie absorbée par le noyau pour le séparer en ses nucléons ; ΔE est aussi l'énergie de liaison : (E_l) des nucléons.

En bref, la formation d'un noyau à partir de ses nucléons, s'accompagne de l'absorption d'une énergie et sa déformation de la même énergie.

Energie absorbée



$$|E_{\text{abs}}| = |E_{\text{lib}}|$$

On a donc le principe d'équivalence d'Einstein : masse \rightleftharpoons énergie

En d'autres termes : toute apparition d'énergie équivaut à une perte de masse et inversement.

Ces expressions sont traduites par la relation d'Einstein : $\Delta E = \Delta m(C^2)$

Où C (vitesse de la lumière) = 2.99793×10^8 m/s $\approx 3 \times 10^8$ m/s

On définit aussi l'énergie moyenne de liaison par nucléon : $E_m = E_l / A$, A = nbre de masse

Unités d'énergie :

L'énergie est généralement exprimée en joules (J), mais en pratique on utilise aussi l'électronvolt : (eV) et ses multiples :

1 eV = énergie cinétique prise par 1 électron sous une différence de potentiel de 1 volt.

$$W = |q|V = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1\text{V} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \text{ et } 1 \text{ méga électronvolt} = 10^6 \text{ eV}$$

Donc d'après le principe d'équivalence masse-énergie, 1 uma = 1.66×10^{-27} kg lui correspond un équivalent en énergie de :

$$E = m.C^2 = 1.66 \times 10^{-27} \times (2.99793 \times 10^8)^2 = 1.492 \times 10^{-10} \text{ J, c'est-à-dire : } 1.492 \times 10^{-10} / 1.602 \times 10^{-19} = 9.31 \times 10^8 \text{ eV} = 931 \text{ Mev.}$$

$$\underline{1 \text{ uma} \equiv 931 \text{ Mev}}$$

Exemples : Calculons l'énergie de liaison du lithium ${}^7_3\text{Li}$:

${}^7_3\text{Li}$	4 neutrons : $4 \times 1.00866 \text{ uma}$
	3 protons : $3 \times 1.00727 \text{ uma}$
	----- 7.05645 uma

${}^7_3\text{Li}$ La masse du noyau de Li est 7.01601 uma et par suite: $\Delta m = 7.05645 - 7.01601 = 0.04044 \text{ uma}$

A cette différence de masse correspond un équivalent en énergie de :

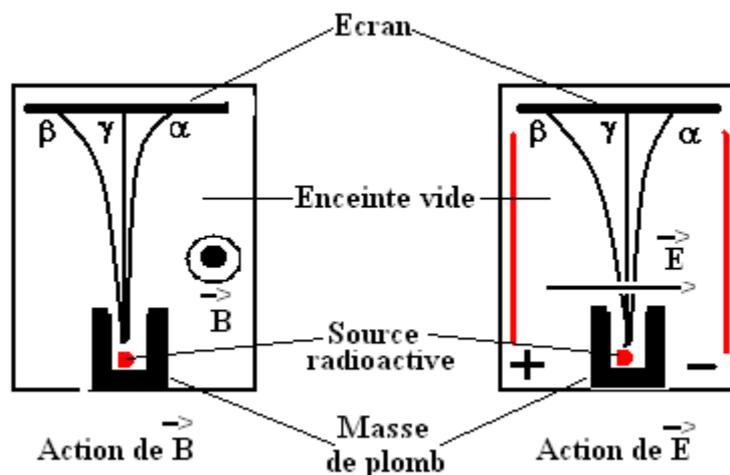
$$\Delta E = \Delta m(c^2) = 0.04044 \times 1.66 \times 10^{-27} \times (2.99793 \times 10^8)^2 = 6.03 \times 10^{-12} \text{ J}$$

Ou : $931 \times 0.04044 = 37.65 \text{ Mev}$

I-4/ Rayonnements et quantification de l'énergie

Introduction : Certains nuclides instables émettent spontanément des radiations. Ils sont instables car leur combinaison de protons et neutrons forme une architecture fragile ; ils ont une certaine probabilité de se désintégrer , c'est-à-dire de modifier brutalement et spontanément leur structure. Cette modification s'accompagne de réactions qui ne peuvent être modifiées par aucune intervention extérieure (température, pression,...)

L'expérience ci-dessous montre l'existence de 3 types de rayonnements : α , β , γ .



On voit que α et β ont une charge électrique, γ n'est pas chargé.

1/ LES TROIS TYPES DE RAYONNEMENT

a/ Rayonnement α

Ce sont des noyaux d'hélium (${}^4_2\text{He}^{2+}$) expulsés et la réaction s'écrit :



Le rayonnement α est très ionisant et peu pénétrant.

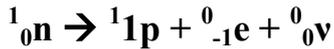
Rayonnement $\alpha \Rightarrow A$ diminue de 4 unités et Z de 2 unités



b/ Rayonnement β

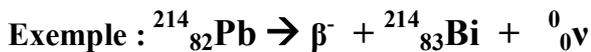
Ce sont des électrons négatifs (négatons : β^-) ou positons (négatons : β^+)

β^- résulte de la transformation d'un neutron en proton et libération d'un électron négatif



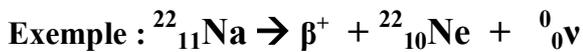
Dans $\beta^- \Rightarrow Z$ augmente de + 1 et A inchangé

Le rayonnement β es plus pénétrant que α .



β^+ résulte de la transformation d'un proton en neutron et libération d'un électron positif.

Dans $\beta^+ \Rightarrow Z$ diminue de + 1 et A inchangé



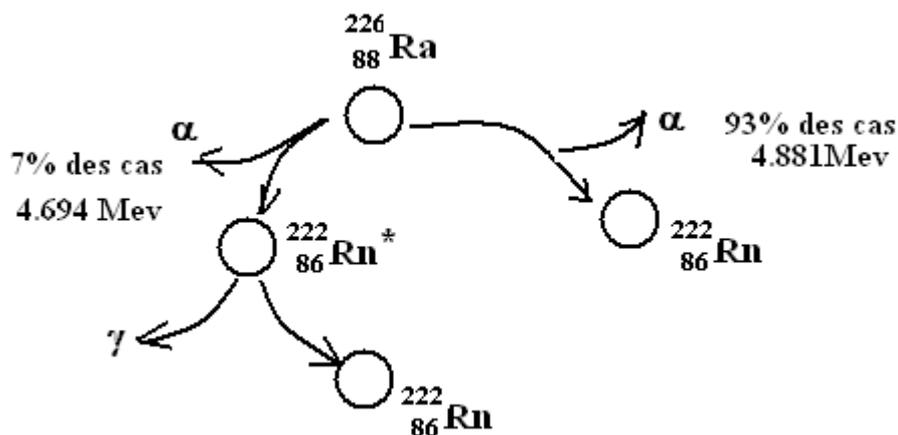
c/ Rayonnement γ

C'est un rayonnement de nature électromagnétique (analogue à la lumière) et de longueur d'onde λ très courte.

C'est un dégagement d'énergie qui accompagne les réactions internes du noyau, c'est-à-dire passage d'un état excité à un état moins excité :



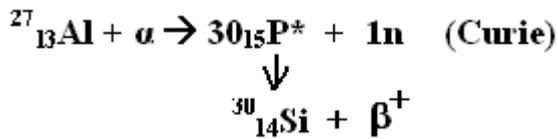
Les rayonnements γ sont plus pénétrants que α et β et moins ionisants.



Remarque :

A côté de la radioactivité naturelle (radioéléments : thorium , neptunium, uranium et actinium) générateurs d'une série radioactive, il existe une radioactivité artificielle obtenue au labo par Frédéric Joliot Curie et Rutherford

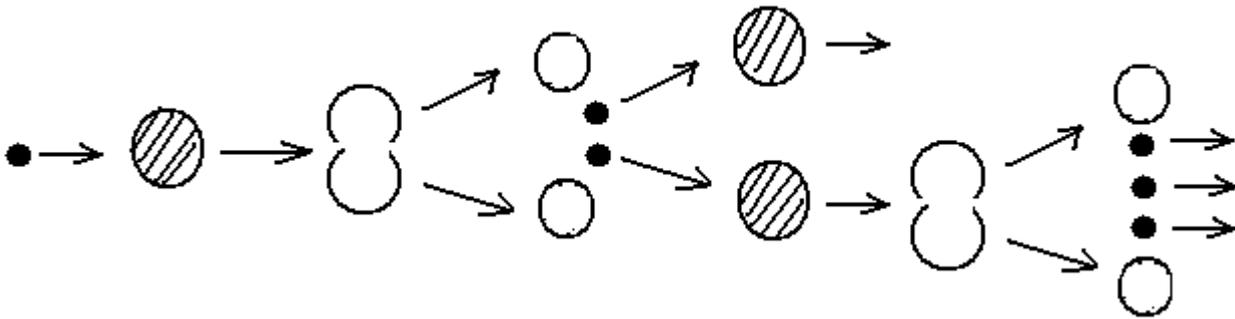
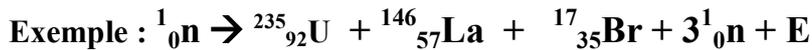




2/ FISSION ET FUSION

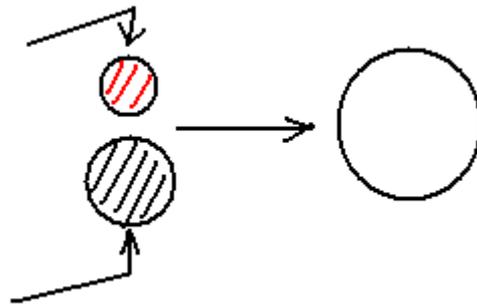
a/ **Fission** : C'est la rupture de certains noyaux en deux fragments sous l'impact d'un projectile (neutron en général) et libération d'une grande énergie E.

La réaction se poursuit en chaîne.



N.B : La fission est contrôlée dans les réacteurs nucléaires et pas dans une bombe atomique.

a/ **Fusion** : C'est la réunion de deux noyaux légers en un noyau plus lourd avec expulsion d'un neutron ou d'un proton et libération d'une très grande énergie.



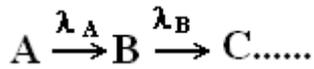
${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$: deutérium et tritium (isotopes de l'hydrogène)

La réaction de fusion n'est pas contrôlable.

3/ LOIS DES EMISSIONS RADIOACTIVES

On rappelle que :

- $\text{Log } ab = \text{Log } a + \text{Log } b$
- $\text{Log } a/b = \text{Log } a - \text{Log } b$
- $\text{Log } a^n = n \text{Log } a$
- $d \text{Log } x = 1/x$
- $\int dx/x = \text{Log } x + \text{Cte}$



Où λ_i exprimé en unité de temps⁻¹ désigne la constante radioactive caractéristique du radioélément considéré

Soit alors N_0 un nombre d'atomes d'une substance radioactive à l'instant t_0 , et N_t le nombre de ces mêmes atomes pendant le temps t ; quelle est alors la relation liant N_0 à N_t ? ou en d'autres termes quel est le nombre moyen d'atomes dN qui se désintègrent dans le temps dt ?

D'une manière différentielle on établit que : $dN_t = -\lambda N_t dt$ (1)

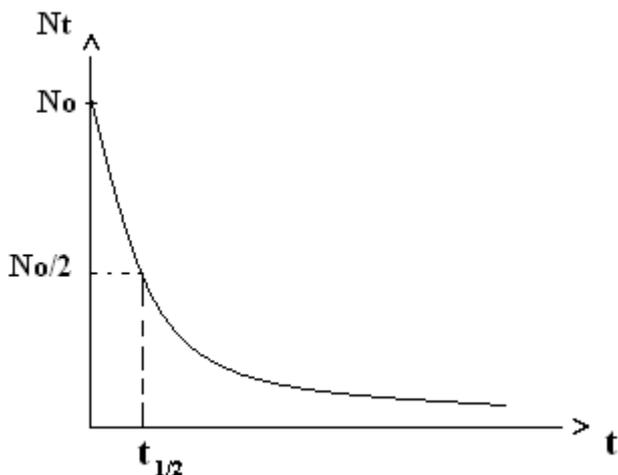
Le signe - dans la relation en (1) exprime la décroissance en N_t dans le temps.

L'intégration de (1) entre les bornes N_0, N_t et $0, t$ donne :

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN_t}{N_t} = -\lambda \int_0^t dt \quad (2)$$

Soit : $\text{Ln } N_t / N_0 = -\lambda t$ ou : $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$ (3)

On voit bien que la désintégration est une fonction qui décroît d'une manière exponentielle avec le temps.



- Période ou temps de 1/2 réaction d'une substance radioactive :

C'est le temps désigné par T ou $t_{1/2}$ au bout duquel la moitié du radioélément s'est désintégrée, c'est-à-dire que : $N_t = N_0 / 2$ et par suite (3) s'écrit :

$$N_0/2 = N_0 e^{-\lambda T} \quad \text{soit :} \quad \underline{T = 1 / \lambda \text{ Ln } 2 / \lambda = \tau \text{ Ln } 2} \quad (4)$$

-Expression de la vitesse de réaction :

La quantité des individus radioactifs qui se désintègrent par unité de temps s'appelle l'activité A du radioélément et est obtenue à partir de (3) : $dN_t / dt = -\lambda N_0 e^{-\lambda t} = -\lambda N_t$

C'est précisément la quantité $A = \lambda N_t$ qu'on appelle activité

-Activité initiale A_0

On a : $A_t = \lambda N_t$ avec $N_t = N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow A_t = \lambda N_0 e^{-\lambda t}$; $\lambda N_0 = A_0$: activité initiale.

Unité de A : le Curie (1Ci = 3.7×10^{10} dps : désintégrations par seconde)

On utilise aussi le **Becquerel**, 1Bq = 1 dps.

EXERCICES D'APPLICATION :**Exercice 1**

10^{-5} grammes d'un radioélément ${}^{211}_{Z}X$ émettent 2.7×10^{15} particules α dans la première heure de désintégration. Ecrire la réaction de désintégration et calculer la période $t_{1/2}$ de l'élément X.

Solutions :

-Réaction de désintégration : ${}^{211}_{Z}X \rightarrow {}^{207}_{Z-2}X' + \alpha$

-détermination de $t_{1/2}$: On a $t_{1/2} = 1/\lambda \text{ Ln } 2 = \tau \text{ Ln } 2$. (1)

Cherchons la constante de désintégration λ en utilisant la relation de l'activité :

2.7×10^{15} particules α ou 2.7×10^{15} atomes X (puisque chaque atome X émet 1 particule α) et donc après une heure de temps, il reste : $N_t = N_0 - 2.7 \times 10^{15}$, N_0 désigne la quantité initiale de la substance X. Soit alors : $N_t = (N_0 - 2.7 \times 10^{15}) = N_0 e^{-\lambda t}$, $t = 1$ heure. $\Rightarrow \lambda = 1/t \text{ Ln } N_0 / (N_0 - 2.7 \times 10^{15})$

$$N_0 = 6.02 \times 10^{23} \times 10^{-5} / 211 = 2.85 \times 10^{16}$$

$$\lambda = (1/1) \times \text{Ln } 2.85 \times 10^{16} / (2.85 \times 10^{16} - 2.7 \times 10^{15}) = \text{Ln } 285 \times 10^{15} / (28.5 \times 10^{15} - 2.7 \times 10^{15}) = \text{Ln } 285 / 25.8 = 11.046 \text{ h}^{-1}$$

et donc : $1/\lambda = \tau = 1/11.046 \text{ h}^{-1} = 0.0905$ heures $\Rightarrow t_{1/2} = 1/\lambda \text{ Ln } 2 = 0.0905 \times \text{Ln } 2 = \underline{0.0662}$

heures = 225.82 secondes = 3.763 minutes

Exercice 2

L'élément Polonium ${}^{210}_{84}\text{Po}$ de constante radioactive λ est le siège de différentes réactions indiquées dans le tableau suivant :

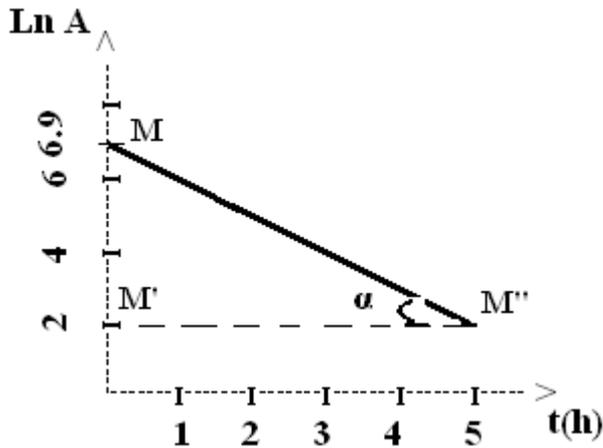


1°/ Indiquer le nombre de masse A et le type d'émissions qui accompagnent ces radioéléments.

2°/ Un compteur radioactif donne le nombre de désintégrations ΔN pendant le temps Δt , soit l'activité A.

a/ Trouver l'expression de l'activité A en fonction de l'activité initiale A_0 , λ et t.

On donne le graphe $\ln A = f(T)$.



c/ Exprimer $\ln A$ en fonction de A_0 , λ et t .

d/ Déterminer graphiquement la constante radioactive λ en heure^{-1} et la période $t_{1/2}$.

3°/ On considère un échantillon de Po de masse $m_0 = 10$ g. à $t = 0$, calculer la masse m désintégrée après une heure.

Solutions :

1°/ Composition	$^{206}_{81}\text{Tl}$	$^{206}_{82}\text{Pb}$	$^{210}_{83}\text{Bi}$	$^{210}_{84}\text{Po}$	$^{210}_{85}\text{At}$
Emission	β^+	α	β^+	γ	β^-

2°/-a/ Expression de l'activité A en fonction de A_0 , λ , t .

On a : $A = \lambda N$ et $N = N_0 e^{-\lambda t}$ alors : $A = \lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t}$ avec : $\lambda N_0 = A_0$ donc : $\underline{A = A_0 e^{-\lambda t}}$

c/ De $A = A_0 e^{-\lambda t}$ on tire : $\ln A = \ln A_0 e^{-\lambda t} = \ln A_0 - \lambda t$

$$\underline{\ln A = \ln A_0 - \lambda t}$$

d/ Graphiquement : $\lambda = \text{tg } \alpha = d(\ln A)/dt$

Soit alors les 3 points $M(0, 6.9)$, $M'(0, 2)$ et $M''(5, 2)$ comme indiqués sur le graphe.

On a : $\text{tg } \alpha = M'M'' / (M'M) = 5 / (4.9) = 1.0204 \text{ h}^{-1} = \lambda$

$$\underline{\lambda = 1.0204 \text{ h}^{-1}}$$

Détermination de $t_{1/2}$:

On a : $t_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0.69 / 1.0204 =$

3°/ Nombre de particules Po désintégrés après une heure :

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}; t = 1 \text{ h et } N_0 = 10 \times 6.02 \times 10^{23} / 210 = a$$

$$N_1 = a \cdot e^{-1.0204 \times 3600} = b$$

$$m = 210b / 6.02 \times 10^{23} = c$$

Exercice.3

1°/ Parmi les grandeurs suivantes, quelles sont celles qui caractérisent les nucléides radioactifs:

La quantité de matière initiale m_0 ? La constante du temps τ ? nombre de noyaux initiaux N_0 ? La constante radioactive λ ? Le numéro atomique Z ? l'activité A ? le temps de demi vie $t_{1/2}$?

2°/ Un radioélément A_ZX se transforme en produit stable ${}^{A'}_{Z'}Y$ tels que :

$n - n' = 1$; $Z + Z' = 31$ et $A + A' = 64$. n et n' désignent les nombres de neutrons.

a/ Quel est le type d'activité radioactive en question? justifier votre réponse.

b/ En utilisant la définition de $t_{1/2}$ et sans appliquer la loi de désintégration radioactive, montrer que $t = 5 t_{1/2}$ sachant que le nombre de noyaux restants de A_ZX est $31.25 \times 10^{-3} N_0$, N_0 étant le nombre de noyaux de départ.

c/ Pour A_ZX montrer que le nombre N' de noyaux dissociés peut être exprimé par la relation suivante:

$$N' = \frac{N_A}{M} m_0 (1 - e^{-\lambda t})$$

N_A étant le nombre d'Avogadro, M la masse molaire et m_0 la masse initiale de A_ZX .

3°/ On donne le graphe de la variation du nombre de noyaux dissociés en fonction du temps,

$N' = f(t)$.

a/ Déterminer graphiquement $t_{1/2}$ et τ .

b/ Quelle est la valeur de la constante radioactive λ ?

c/ Déterminer m_0 et l'activité A à $t = 0$ puis à $t = 114.4$ j., on donne $N_A = 6.023 \times 10^{23}$.

Solutions:

2-a/ Type de radioactivité :

$$A + A' = 64 ; Z + Z' = 31; n - n' = 1$$

$$\begin{cases} n = A - Z \\ n' = A' - Z' \end{cases} \Rightarrow n + n' = (A + A') - (Z + Z') = 64 - 31 = 33$$

$$\begin{cases} n - n' = 1 \\ n + n' = 33 \end{cases} \Rightarrow n = 17 \text{ et } n' = 16$$

Le type de radioactivité est soit : α , β ou γ

et dans tous ces cas $A' = A + k$, avec $k = 0, -4$ et $Z' = Z + k'$, avec $k' = -2, -1, 0, +1$ (1)

Donc : $A + A' = 64 = 2A + k$ et $Z + Z' = 31 = 2Z + k'$ soit: $2(A - Z) + (k - k') = 64 - 33 = 33$

Comme $(A - Z) = n = 17$ alors : $2 \times 17 + (k - k') = 33$

$k - k' = 33 - 34 = -1$ et d'après la relation (1), k et k' prennent les seules valeurs: $k = 0$ et $k' = 1$

il s'agit donc d'une émission β^- et par suite: $A = A' = 64/2 = 32$, $Z = 30/2 = 15$ et $Z' = 16$

La réaction est alors: ${}^{32}_{15}X \longrightarrow {}^{32}_{16}Y + \beta^-$

2-b/ Le temps de demi vie $t_{1/2}$ est défini comme étant le temps au bout duquel la moitié d'une substance radioactive s'est désintégrée ; dans notre cas il s'agit donc d'exprimer le nombre de noyaux désintégrés : $N_0 - 31.25 \times 10^{-3} N_0 = N_0 (1 - 31.25 \times 10^{-3})$ en fonction de $t_{1/2}$; autrement dit à combien de fois $t_{1/2}$ correspond ce nombre ?

$N_0 (1 - 31.25 \times 10^{-3}) = N_0/2 + (N_0/2)/2 + \dots + (N_0/2)/2^n$, il s'agit là d'une série géométrique de 1^{er} terme $N_0/2$, de raison $q = 1/2$, de termes n (nombres de fois $t_{1/2}$) et dont la somme S s'écrit :

$$S = \frac{N_0}{2} \left(\frac{1 - q^n}{1 - q} \right) = \frac{N_0}{2} \left[\frac{1 - (1/2)^n}{1 - 1/2} \right] = N_0 (1 - 1/2^n)$$

et par suite: $N_0(1 - 31.25 \times 10^{-3}) = N_0(1 - 1/2^n)$ soit: $2^n = 32 \Rightarrow n = 5$

Ainsi $t = 5 t_{1/2}$

2-c/ Expression de N'

N' noyaux dissociés donc : $N' = N_0 - N_t$ avec $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$ et $N_0 = N_A m_0 / M$

Alors : $N' = N_A m_0 / M - N_A m_0 e^{-\lambda t} = N_A m_0 / M (1 - e^{-\lambda t})$

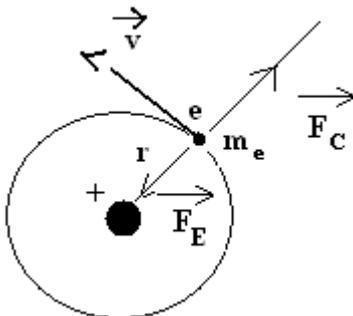
3-a/

I-5/ QUANTIFICATION DE L'ENERGIE

1/ Modèle classique de l'atome

1-1/ Modèle de Bohr

Dans un atome de noyau de charge $+Ze$ et entouré de Z électrons (de charge négative), il y'a donc équilibre électrique et stabilité mécanique car la force électrostatique F_E est égale à la force centrifuge F_C due à la rotation des électrons autour du noyau selon des trajectoires circulaires, soit : $F_E = F_C$



Pour un atome hydrogénoïde ${}_Z X^{n+}$, on a : $F_E = k Ze^2/r^2$ et $F_C = m_e v^2/r \Rightarrow v^2 = k Ze^2 / m_e r$ (1)

Difficulté : un tel modèle est instable électrodynamiquement : toute particule chargée (ici l'électron) se déplaçant doit émettre un rayonnement électromagnétique ce qui se traduit par un ralentissement du mouvement et par suite la chute de la particule sur le noyau ; pour éliminer cette Insuffisance Bohr fit des postulats :

Postulat1 : sur une des trajectoires possibles, l'électron ne produit aucun rayonnement et conserve donc une énergie constante (les trajectoires correspondent à des niveaux d'énergie de l'atome).

Cette énergie s'écrit : $E_T = E_C + E_P$

E_T , E_C , E_P : respectivement énergie totale, cinétique, potentielle.

$$E_C = 1/2(mv^2)$$

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 : $dw = Fdr = d E_P$

$$\text{Ici } F = F_E = k Ze^2/r^2 \text{ alors : } E_P = (k Ze^2/r^2)dr \Rightarrow E_P = -k Ze^2 \int dr/r^2$$

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

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

$$\underline{E_P = -k Ze^2 / r} \quad (2)$$

Alors : $E_T = E_C + E_P = 1/2mv^2 - k Ze^2 / r$ et d'après (1) : $1/2(mv^2) = 1/2 (k Ze^2 / r)$, on a :

$$E_T = -k Ze^2 / r + 1/2 (k Ze^2 / r) = -k Ze^2 / 2r$$

$$\underline{E_T = -k Ze^2 / 2r} \quad (3) : \text{énergie de l'électron à l'état stationnaire}$$

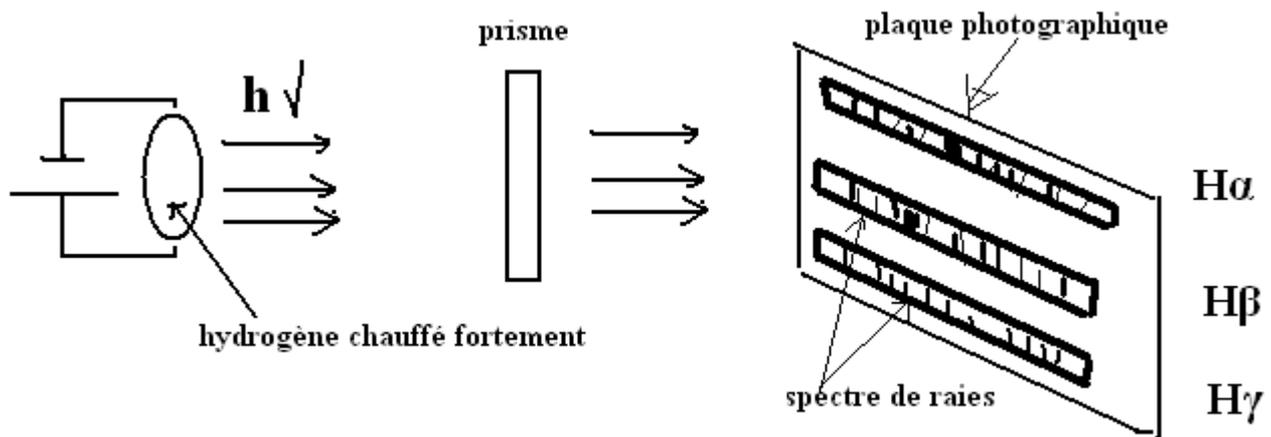
Un tel atome est dans un état d'équilibre stable, s'il absorbe de l'énergie il passe d'un état à un autre de $r_f > r_i$ (f et i pour états final et initial) et telle que $\Delta W = W_{r_f} - W_{r_i} = -k Ze^2 / 2r_f - k Ze^2 / 2r_i = k Ze^2 (1/r_i - 1/r_f) = > k Ze^2 / [(r_f - r_i) / r_f r_i] > 0$

Postulat 2 : Toute variation de l'énergie de l'atome se fait par saut de l'électron d'un état stationnaire à un autre état stationnaire, l'atome est alors dans un état instable ou excité et il a tendance à revenir à l'état normal ; si cela a lieu, on a une perte d'énergie égale en valeur absolue à celle fournie pour changer d'état.

Cette différence d'énergie entre 2 états correspond à l'émission ou à l'absorption d'un quantum ou photon dont la fréquence ν vérifie la relation de Planck : $W = h\nu$ ce qui donne :

$$W = k Ze^2 (1/r_i - 1/r_f) = h\nu \quad (4)$$

D'après (3) l'énergie est continue puisque r peut varier d'une manière continue, ce qui est contraire à l'expérience qui montre que la lumière émise par un quelconque est caractérisée par des fréquences discontinues.



Chaque raie correspond à une fréquence

Pour traduire ce fait expérimental il faut admettre que tous les états de l'électron ne sont pas possibles c'est-à-dire que le rayon r ne peut prendre que certaines valeurs autrement dit des valeurs discontinues et pour cela Bohr énonce son 3^{ème} postulat.

Postulat 3 : Les seuls états possibles sont telles que le moment cinétique de l'électron soit un multiple de $h/2\pi$ c'est-à-dire $m_e v r = n(h/2\pi)$, n entier naturel.

$$\Rightarrow v^2 = n^2 h^2 / 4\pi^2 m^2 r^2 \quad (5), \text{ de (1) } v^2 = kZe^2/mr \Rightarrow \underline{r = n^2 h^2 / 4\pi^2 m Z e^2 k} \quad (6); k = 9 \times 10^9 \text{ unités SI.}$$

Si $n = 1$ (état fondamental) alors $r_1 = 1^2 \times h^2 / 4\pi^2 m Z e^2 k = h^2 / 4\pi^2 m Z e^2 k$

$$n = 2 : r_2 = 2^2 \times h^2 / 4\pi^2 m Z e^2 k$$

·
·
·

$$n = n : r_n = n^2 (h^2 / 4\pi^2 m Z e^2 k) = n^2 r_1$$

$$\underline{r_n = n^2 r_1} \quad (7)$$

Alors l'énergie totale s'écrit en remplaçant r par son expression en (6) :

$$E_T = -k Z e^2 / 2r = (-1/n^2)(2\pi^2 m e^4 Z^2 k^2 / h^2)$$

$$n = 1 : E_{T1} = (-1/1^2)(2\pi^2 m e^4 Z^2 k^2 / h^2) = (2\pi^2 m e^4 Z^2 k^2 / h^2)$$

$$n = 2 : E_{T2} = (-1/2^2)(2\pi^2 m e^4 Z^2 k^2 / h^2)$$

·
·
·

$$n = n : E_{Tn} = (-1/n^2)(2\pi^2 m e^4 Z^2 k^2 / h^2) = (-1/n^2)(E_{T1})$$

$$E_{Tn} = -1/n^2 (2\pi^2 m e^4 Z^2 k^2 / h^2) = (-1/n^2)(E_{T1})$$

$$\underline{E_{Tn} = (-1/n^2)(E_{T1})} \quad (8)$$

$$\text{Soit } \Delta W = h \nu = (kZe^2/2)(1/r_i - 1/r_f) = (2\Pi^2 m e^4 Z^2 k^2/h^2)(1/n_i^2 - 1/n_f^2) = E_f - E_i \quad (9)$$

Les seuls échanges d'énergie possibles entre l'atome et l'extérieur sont données par la relation (9) où n et n' sont des nombres entiers appelés **nombres quantiques**.

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

Ce changement d'orbites induit des lumières émises ou absorbées caractérisées par des fréquences ν reliées par la relation de Planck :

$$\nu = \Delta W/h = (2\Pi^2 m e^4 Z^2 k^2/h^3)(1/n_i^2 - 1/n_f^2) \quad (10)$$

$$\text{Or : } \lambda = cT \text{ et } \nu = 1/T \Rightarrow \lambda = c/\nu \text{ donc : } 1/\lambda = \bar{\nu} = \nu/c = (2\Pi^2 m e^4 Z^2 k^2/Ch^3)(1/n_i^2 - 1/n_f^2) \quad (11)$$

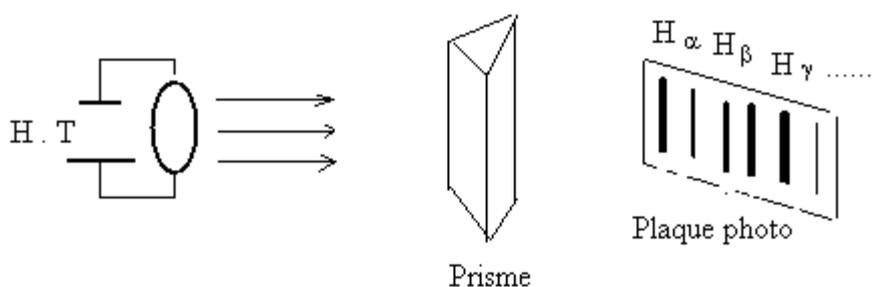
$\bar{\nu}$ étant le nombre d'onde c'est-à-dire le nombre d'ondes dans l'unité de longueur d'onde λ .

$$\text{En posant } R_H \text{ (cte de Rydberg)} = (2\Pi^2 m e^4 k^2/Ch^3) \text{ alors : } \bar{\nu} = R_H Z^2 (1/n_i^2 - 1/n_f^2) \quad (12)$$

$$R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

Applications pour spectre de raies :

Quand on chauffe de l'hydrogène (ou tout autre gaz) sous faible pression, il devient incandescent et émet de la lumière. A l'aide d'un prisme, on peut analyser cette émission lumineuse.



Sur la plaque photo on obtient un spectre de raies discontinues ; chaque raie correspond à une fréquence caractéristique. Il s'agit du spectre d'émission de l'hydrogène.

On a plusieurs séries de raies :

$n_1 = 1$ et $n_2 = 2,3,4,\dots$: Série de Lyman (U.V)

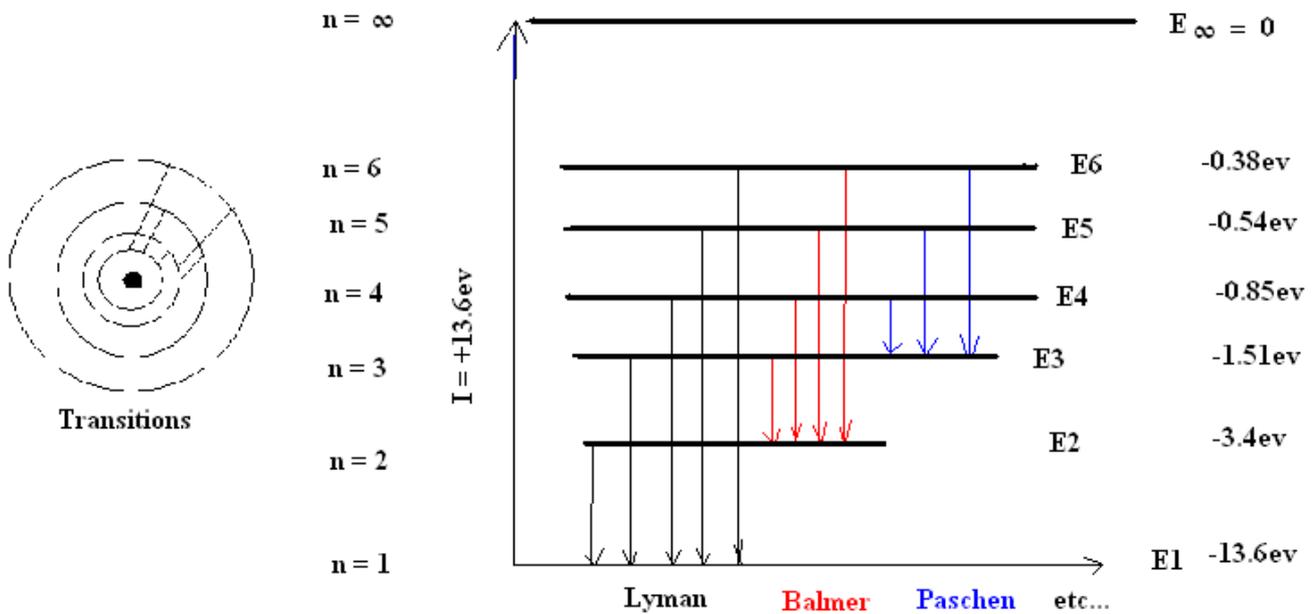
$n_1 = 2$ et $n_2 = 3,4,\dots$: Série de Balmer(visible)

$n_1 = 3$ et $n_2 = 4,\dots$: Série de Paschen

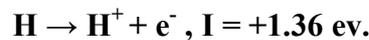
$n_1 = 4$ et $n_2 = 5,\dots$: Série de Brackett

$n_1 = 5$ et $n_2 = 6,\dots$: Série de Pfund

I.R



I (énergie d'ionisation) = +1.36 eV car la transition électronique correspondant à $E_{\infty} - E_1 = +1.36$ eV, équivaut à l'énergie d'ionisation (absorption d'énergie) de l'atome d'hydrogène :



Nomenclature :

les raies de Lyman ($n_1 = 1$) sont appelées $K\alpha$ ($n_2 = 2$), $K\beta$ ($n_2 = 3$), $K\gamma$ ($n_2 = 4$) etc...

les raies de Balmer ($n_1 = 2$) sont appelées $L\alpha$ ($n_2 = 3$), $L\beta$ ($n_2 = 4$),

les raies de Paschen ($n_1 = 3$) sont appelées $M\alpha$, $M\beta$,

1-2/ Spectres des hydrogénoïdes.

Hydrogénoïde : particule chargée qui peut être décrite à l'aide de la théorie de Bohr à partir du modèle de l'hydrogène. En d'autres termes c'est un noyau à Z charges positives et autour un seul électron.

Pour un ion hydrogénoïde, l'expression du spectre optique devient :

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \frac{k^2 2 \pi^2 m Z^2 e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (13)$$

1-3/ Atomes polyélectroniques.

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = \frac{k^2 2 \pi^2 m Z^2 e^4}{h^3 C} (1/n_i^2 - 1/n_f^2) = R_H Z^2 (1/n_i^2 - 1/n_f^2) \quad (13)$$

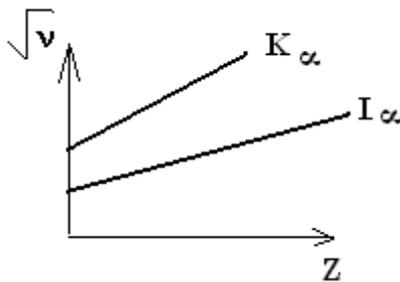
L'expression $\frac{k Z e^2}{r^2}$ rencontrée au début devient: $\frac{k (Z - \sigma) e^2}{r^2}$

où σ désigne la constante d'écran : tout ce passe comme si les électrons non concernés font obstacle à la force électrostatique F et de ce fait l'affaiblissent d'où l'équation précédente.

Alors: $\bar{\nu} = R_H (Z - \sigma)^2 (1/n_i^2 - 1/n_f^2) \quad (14)$ Formule de Balmer généralisée

σ déterminée par Moseley (dans l'étude des rayons X) des spectres d'émission des éléments où chaque raie $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, ... est fonction de Z .

Pour une raie donnée, on a : $\sqrt{\nu} = K(Z - \sigma) \quad (15)$



De la formule (15), on tire : $\nu = K^2(Z - \sigma)^2$ et par suite (14) s'écrit :

$$\bar{\nu} = \nu/C = \frac{K^2}{C} (Z - \sigma)^2 = R_H (Z - \sigma)^2 (1/n_i^2 - 1/n_f^2) \quad (15)$$

Pour une raie donnée $(1/n_i^2 - 1/n_f^2) = \text{cte.}$ et pour rendre compatibles et la relation de Balmer et celle de Moseley, il faut que : $K^2 = C R_H (1/n_i^2 - 1/n_f^2) \quad (16)$

Conclusion :

Dans un atome l'énergie est quantifiée et est fonction d'un nombre entier $n \neq 0$ appelé nombre quantique principal. n étant lié à l'orbite de l'électron, il désigne le niveau dans lequel évolue cet électron.

Pour l'atome d'hydrogène, les valeurs énergétiques pour différents n sont données par la relation déjà vue : $E_n = E_1/n^2$ avec $E_1 < 0$, $E_1 = (-1/1^2) \times (2\pi^2 m e^4 k^2 / h^2) = -2\pi^2 m e^4 k^2 / h^2$

Calculs : faisons $E_1/C h = -2\pi^2 m e^4 k^2 / C h^3$ où $2\pi^2 m e^4 k^2 / C h^3 = R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$ soit 10967700 m^{-1}

Donc $E_1 = (-1/1^2)(C h R_H) = -C h R_H = -(3 \times 10^8 \text{ m/s}) (6.626 \times 10^{-34}) (10967700 \text{ m}^{-1}) = 218015940.6 \times 10^{-26} \text{ J}$. et comme $1 \text{ ev} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$, alors : $E_1 = -13.6 \text{ ev}$

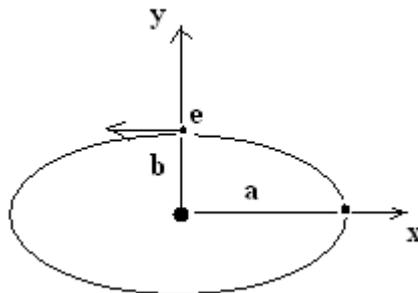
1-4/ Les autres nombres quantique

Le modèle de Bohr, valable pour l'hydrogène et insuffisant pour interpréter les spectres optiques des atomes poly électroniques ; l'introduction de 3 autres nombres quantiques est nécessaire.

a/ Nombre quantique secondaire (azimutal ou orbital) : l.

Chaque raie du spectre optique d'un atome poly électronique est en fait démultipliée en n raies plus fines, chaque niveau contient donc des sous niveaux. Et on définit chaque sous couche de la n^{ième} couche par un nombre quantique l tel que : $0 \leq l \leq n-1$, soit n valeurs possibles pour l.

D'après Sommerfeld les électrons se trouvant sur la n^{ième} couche décrivent différentes orbites elliptiques, on a alors n orbites possibles de forme caractérisée par le rapport $a/b = l + 1$.



Ainsi ce n'est pas seulement l'énergie qui est quantifiée mais également la configuration c'est-à-dire la forme du nuage électronique n'est pas quelconque.

Les sous niveaux sont définis représentés comme suit :

l	0	1	2	3
	s	p	d	f

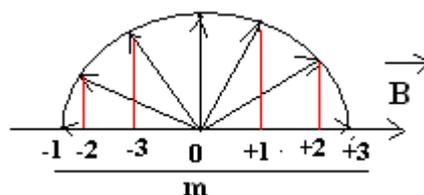
Exemple : la notation 2p désigne des électrons de niveau 2 et de s/niveau 1, on écrira ns, np, nd,....

b/ Le nombre quantique magnétique : m

Sous l'action d'un champ magnétique intense les raies des spectres optiques des atomes sont démultipliées, (ce phénomène porte le nom de effet Zeeman) c'est-à-dire que chaque s/couche est à son tour dédoublée.

De ce fait, l'orientation du nuage électronique n'est pas quelconque et dépend de m : nombre quantique magnétique tel que : $m = l \cos \theta$ et $-l \leq m \leq +l$, soit $(2l + 1)$ valeurs possibles pour m.

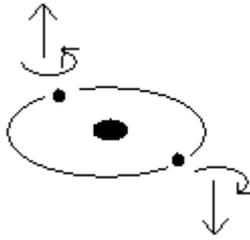
Ainsi pour $l=3$ on a $2 \times 3 + 1 = 7$ valeurs pour m ou 7 orientations possibles pour les s/couches.



c/ Le nombre quantique de spin : s

En plus de n, l, m l'état d'un électron doit être caractérisé par un quatrième nombre lié à l'état propre de l'électron ; ce nombre est le Le nombre quantique de spin : s de valeurs $\pm 1/2$.

Il est lié au moment cinétique de l'électron :



Exemple : soit les électrons 2p, on écrira qu'il s'agit de :

Niveau $n = 2$; s/niveau p ($l = 1$) ; $m = -1, 0, +1$ et $s = \pm 1/2$.

On représentera chaque sous niveau par une case quantique à 2 électron au maximum et de spin

opposé : $\boxed{\uparrow\downarrow}$

I-6/ L'ATOME EN MECANIQUE ONDULATOIRE - STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ELEMENTS.

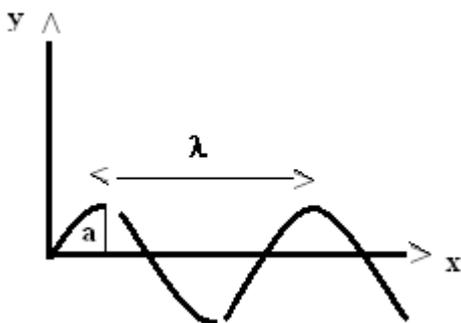
Introduction :

La théorie de la structure des atomes et des molécules se base sur les lois décrivant le mouvement des électrons et des autres particules ayant une masse infime ,c'est-à-dire des micro-objets (1926-1926).

Ces lois diffèrent de celles définissant le mouvement des macro-objets et découlent de la mécanique ondulatoire, qui décrit les micro-objets en tant que corpuscules et ondes, on dit dualité : onde-corpuscule .

I-6-1/ Paramètres du mouvement ondulatoire : Interférence et diffraction des ondes.

On sait que la lumière est une onde électromagnétique et de ce fait subit interférences et diffractions.



Le phénomène ondulatoire est défini par les paramètres suivants : la longueur d'onde λ , son amplitude a et la vitesse de propagation v .

L'onde unidimensionnelle se définit par : $y = a \sin x(2\pi / \lambda)$ où $2\pi / \lambda$ est la phase de l'oscillation.

a/ Interférence : c'est l'intensification ou l'affaiblissement d'un mouvement ondulatoire par un autre. Ainsi l'intensification ou l'amplification correspond à des ondes en phase (crêtes et creux de

2 ondes coincident), quant à l'affaiblissement ou ondes en opposition de phase (la crête se superpose au creux de l'autre).

b/ Diffraction : Phénomène observé au cours d'un contournement d'un obstacle par les ondes.

I-6-2/ Paramètres du mouvement corpusculaire : effet photoélectrique et effet Compton.

a/ Effet photoélectrique : les métaux soumis à l'action de la lumière, émettent des électrons (Hertz, 1889).

b/ Effet Compton : (1923) , en interagissant avec les électrons les photons leur apportent de l'énergie, il en résulte un allongement de λ et une modification de la direction de propagation du rayonnement ; ces deux effets ne peuvent être expliqués par la théorie ondulatoire de la lumière, aussi en 1905 Einstein montra que la lumière est un flux de particules : les photons. D'où la naissance de la Dualité onde-corpuscule.

Ainsi la lumière est constituée de corpuscules, les photons de masse au repos nulle et transportant l'énergie $W = h \nu$ avec une masse apparente telles que : $\lambda = h / m C$ tirée des relations : $E = m C^2 = h \nu = h C / \lambda$.

Par analogie avec la lumière, De Broglie (1924) postule que toute particule matérielle ayant une masse m et animée d'une vitesse v peut être associée à une onde telle que : $\lambda = h / m v$.

Ceci est la base de la mécanique ondulatoire.

Ψ est alors l'onde de De Broglie associée à la particule.

c/ Principe d'incertitude d'Heisenberg

Pour l'observation d'un objet microscopique tel l'électron, il se pose un problème : on ne peut mesurer précisément et simultanément 2 paramètres tels la vitesse et la position de l'objet : car la mesure de l'un avec toute la précision voulue induit une erreur sur la mesure de l'autre. C'est ce que traduit le principe d'Heisenberg pour une particule de vitesse v et de position x :

$$\Delta x \Delta p \geq h / 2\pi = \hbar, (p = m v : \text{quantité de mouvement})$$

Autrement dit si x est mesuré avec toute la précision voulue : ($\Delta x \rightarrow 0$), alors Δv augmente

$$\text{puisque : } \Delta v \geq \hbar / m \Delta x$$

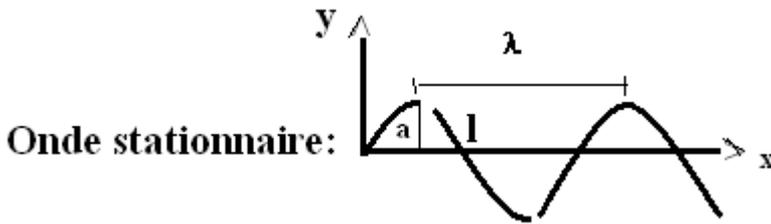
ce postulat est général : $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ où ΔE énergie d'un état et Δt sa durée dans le temps.

Conséquences :

- La notion d'orbite électronique devient orbitale.
- La position de l'électron ne sera prévue que statistiquement.
- On dira état de l'électron au lieu du mouvement de l'électron.

d/ Orbitale électronique :

A chaque électron d'un atome doit être associée une onde $\psi (x, y, z, t)$ et si l'état de l'électron est stable, on dira que l'onde associée est stationnaire.

Rappels : Onde stationnaire.

L'équation de propagation de l'onde est : $y = a \sin 2\pi x / \lambda$: fonction d'amplitude.

Conditions de stabilité: $\left. \begin{array}{l} x = 0 \\ x = l \end{array} \right| y = 0 \Rightarrow l = n \lambda / 2 \text{ ou } 2l = n \lambda$

Pour l'électron de l'hydrogène, faisons l'analogie :



Pour que l'onde soit stationnaire on doit avoir, sachant que l'électron fait des tours complets: $2\pi r = n \lambda$ (car : $y = 0 \Rightarrow x = k l$ et par suite : $2\pi k l / \lambda = 2 n \pi$) et d'après De Broglie : $\lambda = h / mv$.

Soit : $2\pi r = n (h/mv) \Rightarrow mvr = n (h/2\pi)$ qui est le 3^{ème} postulat de Bohr.

Conclusion : tous les postulats sont des conséquences de lois plus générales de la mécanique ondulatoire.

I-6-3/ Equation de Schrodinger

$\Psi = a \sin (2\pi/\lambda)x$; Ψ : élongation et a : amplitude.

Dérivons 2 fois l'équation précédente :

$$d\Psi/dx = \frac{2\pi a}{\lambda} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right)$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 a}{\lambda^2} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) \text{ soit : } d^2\Psi/dx^2 + (4\pi^2/\lambda^2) \Psi = 0$$

Et pour une onde tridimensionnelle : $\partial^2\Psi/\partial x^2 + \partial^2\Psi/\partial y^2 + \partial^2\Psi/\partial z^2 + (4\pi^2/\lambda^2)\Psi = 0$

Avec : $\lambda^2 = h^2/(mv)^2 = h^2/p^2$; $p^2 = m(mv^2)$; $E_c = 1/2(mv^2) \Rightarrow p^2 = 2E_c \cdot m = 2(E - U)m$

Alors : $\lambda^2 = h^2/p^2 = h^2/2m(E - U)$; E_c , E , U : énergies cinétique, totale et potentielle.

Et par suite : $\partial^2\Psi/\partial x^2 + \partial^2\Psi/\partial y^2 + \partial^2\Psi/\partial z^2 + (8\pi^2 m/h^2)(E - U) \Psi = 0$

Ou : $\partial^2\Psi/\partial x^2 + \partial^2\Psi/\partial y^2 + \partial^2\Psi/\partial z^2 + (8\pi^2 m/h^2)(E \Psi) - (8\pi^2 m/h^2)(U \Psi) = 0$

Il vient :
$$\underline{E \psi = U \psi - (\hbar^2/8\pi^2 m) (\partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2)}.$$

Les solutions de cette équation sont (ψ, E) où ψ est la fonction d'onde.

Posons $\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$, opérateur Laplacien.

ET L'EQUATION DE SCHRODINGER S'ECRIT :
$$\underline{\Delta \Psi + (8\pi^2 m / \hbar^2) (E - U) \Psi = 0}$$

Avec $U = U_{px} + U_{py} + U_{pz}$: énergie potentielle totale.

Pour l'atome d'hydrogène : $U = -Ke^2/r \Rightarrow \Delta \psi + (8\pi^2 m / \hbar^2) (E + Ke^2/r) \psi = 0$

Qui donne une infinité de solutions (ψ, E) .

Les conditions mathématiques du calcul des orbitales introduisent 3 nombres entiers n, l, m :

$$n \in \mathbb{N}^*, l \in \mathbb{N} / (0 \leq l \leq n-1), m \in \mathbb{Z} / (-l \leq m \leq +l)$$

Et à chaque orbitale ψ_{nlm} correspond E_{nlm} .

I-6-4/ DESCRIPTION PHYSIQUE DES ORBITALES ATOMIQUES

La variable ψ dans l'équation de Schrodinger est appelée fonction d'onde, son carré ψ^2 qui est la densité de présence, caractérise la probabilité de présence de la particule dans un domaine considéré de l'espace et $\psi^2 dv$ étant la probabilité de présence de la particule dans l'élément de volume dv .

$dP = \psi^2 dv$ et par suite la probabilité $P(v)$ de trouver la particule dans tout le volume v est :

$$P(v) = \iiint_{\infty} \psi^2 dv = \iiint_{\infty} \psi^2(x, y, z) dx dy dz = 1$$

Cette intégrale de normalisation est l'une des conditions à laquelle doit satisfaire l'équation de Schrodinger.

I-6-5/ CONFIGURATION ELECTRONIQUE DE L'ATOME

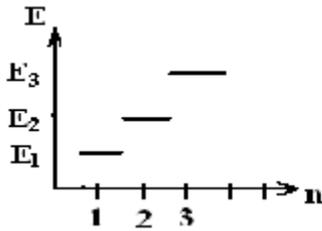
TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

1/ CONFIGURATION ELECTRONIQUE DE L'ATOME

La répartition des électrons dans l'atome est régie selon les nombres quantiques conformément à de règles de remplissage :

a/ Le nombre quantique principal : n

Dans un atome l'énergie est quantifiée et est fonction d'un nombre entier $n \neq 0$ appelé nombre quantique principal. n étant lié à l'orbite de l'électron, il désigne le niveau dans lequel évolue cet électron.



Quand n augmente, l'énergie augmente

Valeurs possibles pour n (niveaux énergétiques) :

n						
1	2	3	4	5	6	7
K	L	M	N	O	P	Q

b/ Le nombre quantique orbital : l

La configuration électronique c'est-à-dire la forme du nuage électronique n'est pas quelconque.

Cette forme est déterminée par un nombre orbital : l tel que :

$$0 \leq l \leq n - 1$$

Si n définit le niveau énergétique, l lui définit le sous niveau énergétique. Ces niveaux sont définis comme suit :

l			
0	1	2	3
s	p	d	f

Exemple l'écriture 2p signifie que les électrons se trouvent sur le niveau $n = 2$ et le sous-niveau 1.

3d signifie : $n = 3$ et sous-niveau 2.

c/ Le nombre quantique magnétique : m

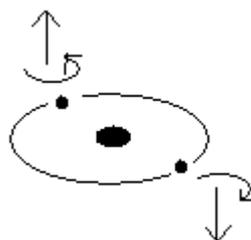
L'orientation du nuage électronique elle non plus n'est pas quelconque et dépend du nombre quantique m tel que :

$-1 \leq m \leq +1$, soit $(2l + 1)$ valeurs possibles pour l'orientation.

d/ Le nombre quantique de spin : s

En plus des 3 nombres (n, l, m), l'état d'un électron est caractérisé par un quatrième nombre définissant l'état propre de l'électron ; c'est le nombre quantique de spin : s .

s prends les valeurs $+1/2$ et $-1/2$, il définit le moment cinétique de l'électron.

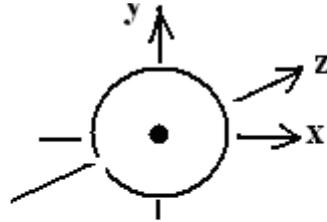


Conclusion : L'état d'un électron est défini par n, l, m, s

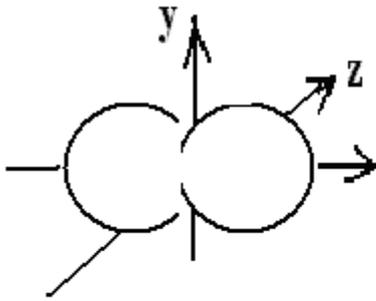
Exemple:

$$n \begin{cases} 2p \\ l = 1 \Rightarrow m = -1, 0, +1 \text{ (3 orientations possibles)} \\ \text{et } s = +1/2 \text{ ou } -1/2 \end{cases}$$

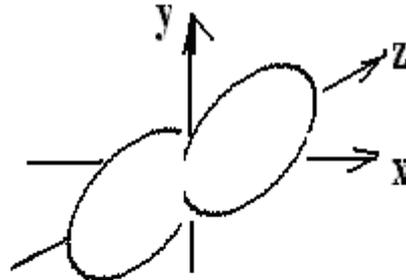
DESCRIPTION DES ORBITALES ATOMIQUES



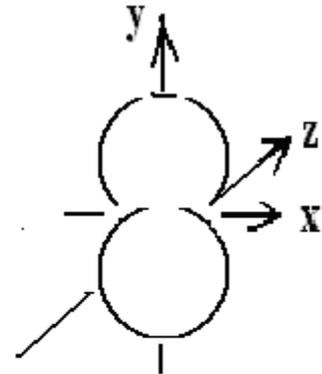
Orbitale s $\left| \begin{array}{l} l=0 \\ m=0 \end{array} \right.$ Sphère centrée à l'origine



P_z

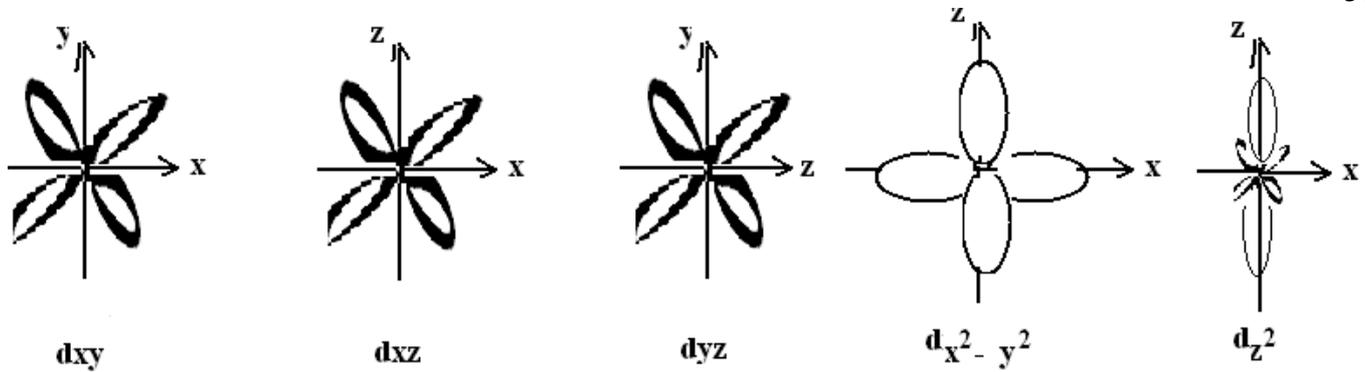


P_x



P_y

Orbitales p $\left| \begin{array}{l} l=1 \\ m=0, -1, +1 \end{array} \right.$



$$\text{Orbitales } d \left| \begin{array}{l} l = 2 \\ m = -2, -1, 0, +1, +2 \end{array} \right.$$

EDIFICATION ELECTRONIQUE

L'édification (répartition) des électrons dans les différentes orbitales repose sur les principes et règles suivantes :

a/ Principe de stabilité

A l'état fondamental, les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas, ce qui confère à l'atome une stabilité maximale.

b/ Principe d'exclusion de Pauli

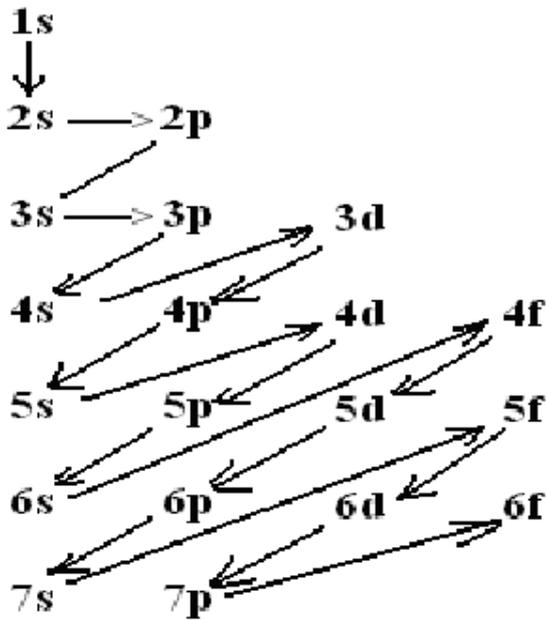
Deux électrons d'un atome ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques, c'est-à-dire ne peuvent avoir le même état quantique.

c/ Règle de Hund

Les électrons se répartissent en occupant le maximum d'orbitales définies par n et l.

d/ Règle de Klechkovski

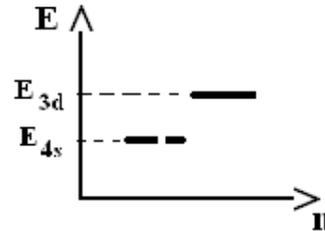
L'ordre de remplissage des orbitales se fait selon l'énergie E croissante, c'est-à-dire que l'énergie augmente comme (n + l).



L'énergie E d'un niveau augmente comme (n + l).

exemple : Comparons E_{4s} et E_{3d} :

$$\begin{array}{l}
 E_{4s} : n+l = 4 + 0 = 4 \\
 E_{3d} : n+l = 3 + 2 = 5
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} E_{4s} \\ E_{3d} \end{array}} \right\} \Rightarrow E_{3d} > E_{4s}$$



Utilisation des cases quantiques :

On fait figurer une orbitale par une case quantique avec un nombre maximum de 2 électrons de spin opposé:



- Le nombre de cases pour un sous-niveau donné est égal à m.

Exemple : pour le sous-niveau p, on a l = 1 et m = -1, 0, +1 donc 3 orbitales :

- Pour n donné, le nombre max d'électrons est égale à 2n².

Soit: ns np nd nf

Exemple : les électrons 3d sont identifiés comme suit :

n = 3 ; l = 2 ; m = 2l + 1 = 5 valeurs : -2, -1, 0, +1, +2 ; s = ± 1/2.

2/ CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

2-1/ Le tableau périodique (de Mendeleiev)

Les éléments sont classés selon Z croissant dans un tableau à 7 lignes (périodes) et 18 colonnes (groupes et sous-groupes).

- Dans chaque colonne sont classés les éléments ayant même structure externe.
- Dans le tableau, on a 103 éléments naturels et artificiels :

6^{ème} période : 57 ≤ Z ≤ 71 : les lanthanides (de Lanthane : ₅₇La)

7^{ème} période : 89 ≤ Z ≤ 103 : les actinides (de Actinium : ₈₉Ac)

87 ≤ Z ≤ 92 : radioactifs naturels

Z > 92 : radioactifs artificiels, la plupart instables.

Particularités dans les éléments de transition :

Certains éléments dans la série de transition font $ns^1 (n-1)d^x$, et $x = 5$ ou 10 (sous niveau d partiellement ou complètement rempli); cette structure leur confère une plus grande stabilité.

Ainsi pour le chrome ${}_{24}\text{Cr}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ au lieu de $3d^4 4s^2$

${}_{29}\text{Cu}$: $3d^{10} 4s^1$ au lieu de $3d^9 4s^2$

Ainsi en toute rigueur Cr et Cu ne sont pas des éléments de transition.

2-4/ Propriétés périodiques

Chaque groupe est caractérisé par des propriétés périodiques :

a/ Caractère métallique

C'est la faculté de perdre facilement (moins énergie) les électrons externes. Les orbitales externes contiennent moins de 4 électrons, exemple le calcium ${}_{20}\text{Ca}$: $4s^2 \rightarrow \text{Ca}^{++} + 2e$.

Les non métaux, au contraire tendent à capter des électrons : $\text{O} + 2e \rightarrow \text{O}^{--}$, les orbitales externes s et p ≥ 4 e.

b/ Energie d'ionisation

On parle ainsi d'énergie de 1ère ionisation : I_1 (énergie pour arracher 1 électron)

.....de 2ème..... : I_2 (énergie pour arracher 2 électrons)

⋮
⋮ de nème : I_n (énergie pour arracher n électrons)

Comme à chaque ionisation le rayon atomique R^{n+} diminue (car $F_{\text{attraction}}$ augmente), alors :

$$I_1 < I_2 < \dots < I_n.$$

Exemple : $\text{K}_{(g)} \rightarrow \text{K}^+_{(g)} + e + I_1$; $I_1 = 4.34 \text{ eV}$

$\text{K}^+_{(g)} \rightarrow \text{K}^{2+} + e + I_2$; $I_2 = 31.7 \text{ eV}$

● Dans une même période : $Z \nearrow \Rightarrow F_{\text{attr}} \nearrow \Rightarrow I_1 \nearrow$ avec Z

● Le long d'une même colonne (groupe) : Z et n $\nearrow \Rightarrow$ le volume $\nearrow \Rightarrow R \nearrow \Rightarrow F_{\text{attr}} \searrow \Rightarrow I_1 \searrow$

Conclusion: la valeur de I peut servir de mesure du caractère métallique d'un élément ; c'est-à-dire plus le I est bas, plus il est facile d'arracher les électrons à l'atome et plus les propriétés métalliques sont marquées.

c/ Affinité électronique

C'est l'énergie libérée par un atome quand il capte un électron : $\text{X} + e \rightarrow \text{X}^- + A$.

Ainsi $A = I$ de X^- ; exemple : $A_{\text{H}} (\text{H} + 1e \rightarrow \text{H}^-) = 0.75 \text{ eV}$.

L'affinité électronique des éléments métalliques est ≤ 0

d/ Electronégativité

C'est l'aptitude d'un atome à attirer des électrons supplémentaires en présence d'un autre atome :

$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$; on dira que B est plus électronégatif que A.

Le long d'une période l'électronégativité \nearrow et \searrow le long d'une colonne

e/ Variation des rayons atomiques et ioniques

La variation du rayon est fonction de Z :

● A l'intérieur d'une même période (le même n), $Z \nearrow \Rightarrow F_{\text{attr}} \nearrow \Rightarrow R \searrow$

● Le long d'une colonne, n \nearrow (volume \nearrow) $\Rightarrow R \nearrow$ (car $\sigma \searrow$)

Variation des rayons de I^{n+} et I^{n-} :

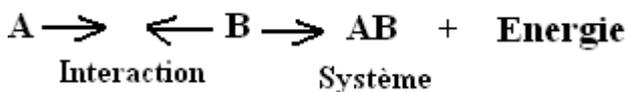
Les dimensions de I^{n+} diminuent et celles de I^{n-} augmentent, ainsi :

$R_{\text{cation}} < R_{\text{atome neutre}}$ et $R_{\text{anion}} > R_{\text{atome neutre}}$.

II. LES LIAISONS CHIMIQUES

II-1/ 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 : $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O + \text{Energie}$

Considérations :

- 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 2 atomes s'unissent, le système formé (molécule) a une énergie plus basse que celle des 2 atomes isolés.
- Les électrons des atomes participant aux liaisons, sont les électrons des couches externes ou électrons de valence.
- Les gaz rares ($ns^2 np^6$) sont les éléments les plus stables ; leur structure correspond à un minimum d'énergie

II-2/ THEORIES ET DIFFERENTS TYPES DE LIAISONS

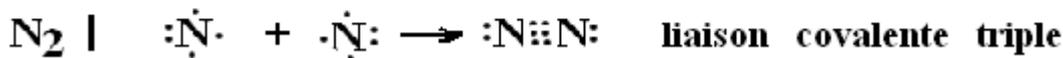
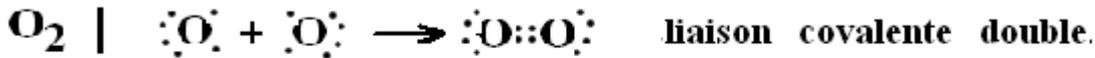
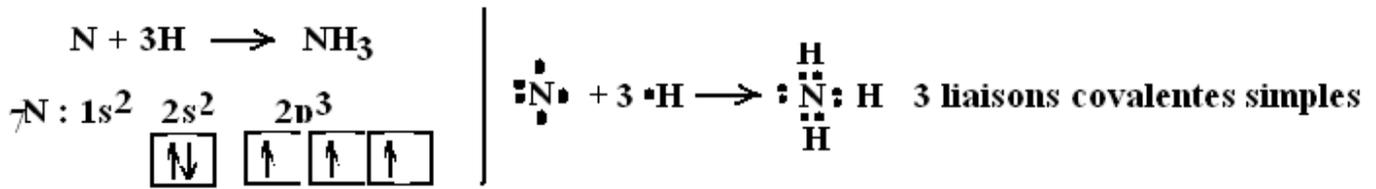
Règle de l'octet : pour former des ensembles stables, les atomes tendent à échanger des électrons de façon à acquérir la configuration électronique des gaz rares.

Plusieurs cas sont possibles :

1/ LIAISON COVALENTE

Elle résulte de la formation d'une paire d'électrons à spin opposé appartenant en commun aux 2 atomes ; c'est la théorie des liaisons covalentes :

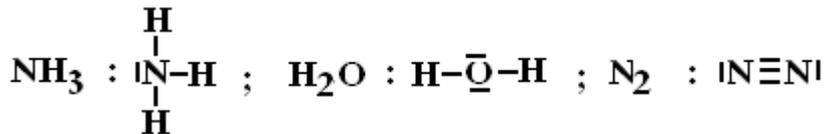
Exemples :



- 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 H₂O 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 :



2/ LIAISON IONIQUE

La liaison ionique résulte d'attractions purement électrostatiques entre des ions de signes contraires.

On l'observe quand les 2 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.

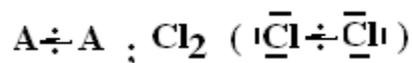
2 atomes A et B avec B plus électronégatif : $\text{A}\div\text{B}$ ou $\text{A}^{\delta+} \text{B}^{\delta-}$

Exemples : NaF (Na^{δ+}F^{δ-}) ; HCl (H^{δ+}Cl^{δ-}) ; LiCl (Li^{δ+}Cl^{δ-}) ; NH₄⁺OH⁻ ; Mg²⁺SO₄²⁻ ;

3/ LIAISON COVALENTE POLAIRE ET NON POLAIRE-MOMENT DIPOLAIRE

3-1/ 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 :

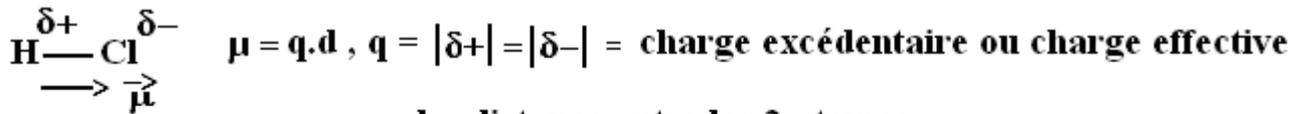


3-2/ Liaison covalente polaire

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,

a/ 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 2 atomes.



d = distance entre les 2 atomes

$\vec{\mu}$ est dirigée du pôle + vers le pôle -

$$1 \text{ Debye} = 1 \text{ D} = 3.33 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

Pour HCl : $\mu = 0.27 \text{ Debye}$

$$\mu_{\text{SO}_2} = 1.61 \text{ D} ; \mu_{\text{CO}_2} = 0 \text{ D} ; \mu_{\text{NH}_3} = 1.46 \text{ D}$$

- Une molécule de $\mu = 0$ est une molécule non polaire.
- Une molécule de $\mu \neq 0$ est une molécule polaire.

N.B : Le moment dipolaire d'une molécule peut renseigner sur la géométrie de la molécule.

b/ Caractère ionique partielle d'une liaison.

Si une liaison était à 100% ionique, la charge serait $|\delta^\pm| = Q = e$, et dans ce cas : $\mu = Q \cdot d = e \cdot d$

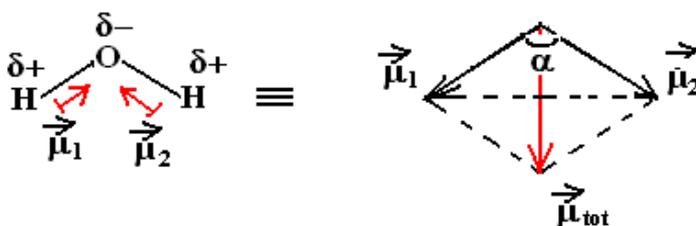
Comme la liaison est partiellement chargée, on a : $q = x\%Q$; x désignant le caractère partielle d'une liaison.

Exemple (exercice) :

Calculer $\mu_{\text{O-H}}$ et le caractère ionique partielle de cette liaison dans la molécule d'eau

H-O-H , sachant que $d(\text{O,H}) = 0.958 \text{ \AA}$, $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H} = 105^\circ$, $\mu_{\text{HOH}} = 1.87 \text{ D}$.

Solution :



$$\cos \alpha/2 = \mu_{\text{tot}} / 2 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2 = \mu_{\text{O-H}} = \mu_{\text{tot}} / 2 \cos \alpha/2 = 1.87 / 2 \times 0.609 = 1.535 \text{ D}$$

$$\underline{\mu_{\text{O-H}} = 1.535 \text{ D soit : } 5.06 \times 10^{-30} \text{ C.m}}$$

$$\text{D'autre part : } \mu_{\text{O-H}} = q \cdot d \Rightarrow q = \mu_{\text{O-H}} / d = 5.06 \times 10^{-30} / 0.958 \times 10^{-10} = 5.28 \times 10^{-20} \text{ Coulomb}$$

$$q = x \cdot Q = x \cdot e \Rightarrow x = q / e = 5.28 \times 10^{-20} / 1.6 \times 10^{-19} = 0.33$$

Le caractère ionique partiel de la liaison O—H est donc égal à 33%

Autre manière :

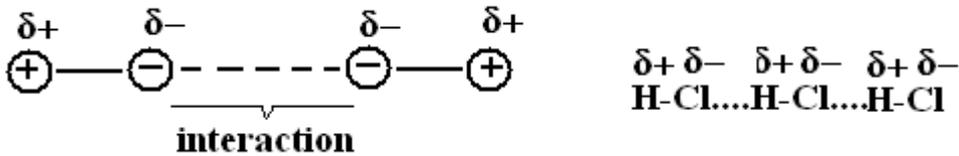
$$\vec{\mu}_{\text{tot}} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \Rightarrow \mu_{\text{tot}}^2 = (\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2|\vec{\mu}_1||\vec{\mu}_2|\cos\alpha$$

$$\text{or } |\vec{\mu}_1| = |\vec{\mu}_2| \Rightarrow \mu_{\text{tot}}^2 = 2\mu_1^2 + 2\mu_1^2\cos\alpha = 2\mu_1^2(1 + \cos\alpha) \Rightarrow \mu_1 = \mu_{\text{O-H}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{tot}}^2}{2(1 + \cos\alpha)}}$$

c/ Interaction dipôle-dipôle

Le caractère polaire d'une molécule se répercute sur les propriétés des substances formées.

Les molécules sont orientées telles que les extrémités de charges opposées soient rapprochées (une molécule polaire sera assimilée à un dipôle), on a alors une interaction dipôle-dipôle :

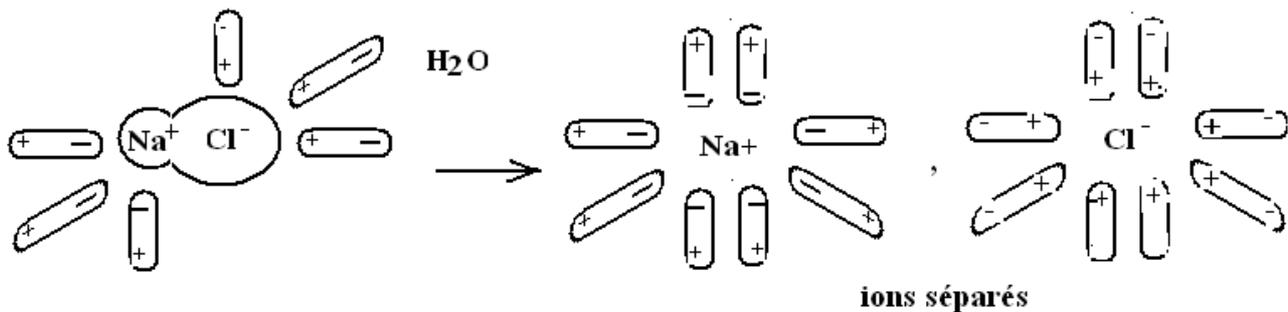


Les molécules s'attirent mutuellement et leur cohésion de trouve renforcée, aussi les molécules polaires présentent-elles des points de fusion et d'ébullition plus élevés que les substances non polaires.

Eemples : CH_3Cl (polaire), $T_{\text{eb}} = -24^\circ \text{C}$ et CH_4 (non polaire), $T_{\text{eb}} = -161.5^\circ \text{C}$.

Par ailleurs, lors de la dissolution de substances polaires dans un liquide polaire, il existe entre les dipôles de solvant et de soluté des forces électrostatiques dues à l'interaction ion-dipôle, aboutissant à la dissolution des solutés en ions :

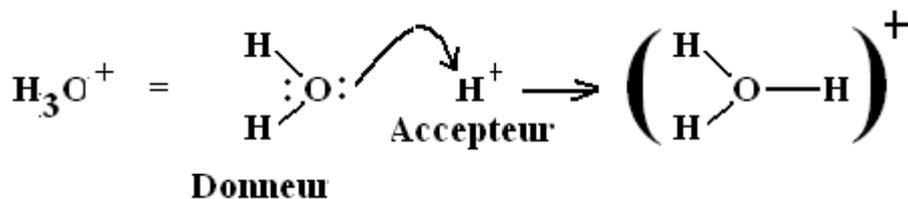
Exemple : dissolution de NaCl dans l'eau :

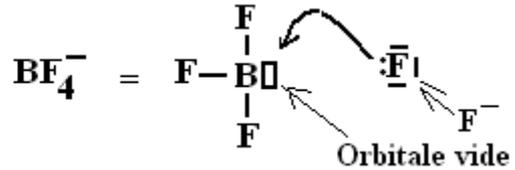
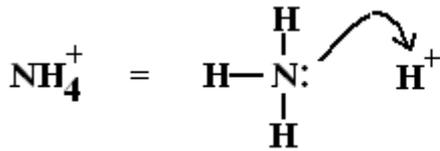


Règle générale : « Similia similibus solventur » : les semblables dissolvent les semblables

3-3/ Liaison semi-polaire (de coordinence ou dative)

De telles liaisons de rencontrent dans les molécules possédant un donneur et un accepteur de doublets de valence :

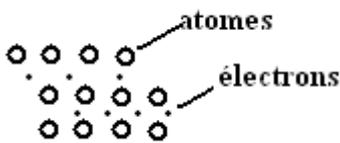




3-4/ Autres liaisons

a/ Liaison métallique :

Un métal est un empilement d'atomes formant des réseaux entre lesquels existent des électrons libres, susceptibles de se déplacer dans le réseau cristallin sous l'action de champs électriques. Les électrons libres jouent le rôle d'électrons de valence et assurent les liaisons chimiques entre les atomes ; ils appartiennent à tous les atomes du métal.



3-5/ Liaisons inter moléculaires :

Entre les molécules existent des liaisons qui assurent la cohésion de la matière. On distingue les liaisons par pont hydrogène et les forces de Van Der Waals.

a/ Liaison hydrogène

Les forces intermoléculaires sont très intenses dans les composés possédant un atome d'hydrogène mobile tel que H_2O , HF , NH_3 ,

La liaison par pont hydrogène s'établit entre une liaison $\text{A}-\text{H}$ fortement polarisée et un atome B porteur de doublets libres :

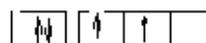


NB : la liaison par pont hydrogène est une sorte de liaison dative particulière.

Les composés où il y a des liaisons hydrogènes, ont des points d'ébullition élevés.

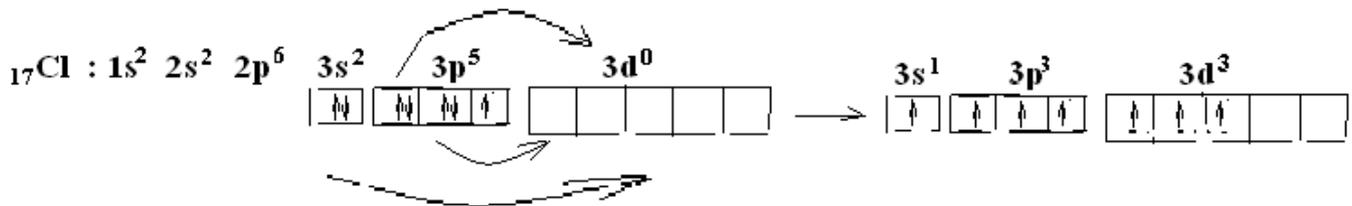
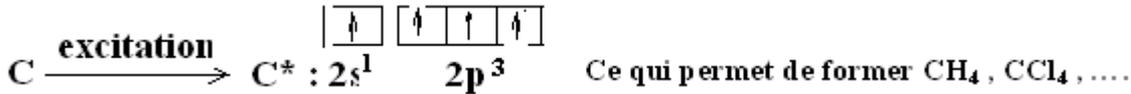
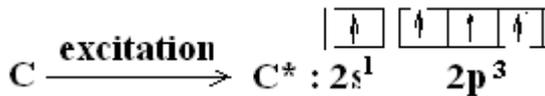
II-3/ ETABLISSEMENT DES LIAISONS DE COVALENCE

La paire électronique de la liaison covalente est constituée par les électrons célibataires des atomes à l'état fondamental ; mais il arrive que le nombre de liaisons covalentes peut être supérieur au nombre d'électrons célibataires.



Ainsi le carbone ${}^6\text{C}$ par exemple, dont la configuration est : $1s^2 2s^2 2p^2$ prévoit 2 liaisons covalentes.

Or le carbone est tétravalent dans la majorité de ses combinaisons ; cet état ce sera possible que si le carbone augmente le nombre de ses électrons de valence, en passant à l'état excité :



Ainsi le chlore peut faire jusqu'à 7 liaisons covalentes dans : HCl ; HClO_2 ; HClO_3 ; HClO_4 .

Le soufre 16S avec les covalences 2 ,4 , 6 dans : H_2S ; CS_2 ; SCl_4 ; H_2SO_4 ; SF_6 .

Par contre NCl_5 n'existe mais PCl_5 existe (car le phosphore ${}_{15}\text{P}$) implique le sous niveau d.

II-4/ STRUCTURE DES MOLECULES POLYELECTRONIQUES.

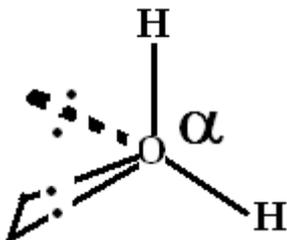
NOTION D'HYBRIDATION DES ORBITALES ATOMIQUES

Introduction

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.

Ainsi le schéma de Lewis pour H_2O donnerait : $\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{H}$

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 , SCl_2 , H_2S ,

VSEPR est de ce fait très utile pour prédire la géométrie d'une molécule.

II-4-1/ HYBRIDATION DES ORBITALES ATOMIQUES

La notion des orbitales atomiques (O.A) prit naissance lorsqu'on tenta d'expliquer les propriétés des composés du carbone, tel le méthane : CH_4 .

En effet, d'après Lewis CH_4 correspond à un atome C avec 4 liaisons :

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

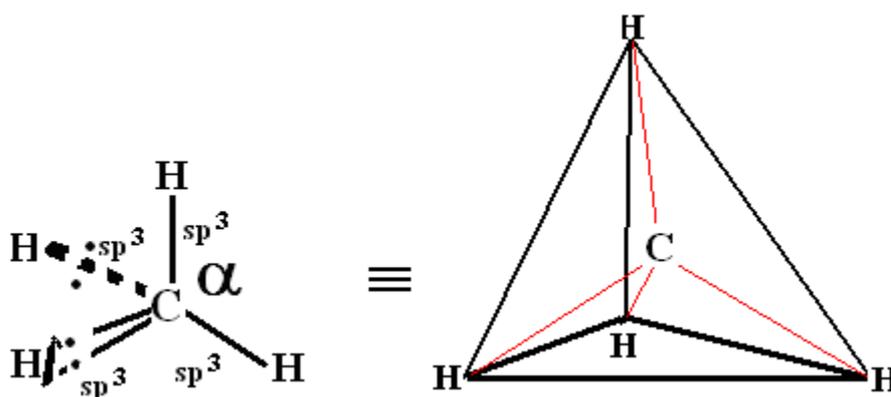
Or 6C ne pourrait établir que 2 liaisons, donc pour faire CH_4 le carbone doit présenter 4 orbitales. Pour cela le carbone doit passer à l'état excité $2s^1 2p^3$ ce qui donne 4 orbitales, les 4 orbitales : $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ sont toutes différentes en énergie et configuration. Or l'expérience montre que les 4 liaisons dans CH_4 sont tous équivalentes ; pour expliquer cette équivalence, les 4 orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ doivent s'hybrider (se mélanger) pour produire 4 orbitales hybrides sp^3 (1 orbitale de s et 3 orbitales de p) équivalentes ; on dit alors hybridation sp^3 . Ce type de réarrangement n'est pas spécifique seulement pour le carbone, il existe d'autres atomes : O, S, P, N, ... à subir des hybridations.

A/ GEOMETRIE OU CONFIGURATION DE L'HYBRIDATION sp^3 .

Une première suggestion consisterait à dessiner (selon Lewis) CH_4 dans un plan avec $\alpha = 90^\circ$.

Or et en plus de ce qui a été dit plus haut, c'est là qu'intervient la théorie de Gillespie pour donner la bonne configuration à CH_4 :

En effet les 4 doublets autour de C vont se repousser pour augmenter α , se qui ne peut être réalisé que si les 4 orbitales pointent dans l'espace, soit une forme tétraédrique (pyramide à base triangulaire) où $\alpha = 109^\circ$:



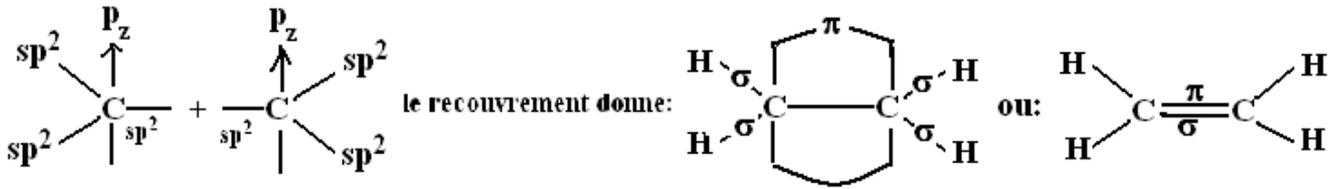
B/ HYBRIDATION sp^2

On a ici une combinaison entre une orbitale s et 2 orbitale p, soit 3 orbitales hybrides sp^2 .

Cas de l'éthylène : C_2H_4 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)

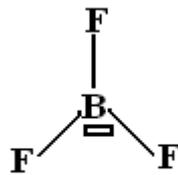
L'orbitale p_z reste inchangée et subit un recouvrement latéral π . Ce qui donne une géométrie trigonale (l'hybridation sp^2 étant plane) avec un angle de 120° .

Dans sp^2 , on a une double liaison (σ, π).



Autre exemple d'hybridation sp^2 : BF_3

${}_5\text{B} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^1} \rightarrow {}_5\text{B}^* : 1s^2 \underline{2s^1 2p^2} \rightarrow$ hybridation sp^2 :

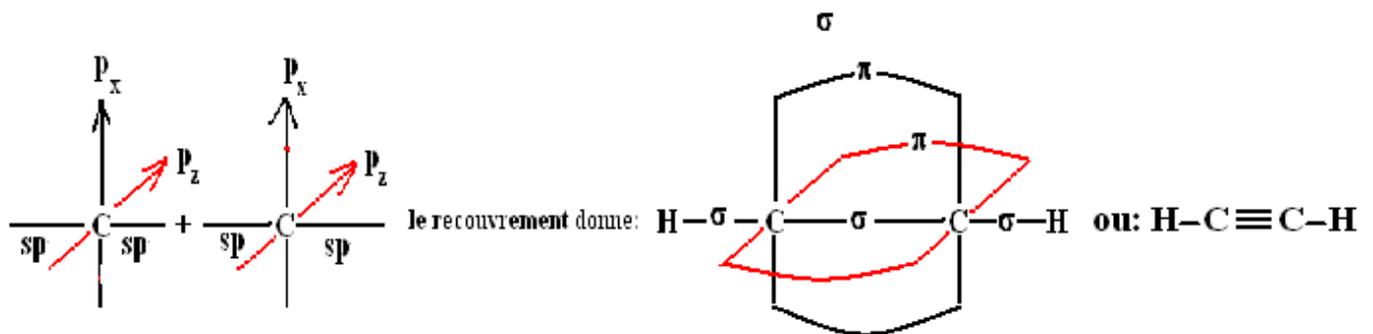


C/ HYBRIDATION sp

Une orbitale s et une orbitale p donnent 2 orbitales hybrides sp , les orbitales p_y et p_z inchangées donnent des recouvrements π , soit une configuration linéaire avec $\alpha = 180^\circ$.

On a donc : une triple liaison :

Cas de l'acétylène H_2C_2 ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)



Autre exemple d'hybridation sp : BeH_2

${}_4\text{Be} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^0} \rightarrow {}_4\text{Be}^* : 1s^2 \underline{2s^1 2p^1} \rightarrow$ hybridation sp : $\text{H}_{sp}\text{Be}_{sp}\text{H}$

D/ HYBRIDATION DES ORBITALES d

Cas des complexes

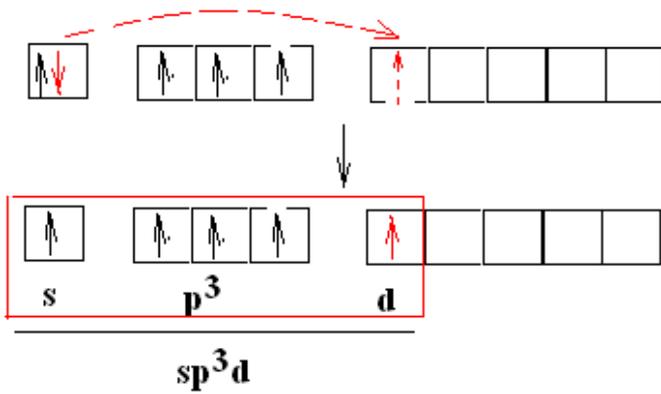
Un complexe est un ensemble formé d'un atome central lié à un certain nombre de groupements (ions, molécules), appelés ligands.

Ainsi le Fe , Co , P , S , font intervenir leurs orbitales d pour faire des hybridations en sp^3d , sp^3d^2 , sp^3d^3 ,

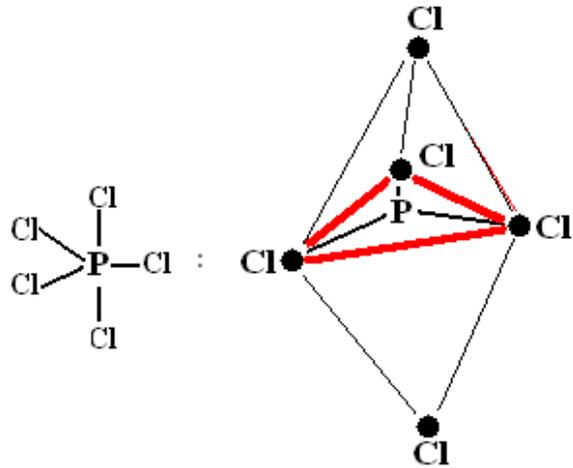
D₁/ HYBRIDATION sp^3d

Cas de PCl_5 (5 liaisons autour de P)

$_{15}P$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$. Pour faire 5 liaisons, P doit s'hybrider en sp^3d (combinaison d'une orbitale s, 3 orbitales p et 1 orbitale d), soit 5 orbitales hybrides sp^3d de la manière suivante :

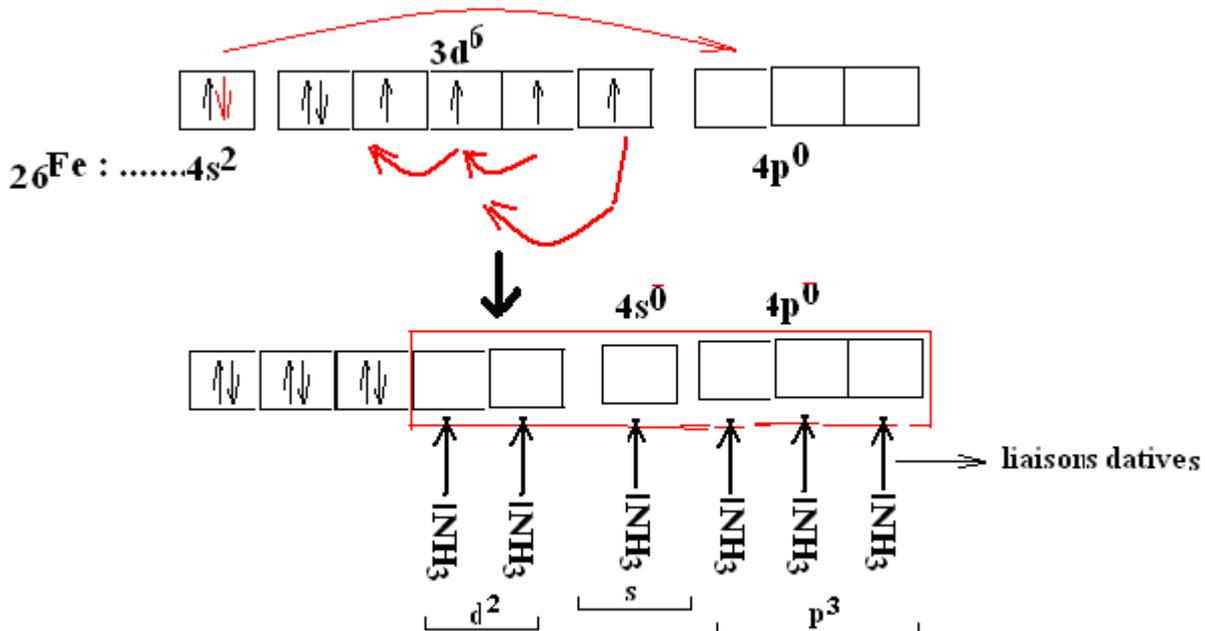


soit une géométrie en bipyramide à base triangulaire:

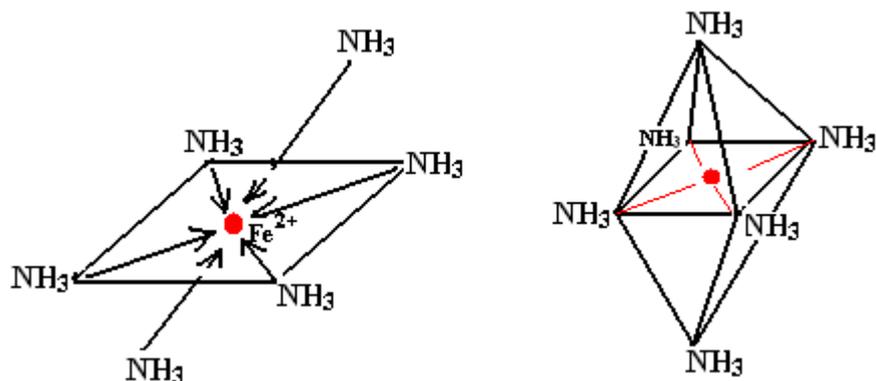


D₂/ HYBRIDATION sp^3d^2

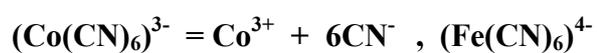
Soit 6 orbitales hybrides sp^3d^2 , exemple de $Fe(NH_3)_6^{2+}$:



Les 6 O.A hybrides d^2sp^3 du Fer sont vides et acceptent les doublets de NH_3 par liaisons de coordinence, on obtient une bipyramide à base carrée :



hybridation sp^3d^2 :



D₃/ HYBRIDATION sp^3d^3

IF₇ : bipyramide à base pentagonale

Indice de coordination	Hybridation	Géométrie du complexe	Exemple
4	dsp^2	carré	$(PtCl_4)^{2-}$
6	sp^3d^2	octaèdre	$(Fe(CN)_6)^{4-}$
5	sp^3d	bipyramide	PCl_5
7	sp^3d^3	bipyramide	IF ₇
8	sp^3d^4	dodécaèdre	$(Zr(C_2O_4)_4)^{4-}$
9	sp^3d^5	prisme trigonal	ReH_9^{2-}