

Chimie
Cours et Exercices

**INTRODUCTION A LA STRUCTURE
DE LA MATIERE**

ABDELKADER BACHA
*Enseignant à
L'Université de Djelfa*

Classes préparatoires Premier cycle universitaire

Introduction

La chimie possède sa part mathématique: en effet, il faut un minimum de support mathématique pour que nos idées sur le comportement des molécules et des systèmes puissent être confrontées à une vérification expérimentale. Des idées qui ne peuvent pas être testées n'appartiennent pas à la science. Néanmoins, au niveau d'une étude préliminaire, il ne faut pas que les idées soient encombrées d'un traitement mathématique trop lourd. Dans ce texte, on montre comment on peut passer des idées physiques à une expression mathématique et on prend soin d'interpréter toutes les expressions mathématiques qu'on introduit.

Ce n'est que lorsque les mathématiques et la chimie se perdent de vue que la thermodynamique devient un sujet difficile; c'est pourquoi on a essayé que cette situation ne se produise pas.

Dans ce texte on a séparé entre deux parties « Structure de la matière» et « Thermodynamique».

Dans la première partie, on élabore les idées, et on les étend et on les traite de façon plus mathématique. C'est cette présentation qu'on a choisie pour l'étude de l'atome et la liaison chimique. La deuxième partie «Thermodynamique», on a fait découvrir les ramifications de ces idées et on a montré comment on les applique au **premier** et au **deuxième principe de la thermodynamique**.

Tout au long du texte on a placé une série d'exercices résolus: ils ont un double rôle. Le premier est de montrer comment se font effectivement les calculs, ceci donne aux étudiants une impression beaucoup plus claire de ce qu'il contient, ainsi que le sens du concret. Leur deuxième rôle est d'introduire des remarques permettant d'étendre le sujet.

Le texte n'a pas pu voir le jour sans l'aide efficace d'un certain nombre de personnes (amis et collègues) et le besoin de l'étudiant à avoir un instrument de travail efficace.

L'auteur.

Atome Constituants et Propriétés

I/ Constituants de l'atome:

La conception de la matière, remonte aux philosophes grecs du cinquième siècle avant J-C. La matière était déjà envisagée comme constituée de petites particules indivisibles.

Il a fallu attendre les travaux de Dalton, au début du dix-neuvième siècle, pour étayer scientifiquement la notion de discontinuité de la matière. A cette époque, à la suite de nombreux travaux expérimentaux, plusieurs lois par les combinaisons des éléments, avaient été énoncés: loi de Proust, loi de Lavoisier, etc. Ce sont les postulats de la théorie de Dalton qui ont permis l'interprétation: ils impliquent l'existence d'atomes, petites particules dont la taille et le poids sont caractéristiques de l'élément qu'ils constituent.

Un grand nombre de particules élémentaires, constituant l'atome, sont actuellement connues; leur étude approfondie est un domaine de la physique nucléaire, nous nous limiterons ici à celle des trois particules fondamentales: électron, proton et neutron.

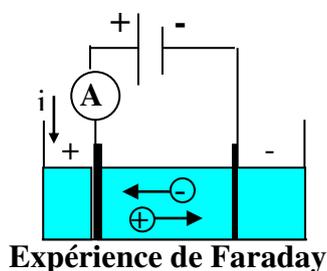
1°/ Electron

a) Loi de Faraday:

Expérience de Faraday, montre que la quantité de matière qui apparaît au niveau des électrodes ne dépend que de la quantité d'électricité qui traverse le circuit.

En particulier si un Faraday (96500 Colombes) est met en jeu, il apparaît une mole d'atomes de sodium à la cathode (sel utilisé NaCl) et une mole de chlore à l'anode.

Toutes ces propriétés supposent que le chlorure de sodium, électriquement neutre à l'état solide, se présente sous forme dissociée. Lorsqu'il est fondu ou dissout dans l'eau, il donne des particules chargées négativement (anions) et des particules chargées positivement (cations).



Nous savons qu'une mole d'ions de sodium transporte 96500 C, nous pouvons calculer la charge électrique positive q portée par un seul cation avec $N \cdot q = 96500$; et le nombre d'Avogadro.

$$q = \frac{96500}{N} = \frac{96500}{6,023 \cdot 10^{23}}$$

$$q \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

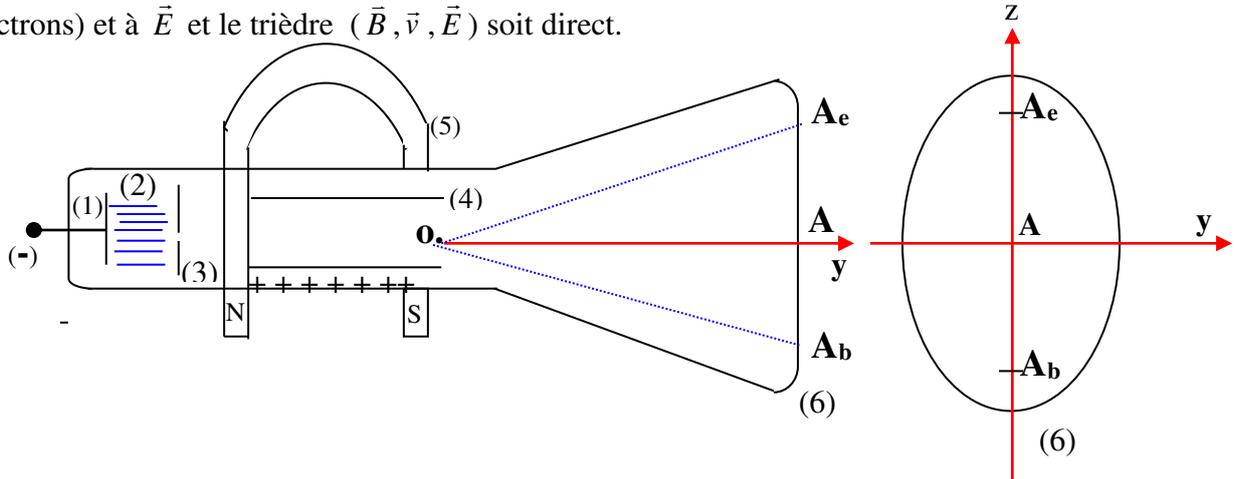
Dans un type cathodique; on peut dire que les particules négatives qui forment le rayonnement cathodique entrent dans la constitution de tous les éléments; on les nomme électrons.

b) Expérience de J-J – THOMSON charge massique et masse de l'électron:

Un tube cathodique est terminé par un écran fluorescent.

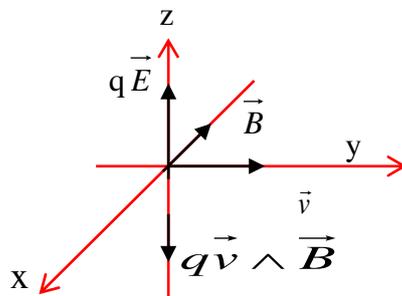
La cathode circulaire (1) fait face à une onde (2) percée d'un trou qui joue le rôle de diaphragme. Le pinceau obtenu est encore limité par un second diaphragme (3).

On fait agir un champ électrique \vec{E} perpendiculaire à la trajectoire des rayons cathodiques; le champ est établi entre les plaques d'un condensateur plan (4). Une induction magnétique \vec{B} peut être mise en jeu grâce à un aimant (5) que l'on place de façon telle que \vec{B} soit orthogonal à \vec{v} (vitesse des électrons) et à \vec{E} et le trièdre $(\vec{B}, \vec{v}, \vec{E})$ soit direct.



Comportement des électrons dans le tube cathodique.

Donc suivant un repère Oxyz dont l'origine est placée sur la trajectoire des rayons à l'entrée du condensateur; oy a la direction et le sens de \vec{v} , oz a la direction et le sens de $(-\vec{E})$, ox a la direction et le sens de $(-\vec{B})$.



*/ En absence des champs \vec{E} et \vec{B} , le spot fluorescent est en A sur l'écran (6). En présence du champ \vec{E} seul, la force $q\vec{E}$ dévie la trajectoire et le spot est en A_e sur l'écran. Lorsque l'induction (\vec{B}) agit seul, la force $q\vec{v} \wedge \vec{B}$ déplace le spot en A_b sur l'écran.

*/ Les deux forces $q\vec{E}$ et $q\vec{v} \wedge \vec{B}$ ensemble, la vitesse \vec{v} des électrons en O est déterminée par la différence de potentiel qui existe entre l'anode et la cathode; elle ne dépend ni de \vec{E} ni de \vec{B} .

On peut jouer sur \vec{E} et \vec{B} de telle façon à ramener le spot en A. La résultante des forces qui exercent sur les électrons est alors nulle:

$$q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B} = 0$$

En module: $qE = qvB \Rightarrow v = \frac{E}{B}$

On supprime maintenant \vec{B} sans rien modifier. Les électrons sont animés avant leur entrée dans le champ \vec{E} d'un mouvement rectiligne uniforme dont la vitesse vient d'être déterminé.

Les conditions initiales sont:

$$(x_0 = 0, y_0 = 0, z_0 = 0) \text{ et } (v_{x_0} = 0, v_{y_0} = v; v_{z_0} = 0)$$

À partir du point O les électrons sont soumis à la force $q\vec{E}$ dont les composantes sont (0, 0, qE); ils prennent une accélération γ telle que:

$$q\vec{E} = m\vec{\gamma} \quad \text{donc}$$

$$\gamma_x = 0, \quad \gamma_y = 0, \quad \gamma_z = \frac{qE}{m}$$

$$v_x = 0, \quad v_y = v, \quad v_z = \frac{qE}{m}t$$

t: le temps de parcours entre les plaques du condensateur.

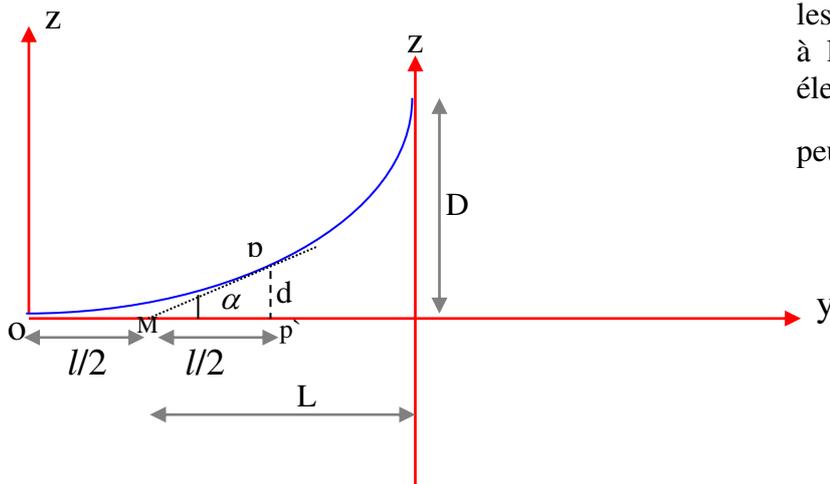
$$x = 0, \quad y = vt \quad \text{et} \quad z = \frac{qE}{2m}t^2.$$

La trajectoire est située entre yoz. C'est un arc de parabole entre y et z.

$t = \frac{y}{v}$, z devient:

$$z = \frac{1}{2} \frac{qE}{m} \left(\frac{y}{v}\right)^2 \quad \text{avec} \quad v = \frac{E}{B}$$

$$z = \frac{1}{2} \frac{qB}{Em} y^2$$



Le champ \vec{E} est appliqué entre les condensateurs de longueur l : à la sortie le mouvement des électrons est rectiligne, donc on

peut écrire $d = \frac{1}{2} \frac{qB^2}{Em} l^2.$

Trajectoire des électrons à la sortie du condensateur

A la sortie; les électrons conservent leur vitesse. Cette vitesse est portée par la tangente en P à la parabole. Cette tangente coupe l'axe oy à un point M qui est le milieu du segment OP' (P' la projection de P sur oy). Donc, on peut calculer D la distance A_eA.

Les deux triangles MPP' et MA_eA sont semblable. Cela explique que:

$$\frac{d}{D} = \frac{l/2}{L} \Leftrightarrow \frac{2d}{l} = \frac{D}{L} \text{ Les distances } l, L \text{ et } D \text{ sont mesurables.}$$

On peut donc déterminer la distance d, et par suite connaître $\frac{q}{m}$.

La charge massique de l'électron $\frac{q}{m}$ et quelques soit le métal utilisé

$$\frac{q}{m} = -1,759 \cdot 10^{11} \text{ C/kg .}$$

En tenant compte du résultat de Faraday (la charge positive portée par un cation ou la charge négative portée par un anion); on peut attribuer à un électron la charge

$$q = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$m \text{ (la masse de l'électron au repos)} = \frac{-1,602 \cdot 10^{-19}}{-1,759 \cdot 10^{11}}$$

$$m \approx 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

c) Electron-volt, unité d'énergie au niveau de l'atome:

Pour mesurer les énergies, on utilise souvent une unité hors SI appelée électron-Volt (eV) qui est plus adapté que le joule aux valeurs des énergies que peuvent avoir des microparticules telles que l'électron.

Dans le tube de J.J.Thomson les électrons émis par la cathode subissent l'action du champ électrique qui règne entre cathode et l'anode. Celui-ci *accélère leur mouvement* donc augmente leur *énergie cinétique*.

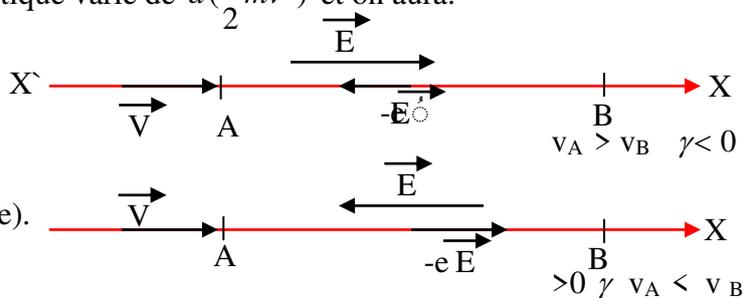
$$\Delta E_e = \Sigma w(\vec{F})$$

La seule force étant $-e\vec{E}$ lorsque l'électron se déplace dans la distance \vec{dx} , cette force fournit le travail $\vec{F} \cdot \vec{dx} = -eE dx$ et l'énergie cinétique varie de $d(\frac{1}{2}mv^2)$ et on aura:

$$d(\frac{1}{2}mv^2) = -eE dx$$

$$\vec{E} = -gradV \text{ (V potentiel).}$$

$$\Rightarrow E = -\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{dv}{dx} \text{ (une seule variable).}$$



Cette relation, nous montre qu'un électron soumis à une différence de potentiel de *un volt* voit son énergie cinétique varier de **1eV**, soit en unité SI, de $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

$$1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

2°/ Noyau:

Un noyau est constitué de nucléons de deux types: les protons et les neutrons.

* Le nombre de protons contenus dans un noyau est désigné par la lettre Z.

Un noyau à Z protons porte la charge +Ze, aussi Z s'appelle-t-il nombre de charge du noyau.

* Le nombre de nucléons du noyau est désigné par la lettre A (A s'appelle aussi le nombre de masse du noyau).

* Le nombre de neutron est évidemment $N = A - Z$ (N, A et Z sont des entiers).

* Pour caractériser les 1500 types de noyaux (dont 325 sont naturels).

On utilise la formule:

$${}^A_Z X \quad \text{avec X: symbole de l'atome.}$$

II/ Premier model de l'atome - Notion de numéro atomiques:

1°/ Expérience de RUTHERFORD (1911):

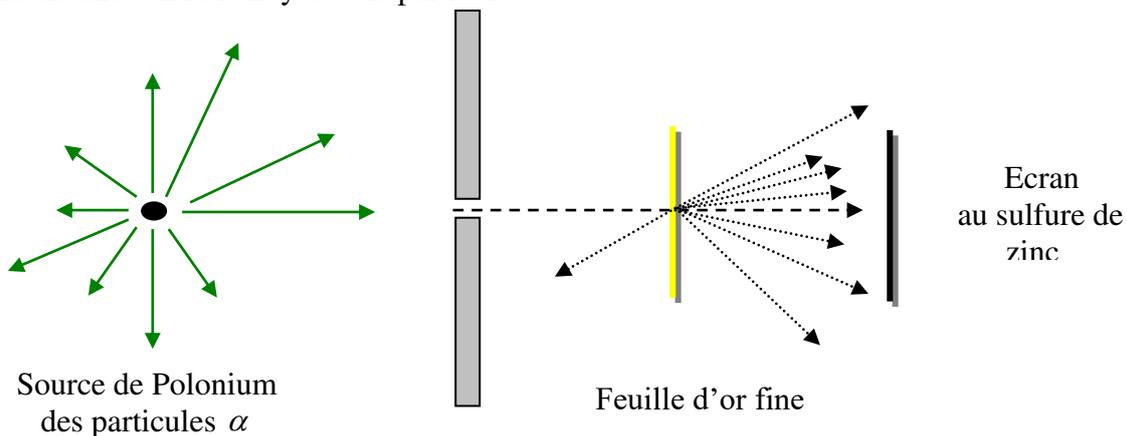
Rutherford bombarda une mince plaque d'or avec un faisceau de particules α chargées positivement, provenant de la désintégration d'un élément radioactif, le Polonium. Ces particules étaient détectées grâce à un écran au Sulfure de Zinc.

99% des particules traversaient la feuille sans être déviées. Quelques-unes subissaient une forte déviation et étaient même parfois renvoyées en arrière, à partir de ce schéma, on peut dire que l'atome possède un noyau de très petite dimension où se trouvent toute la charge positive et la masse de l'atome; cette charge (du noyau) crée un champ électrique intense au tour de celui-ci:

L'interaction électrostatique entre le noyau et les particules α

(2 charges élémentaires) donne une force f , telle que $f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze \cdot 2e}{r^2}$;

r^2 : la distance entre le noyau et la particule α .



Expérience de Rutherford

2°/ Loi de Moseley (1915):

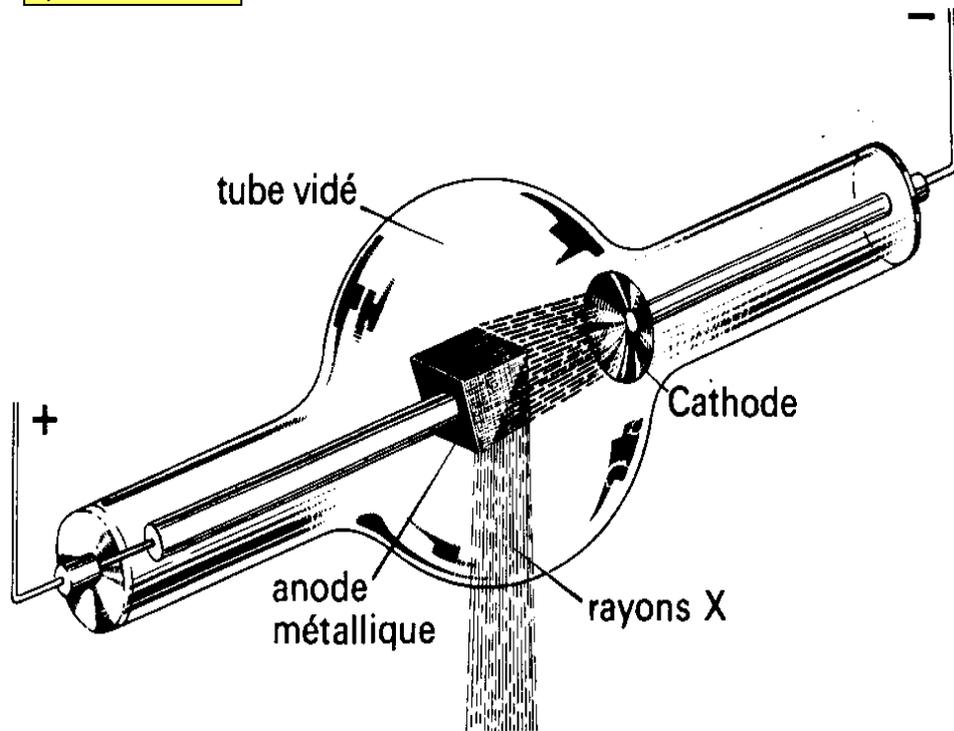
La découverte en 1895, par le physicien Allemand Roentgen, des rayons X montra toute l'importance de la charge du noyau des atomes.

Si dans un tube à décharge, ou on place une plaque d'un corps solide (en cuivre) appelée anticathode sur le trajet d'un faisceau d'électron, l'anticathode émet un rayonnement X, analogue à celui de la lumière, mais de longueur d'onde λ beaucoup plus petite. H.Moseley trouve une relation entre λ des rayons X et le numéro atomique des éléments.

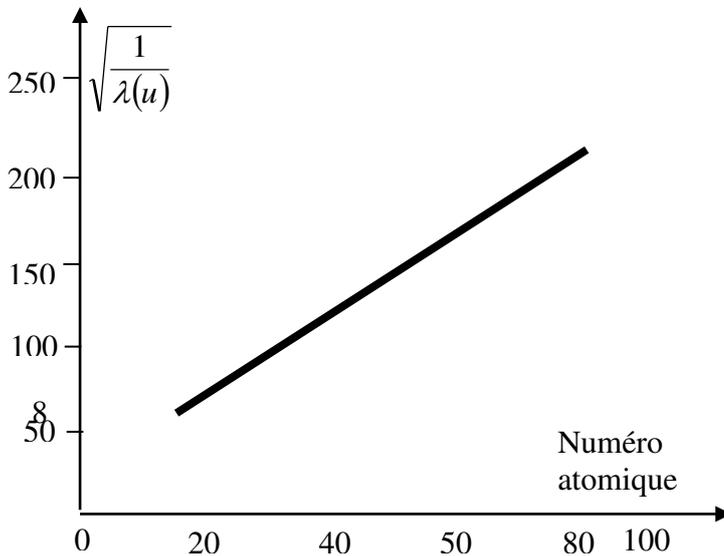
$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = aZ + b$$

Z: le numéro atomique, a et b des constantes.

ou $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - \sigma)$ σ : la constante d'écran.



Tube à rayons X



n° atomique	Elément
22	Ti
23	V
24	Cr
25	Mn
26	Fe
27	Co
28	Ni
29	Cu
30	Zn

Graphique de la loi de Moseley

3°/ Masse d'un atome réel; passage à l'atome gramme:

On caractérise la masse d'un atome par $A(Z+N)$

La masse atomique $m = m_p \cdot Z + m_n \cdot N$ m_p : masse du proton

m_n : masse du neutron

$$m_p \approx m_n \Leftrightarrow m = m_p(Z + N)$$

$$m = Am_p$$

Dans un atome-gramme, il y a N atomes réels

$$Mat \cdot g = N \cdot m = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mgramme}$$

$$Mat \cdot g = N \cdot m = 6,023 \cdot 10^{23} (M_p A) = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ Agramme}$$

$$Matg = A \text{ gramme.}$$

En toute rigueur.

$$Matg = N[(m_p + m_e)Z + M_N \cdot N]$$

12 g de Carbone contiennent N atomes réels de C. La masse atomique de C est 12.

${}^{12}_6\text{C}$ est une référence pour tout les autres éléments.

Si un élément possède plusieurs isotopes, il faut faire la moyenne pondérée des masses atomiques des différents isotopes.

Exemple:

L'oxygène possède 03 isotopes ${}^{16}_8\text{O}$ ${}^{17}_8\text{O}$ ${}^{18}_8\text{O}$
 99,76% 0,04% 0,20 %

La masse atomique sera 16,0043 g ou bien de 16 g.

Remarque:

uma (unité, masse atomique).

$$1\text{uma} = \frac{1}{12} \cdot \frac{12}{N} g = \frac{1}{N} \cdot g = \frac{1}{6,025 \cdot 10^{23}} g \cdot$$

$$m_p = 1,00727\text{uma} \text{ et } m_N = 1,00866\text{uma}.$$

La formation d'un noyau à partir des particules fondamentales donne lieu à la libération d'une énergie considérable, correspondant à une perte de masse (défaut de masse).

Relation d'Einstein:

$$\Delta E = \Delta m C^2 \quad C \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Voyons par exemple l'énergie du noyau de Tritium ${}^3_1\text{H}(1p + 2n)$

Masse expérimentale du noyau ${}^3_1\text{H}$ est 3,01604 *uma*

Masse théorique $m_p + 2m_N$ 3,02459 *uma*

(1,00727+2,01732)

$$\Delta m = 0.00855 \text{ u.m.a}$$

Masse du noyau est inférieure à la somme des masses des particules qui le compose. Ce défaut correspond à une énergie de:

$$\Delta E = \Delta m C^2 = 0,00855 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} (3 \cdot 10^8)^2 = 1,29 \cdot 10^{-12} \text{ joule}$$

$uma \rightarrow Kg$

Pour un atome-gramme de 3_1H

$$\Delta E = 1,29 \cdot 10^{-12} N = 7,77 \cdot 10^{11} \text{ joules}$$

$1 \text{ cal} \rightarrow 4,18 \text{ Joule}$

$$\Delta E = \frac{7,77 \cdot 10^{11}}{4,18} = 1,86 \cdot 10^8 \text{ Kilo-calories.}$$

III/ Notion des isotopes et la radioactivité:

Nous avons décrit les constituants fondamentaux du noyau et nous avons donné une image de l'atome, nous allons essayer maintenant de donner deux notions plus importante: les isotopes et la radioactivité.

1°/ Isotopes et spectrographe de masse:

Le spectrographe de masse permet de peser les atomes des différents éléments.

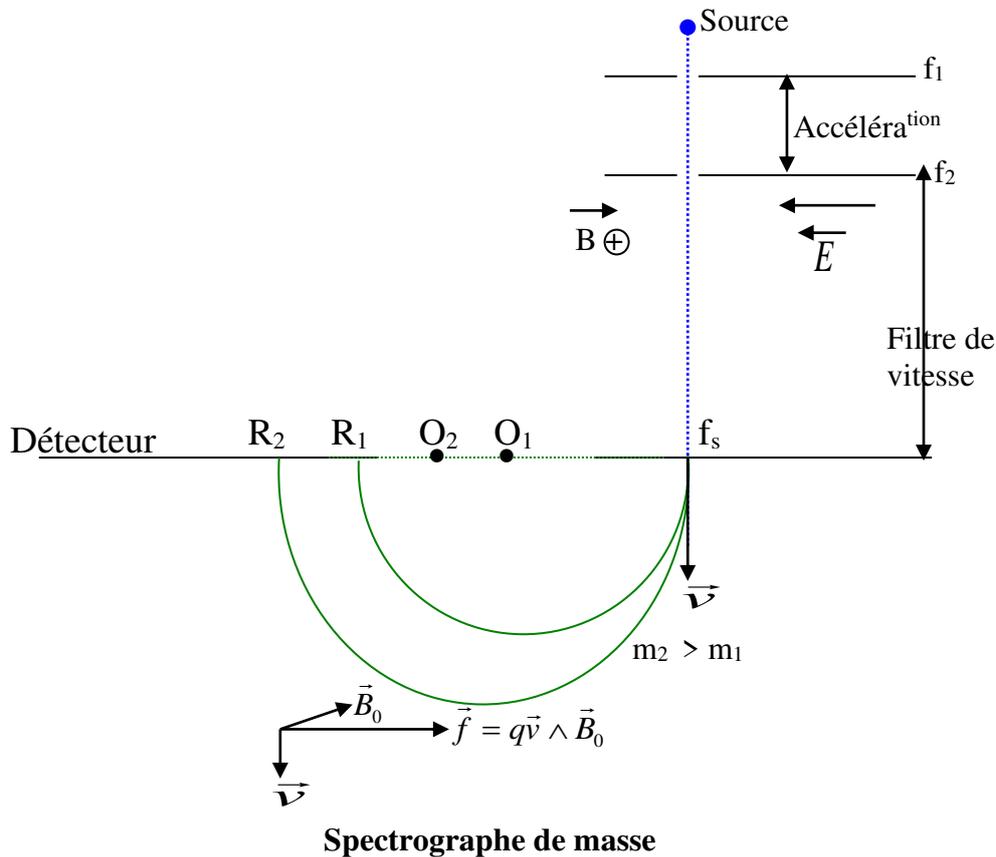
Son utilisation montre qu'un élément est généralement formé par un mélange d'atome ayant des propriétés chimiques identiques mais des masses qui, mesurées en unités de masses atomiques u, peuvent différer d'une ou plusieurs unités; ce mélange se sont les isotopes.

Le nombre différent de neutrons dans un atome possédant le même nombre d'électrons et de protons détermine l'existence des isotopes.

En soumettant les atomes de l'élément étudié à un flux d'électrons ionisants. Nous pouvons voir sur un schéma la relation qui existe entre les différents isotopes.

Les ions acquises sont accélérés entre deux fontes f_1 et f_2 par une différence de potentiel; les ions pénètrent ensuite dans un filtre de vitesse, où il y a deux champ \vec{E} et \vec{B} , ces deux champs forment avec la vitesse \vec{v} un trièdre direct (voir J.J. Thomson).

Seul les ions qui possèdent $v = \frac{E}{B}$ à l'entrée du filtre ne sont pas déviés et traversent la fonte de sortie f_s . A la sortie les ions subissent l'action d'un champ magnétique \vec{B}_0 .



Les ions possèdent une vitesse v donc ils possèdent une force $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}_0$. Si on suppose qu'ils ont la même charge q positive. La force conserve un module constant et elle reste perpendiculaire à la vitesse; nous aurons:

$$\frac{mv^2}{R} = qvB_0 \Leftrightarrow v = R \frac{q}{m} B_0$$

$$v = \frac{E}{B} \Leftrightarrow \frac{E}{B} = R \frac{q}{m} B_0 \Leftrightarrow R = \frac{m}{q} \frac{E}{B} B_0$$

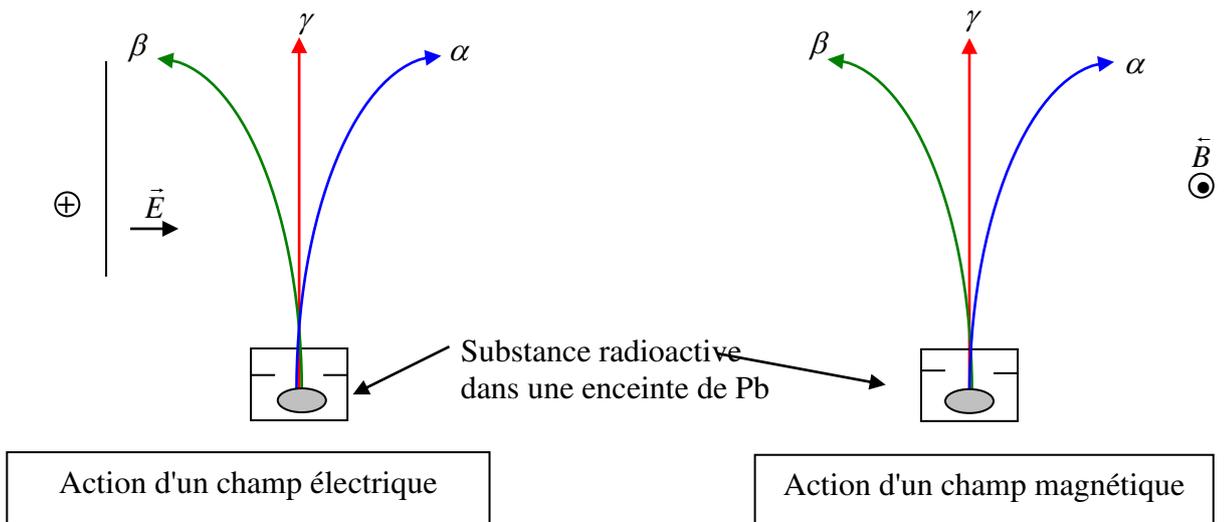
q, B, B_0 et E sont des constantes connus donc R_1 et R_2 se sont deux rayons décrit par deux ions de même charge mais de masse différentes m_1 et m_2 . On peut dire que:

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

Remarque: Presque tous ces éléments (70 pour 92 premiers éléments de la classification périodique) sont des mélanges isotopiques.

2°/ Radioactivité:

L'émission spontanée de rayonnement par le noyau de certains éléments constitue la radioactivité. Elle fut découverte par Becquerel en 1896 qui montra que des sels d'Uranium impressionnent une plaque photographique.

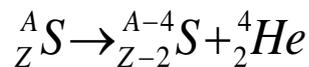


Il y a décomposition du faisceau initial en trois rayonnements α , β , γ .

*/ Les rayons α déviés à droite (dans les deux cas) sont constitués de particules positives lourdes. Ce sont de noyaux d'hélium He^{2+} .

Lors de l'émission d'une particule α (${}^4_2He^{2+}$) le numéro atomique de l'action radioactif diminue de 2 unités et sa masse de u.

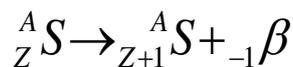
Exemple:



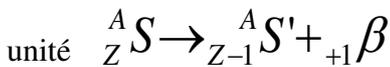
*/ Les rayons β déviés à gauche (dans les deux cas) par des mesures on a montré qu'il s'agit d'électron. Les rayons sont plus pénétrant que α .

Il y a deux sorte de β .

→ Certain noyaux émettent des électrons négatifs (négatons) β^- dans ce cas la masse atomique reste constante, mais le numéro atomique augmente d'une unité:



→ Certain noyaux émettent des électrons positifs (positrons) β^+ . Le numéro atomique diminue d'une



La duré de vie de β^+ et de 10^{-10} s.

*/Les rayons γ ne sont pas déviés. Ce sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde ($1 \text{ à } 10^{-9} \text{A}$) équivalent au rayon X; possèdent une très grande énergie et ils sont très pénétrants, mais moins ionisants.

L'émission γ provoque des intégrations, ne change ni A ni Z, le bilan des masses montre que la masse des éléments au départ est supérieure à la masse des éléments auxquels on aboutit. Cette différence est transformée en énergie $E = h\nu$.

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

Voici quelque exemple donné le tableau suivant:

Nom	symbole	nombre de nucléon A	Nombre de charges	Formule
Proton	p	1	1	1_1p ou 1_1H
Neutron	n	1	0	1_0n
Particule α (on noyau d'hélium)	α	4	2	4_2He
électron	e	0	-1	${}^0_{-1}e$
Positron	e ^t	0	+1	${}^0_{+1}e$
Neutrino	ν	0	0	${}^0_0\nu$
Photon	γ	0	0	${}^0_0\gamma$

Les dimensions du noyau: Si on suppose le noyau sphérique, on peut le caractériser par le rayon R.

On exprime souvent R en femtomètre $f_m : 1f_m = 10^{-15} m$

3°/ Stabilité des noyaux:

a) Les noyaux stables:

* Tous les noyaux sont instables. Certains peuvent subir une transformation nucléaire spontanée (radioactivité).

* Il existe environ 300 nucléides stables. On peut les suivre sur le diagramme suivant:

Z: le nombre de proton. N=A-Z
le nombre de neutron.

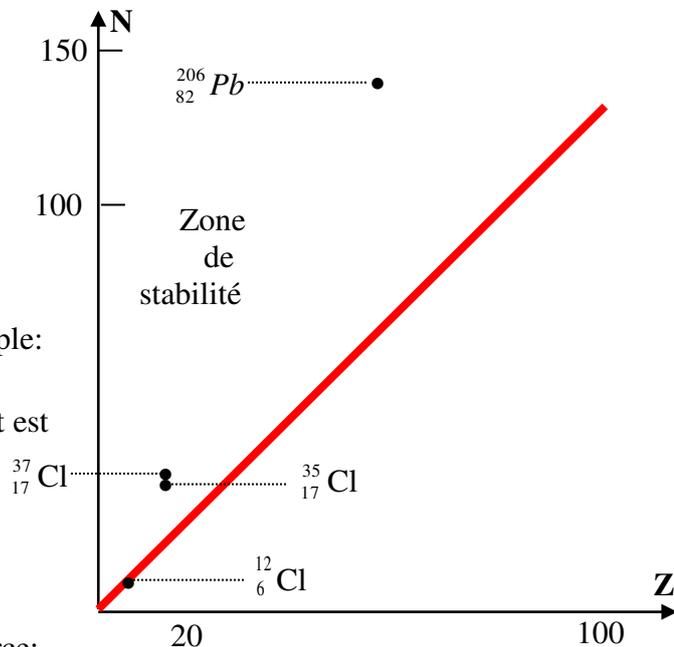
Pour Z<20, les points représentatifs se situent au voisinage de la droite

N=Z: les noyaux comportent autant de protons que de neutrons.

• Ensuite les noyaux stables comptent plus de neutrons que

de protons $\frac{N}{Z}$ augmente avec Z. Exemple:

${}^{208}_{82}pb$, $\frac{N}{Z} = 1,51 > 1,50$ donc cet élément est radioactif.



b) Interprétation de la stabilité du noyau:

1- les forces: on distingue deux types de force:

→ des forces répulsives dues aux interactions électrostatiques entre les protons, ces forces ont tendance à éloigner les protons les uns des autres.

→ des forces attractives dues à un type d'interaction forte. Ces forces attractives s'exercent entre tous les nucléons (protons ou neutrons). En réalité comme ces forces diminuent très vite avec la distance entre nucléons interagissant, seuls les nucléons voisins s'attirent.

2- Energie de liaison du noyau: (énergie de cohésion)

- Exemple le noyau d'hélium:

Deux protons et deux neutrons se lient pour former un noyau ${}^4_2\text{He}$. Initialement, les quatre nucléons sont isolés, au repos l'énergie du système est:

$$E_i = 2m_p.c^2 + 2m_n.c^2 = (2m_p + 2m_n)c^2$$

- La masse du système $2m_p + 2m_n = 4.031882u$

À la fin, la masse du noyau ${}^4_2\text{He}$ donnée par spectrographe de masse est:

$$m_{\text{He}} = 4,001506u$$

D'où son énergie au repos $E_f = m_{\text{He}}.c^2$

$$m_{\text{He}} < 2m_p + 2m_n; E_f < E_i$$

Lorsque les particules se lient, l'énergie du système diminue. La formation du noyau d'hélium à partir de ses constituants s'accompagne d'une variation d'énergie que l'on appelle: Energie de liaison

$$E_l = E_f - E_i = [m_{\text{He}} - (2m_p + 2m_n)]c^2, E_l \text{ est toujours négative}$$

En général:

$$E_l = [m_x - (2m_p + 2m_n)]c^2$$

c) Période radioactive ou demi-vie d'un radionucléide:

1- Première approche:

Considérons un noyau radioactif ${}^A_Z X$. Ce noyau n'évolue pas pendant un certain temps, *d'un seul coup* il se désintègre en émettant un rayonnement α , β^- ou β^+ .

Il est impossible de prévoir la désintégration, elle peut arriver au bout de quelques secondes comme au bout de plusieurs années.

Soit par exemple X comportant un très grand nombre de noyau ${}^A_Z X$. Des expériences de comptage montrent que tous les intervalles de temps T, appelée période radioactive du radionucléide ${}^A_Z X$, la moitié des noyau ${}^A_Z X$ se désintègre.

On peut dire donc que chaque noyau X a une chance sur deux de se désintégrer en une période radioactive T.

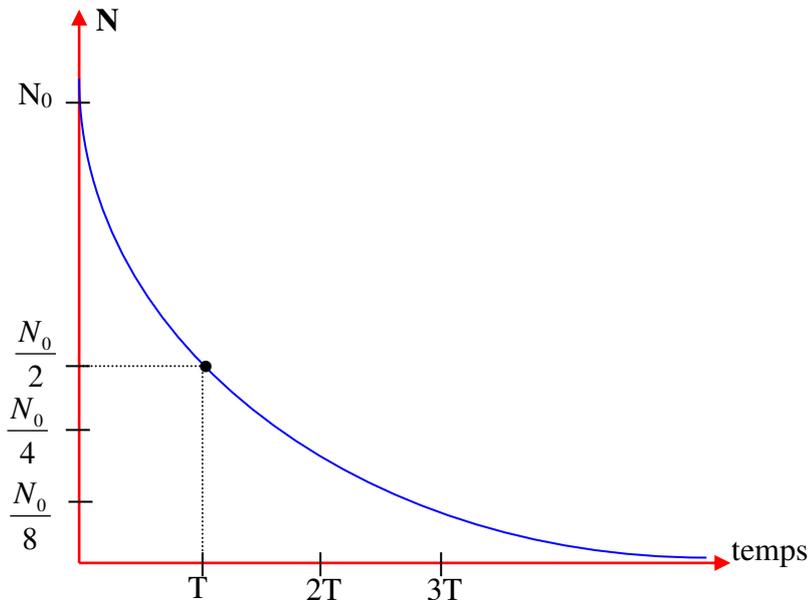
Cette probabilité ne dépend pas de l'âge du noyau ${}^A_Z X$, ne dépend ni de la température, ni de la pression, ni des champs électriques ou magnétiques.

Appelons N_0 le nombre de noyau radioactifs ${}^A_Z X$, présents dans l'échantillon à la date $t = 0$

A la date $t = T$, il n'y a plus dans l'échantillon que $\frac{N_0}{2}$ noyau ${}^A_Z X$.

A la date $t = 2T$, il n'y en a plus dans l'échantillon que $\frac{N_0}{4}$, etc. ...

C'est-à-dire on peut suivre l'évolution du nombre de noyau ${}^A_Z X$ en fonction du t .



- Suivant le radionucléide, la période radioactive peut varier dans d'énormes proportions: d'une fraction de seconde à des milliards d'années. Le nombre de désintégrations par seconde d'un échantillon de matière radioactive s'appelle l'activité A de cet échantillon.

(Une désintégration par seconde et appelée 1 becquerel Bq)

L'activité A d'un échantillon est proportionnelle à N :

$$A = \lambda N \quad \lambda: \text{constante radioactive de } {}^A_Z X$$

Tel que
$$T = \frac{\log 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$$

$$A = \lambda N \quad \text{et} \quad T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

2- Deuxième approche:

Soit N_0 : le nombre de noyaux radioactifs ${}^A_Z X$ présents dans l'échantillon à l'instant $t = 0$. Soit N le nombre de noyaux radioactifs ${}^A_Z X$ présents dans l'échantillon à l'instant t .

A l'instant $t+dt$ (dt variation infiniment petite), le nombre de noyau ${}^A_Z X$ présents est $N+dN$ avec $dN < 0$.

Si N double, dN double puisque chaque noyau à la même probabilité de désintégration. Si dt double, dN double aussi. Plus généralement $dN = -\lambda N dt$ $dN = -\lambda N dt \Leftrightarrow \frac{dN}{dt} = -\lambda N$

$$-\frac{dN}{dt} \frac{1}{N} = \lambda \Leftrightarrow \frac{dN}{N} = -\lambda dt$$

$$\ln N \Big|_{N_0}^N = -\lambda t + c \Rightarrow \ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

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

Au bout de quel intervalle de temps t ne reste-t-il que $\frac{N_0}{2}$ noyaux non désintégrés?

$$\ln \frac{N}{N_0} = \ln \frac{\frac{N_0}{2}}{N_0} = \ln \frac{1}{2} = -\lambda t$$

$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{1}{2} \Leftrightarrow t = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Ce temps est indépendant de N_0 est la période T devient

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

Atome Structure électronique

I/ Origine de la théorie du quanta:

Le premier modèle atomique proposé par Rutherford, ne rend pas suffisamment compte des différentes propriétés de l'atome, en particulier

- répartition des électrons au tour du noyau.
- les électrons sont-ils stationnaires ou en mouvement?
- interprétation des spectres d'émission des atomes.

A partir de la théorie du quanta d'énergie et des trois hypothèses, Bohr donna une image plus acceptable de l'atome.

1°/ Rayonnement du corps noir (Planck 1900):

De l'étude de l'énergie rayonnante émise par le corps noir en fonction de la longueur d'onde λ et la température T, Planck introduisit la notion de structure discontinue. Toute quantité de cette énergie est formée par un nombre de paquets d'énergie appelés «quanta d'énergie» proportionnels à leur fréquence ν tel que:

$$E = nh\nu \quad n: \text{nombre entier.}$$

$$h: \text{constante de Planck} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Le transfert d'énergie (libération ou absorption) ne peut se faire que par multiples entiers de la quantité minimum: le quantum d'énergie.

Cette notion de quantification permet d'interpréter l'aspect discontinu des spectres.

2°/ Effet photoélectrique:

Découvert en 1887 par Hertz, l'effet photoélectrique fait interpréter par Einstein en 1905.

Soumis à un flux lumineux, un métal peut émettre des électrons et on peut dire que:

→ L'émission photoélectrique n'a lieu que si $\nu > \nu_0$ (ν_0 seuil de fréquence), ν_0 est caractéristique du métal considéré.

→ Seule la fréquence ν est non le flux lumineux est liée à l'énergie transportée par le rayonnement.

→ L'intensité lumineuse du rayonnement est liée au nombre d'électrons arrachés.

→ L'énergie cinétique des électrons arrachés (donc la vitesse) ne dépend pas de l'intensité du rayonnement, mais de sa fréquence.

Pour Einstein, l'énergie électromagnétique est localisée dans des particules appelées **photons**.

Le photon d'énergie $h\nu$ (lumière monochromatique) frappe le métal.

Une partie de son énergie sert à arracher un électron (extraction caractérisée par un seuil); et l'énergie restante et communiquée à l'électron sous forme d'énergie cinétique (mise en mouvement de l'électron). Il y a conservation de l'énergie ce qui nous permet d'écrire la relation:

$$h\nu = E_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

3°/ Spectre de l'atome d'hydrogène:

a) Formule de Balmer généralisée:

Après de nombreuses années de recherches Balmer réussit, en 1885, à trouver une formule empirique permettant de calculer les longueurs d'ondes d'une série de raies du spectre de l'atome d'hydrogène. Ces travaux furent poursuivis.

On trouva ainsi que toutes les longueurs d'onde, dans le vide, des raies du spectre de l'atome d'hydrogène pouvaient se calculer à l'aide de la formule:

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

p et n sont des entiers avec $n > p$.

R_H est la constante de Rydberg pour l'hydrogène; $R_H = 10967\ 757,6\ \text{m}^{-1}$

b) Série de Balmer:

Lorsque la transition décroissante est telle que l'état final soit l'état de niveau d'énergie E_2 , la radiation émise appartient à la série de Balmer. Les longueurs d'onde des radiations de cette série se calculent avec la formule déjà indiquée avec $p = 2$; en donnant à n successivement les valeurs 3,4, ...,∞. On détermine ainsi l'ensemble des radiations de cette série:

657 nm ; 486 nm ; 434 nm ; ... ; 365 nm

Cette série porte le nom de Balmer est située dans le visible et le proche U.V



II / Atome de Bohr:

1°/ Théorie de Bohr:

Bohr énonça en 1913, les principes suivants qui sont maintenant déduits de la mécanique ondulatoire.

→ L'énergie de l'atome H (énergie potentielle et cinétique de l'électron par rapport au noyau) ne peut prendre que certaines valeurs, bien déterminées, formant une suite discontinue, notées par ordre d'énergie croissante $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$

→ Lorsque l'atome n'est soumis à aucune action extérieure, son énergie est minimale et égale à E_1 . On dit alors que l'atome est à l'état fondamental.

→ L'état fondamental est un état stable. Au contraire, les états correspondants aux énergies $E_2; E_3; \dots; E_n \dots$ sont des états excités très temporaires (l'atome y reste environ 10^{-8} s).

→ La distance moyenne d'électron-noyau augmente avec l'énergie du système.

Il arrive que pour une certaine énergie l'électron se délie du noyau. L'atome se transforme en H^+ et un électron séparé.

Conventionnellement on prend cet état limite de l'atome excité comme état de référence à énergie nulle.

→ Avec cette convention, les énergies $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ prennent certaines valeurs (appelées souvent niveaux d'énergie) données en eV par:

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2}$$

Ces principes se reposent sur (03) trois postulats:

a) Postulat mécanique:

Les électrons ne peuvent se déplacer que sur des orbites circulaires et « privilégiées » bien définies autour du noyau. Chacune de ces orbites correspond à des niveaux d'énergie déterminés de l'atome. Lors de son mouvement sur une orbite, l'électron ne rayonne pas d'énergie, l'énergie totale est constante.

b) Postulat optique:

Lors du passage d'une orbite stationnaire (d'énergie E_1) à une orbite stationnaire (d'énergie E_2) les électrons absorbent ou émettent de l'énergie. Il y a émission ou absorption d'une radiation électromagnétique de fréquence ν .

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda}$$

L'énergie ne peut varier de façon continue, elle est quantifiée (voir les principes).

Il n'existe, pour chaque électron, qu'un certain nombre de niveaux d'énergie permis.

c) Postulat du moment cinétique:

Le moment cinétique de l'électron est quantifié et égal à un nombre entier de fois la quantité

$$\frac{h}{2\pi} \text{ c'est à dire } mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

A partir de ces postulats Bohr a pu calculer les rayons des orbites circulaires et les énergies possibles de l'électron de l'atome d'hydrogène sur ces orbites. On va détailler ces calculs dans un exercice.

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \cdot n^2 \text{ et } E_n = \frac{h e^4}{8 \epsilon^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Le rayon et l'énergie sont quantifiés. $n = 1 \Rightarrow r_1$ le rayon de la 1^{er} orbite circulaire de Bohr et E_1 est l'énergie de l'atome, lorsque l'électron décrit cette orbite.

Considérons le passage d'un électron d'une orbite n_1 (énergie E_1) à une autre orbite n_2 (énergie E_2). Cette transition s'accompagne de l'absorption ou de l'émission d'un photon égale à la différence d'énergie correspondante $h\nu$. (L'absorption et l'émission dépend des valeurs relatives de E_1 et E_2).

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

$$h\nu = E_2 - E_1 = \left(-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n_1^2}\right) - \left(-\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Ce qui conduit à:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \text{ ou } \frac{1}{\lambda} = \frac{E_2 - E_1}{hc}$$

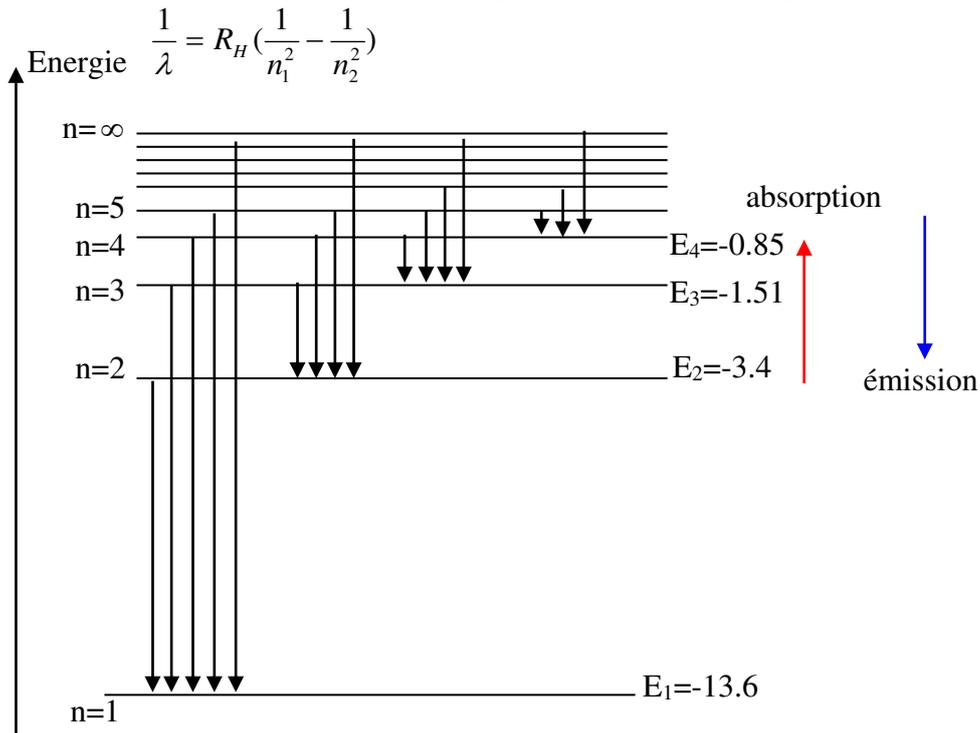
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ cette formule est identique à celle de } \underline{\text{Balmer}} \text{ avec}$$

$$R_H = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \quad n_1=2 \text{ et } n_2 \geq 3$$

2°/ Applications de la théorie de Bohr:

a) Spectre de l'atome de Bohr:

La théorie de Bohr permet de rendre compte du spectre de raies, étudié par Balmer.



- Série de Lyman $n_1=1, n_2 \geq 2$ régions spectrales *U.V.*
- Série de Balmer $n_1=2, n_2 \geq 3$ régions spectrales visibles et limites de *U.V.*
- Série de Paschen $n_1=3, n_2 \geq 4$ régions spectrales *I.R.*
- Série de Brackett $n_1=4, n_2 \geq 5$ régions spectrales *I.R.*
- Série de Pfund $n_1=5, n_2 \geq 6$ régions spectrales *I.R.*

b) Spectre des hydrogénoïdes:

Un hydrogénoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons **sauf un**. C'est donc un ion constitué du noyau et d'un électron. La charge du noyau est donc $+Ze$ et la masse réduite:

$$\mu = \frac{m \cdot M_A}{M_A + m}$$

$$F_a = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Zee}{r^2} \text{ et } \frac{1}{\lambda} = R_A Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Avec R_A est la constante de Rydberg de hydrogénoïde considéré.

Le rayon de l'orbite s'écrit:

$$r = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi \mu e^2 Z} \cdot n^2$$

III/ Atome en mécanique quantique:

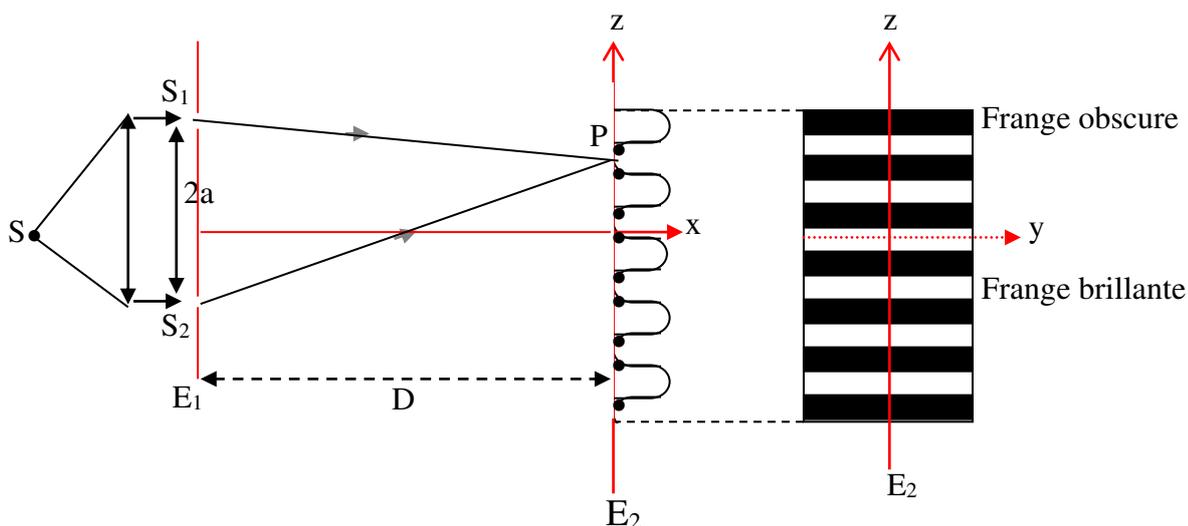
1°/ Double nature du rayonnement électromagnétique:

Les rayonnements électromagnétiques sont considérés comme doués de propriétés ondulatoires parce qu'ils donnent lieu aux phénomènes d'interférence et de diffractions. Nous n'étudierons que le phénomène d'interférence. Cependant cette conception de la lumière comme propagation d'une vibration ne permet pas de comprendre la totalité des propriétés du rayonnement lumineux. L'étude de l'effet photoélectrique nous montrera que la lumière doit aussi être considérée comme formée par de petits corpuscules, appelés photons qui se déplacent.

a) Propriétés ondulatoires de la lumière:

Expérience de Young:

Sur un écran E_1 percé de deux trous proches S_1 et S_2 ; on envoie de la lumière d'une couleur unique; on observe sur un autre écran E_2 non loin de E_1 une alternance régulière de zones obscures et de zones éclairées que l'on appelle franges d'interférences; le phénomène disparaît lorsque l'on obstrue l'une des deux fentes.



Expérience de Young

On peut se demander comment de la lumière issue de S_1 ajoutée à la lumière sortante de S_2 donne une fois des franges obscures et des franges brillantes?

Un détecteur d'intensité lumineuse montre que sur l'écran E_2 l'éclairement en un point varie suivant l'équation $\cos^2\left(\frac{az}{Dk}\right)$.

Ou z représente l'ordonnée du point où est faite la mesure, a et D dépendent de la géométrie de l'appareil de Young et k est une grandeur qui caractérise la couleur de la lumière utilisée.

b) Mouvement vibratoire périodique:

La superposition de deux mouvements vibratoires périodiques peut donner lieu dans certain cas à un phénomène analogue: absence de mouvement en certains points et mouvement important en d'autres points.

L'équation d'un mouvement périodique est du type:

$$\psi = \psi_0 \cos \omega t \dots (1)$$

ψ : représente la valeur prise à l'instant t par la grandeur qui vibre, c'est l'élongation; ψ_0 représente la valeur la plus grande que puisse prendre l'élongation; c'est l'amplitude.

Le mouvement est périodique et de période T (seconde), il se reproduit à l'instant $(t + T)$ identique à ce qu'il était à l'instant antérieur t .

$$\psi_0 \cos \omega t = \psi_0 \cos(\omega)(t + T)$$

Pour que ces deux valeurs soient égales il faut que T vérifie la relation :

$$\omega(t + T) = \omega t + 2\pi \Rightarrow \omega T = 2\pi \dots (2)$$

On définit encore la fréquence ν (*seconde⁻¹ ou hertz*)

$$\nu = \frac{1}{T} \dots (3)$$

Entre (2) et (3) on peut écrire:

$$\omega = 2\pi\nu \dots (4)$$

2°/ Relation de De Broglie:

À partir de l'équation (1); on peut écrire et en utilisant (2) et (3).

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_0 \cos \omega t = \psi_0 \cos 2\pi \frac{t}{T} \\ \psi &= \psi_0 \cos \omega t = \psi_0 \cos 2\pi \nu t \end{aligned}$$

Une onde monochromatique de fréquence ν qui se déplace dans la direction positive d'un axe x est décrite par la fonction:

$$\psi = \psi_0 \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \dots (5)$$

Elle transporte l'énergie $h\nu$ sous forme d'un photon de masse $m = \frac{h\nu}{C^2}$ qui se déplace à la même vitesse que l'onde. Dans le vide la quantité de mouvement du photon est:

$$P = mC = \frac{h\nu}{C} \dots (6)$$

La fréquence ν est reliée à la vitesse C de propagation de l'onde par: $\frac{\nu}{C} = \frac{1}{\lambda}$ ou λ est la longueur d'onde de la radiation.

Finalement la longueur d'onde de la radiation électromagnétique et la quantité de mouvement du photon associé à cette radiation sont telles que: $\lambda p = h \dots (7)$ relation de De Broglie.

Cette relation a une portée plus générale, elle s'applique à toute masse en mouvement et permet d'associer à cette masse animée de la vitesse v une onde qui a pour longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{mv}$.

3°/ Equation de Schrödinger indépendante du temps:

Les phénomènes ondulatoires que nous avons étudiés jusqu'ici sont des phénomènes stationnaires, des phénomènes qui n'évoluent pas au cours du temps (exemple l'expérience de Young).

Considérons les fonctions sinusoïdales indépendantes du temps suivantes:

$$\psi(x) = \psi_0 \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \dots (8)$$

Elle représente l'amplitude du point P d'abscisse x d'une onde stationnaire de longueur d'onde λ se dirigeant selon la direction $x'x$ (voir le dessin de la page 28).

La dérivée seconde de l'équation (8) donne:

$$\psi''(x) = \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi_0 \cos 2\pi \frac{x}{\lambda}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi$$

Remplaçons λ par sa valeur (7) de De Broglie.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -4\pi^2 \frac{p^2}{h^2} \psi \dots (9)$$

En prenant $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; (9) devient:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi \dots (10)$$

L'énergie cinétique E_c de la particule associée à cette onde:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m}$$

$P^2 = 2mE_c$ remplaçons cette valeur dans (10)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE_c}{\hbar^2} \psi$$

On peut encore écrire $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E_c \psi \dots (11)$

L'équation de Schrödinger.

Ainsi dans le cas d'un état stationnaire d'énergie cinétique E_c , la fonction amplitude de l'onde associée à une particule est solution de cette équation différentielle du deuxième ordre qui est un cas particulier de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

Nous pourrions utiliser cette équation pour rechercher la fonction amplitude de l'onde stationnaire associée à toute particule qui se déplacerait dans une seule dimension $x'x$, en ne possédant que de l'énergie cinétique E_c ; l'énergie potentielle serait constante ou nulle.

La probabilité élémentaire dP d'observer la particule décrite par la fonction $\psi(x)$ dans le voisinage dx autour du point P d'abscisse x est:

$$dP = \psi^2(x)dx \dots (12)$$

$\psi^2(x)$ c'est la densité linéaire de probabilité au point dP .

La somme des probabilités élémentaires calculées pour chacun des points d'un segment de l'axe x' ; nous donne la certitude sur la particule, ceci est interprété mathématiquement par:

$$\int_{x_1}^{x_2} \psi^2(x) dx = 1 \dots (13)$$

4°/ Modèle de l'électron dans un puit de potentiel infini:

Considérons un électron se déplaçant sur un segment $[0, a]$ d'un axe x' .

L'énergie potentielle de cet électron est constante à l'intérieur du segment et elle serait infinie s'il se trouvait à l'extérieur, l'électron ne peut pas sortir du puits. La probabilité de présence de l'électron à l'extérieur du segment est donc nulle.

La résolution de l'équation de Schrödinger est:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E_c\psi \text{ ou } \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE_c}{\hbar^2}\psi = 0$$

$\psi(x)$ ne dépende que de x , nous pouvons écrire $\psi'' + \kappa^2\psi = 0$

En posant:

$$\kappa^2 = \frac{2mE_c}{\hbar^2}$$

La solution est de la forme suivante:

$$\psi_1(x) = \sin kx \text{ et } \psi_2(x) = \cos kx$$

La solution générale ψ est une combinaison linéaire de ces deux solutions particulières:

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \dots (14)$$

Nous devons prendre que les solutions qui sont définies et continues en tout point du segment $[0, a]$; nous savons que $\psi(x)$ est nulle à l'extérieur du segment avec $\psi(0) = 0$ et $\psi(a) = 0$.

→ Pour $x = 0$ l'équation (14) devient :

$$\psi(0) = A \sin k \cdot 0 + B \cos k \cdot 0 = B$$

$$\psi(0) = 0 = B \Leftrightarrow B = 0$$

Donc les fonctions Acceptables sont de la forme

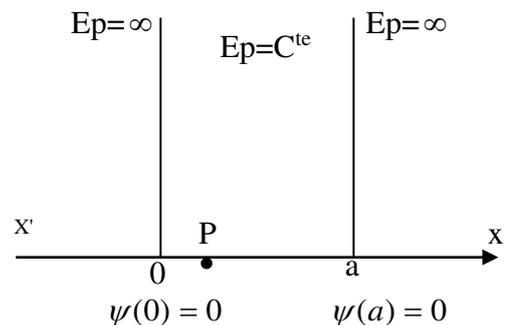
$$\psi(x) = A \sin kx \dots (15)$$

→ Pour $x = a$ l'équation (15) devient :

$$\psi(a) = A \sin k \cdot a = 0 \Leftrightarrow Ka = n\pi \text{ (n est un entier positif)}$$

$$k = \frac{n\pi}{a} \text{ donc (15) devient}$$

$$\psi(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} \cdot x \dots (16)$$



La probabilité dP d'observer l'électron sur l'intervalle dx au tour du point P d'abscisse x est:
 $dP = \psi^2(x)dx$

$$dP = A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{a} \cdot x\right)dx$$

et d'après (13) la somme des probabilités $A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx = 1$

Mathématiquement $\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos 2x)$

Cela veut dire $A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx = \frac{A^2}{2} \int_0^a \left[1 - \cos 2\frac{n\pi}{a}x\right]dx = 1$

$$\Leftrightarrow \frac{A^2}{2} \left[x \Big|_0^a - \frac{a}{2n\pi} \left[\sin\left(2\frac{n\pi}{a}x\right) \right]_0^a \right] = \frac{A^2}{2} \cdot a = 1 \Leftrightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Les fonctions d'ondes pour les états stationnaires du puits de potentiels sont :

$$\psi_x(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \dots (17)$$

n entier ≠ 0.

Recherchons la relation de l'énergie cinétique:

$$k = n \frac{\pi}{a} \text{ et } k^2 = \frac{2mE_c}{\hbar^2}$$

donc $\frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{2mE_c}{\hbar^2} \Leftrightarrow E_c = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \frac{\hbar^2}{2m}$

$$E_c = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \cdot n^2 \dots (18)$$

→ L'énergie cinétique ne peut pas varier de façon continue d'un état stationnaire à un état stationnaire voisin. Elle est quantifiée.

Les valeurs de l'énergie cinétique des états stationnaires sont discrètes.

$$E_{c1} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, E_{c2} = 4 E_{c1}, E_{c3} = 9 E_{c1} \dots, E_{cn} = n^2 E_{c1}.$$

Le nombre entier n est appelé nombre quantique Principal (page 36).

→ Le nombre n ne peut être nul; il n'existe pas de niveau stationnaire ou l'énergie cinétique est nulle.

La plus petite valeur que puisse prendre l'énergie correspond à $n^2=1$; (n=1) le niveau relatif à cette valeur de n est appelé niveau fondamental.

→ L'énergie cinétique est inversement proportionnelle à la dimension du puits elle augmente lorsque la longueur du puits diminue. Lorsque « a » tend vers « zéro »; l'énergie cinétique tend vers l'infini.

→ L'énergie cinétique est inversement proportionnelle à la masse m de la particule. Pour un puits de dimension donnée, le niveau fondamental d'un proton est 1836 fois plus faible que pour un électron. Lorsque n devient très grande, on a alors une particule macroscopique. L'énergie fondamentale devient nulle.

→ La différence d'énergie entre deux états stationnaires successifs tend vers zéro lorsque la masse de la particule augmente ou lorsque la dimension du puits tend vers zéro.

$$\Delta E = E_{c(n+1)} - E_{cn} = [(n+1)^2 - n^2] E_{c1} = (2n+1) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

5°/ Relation d'incertitude d'Heisenberg:

La densité linéaire de probabilité est nulle que pour $n = 0$ et $x = a$: cela signifie que chaque instant il y a une certaine probabilité non nulle d'observer l'électron en un point quelconque du segment $]0, a[$.

L'incertitude ΔX sur la position occupée par l'électron à un instant donné est donc égale à la longueur a du puits:

$$\Delta X = a$$

D'après la relation (18) et pour $n = 1$.

$$E_c = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \text{ avec } E_c = \frac{1}{2}mv^2.$$

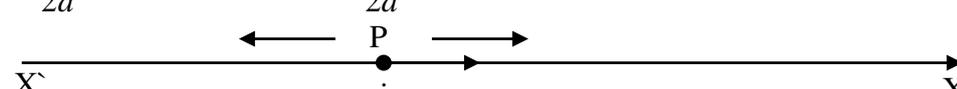
La quantité de mouvement $P = mv \Rightarrow P^2 = m^2v^2$

Remplaçant dans l'équation de l'énergie cinétique E_c . Donc

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{m^2v^2}{m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m a^2} \Leftrightarrow \frac{1}{2m} P^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \text{ ou } P^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{a^2}$$

$$\text{ou } P^2 = \frac{h^2}{4a^2} \text{ avec } \hbar^2 = \frac{h^2}{4\pi^2}$$

Le vecteur P est orienté suivant l'axe x , mais nous ne connaissons pas son sens sur l'axe, donc P peut-être écrite.

$$\vec{P} = \frac{h^2}{2a^2} \vec{i} \quad \text{ou} \quad \vec{P} = -\frac{h^2}{2a^2} \vec{i}$$


L'incertitude sur la mesure algébrique de P_x^i est donc,

$$\Delta P_x = 2 \left(\frac{h}{2a} \right) = \frac{h}{a}$$

$$\Delta P_x \cdot \Delta x = \frac{h}{a} \cdot a = h$$

On peut écrire la relation d'incertitude sous la forme.

$$\Delta P_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \dots (19) \text{ puisque } \hbar = \frac{h}{2\pi} \geq h$$

Plus la particule est localisée plus l'incertitude sur la quantité de mouvement est grande et réciproquement.

Remarque: La relation d'incertitude (19) montre que la notion de trajectoire, qui suppose la connaissance simultanée de la position et de la vitesse d'une particule, et qui a une signification au niveau macroscopique, en est totalement dépourvue au niveau microscopique, puisque alors on ne peut pas connaître en même temps la position et la quantité du mouvement ($P = m v$) ou la vitesse.

6°/ Nombres quantiques:

a) le nombre quantique principal "n" (pages 25, 26, 34):

D'après l'expression de Bohr
$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

n: nombre quantique principal, qui peut prendre des valeurs entières à partir de 1.

($n \in \mathbb{N}^*$); il représente aussi la couche.

n = 1 c'est la couche K.

n = 2 c'est la couche L.

n = 3 c'est la couche M. etc. ...

b) le nombre quantique secondaire "l":

Pour "n" donné, " l " prend toutes les valeurs entières de 0 à n-1 c'est-à-dire "n" valeurs; ce nombre quantique est lié au moment cinétique de l'électron.

"l" caractérise la sous-couche (ou orbitale) ,la forme de l'orbitale en particulier.

Dénomination des orbitales $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

= s, p, d, f, ...

c) Le nombre quantique magnétique "m":

Ce nombre peut perdre toutes les valeurs entières de $-l$ à $+l$ soient $(2l+1)$ valeurs au total. ($-l, -l+1, \dots, -1, 0, +1 + \dots, l-1, l$).

Ces $(2l+1)$ valeurs de "m" pour un "l" donné indiquent le nombre d'orbitales correspondant à une sous-couche énergétique donnée.

Ceci correspond au nombre d'orientation que peut prendre le moment cinétique dans un champ magnétique.

d) Le nombre quantique spin "s":

Ce nombre quantique n'est pas issu de la résolution de l'équation de Schrödinger. Il a été introduit ultérieurement pour expliquer le spectre des alcalins.

L'électron est une particule chargée tournant sur elle-même, ce qui donne naissance à un moment magnétique et à moment électrique dit de spin.

"s" ne peut prendre que deux valeurs $s = \pm 1/2$.

Exemple: 2p la fonction

$\psi(2,1,0)$	}	1 niveau énergétique E.(2,1) 3 orbitales, 3 orientations
$\psi(2,1,+1)$		
$\psi(2,1,-1)$		

7°/ Les orbitales atomiques:

Les nombres quantiques n, l et m possède des caractéristiques entre eux bien déterminées; exemple les valeurs de n limitent les valeurs possibles de "l" qui à leur tour limitent celles de m.

A chacune des ces combinaisons correspond une fonction d'onde ψ qui donne l'amplitude en tout point (page 29). Cette amplitude diminue et tend vers zéro lorsque r devient grand.

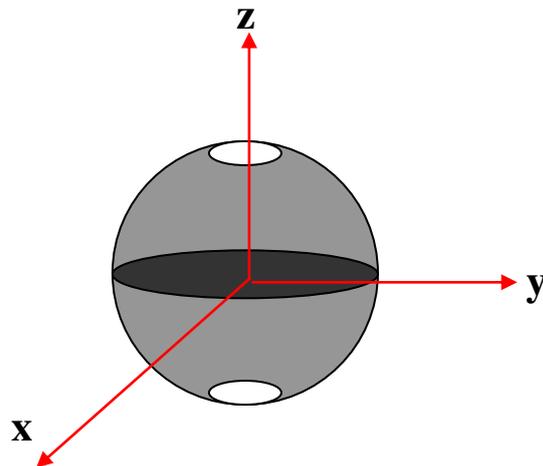
Les régions de l'espace dans lesquelles l'électron a la plus grande probabilité de se trouver conduisent à la notion de représentation des orbitales (Probabilité 0,95).

N	l (0 à n-1)	orbitales	m (-l à +l)	spin	Nombre d'électron maximum
1	0	1s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
2	0	2s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
	1	2p	-1, 0, +1	$3(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	6
3	0	3s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
	1	3p	-1, 0, +1	$3(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	6
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	$5(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$	10

a) formes des orbitale

Orbitale (s): ($l = 0$ et $m = 0$)

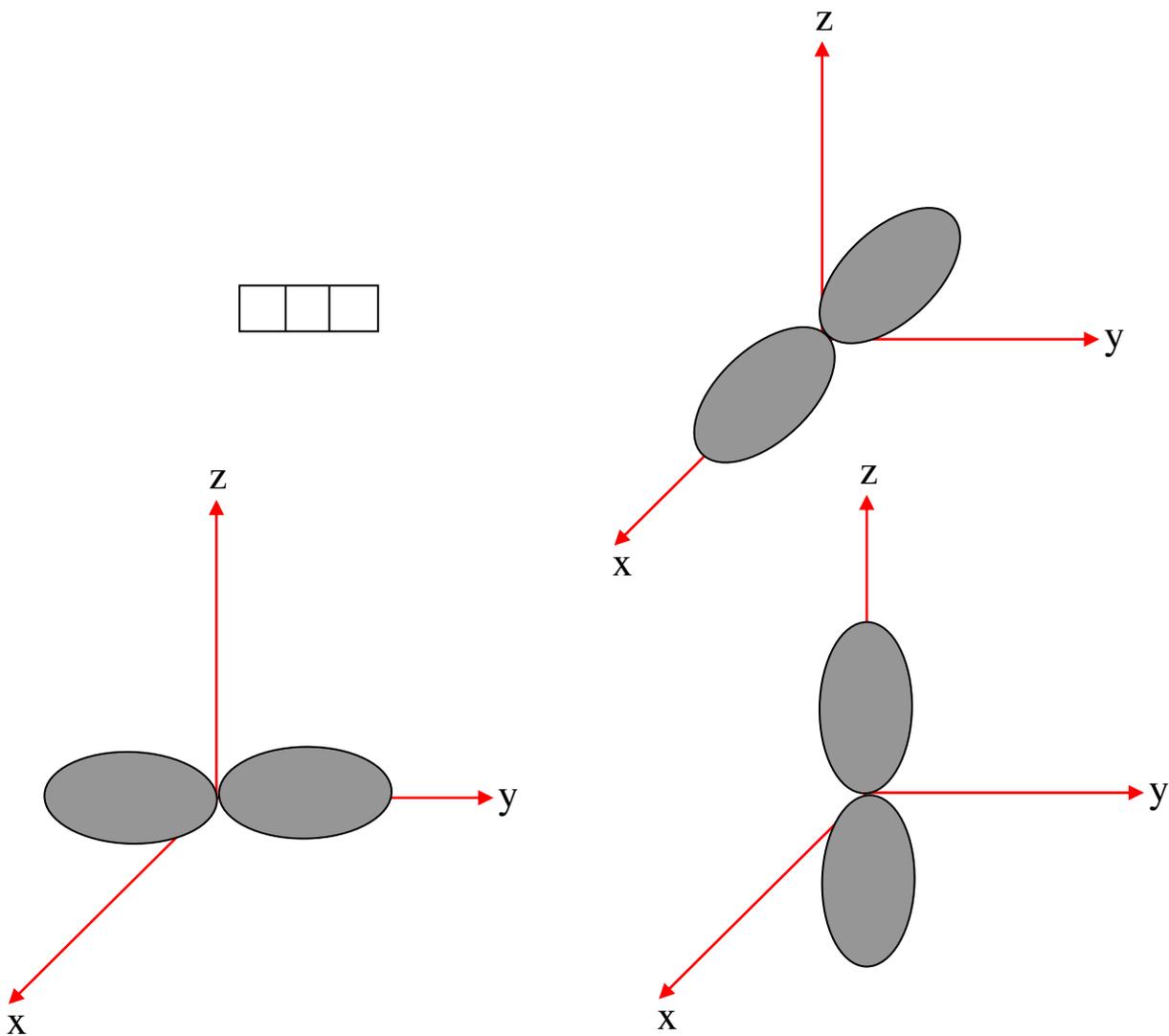
A chaque valeur de m correspond une seule orbitale s qui présentera une symétrie sphérique, On la schématise par une case dite case quantique .



Orbitale (p) ($l = 1, m = -1, 0, +1$)

3 valeurs de m donc 3 orbitales p donc 3 orientations. (Voir la figure).

Ces trois orbitales sont schématisées par trois cases quantiques accolées.



Orbitale (d) ($l = -2, -1, 0, +1, +2$)

5 valeurs de $m \Rightarrow 5$ orbitales d correspondant à cinq orientations représentées par:

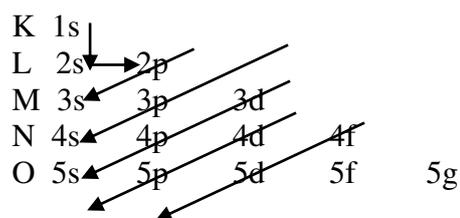


b) Principe d'exclusion de Pauli:

Dans un atome deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Si, n , l et m sont les mêmes, on a $s = +\frac{1}{2}$ pour l'un et $s = -\frac{1}{2}$ pour l'autre. Ceci veut dire que chaque case ne doit prendre que 2 électrons et on a $(2n^2)$ le nombre maximum d'électrons d'une même couche.

c) Remplissage des orbitales:

Les électrons occupent le niveau d'énergie le plus bas d'où une énergie minimale. L'ordre de remplissage des sous-couches est donné par la règle de Kléchkowsky.



On commence par le 1^{er} niveau 1s et on revient au début de la deuxième flèche et ainsi de suite.

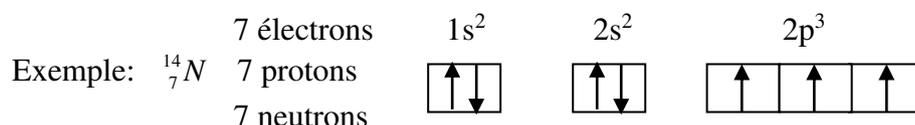
Exemple: X . 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁶ 6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 5p⁶ 6s² ...voir les exercices.

Deuxième étape on classe les orbitales suivants leur niveau.

1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f

d) règle de Hund:

Lorsqu'une sous-couche n'est pas complète, les électrons occupent le maximum d'orbitales avec des spins de même sens.



8°/ les atomes polyélectroniques:

L'atome d'hydrogène est le plus simple de tous les atomes du *tableau périodique* de Mendeleïev, où il est classé dans la même colonne que les métaux alcalins. Les atomes de ces métaux contiennent plusieurs électrons, ce sont des atomes polyélectroniques.

La formule de Balmer généralisée, établie pour rendre compte du spectre optique de l'atome d'hydrogène, rend compte également des raies observées dans le spectre optique des atomes alcalins mais sous formes un peu différente.

$$\bar{\nu} = R' \left(\frac{1}{n_1^{*2}} - \frac{1}{n_2^{*2}} \right) n_1^* < n_2^*$$

R' la constante de Rydberg caractérise chaque métal.

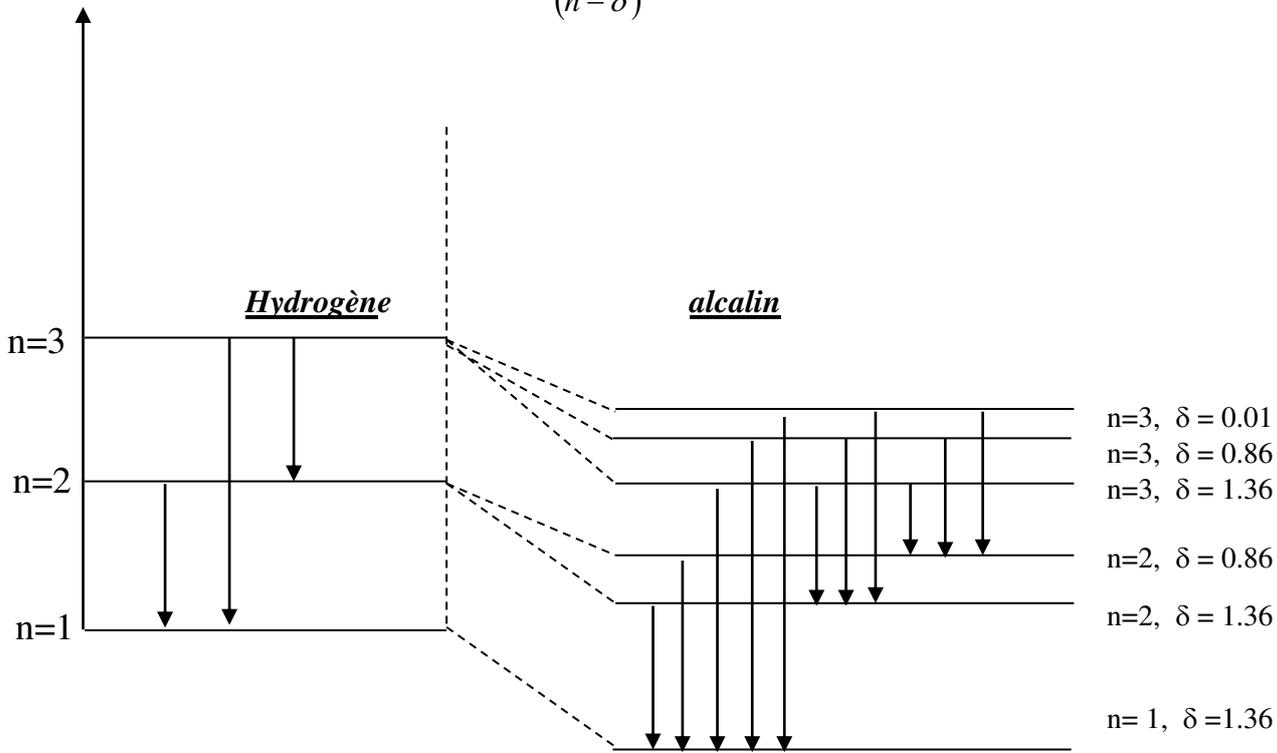
Le nombre n^* de cette formule est obtenue par différence entre un nombre n entier et un nombre non entier δ appelé *défaut quantique* (on le verra par la suite).

Voir le tableau ci-dessous.

n	1	2	3	4
δ	1.36	1.36 0.86	1.36 0.86 0.01	1.36 0.86 0.01 0.00

Ainsi le niveau énergétique correspondant à une valeur donnée de n, qui est unique dans le cas de l'atome d'hydrogène, est multiple dans le cas d'un atome alcalin et sa multiplicité est égale à n: un seul niveau énergétique pour n = 1, deux pour n = 2, trois pour n = 3, ... etc. Et E_n devient:

$$E_{n,\delta} = -hc R' \frac{1}{(n-\delta)^2}$$



9°/ Atome polyélectroniques, effet d'écran:

Considérons un ion hydrogénéoïde ${}_Z X^{(Z-1)+}$ obtenu à partir de l'atome ${}_Z X$ qui a perdu tous ses électrons à l'exception d'un seul. Dans un tel ion, un seul électron se déplace dans le potentiel électrostatique de symétrie sphérique créée par Z charges positives du noyau. La situation de l'électron dans son ion hydrogénéoïde est donc très semblable à celle de l'électron dans l'atome d'hydrogène.

Tous les résultats que nous avons obtenus pour l'atome d'hydrogène peuvent donc être transposés aux ions hydrogénéoïdes; cela conduit à **un tassement de l'atome autour du noyau lorsque Z augmente.**

Considérons maintenant un atome à Z électrons ${}_Z X$. Un électron qui s'y trouve dans l'état 1s, donc interne, engendre un écran spectrostatique entre le noyau qui porte Z charges positives et un électron externe; celle-ci est statistiquement soumise à une force électrostatique engendrée par une charge positive inférieure à la charge +Ze du noyau.

Si l'électron se trouve très profond; un électron externe subit le champ créé par une charge positive apparente (Z-1)e; par contre, si l'électron interne est moins profond, un électron externe est soumis à un champ créé par une charge positive apparente (Z-1)e. Si on prend "δ": constante comprise entre zéro est un appelée constante d'écran de l'électron interne à l'égard de l'électron externe, donc pour les équations précédentes on prendra.

$$Z^* = Z - \delta \quad (Z^* \text{ effective}).$$

10° Classification périodique:

Une certaine catégorie des éléments ayant des propriétés chimie semblable; Mendeleïev (1871) a donné une classification très importante et satisfaisante; Il a proposé de ranger les éléments par masse atomique, puis il monte ou il descend dans le tableau de façon à retrouver dans chaque des rangées verticales des éléments ayant des propriétés chimiques et physiques voisines.

L'atome d'un élément est caractérisé par le numéro atomique Z qui représente le nombre d'électrons qu'il possède.

La classification périodique est basée sur le numéro atomique croissant et sur la répartition des électrons autour du noyau.

Le tableau périodique est divisé en 04 groupes ou blocs (voir la figure).

Bloc "s", bloc "p", bloc "d" et bloc "f". Ces blocs sont caractérisés par des périodes et des colonnes.

a) Période:

La période est l'ensemble des éléments placés sous une même ligne horizontale par numéro atomique croissant.

1^{er} période contient deux éléments H et He.

2^{ème} période contient huit éléments.

Les périodes sont données par le nombre quantique principal "n", c'est le nombre de couche.

b) Colonne:

L'ensemble des éléments qui se trouvent dans la même colonne possède le même nombre d'électrons dans leur couche externe; ces éléments possèdent les mêmes propriétés chimiques.

Il y a deux types de colonnes, les colonnes **A** et les colonnes **B**.

○ Colonne I_A et II_A appartient au bloc "s" se sont les alcalins et les alcalino-terreux, ils se terminent par ns^1 et ns^2 respectivement.

○ Colonne III_A jusqu'à VIII_A ou 0 (caractéristique des gaz inertes) c'est le bloc "p", ces éléments se terminent par $ns^2 np^{1-6}$.

○ Colonne I_B jusqu'à VIII_B ou les triades c'est le bloc "d". Ces éléments sont dits éléments de *transitions* leur dernière couche porte $(n-1)d^{1-10} ns^2$.

Le bloc "d" se trouve au milieu des deux blocs "s" et "p".

La colonne est identifiée par le nombre d'électrons de la dernière couche (couche externe).

Exemple: Classer ces éléments dans le tableau périodique.

${}_{17}\text{X}$, ${}_{23}\text{Y}$, et ${}_{11}\text{L}$. Suivant la règle de kléchkowsky.

${}_{17}\text{X}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ c'est le bloc "p".

La dernière couche 3; contient 7é (VII_A).

Donc c'est la période 3.

${}_{23}\text{Y}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ c'est le bloc "d".

La dernière couche 4 s 3 d; contient 5é (V_B).

Donc c'est la période 4.

${}_{11}\text{L}$: $1s^2 2s^2 3p^6 3s^1$ c'est le bloc "s".

La dernière couche 3 contient 1é I_A.
Donc c'est la période 3.

11° Quelque propriétés des éléments:

a) Potentiel d'ionisation PI:

L'énergie des électrons d'un atome est négative; l'électron est libre si son énergie est nulle; on dit que l'électron est non lié à l'atome, il est immobile. Et si son énergie est positive, il est libre et mobile.

Le premier potentiel d'ionisation (PI) d'un atome est égal à l'énergie qu'il faut fournir à son électron *le moins lié* pour le rendre libre *sans lui communiquer de l'énergie cinétique*.

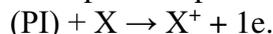
Dans l'atome d'hydrogène (H) le potentiel d'ionisation correspond à l'énergie qu'il faut fournir à l'électron pris dans son état fondamental 1s¹ dont l'énergie est -13,6 eV pour le placer à l'infini sans qu'il ait alors d'énergie cinétique. A l'infini l'énergie est nulle, donc le PI de l'atome d'hydrogène est égal à 13,6 eV.

Dans le cas d'atome ₁₁Na, la structure électronique 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹ l'électron le moins lié est l'électron de la sous-couche 3s, le potentiel d'ionisation c'est l'énergie qu'il faut fournir à cet électron pour l'éloigner à l'infini (sans lui donner de l'énergie cinétique).

Le premier potentiel d'ionisation peut-être facilement mesuré, on fait soumettre l'atome à des radiations électromagnétiques dont-on fait varier progressivement la fréquence et à utiliser l'effet photoélectrique. Lorsque la fréquence de la radiation incidente est supérieure à la fréquence du *seuil photoélectrique*, des photoélectrons sont émis dont on peut déterminer l'énergie cinétique, ces électrons injectés correspondent aux électrons moins liés, on peut écrire:

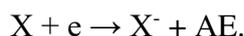
$$E_c = h\nu - h\nu_0 = h\nu - E_0$$

E₀: correspond au potentiel de première ionisation PI de l'atome c'est-à-dire:



b) Affinité électronique:

L'affinité électronique est l'énergie que libère un atome neutre lorsqu'il capte un électron supplémentaire:



Lorsqu'on soumet l'anion X⁻ à une radiation électromagnétique de fréquence ν telle que $h\nu = AE$, l'ion X⁻ perd l'électron supplémentaire.

Cet électron supplémentaire, lorsqu'il est lié à l'atome, subit l'effet d'écran des Z électrons qui sont présents dans l'atome neutre.

Nous pouvons en première approximation assimiler l'AE de cet atome à l'opposé de l'énergie de ce (Z+1)^{ème} électron qui nous est donné par la relation:

$$AE = 13,6 \frac{Z_j^2}{n_j^2}. \text{ La charge efficace } Z'_i \text{ est bien entendu différente de la charge efficace } Z'_j \text{ (} Z'_i >$$

Z'_j).

c) Evolution du PI et de l'AE:

Les mesures expérimentales montrent que le potentiel d'ionisation croît lorsque l'on passe d'un élément à l'autre à l'intérieur d'une même ligne (période) de la classification périodique.

Dans une ligne (période) l'élément qui a le potentiel d'ionisation le plus faible est le métal alcalin, et celui qui a le potentiel d'ionisation le plus élevé est le gaz rare.

Lorsqu'on passe du gaz rare de la ligne alcalin à la ligne suivante le potentiel d'ionisation diminue dans de très grandes proportions. Ce qu'on peut remarquer c'est la petite chute qui se produit dans chaque ligne; cette chute est la cause de la saturation de la sous-couche "s" et de la demi saturation de la sous-couche "p".

En ce qui concerne l'affinité électronique, les mesures montrent qu'à l'intérieur d'une même ligne, l'AE augmente en général de l'alcalin à l'halogène, élément pour lequel elle est maximum, avec des chutes très nettes lors de la saturation des sous-couches "s" et "p" et de la demi saturation "p".

d) Explication quantique du PI et AE:

1- règle de Slater:

La relation qui exprime l'énergie de l'état stationnaire (nlms) dans un ion hydrogénoïde est:

$$E_{nlms} = 13,6 \frac{Z'^2}{n^2} \text{ avec } Z' = Z - \sum \sigma.$$

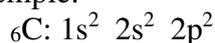
Pour déterminer cette charge efficace subie par l'électron dans son état (n l m s) et qui appartient à un atome donné, on classe les électrons de l'atome par ordre croissant.

(1p); (2s 2p); (3s 3p); (3d); (4s 4p); (4d); (4f); ... extérieur.

On illustre ces règles dans le tableau suivant:

Noyau	1	(n-2) (s,p),(d),(f)	(n-1) (s,p),(d),(f)	ns,np	Ext
Z	1	1	0.85	0.35 0.31	0

Exemple:



Pour l'électron $1s \rightarrow Z'_{1s} = 6 - 0.31 = 5.69$

Pour les électrons $2s2p \rightarrow Z'_{2s,2p} = 6 - (0.85 \times 2) + (0.35 \times 3)$

$$Z'_{2s,2p} = 3.25$$

Remarque: dans cette approximation de Slater on attribue aux électrons ns et np qui appartiennent à une même couche, le même effet d'écran.

Un atome à Z électrons de Z charges nucléaire, le potentiel de 1^{er} ionisation correspond à l'énergie d'extraction de l'électron le moins lié; cet électron, lorsqu'il est lié à l'atome, subit l'effet d'écran de (Z-1) électrons,

L'AE de ce même atome correspond à l'énergie de capture d'un électron supplémentaire. Cet électron supplémentaire, lorsqu'il est lié à l'atome, subit l'effet d'écran de Z électrons qui sont présent dans l'atome neutre.

2- rayon atomique:

Le rayon atomique correspond à la moitié de la longueur qui sépare les noyaux dans la molécule X_2 .

La comparaison des résultats pour différents éléments appartenant à une même ligne (période) de classification périodique montre que le rayon atomique diminue lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite et croît du haut vers le bas à l'intérieur d'une même colonne.

Pour un atome d'hydrogène le rayon $r = \frac{n^2 a_0}{Z}$.

On projette cette relation sur un atome polyélectronique:

$r = \frac{n^2 a_0}{Z'}$ Z' est déterminée par la méthode de Slater.

Lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite d'une ligne le nombre quantique "n" reste le même tandis que Z' s'accroît de $(1 - 0.35) = 0.75$. Donc Z' augmente régulièrement et r diminue.

Si on prend deux éléments qui appartiennent à la même colonne le Fluore et le Chlore par exemple; la charge efficace que subit l'un des sept électrons du groupe (2s,2p) du Fluore est $Z' = 9 - [2 \times (0.85) + 6 \times (0.35)] = 5.20$ alors que la charge Z' du Chlore est: $Z' = 17 - [(2 \times 1) + (8 \times 0.85) + (6 \times 0.35)] = 6.10$, donc n passe de deux pour le Fluore à trois pour le Chlore. Le numérateur de l'expression donnant le rayon atomique passe de 4 à 9, le dénominateur passe de 5.20 à 6.10 donc le rayon atomique augmente.

Liaison chimique

Dans les conditions normales, les atomes ne sont généralement pas stables excepté les gaz rares. Les atomes s'unissent entre eux pour former des molécules dont l'énergie est plus faible que celle des atomes qui la constitue.

Une théorie de la structure électronique moléculaire doit répondre à des questions fondamentales, telles que: Pourquoi les molécules se forment-elles? Pourquoi, par exemple, deux atomes d'hydrogène se combinent pour donner H₂, tandis que deux atomes d'hélium ne le font pas? Qu'est ce qu'une liaison chimique? Pourquoi les molécules ont-elles une forme déterminée? Pourquoi par exemple la molécule HCl est-elle linéaire alors que la molécule H₂O ne l'est pas?

L'affinité plus ou moins marquée des éléments les uns pour les autres a conduit plusieurs chercheurs très tôt de dire que ces éléments ne se combinent pas arbitrairement, mais réagissent suivant des proportions bien définies.

L'atome a joué un rôle très important avec ses électrons dans la formation, des structures moléculaires.

Il a fallu cependant attendre les travaux de Kossel d'une part, et de Lewis, d'autre part, pour voir apparaître en 1916, les hypothèses fondamentales qui sont, encore aujourd'hui, à la base de nos conceptions sur la liaison chimique.

On distingue deux grands types de liaisons:

- La liaison ionique ou électrovalente.
- La liaison covalente.

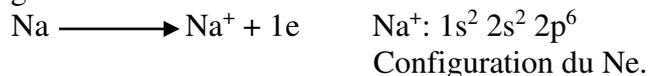
I/ Liaisons interatomiques:

1°/ Liaison ionique:

C'est la liaison qui existe dans les cristaux ioniques, par exemple NaCl. A l'état solide, l'édifice est un réseau à trois dimensions d'ions Na⁺ et Cl⁻, en phase gazeuse, la molécule NaCl existe.

a) Interprétation de Kossel (1916):

1- transfert d'électrons d'un atome à un autre avec formation d'ions ayant la configuration électronique de gaz rares.



2- Attraction électrostatique entre ions de charges opposées: Ce type de liaison existe entre les éléments électropositifs (situés à gauche du tableau périodique) et les éléments électronégatifs (à droite du tableau périodique).

Les composés ioniques sont des édifices stables d'ions de signes opposés (voir la figure). L'ion Na^+ central (1) est entouré de 6 ions Cl^- (2) situés à la même distance $\left(\frac{a}{2}\right)$ de Na^+ (1), de ce fait aucune des attractions électrostatiques entre Na^+ et Cl^- n'est privilégiée par rapport à une autre. De plus l'ion central Na^+ (1) subit également l'influence électrostatique des 8 ions Cl^- (3) qui sont légèrement plus éloignés que les précédents (2) (distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$). Il en est de même pour un ion central Cl^- par rapport aux ions Na^+ (6 ions Na^+ à la distance de $\frac{a}{2}$ et 8 ions Na^+ à la distance $\frac{a\sqrt{2}}{2}$). L'influence des autres ions plus éloignés peut-être négligée. Il est possible de déterminer le nombre d'ions contenus dans la maille élémentaire.

b) Energie de liaison:

1- Energie d'une molécule à l'état vapeur $\text{A}^+ \text{B}^-$:

Il existe une force d'attraction électrostatique entre les deux ions de charges opposées A^+ et B^- , $f_a = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$ (r la distance entre A et B) à cette force correspond une énergie potentielle d'attraction qui est négative.

$$U_a = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (U_a = \overrightarrow{\text{grad}} f_a)$$

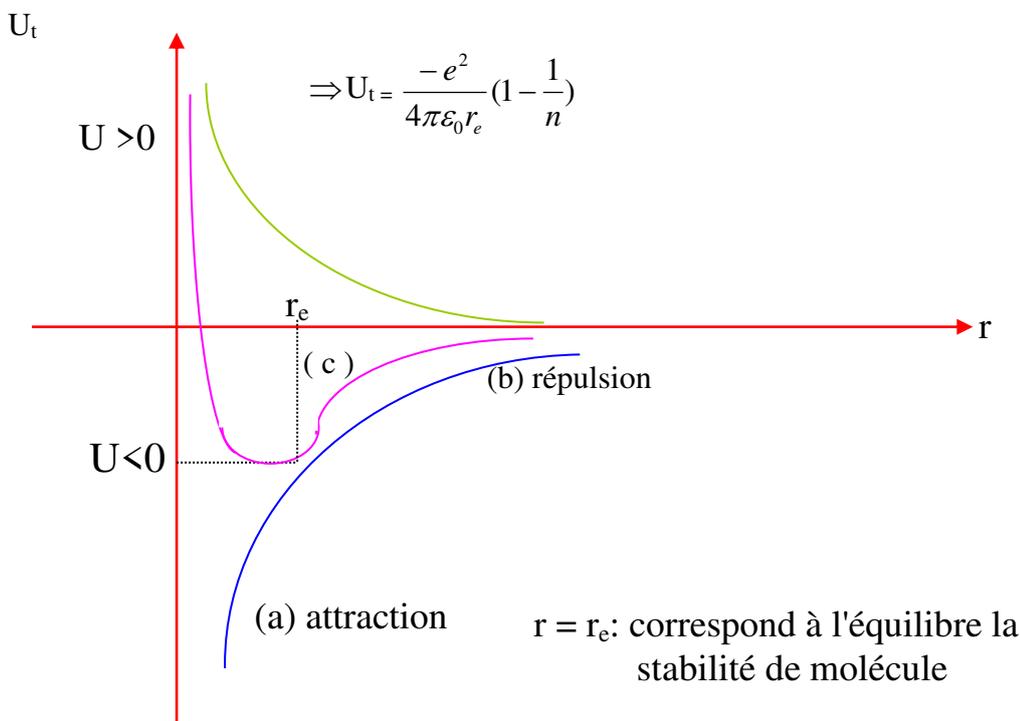
Lorsque les ions se rapprochent, les nuages électroniques s'interpénètrent d'où la manifestation d'une répulsion (des électrons et des noyaux de chacun des deux ions), cette répulsion augment (voir la courbe) d'autant plus que «r» est très faible.

L'énergie de potentielle de répulsion est positive.

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B}{r^n} \quad (\text{d'après Born}).$$

Energie potentielle du système: $U_t = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r} - \frac{B}{r^n} \right)$ r_e : la distance à l'équilibre est obtenue en annulant

la dérivée $\frac{dU_t}{dr}$. C'est à dire $\frac{dU_t}{dr} = 0 \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{r_e^2} - \frac{nB}{r_e^{n+1}} \right) = 0 \Leftrightarrow e^2 - \frac{nB}{r_e^{n-1}} = 0 \Rightarrow B = \frac{e^2}{n} r_e^{n-1}$ remplaçant dans



On obtient la courbe (c), et le minimum montre que la molécule est stable (Voir $r = r_e$). Pour une mole, il suffit de multiplier la valeur précédente U_t par N (le nombre d'Avogadro).

2- Energie dans le cristal:

A l'état solide, l'énergie potentielle prend le nom "Energie réticulaire".

Elle correspond à l'énergie recueillie lorsque tous les ions initialement à l'infini sont placés dans leurs positions d'équilibre dans le cristal; il faut tenir compte ici de l'influence mutuelle de tous les ions (voir la page 51).

Il faut prendre ici en considération la constante "A" de Madelung tel que:

$$U_a = -\frac{N}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ae^2}{r} \text{ Pour une molécule gramme.}$$

L'énergie de potentielle de répulsion garde la même forme que dans le cas précédent.

Ceci nous conduit à une énergie réticulaire $W_r = -\frac{NAe^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$

Le cycle de Born-Haber; qui imagine une série de transformation nous permet de déterminer cette énergie (W_r) (voir les exercices).

2°/ Liaison covalente ou homopolaire:

La première interprétation fut donnée par Lewis (1916) qui a considéré que la liaison covalente est le résultat du partage d'une ou plusieurs paires d'électrons.

a) Règle d'Octet:

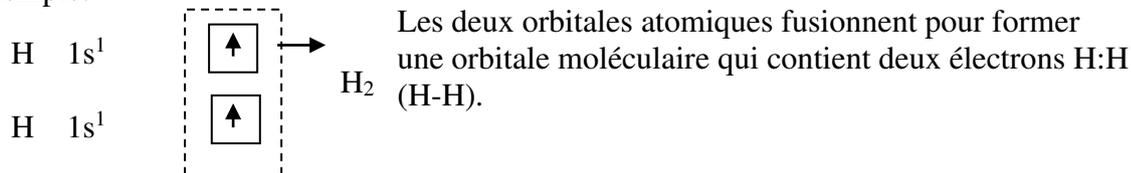
Un atome à l'exception de l'hydrogène et l'hélium cherche à faire des liaisons jusqu'à ce qu'il soit entouré de **huit** électrons sur sa couche externe (dernière couche), c'est à dire: La mise en commun d'électrons.

Cette configuration permet aux atomes d'atteindre la configuration électrique stable du gaz rare le plus proche. De ce fait, le nombre de liaisons est égal au nombre d'électrons célibataires. Il est possible de former des liaisons entre des atomes identiques ou différents, des liaisons simples ou multiples et d'obtenir des molécules diatomiques et polyatomiques (voir les exercices).

Cette règle n'est pas toujours vraie, on peut avoir des molécules où l'atome central est entouré par plusieurs électrons (dix à douze) H_2SO_4 , PCl_5 et H_3PO_4 , on dit que la molécule existe suivant Lewis, mais la règle d'octet n'est pas respectée.

b) Orbitales atomiques et diagrammes énergétiques:

Exemple:



Dans le cas des autres molécules diatomiques, les choses passent de la même manière, chaque électron de la molécule doit être décrit par la superposition de deux orbitales atomiques (OA), c'est à dire de deux ondes respectivement centrées sur chacun des deux noyaux.

Toutefois, dans la molécule diatomique homonucléaire A_2 , chacun des atomes ${}_Z A$ apporte Z électrons qui, lorsque l'atome est isolé, sont répartis dans les niveaux énergétiques 1s, 2s, 2p 3s etc. Il y a donc des interférences de types différents: interférence entre OA 1s, entre OA 2s, entre OA 2p, etc. Et pour chaque cas, est soit constructive soit destructive.

Chaque fonction d'onde moléculaire correspondant à un type d'interférence donné définit, pour une distance interatomique donnée r , un niveau énergétique moléculaire.

Comme dans le cas des atomes, où chaque OA correspond à un niveau d'énergie, dans les molécules chaque OM correspondent également à un niveau d'énergie et ces niveaux sont quantifiés.

Exemple:

H et F



H prend la configuration de He ($1s^2$) et F celle de Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$)

O: $1s^2 2s^2 2p^4$ formation 2 doublets électroniques ($0=0$).



Chaque atome d'oxygène par mise en commun de deux électrons prend la configuration du gaz rare le plus proche Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$).

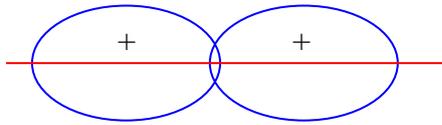
1- Recouvrement entre orbitales atomiques ns:

Le recouvrement de deux OA ns (en général) se produit de la même façon que le recouvrement de deux OA (1s) - exemple H_2 -, il conduit à deux orbitales moléculaires OM qui sont toutes les deux symétriques par rapport à l'axe nucléaire et qui, pour cette raison, sont appelées OM σ (sigma).

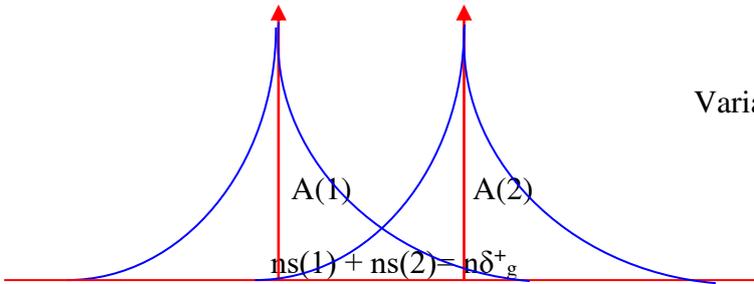
La première de ces OM est obtenue lorsque les deux OA sont en phase (interférence constructive). Elle est symétrique par rapport au centre « i » de la molécule, donc elle est σ_g . Elle est de plus symétrique par rapport au plan perpendiculaire en « i » à l'axe nucléaire donc σ_g devient σ_g^+ .

Cette OM σ_g^+ est une orbitale moléculaire liante et on la note σ .

Atomes séparés



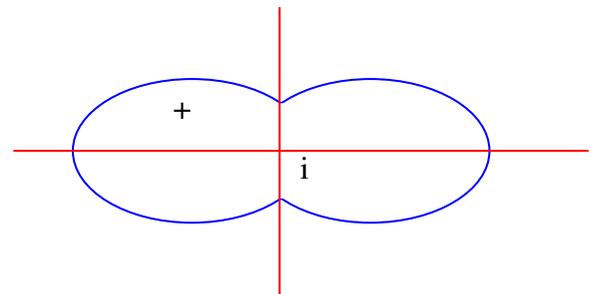
Représentation des OA en phase.



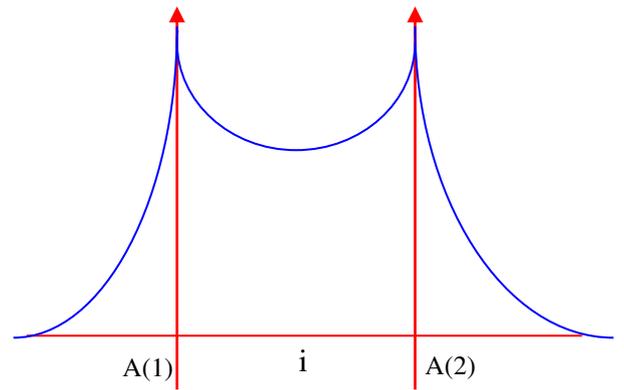
Variation des fonctions d'ondes le long de l'axe nucléaire

Molécule

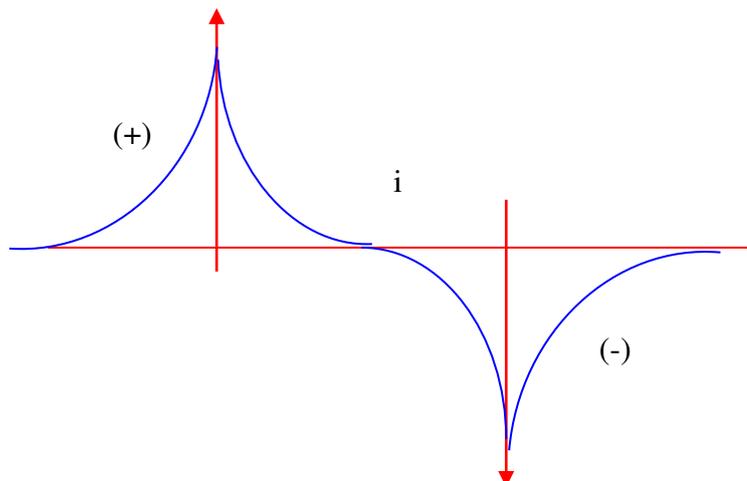
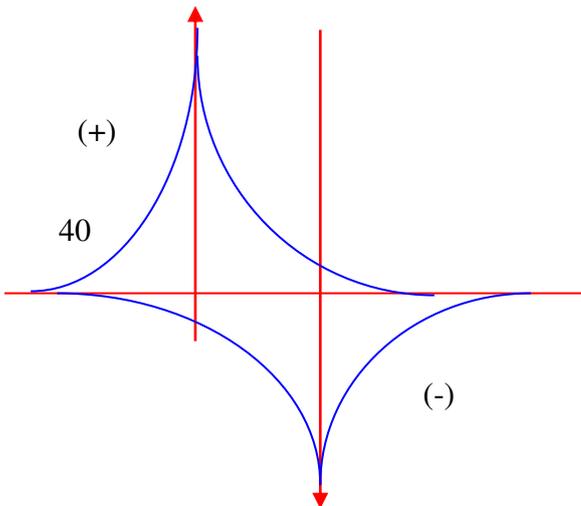
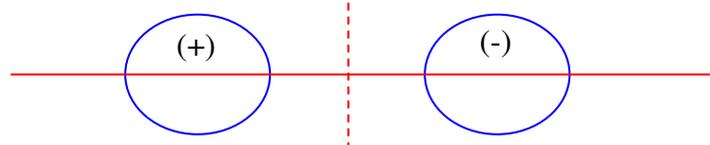
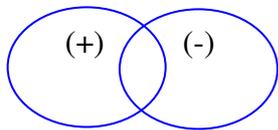
Représentation OM



Variation de la fonction d'ondes le long de l'axe nucléaire



La seconde orbitale moléculaire est obtenue lorsque les deux OA sont en opposition de phase (interférence destructive). Elle est antisymétrique par rapport au centre de la molécule (indice u) et antisymétrique par rapport au plan (signe -) σ_u^- est une orbitale moléculaire antilliante.



(+)

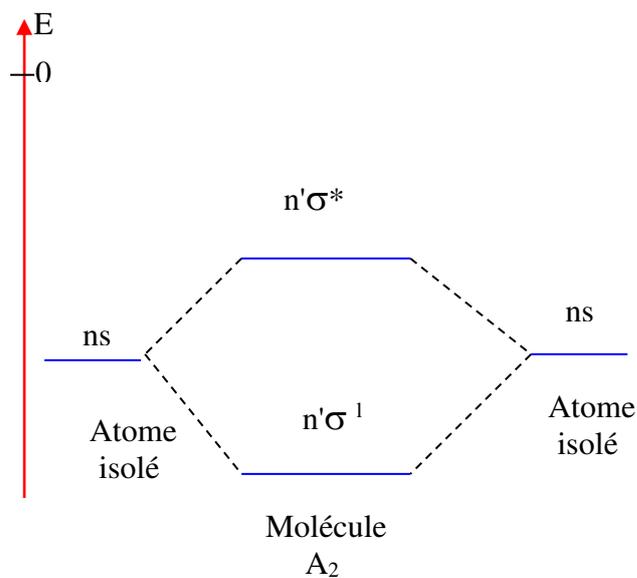
40

(-)

(+)

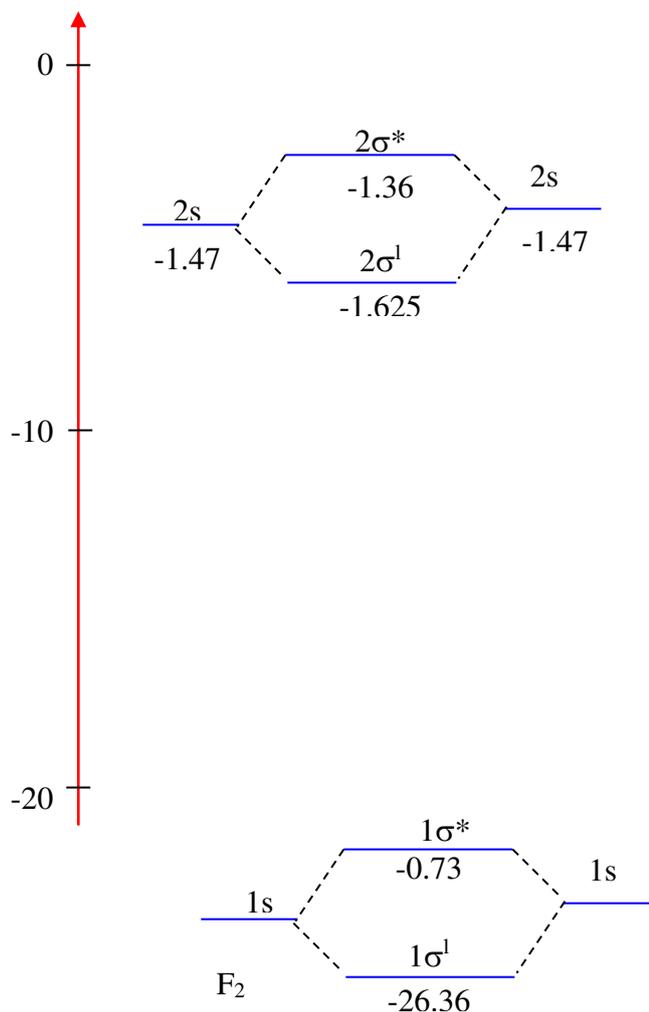
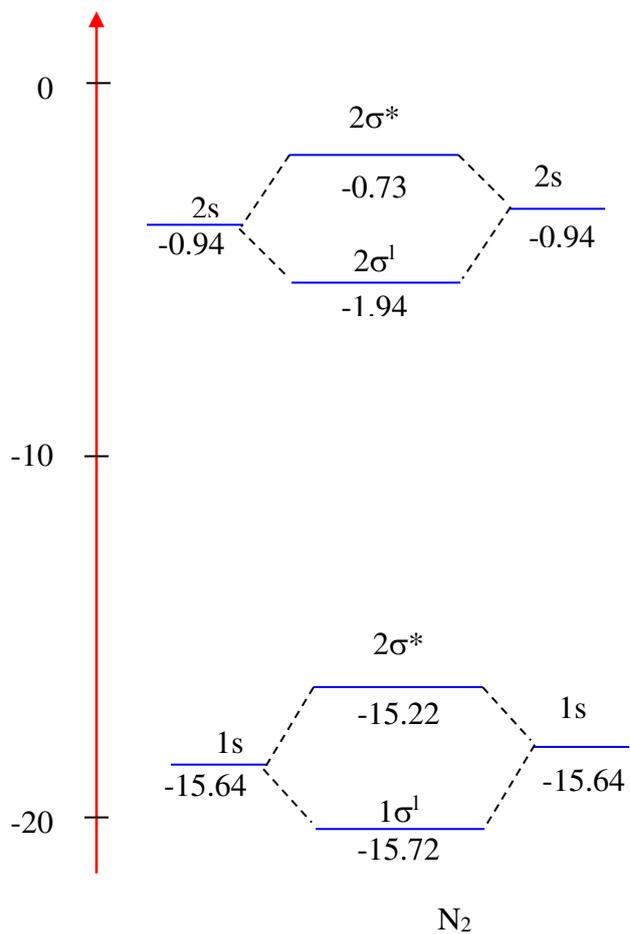
i

(-)



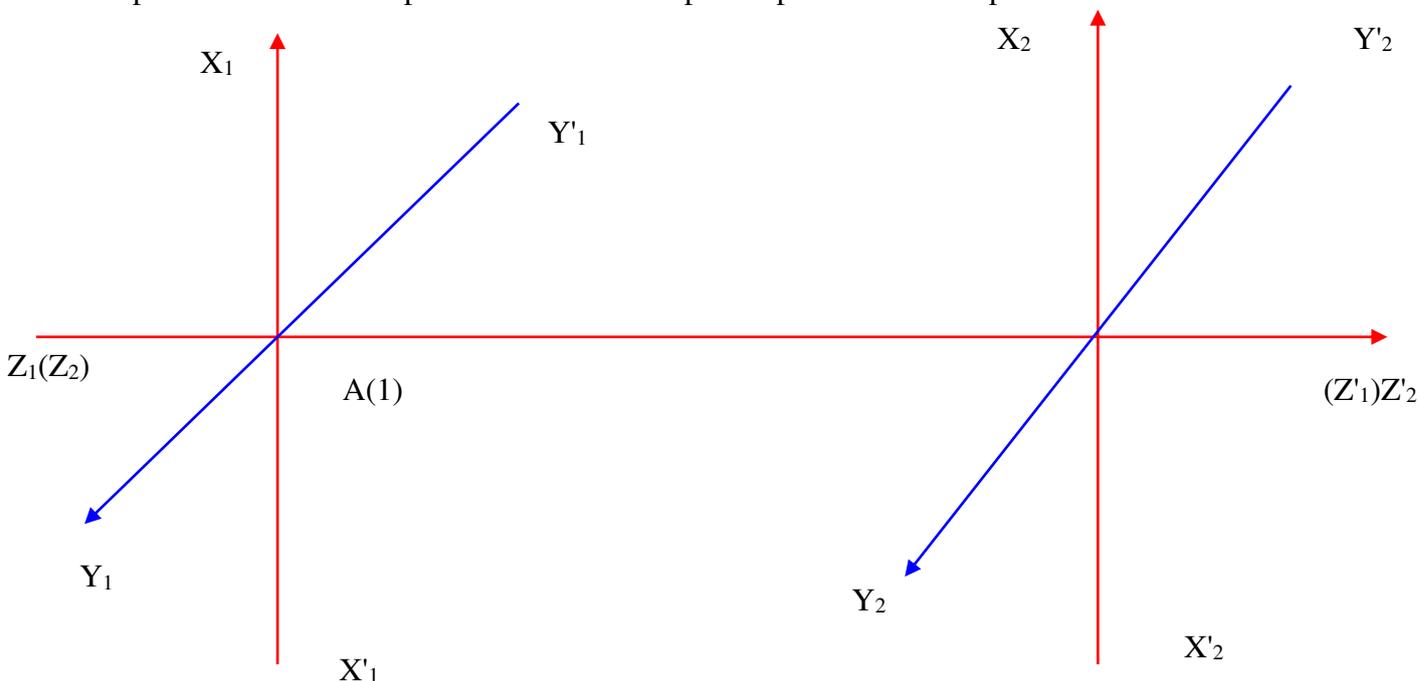
Pour une distance internucléaire « r » donnée, l'énergie de l'OM liante est inférieure à l'énergie de l'OA « ns » tandis que l'énergie de l'OM antilliante lui est supérieure.

Le diagramme d'énergie qui correspond à ces deux orbitales moléculaires est présenté comme suis. On remarque dans le schéma suivant des niveaux atomiques $1s$ et $2s$ ainsi que les niveaux moléculaire 1σ et 2σ pour les éléments azote et fluore.



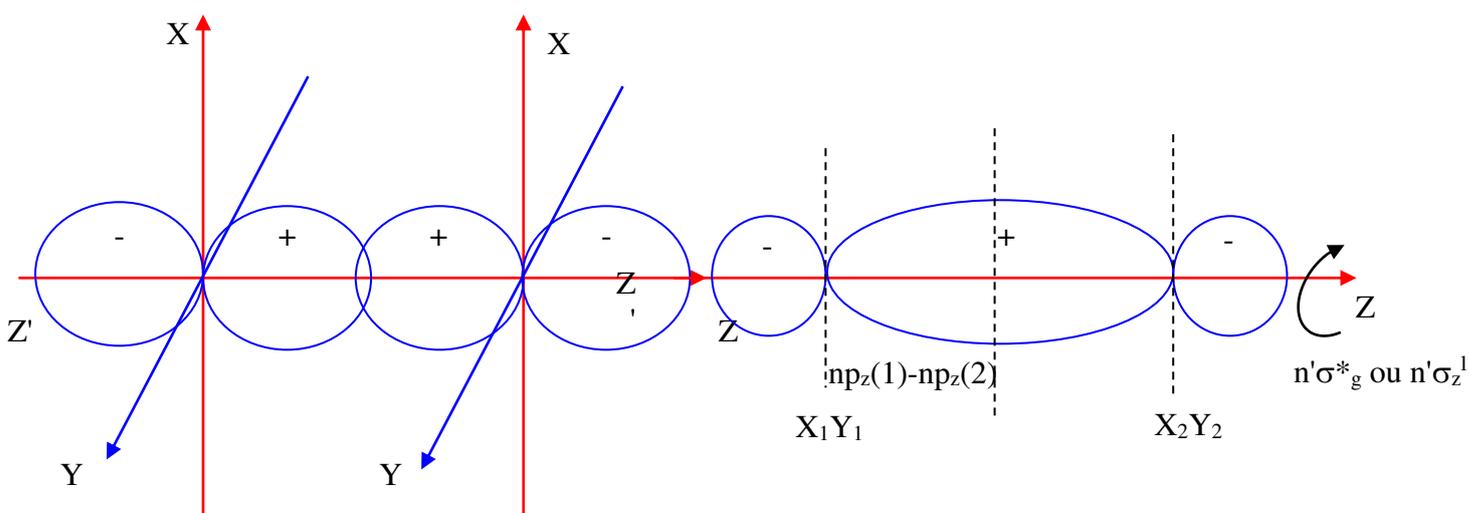
2- Recouvrement entre orbitales atomique np :

Les orbitales atomiques «np» ont des propriétés directionnelles que ne possédant pas les OA « ns » dont la symétrie est sphérique. De ce fait, le recouvrement entre deux OA « np » dépend de leur position relative. On prend habituellement pour repérer les OA « np » le schéma suivant:



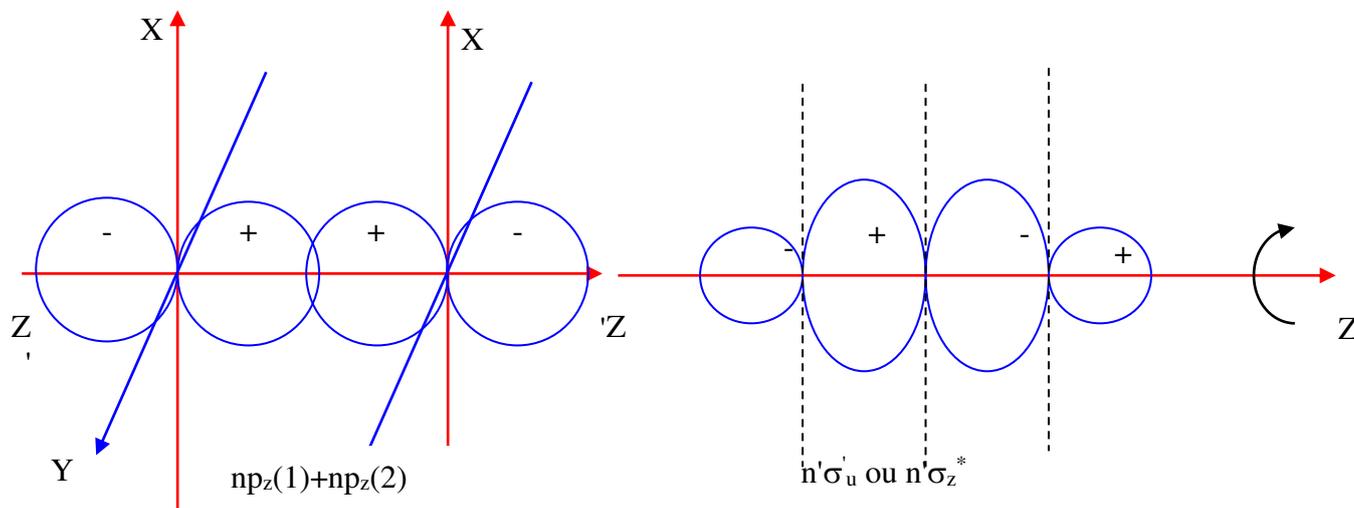
Le recouvrement de deux OA np_z , dont les axes sont colinéaire, conduit à deux OM, l'une liante et l'autre antiliante, avec l'axe nucléaire l'axe de symétrie, il s'agit donc d'OM σ comme dans le premier 1^{er} cas (d'orbitale atomique ns).

L'OM liante correspond à la combinaison $np_z(1)-np_z(2)$ interférence constructive.



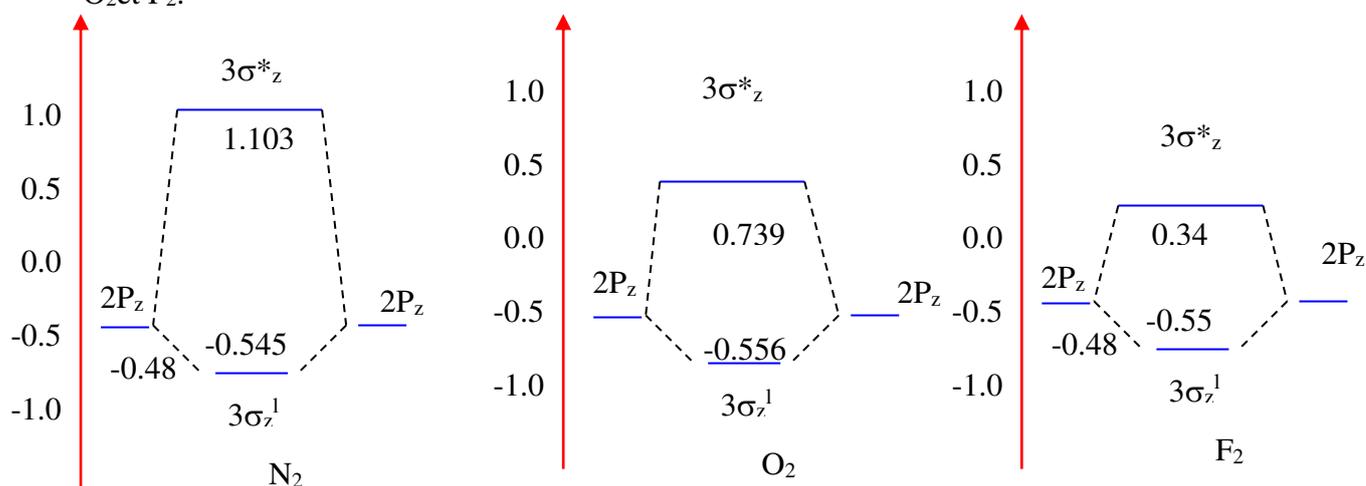
L'OM liante est symétrique par rapport au centre «i» de la molécule et par rapport au plan médiateur (φ); on la note σ_g^+ ou σ_z^1 pour dire qu'elle est obtenue par la combinaison de deux orbitales OA p_z . Elle possède deux plans nodaux perpendiculaires à l'axe nucléaire, se sont les plans $X_1(A)1Y_1$, et $X_2(A)2Y_2$.

L'OM antilliante correspond à la combinaison $np_z(1)+np_z(2)$ (interférence destructive).



Elle est antisymétrique par rapport au centre « i » et par rapport au plan (φ), ou la note σ_u^- ou encore σ_z^* . Elle possède trois plans nodaux, tous perpendiculaires à l'axe nucléaire, ce sont les plans $X_1A(1)Y_1$, (φ) et $X_2A(2)Y_2$.

Le diagramme énergétique correspondant au OM σ_z est donné ci-dessous pour les molécules N_2 , O_2 et F_2 .



Dans une molécule donnée on classe les OM de même type (toutes les OM σ par exemple) par ordre d'énergie croissante; cet ordre est rappelé par le nombre (n') placé avant le symbole de l'OM considérée.

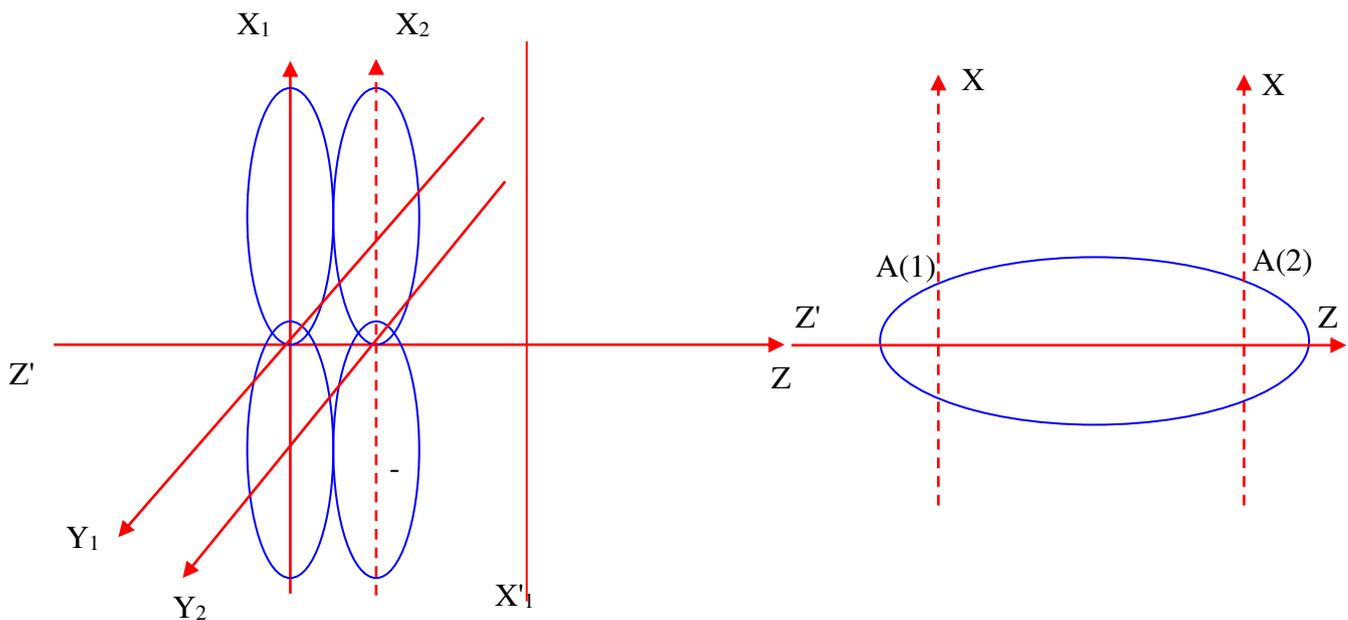
Ainsi dans les trois molécules N_2 , O_2 et F_2 les couples σ de moindre énergie sont obtenus à partir des OA 1s, les couples σ de plus haute énergie sont obtenus à partir des OA $2p_z$, tandis que les couples σ obtenus à partir des OA 2s ont une énergie intermédiaire; on les notes:

OA 1s OM 1σ
 OA 2s OM 2σ
 OA $2p_z$ OM 3σ

- Le recouvrement des deux OA np dont les axes ont la même direction ($2p_{x1}$ et $2p_{x2}$ ou $2p_{y1}$ et $2p_{y2}$) conduit à deux orbitales moléculaires OM dont l'une est liante et l'autre antilliante, qui n'admettent pas l'axe nucléaire axe de symétrie et que l'on appelle $OM\pi$.

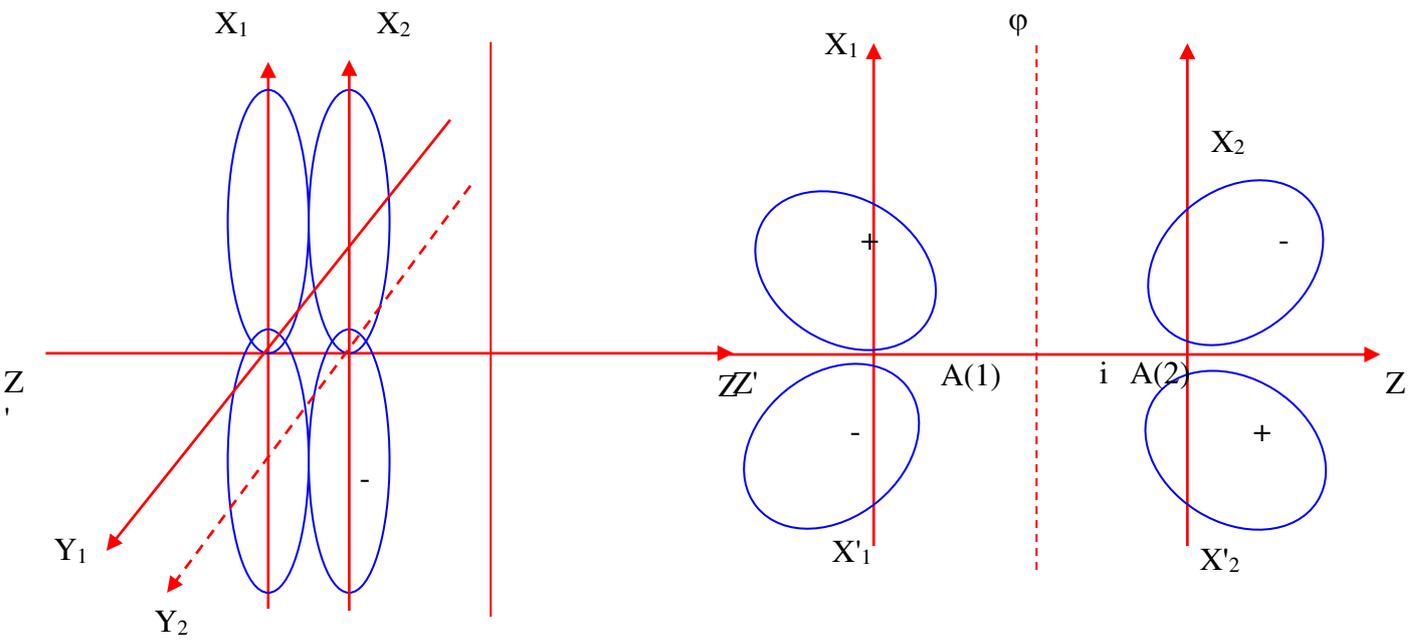
Le repère que nous avons choisi pour situer les positions relatives des OA np des deux atomes montre clairement que le couple (np_{x1} , np_{x2}) d'une part et le couple (np_{y1} , np_{y2}) d'autre part joue absolument le même rôle. Tout ce que nous allons dire pour le premier couple et donc également valable pour le second, tant en ce qui concerne les propriétés de symétrie des OM qu'en ce qui concerne leurs énergies (on se souvient que dans un atome les niveaux énergétiques des OA $2p_x$, $2p_y$, et $2p_z$ sont les mêmes, c'est à dire que le niveau p est dégénéré d'ordre 3).

L'OM liante correspond à la combinaison $np_x(1) + np_x(2)$ interférence constructive.



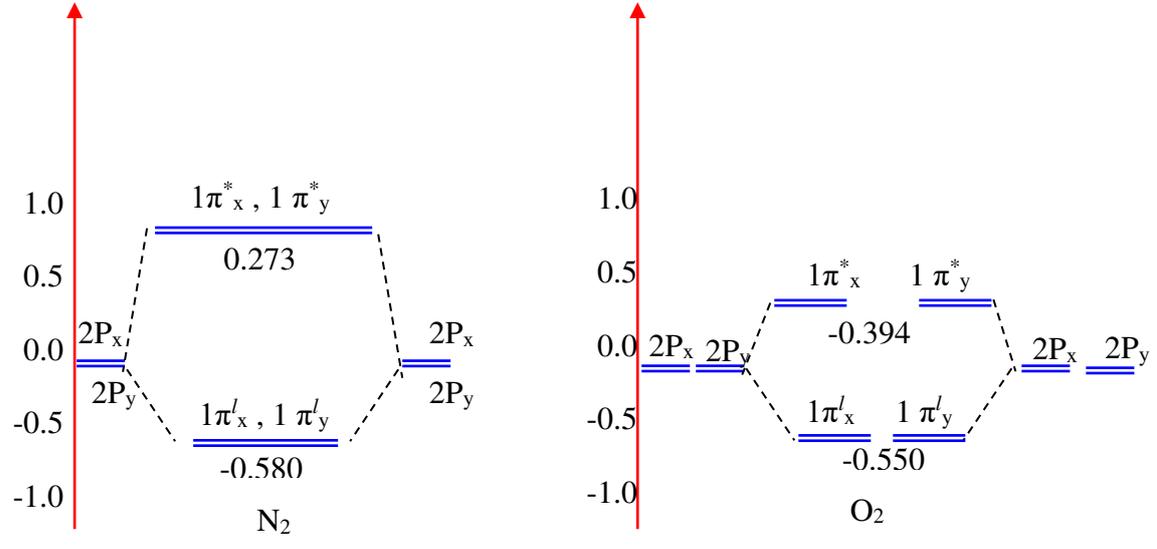
L'OM π liante est antisymétrique par rapport au centre « i » de la molécule et symétrique par rapport au plan médiateur (φ); on la note π^+_u ou, plus simplement π^l . Elle possède un plan nodal le plan YZ, qui contient l'axe nucléaire; l'OM π^l est antisymétrique par rapport au plan YZ.

L'OM antilliante correspond à la combinaison $np_x(1) - np_x(2)$. Interférence destructive



Elle est symétrique par rapport à « i », antisymétrique par rapport à (ϕ) et par rapport au plan YZ qui sont tous deux des plans nodaux.

Les diagrammes d'énergies des OM (1π) sont présentés ci-dessous pour les molécules N_2 et O_2 .



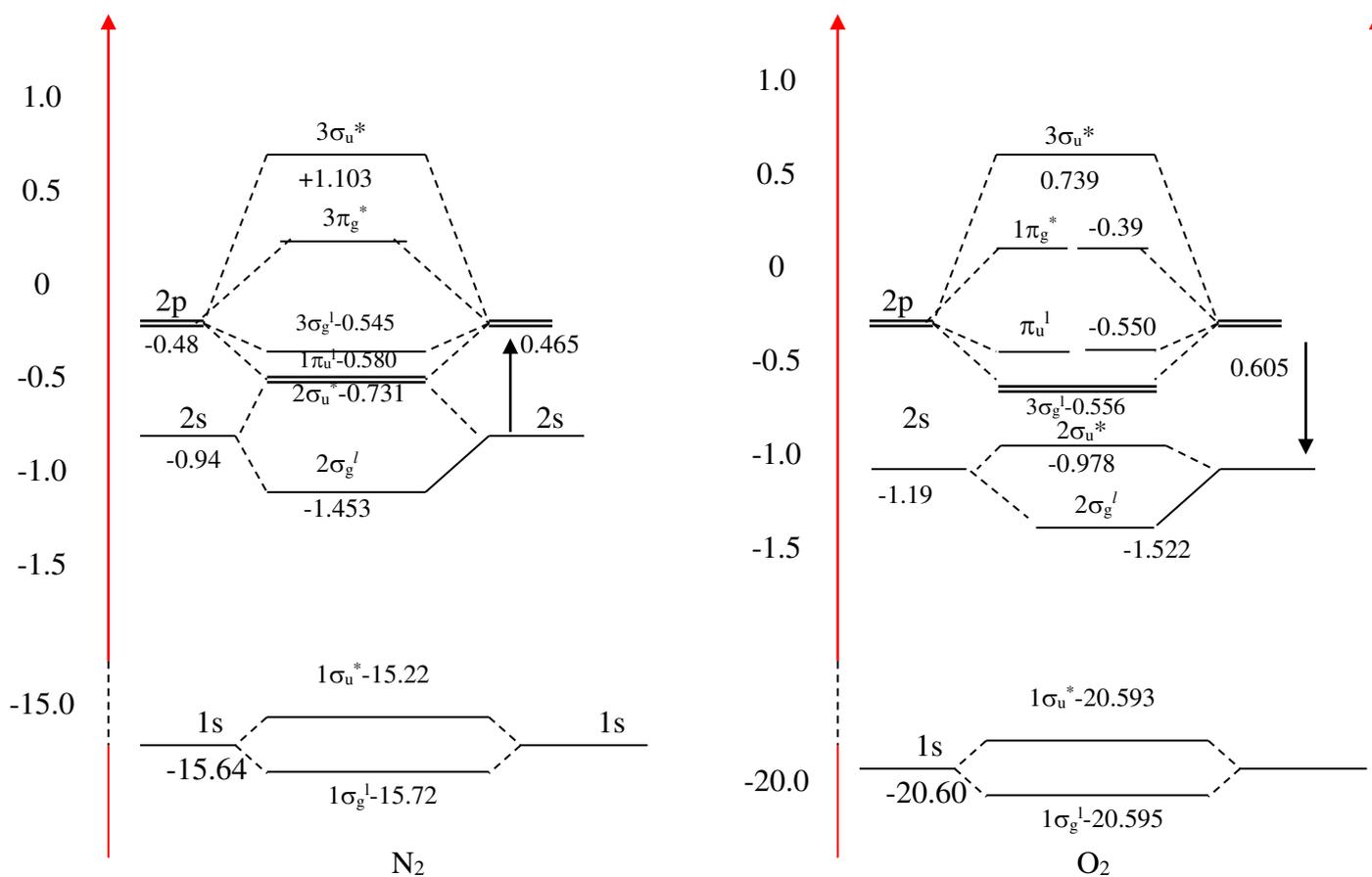
Dans un atome, il existe trois OA np d'expressions distinctes qui correspondent toutes à un même niveau énergétique; le niveau atomique np est dégénéré d'ordre trois.

Lorsque les trois OA np d'un atome A(1) se combinent aux trois OA np d'un atome identique A(2), elles forment six OM distinctes dont trois sont liantes ($\sigma_z^l, \pi_x^l, \pi_y^l$) et trois antiliantes ($\sigma_z^*, \pi_x^*, \pi_y^*$). A ces six OM distinctes il ne correspond que quatre niveaux énergétiques différents puisque les niveaux π^l et π^* sont tous les deux dégénérés d'ordre deux.

Considérons le cas des OM engendrées par les OA 2s et 2p des atomes de la deuxième ligne du tableau périodique.

Le niveau moléculaire le plus élevé est toujours le niveau antilliant $3\sigma_u^*$ qui est toujours suivi du niveau antilliant $1\pi_g^*$.

L'ordre relatif des niveaux $3\sigma_g^l$ et $1\pi_u^l$ dépend de la différence d'énergie entre les niveaux atomique 2s et 2p, c'est à dire du numéro atomique Z de l'élément considéré; lorsque cette différence est petite, c'est le cas jusqu'à l'azote, pour lequel elle est de 0,465 hartree*, c'est le niveau $1\pi_u^l$ qui est inférieur au niveau $3\sigma_g^l$, par contre à partir de l'oxygène, élément pour lequel cette différence est de 0,605 hartree, c'est le niveau $3\sigma_g^l$ qui est inférieur au niveau $1\pi_u^l$. Ceci est illustré ci-dessous par les diagrammes énergétiques complets des molécules N_2 et O_2 .



Nous connaissons maintenant les niveaux énergétiques des premiers OM dans les molécules diatomiques homonucléaires et leurs dispositions relatives. Pour déterminer la structure électronique d'une molécules A_2 , c'est à dire pour savoir comment les électrons apportés par chacun des atomes sont disposés au sein des différents niveaux énergétiques moléculaires, il suffit d'appliquer le principe de Pauli, le cas échéant, la règle de Hund.

* *Principe de construction de Pauli:*

Pour peupler les niveaux énergétiques moléculaires, on commence d'abord par déterminer le nombre total d'électrons apportés par les deux atomes.

On repartait ensuite ces électrons entre les différents niveaux, en partant du niveau de plus faible énergie, à raison de deux électrons de spin opposés par orbitale moléculaire, sans oublier d'utiliser la règle Hund.

* Règle de Hund:

Les électrons occupent le maximum d'orbitales de mêmes énergies; ils ont alors le plus grand nombre possible de spins parallèles.

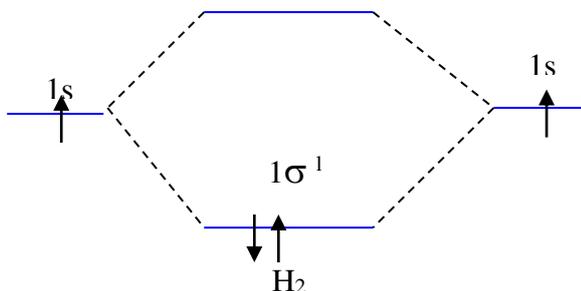
Lorsqu'il existe plusieurs orbitales de mêmes énergies, les électrons commencent à occuper chacune d'elles avant de s'apparier dans l'une d'entre elles (voir page 40).

Cette façon de peupler les niveaux énergétiques nous permet de comprendre pourquoi certaines molécules diatomiques homonucléaires existent et pourquoi d'autre n'existe pas. Elle permet aussi de comprendre pourquoi; parmi les molécules qui existent certains sont plus courts et plus stables que les autres.

Exemple

Z = 1 la molécule H₂ :

L'OM $1\sigma'$ est occupée par deux électrons de spins opposés tandis que l'OM $1\sigma^*$ est vide la configuration électrique est donc $(1\sigma')^2$



La liaison chimique dans H₂ est à peu près deux fois plus forte que dans (H₂)⁺: la molécule est plus stable est la longueur de liaison plus courte.

Z =2 la molécule He₂:

De la même façon la configuration électronique de la molécule He₂ est $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2$.

La contribution énergétique de l'OM liante, qui est stabilisatrice par rapport au niveau énergétique 1s des atomes, est annulée par la contribution énergétique de l'OM antiliante, qui est déstabilisatrice par rapport au niveau 1s.

L'énergie globale de la molécule doit être sensiblement égale à celle de deux atomes indépendants; autrement dit, l'énergie des deux atomes d'hélium ne diminue pas lorsqu'ils se rapprochent, et n'augmente pas lorsqu'ils s'éloignent.

« Aucune force ne relie les deux atomes d'hélium et la molécule He₂ n'existe pas ».

Z =3 le diagramme d'OM de la molécules Li₂ donne $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2$. Comme dans le cas de He₂, les contributions énergétiques d'OM 1σ , tous deux doublements occupés, s'annulent. Tout se passe comme si la molécule ne possédait qu'une seule OM liante contenant deux électrons, donc la molécule Li₂ existe.

Z =5 la molécule B₂ possède la configuration suivante: $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_{xu})^1 (1\pi_{yu})^1$.

Z= 8 molécule O₂:

Le diagramme des OM a été tracé dans la page 66; c'est à partir de cet élément (oxygène) que le niveau liant $3\sigma_g$ a une énergie inférieur à celle du niveau liant $1\pi_u$. Les deux derniers électrons

sont placés l'un sur l'OM $1\pi_{xg}$ et l'autre sur l'OM $1\pi_{yg}$ et leurs spins sont parallèle selon la règle de Hund, la molécule O_2 est paramagnétique et sa configuration est $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (3\sigma_g)^2 (1\pi_{xu})^2 (1\pi_{yu})^2 (1\pi_{xg})^1 (1\pi_{yg})^1$.

Ceci, veut dire que la molécule O_2 doit être plus longue et moins stable que la molécule N_2 .

c) Nombre de liaisons et propriétés expérimentales des liaisons:

Dans cette étude, nous allons voir que les électrons qui occupent les niveaux OM antillantes jouent un rôle très important vis à vis l'existence et l'inexistence d'une molécule.

Le nombre de liaison « L » d'une molécule diatomique X_2 est défini comme la demie différence entre le nombre d'électrons de OM liante et celui des électrons de OM antillante.

$$L = 1/2(\sum \epsilon \text{ des OM liantes} - \sum \epsilon \text{ des OM antillantes})$$

Nous allons prendre les exemples que nous avons étudiés déjà:

La molécule A_2	H_2	H_2^+	He_2	B_2	O_2	N_2	...
L	1	1/2	0	1	2	3	...

Nous allons voir dans un exercice le nombre de liaison en fonction de N (nombre d'électrons) pour les deux premières lignes de la classification périodique.

Remarque:

*Plus le nombre de liaison d'une molécule est plus élevé, plus son énergie de dissociation est importante, plus sa longueur de liaison est courte et plus sa constante de force est grande (voir en annexe le tableau donnant les valeurs numériques des énergies de dissociation (ED en Kcal/mole), des longueurs de liaison (r en angströms) et les constantes de force (K newton*angström 10^5) pour les premières molécules).*

Le nombre de liaison L, appelé encore degré de liaison, peut être considéré comme égal au nombre des liaisons à deux électrons qui interviennent effectivement dans la molécule. Une liaison triple (L=3) est plus énergétique qu'une liaison double (L=2) elle même, plus énergétique qu'une liaison simple (L = 1).

Une liaison triple est plus courte qu'une liaison double, elle même est courte par rapport à une liaison simple.

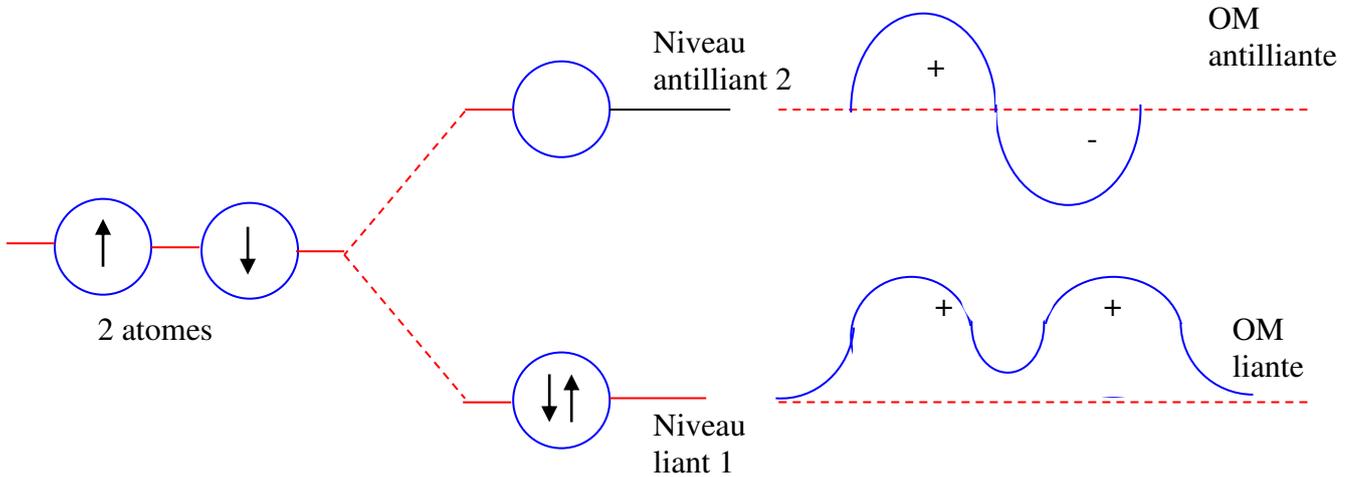
3°/ Liaison métallique:

Les métaux présentent les principales propriétés suivantes: ce sont des éléments bons conducteurs de l'électricité et de la chaleur et ils présentent un éclat (métallique) caractéristique. Ils ont d'excellentes propriétés mécaniques: malléabilité, élasticité, résistance au choc... Ils ont une faible électronégativité.

Ce type de liaison est il foncièrement différent de la liaison covalente ? Nous allons voir que non.

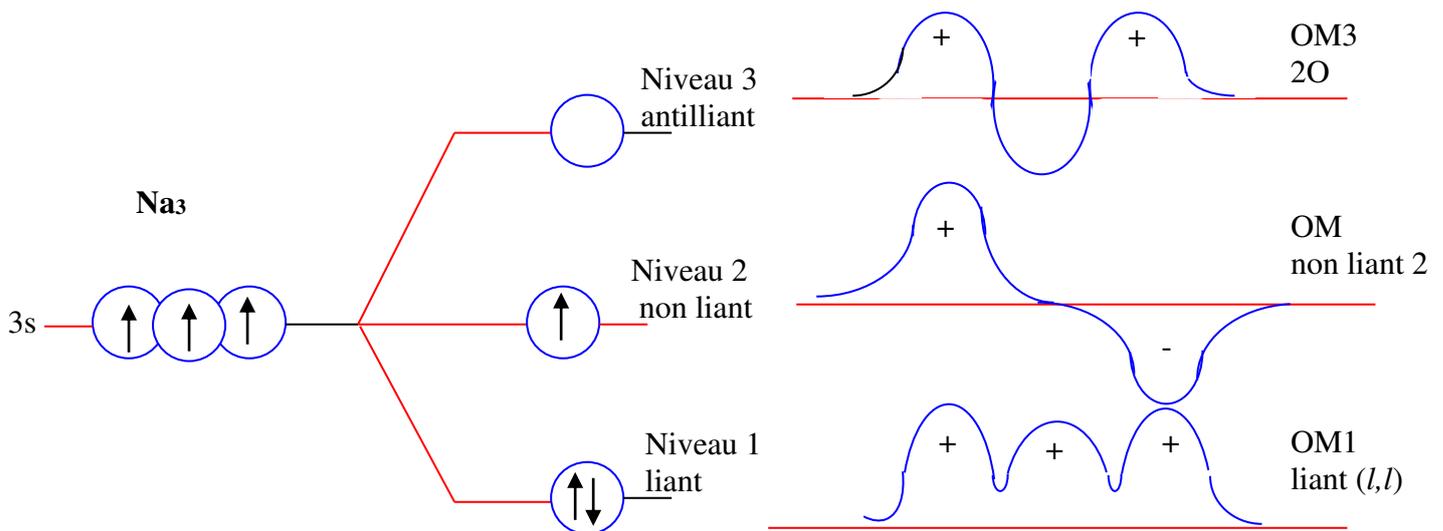
Le sodium possède trois (3) électrons d'où la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ avec un électron célibataire sur la dernière couche. De plus le sodium cristallise dans le système cubique centré (comme le lithium) donc à l'état cristallin les atomes sont empilés les uns sur les autres dans un édifice de coordinence 8. La liaison des deux atomes provient de ce que les deux OA 3s se combinent pour donner une OM liante et une autre antiliante, et que les deux électrons apportés par les deux atomes se placent dans le niveau liant.

Na₂:



Considérons maintenant trois atomes de sodium alignés. Chaque des trois OA 3s se combine avec les deux autres conduisant à trois OM et à trois niveaux énergétiques différents, l'un et plus stable que le niveau 3s (niveau liant), le suivant à la même énergie que le niveau 3s (niveau non liant) le dernier a une énergie supérieur à celle du niveau 3s (niveau antiliant).

Deux des trois électrons sont décrits par l'OM liante et le dernier par l'OM non liante.

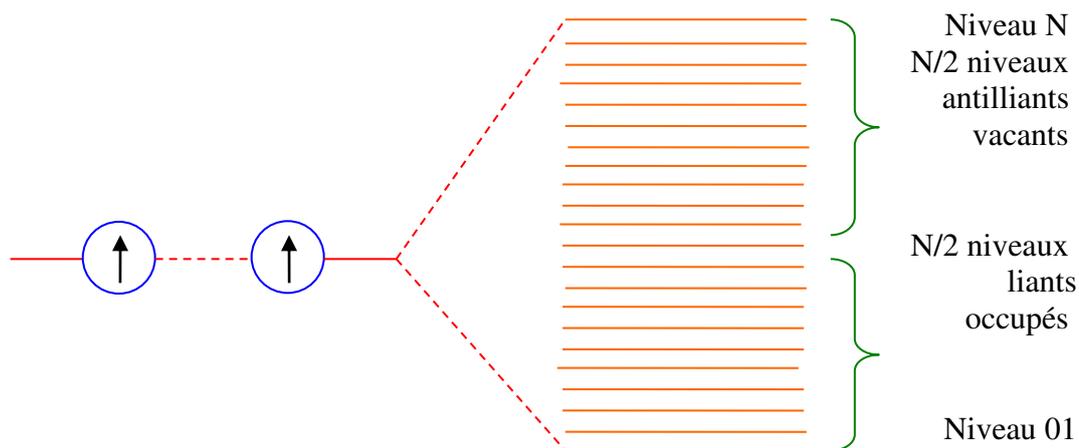


Pour quatre atomes, nous dirons quatre niveaux (3 "O" antilliant, 2 "O" avec l orbital antilliant OM3, 1 "O" et 2l OM2 liante et OM1 liante III).

Pour N atomes de sodium alignés, on aura « n » niveau énergétique parmi lesquels n/2 sont liants et n/2 antilliant, extrêmement voisins énergétiquement les uns des autres. Il y a formation d'une bande.

Les électrons de liaisons se disposent dans l'ordre des énergies croissantes sur ces niveaux. Il en résulte une importante libération d'énergie ce qui explique la bonne cohésion des métaux.

Na_n:



Nous pouvons étendre ce raisonnement dans un espace à trois dimensions, sur un cristal macroscopique de sodium. Dans l'état fondamental du cristal la bande liante est complètement occupée alors que la bande antilliant est vide, mais la différence d'énergie entre les deux bandes étant très petite il suffit de communiquer une énergie très faible aux électrons pour que des transitions puissent avoir lieu entre les deux bandes dont chacune n'est alors que partiellement occupée. Ce sont ces transitions et la délocalisation qui rend les électrons mobiles dans les cristaux métalliques et qui permettent de rendre compte des propriétés de conductibilités thermique et électriques, des propriétés optiques (pouvoir réfléchissant), de l'effet thermoïonique et de l'effet photoélectrique caractéristique des métaux.

II/ Liaisons intermoléculaires:

Elles sont toutes de nature électrostatique.

1°/ Cas des molécules non polaires (force de Van der Waals):

A un instant donné, on peut imaginer une force d'attraction ou de répulsion avec les molécules voisines polarisées selon la même nature. Ces liaisons sont faibles, elles se font et se défont à chaque instant. L'énergie d'une telle liaison est de l'ordre 2Kcal/mole.

c) Echelle d'électronégativité:

L'électronégativité d'un atome évalue sa capacité à attirer des électrons dans une liaison chimique. Nous avons vu le rôle que joue cette faculté dans le caractère plus ou moins ionique que peut avoir la liaison entre deux atomes différents.

Plusieurs définitions expérimentales de l'électronégativité ont été proposées entre deux atomes différent (A) et (B).

L'électronégativité dépend de l'énergie d'extraction d'un électron à un atome qui fournit le cation et de l'énergie de capture d'un électron supplémentaire par l'atome qui donne l'anion.

Pour cette raison, on définit l'électronégativité par:

$$x_A = \left(\frac{PI_A + AE_A}{2} \right) \cdot 0,317$$

PI : Potentiel d'ionisation de l'atome A.

AE: Affinité électronique de l'atome A.

0,317: c'est un facteur permet de faire pratiquement coïncider les valeurs numériques de Mulliken avec celles de Pauling.

III/ Géométrie de la molécule:

Dans les molécules polyatomiques, il y a formations d'orbitales moléculaires par recouvrements des orbitales atomiques. Ce recouvrement permet de prévoir qualitativement la géométrie des molécules.

Pour des molécules diatomiques nous nous sommes intéressés au problème de la formation et de la stabilité de la molécule, et dans le cas des molécules polyatomiques nous allons nous limiter au seul problème des angles de liaisons.

Il existe un certain nombre de méthodes expérimentales, comme par exemple la diffraction des rayons X ou la diffraction des neutrons; qui permettent de déterminer la géométrie des molécules.

L'expérience montre que les angles de liaisons des molécules polyatomiques ne prennent que certaines valeurs privilégiées : 180°, 120°, 109° et 90°.

La mécanique quantique permet de retrouver par le calcul la géométrie des petites molécules. Ces calculs, qui supposent un certain nombre d'approximations sont de toutes manières très longs et relativement complexes.

1°/ Théorie de l'hybridation des OA:

Cette théorie consiste à rechercher des fonctions d'onde monoélectronique qui décrivent le comportement de chacun des électrons de valence des atomes dans le champ des noyaux.

Elle a été très utilisée par les chimistes depuis Pauling; actuellement a perdu beaucoup de son intérêt.

On peut simplifier le problème en se basant sur des résultats expérimentaux. On constate que les caractéristiques d'une liaison A-B (longueur, énergie, fréquence de vibration) sont à peu de choses près invariantes d'une molécule à une autre.

L'hybridation n'est qu'un changement de base; elle n'a de réalité que sur le plan mathématique, il ne s'agit en aucun cas d'un phénomène physique qui se produirait réellement, son intérêt réside dans

le fait qu'il est toujours possible de construire des OA hybrides t_i ayant la même symétrie que la molécule dans laquelle l'atome est engagé.

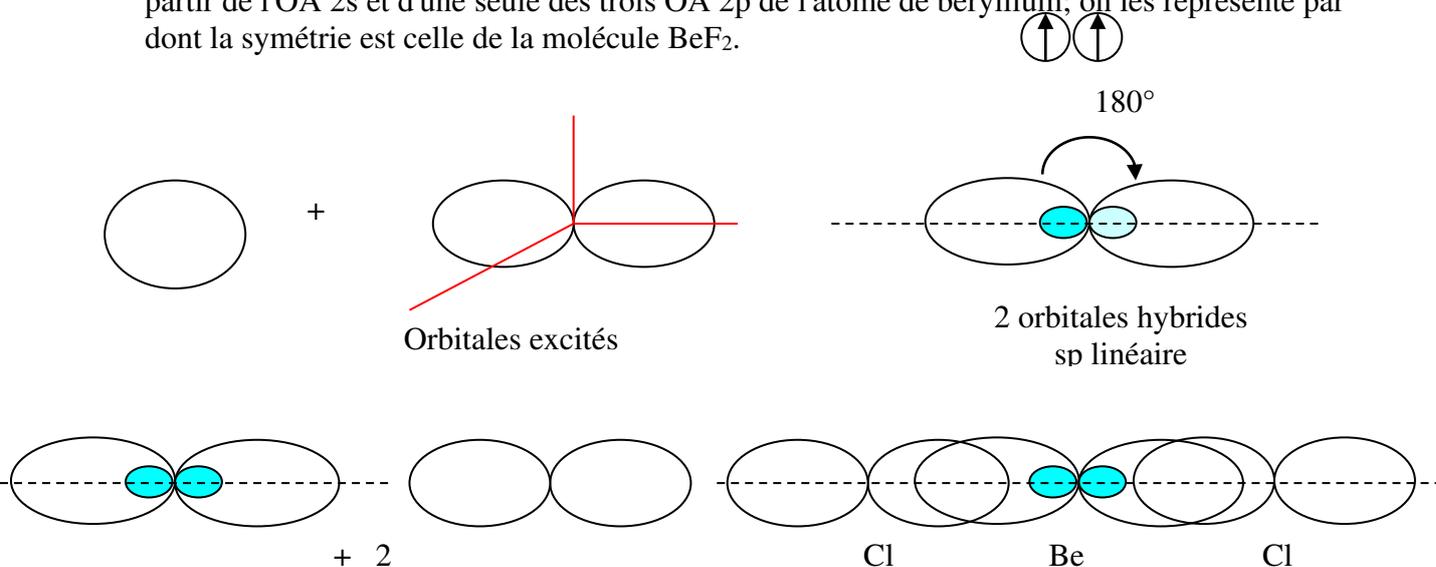
Les propriétés intrinsèques de l'atome telles que la densité électronique totale ou l'énergie électronique totale, sont bien entendu, indépendantes de la base des fonctions dans laquelle on les calcule.

a) hybridation sp (molécule linéaire):

Ce cas d'hybridation est envisagé dans le cas de l'union de deux atomes avec un atome central possédant deux électrons libres.

Soit l'atome de béryllium Be, la structure électronique stable est $1s^2 2s^2 2p^0$.

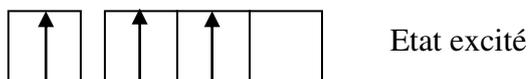
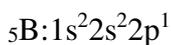
Un électron de l'orbital s passe à l'orbital p qui est vide, c'est l'état excité $2s^1 2p^1$. Ces électrons sont décrits par deux OA hybrides t_1 et t_2 . C'est deux orbitales hybrides nécessaires sont construites à partir de l'OA 2s et d'une seule des trois OA 2p de l'atome de béryllium; on les représente par dont la symétrie est celle de la molécule BeF_2 .



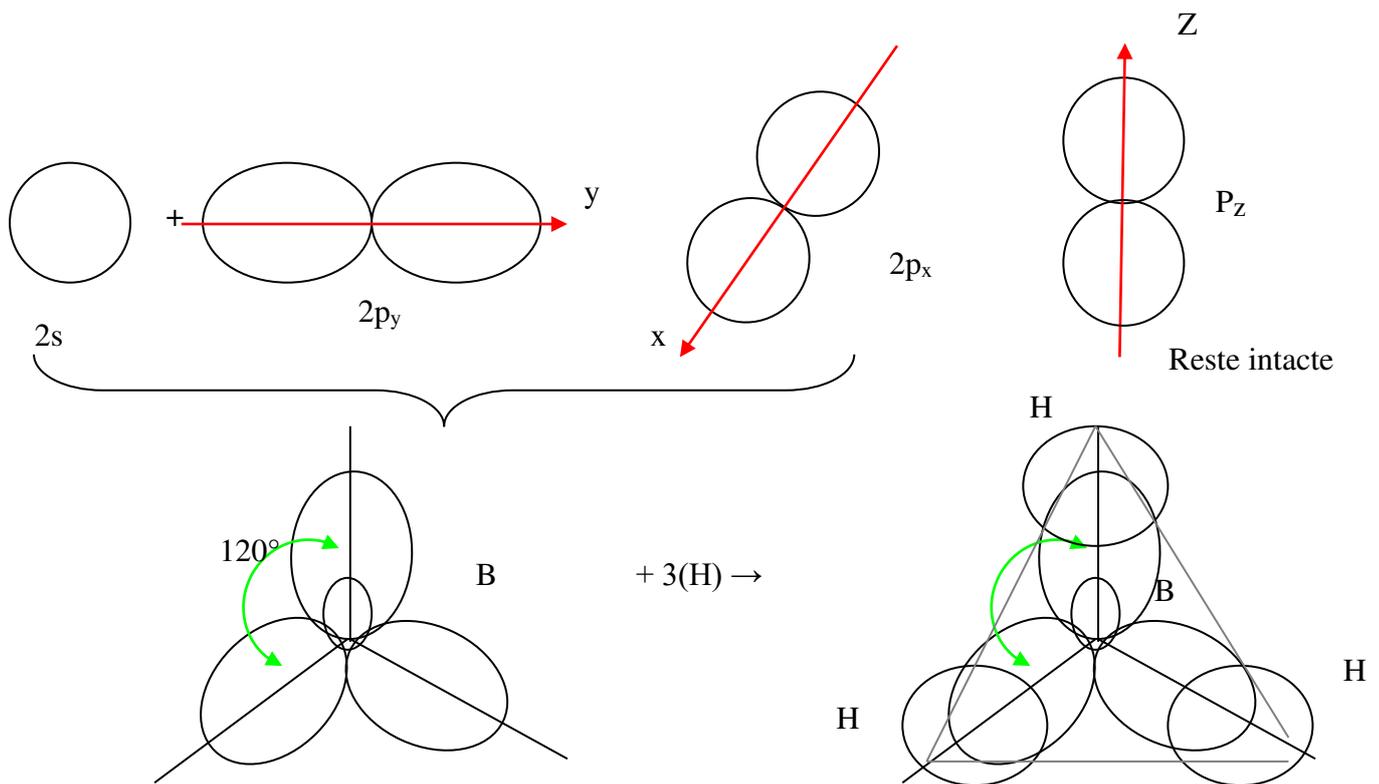
b) hybridation sp^2 (molécule plane):

Il y a un mélange de l'orbitale 2s et deux orbitales 2p. La troisième orbitale 2p ne participe pas; elle restera pure (non hybridé).

Ainsi, la molécule BH_3 est plane; les trois H sont placés aux sommets d'un triangle équilatéral dont le centre est occupé par le noyau de l'atome de bore.



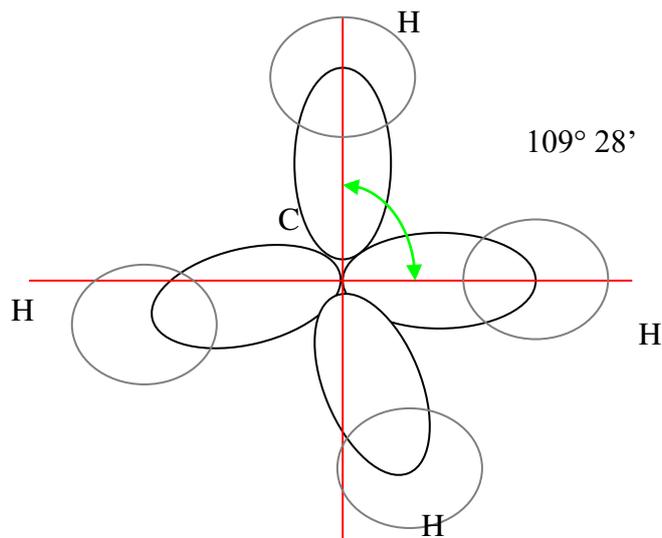
Nous aurons formation de trois orbitales hybrides sp^2 qui auront $1/3$ de caractère s et $2/3$ de caractère p (voir les exercices). Elles forment entre elles des angles de 120° .



c) hybridation sp^3 (molécule tétraédrique):

Dans la molécule de méthane CH_4 , les quatre liaisons C-H sont décrites par quatre OM liantes σ , identiques, résultant du recouvrement des quatre OA hybrides sp^3 du carbone avec les orbitales $1s$ des quatre atomes d'hydrogène. La longueur de chaque liaison C-H est de 1.09\AA et l'énergie de -100Kcal.mol^{-1} .

La géométrie de cette molécule est tétraédrique, l'angle de liaison H-C-H est de 109° (voir les exercices), le mélange de l'OA $2s$ du carbone et des trois OA $2p$ du même atome donne quatre orbitales hybrides sp^3 qui auront chacune $\frac{1}{4}$ de caractère s et $\frac{3}{4}$ de caractère p .



L'hybridation des orbitales permet d'expliquer la géométrie de nombreuses molécules ainsi que celle des complexes.

Nous donnons ci-dessous le tableau des hybridations les plus courantes:

Hybridation	Géométrie et forme	Exemple
sp	Molécule linéaire	CO ₂ , HCN
sp ²	Triangle équilatéral	Alcène, C ₆ H ₆ , BF ₃
sp ³ , sd ³	Tétraèdre	Alcane, NH ₃ , TiCl ₄
sp ² d	Carré	[PtCl ₄] ⁻²
sp ³ d	Bipyramide à base triangulaire	PCl ₅
sp ³ d ²	Octaèdre régulier	SF ₆ , [Fe(CN) ₆] ⁻⁴

2°/ Théorie VSEPR (Valence Shel Electron Pair Repulsion) prévision de la géométrie des molécules de type Ax_n:

La méthode VSEPR de Gillespie permet de prévoir la géométrie des molécules Ax_n dans lesquelles un atome central **A** est relié à « n » atomes **X** appelés ligands.

Expérimentalement, pour les molécules **AX_n**, on distingue les différentes géométries suivantes:

Elle offre l'avantage de permettre de prévoir la géométrie de molécules de façon très simple et pratiquement générale. Elle permet, par exemple, de prévoir que CO₂ est linéaire alors que NO₂ est triangulaire.

La prévision de cette géométrie est confirmée par les méthodes physico-chimiques permettant de déterminer les paramètres géométriques des molécules: diffraction des rayons X, diffraction des neutrons, spectrographie infrarouge, ultraviolette, RMN,...

a) Les règles de la VSEPR:

La théorie de la VSEPR s'appuie sur un certain nombre de règles que nous résumons:

Règle 1:

La géométrie d'une molécule est déterminée par le nombre de doublets d'électrons (doublets de liaisons σ et doublets libres) portés par la couche externe (couche de valence) de l'atome central.

Exemple : CH₄, NH₃



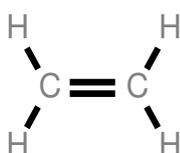
Ont un nombre de doublets égal à 4. On représentera par **E** un doublet non liant.

CH₄ sera **AX₄**
 NH₃ sera **AX₃E**.

Règle 2:

Dans le cas de liaisons multiples (doubles ou triples liaisons), seul le doublet de la liaison σ doit être pris en compte: c'est le doublet de liaison σ qui impose la géométrie.

Exemple: C₂H₄ chaque carbone comporte 3 doublets liants σ ; il est équivalent à AX₂Y.



Règle 3:

L'électronégativité de l'élément **X** lié à **A** diminue l'encombrement d'un doublet de liaison de la liaison autour de l'atome central **A**.

Règle 4:

Les doublets d'électrons se repoussent (forces électrostatiques). Cette répulsion diminue dans l'ordre suivant:

Répulsion Doublet libre > Doublet libre > Doublet liant
 doublet libre doublet liant doublet liant

Les doublets se répartissent de façon à ce que la répulsion soit minimale.

b) Application de la théorie VSEPR:

N	n	m	Type de molécules	Forme	Exemple
2	2	0	AX ₂	Segment de droite	BeCl ₂
3	3	0	AX ₃	Triangle équilatéral	BF ₃
	2	1	AX ₂ E	Forme « V »	SnCl ₂
	4	0	AX ₄	Tétraèdre régulier	CH ₄

4	3	1	AX ₃ E ₁	Pyramide à base triangulaire	NH ₃
	2	2	AX ₂ E ₂	Forme « V »	H ₂ O
5	5	0	AX ₅	Pyramide à base triangulaire	PCl ₅
	4	1	AX ₄ E ₁	Forme SF ₄	SF ₄
	3	2	AX ₃ E ₂	Forme « T »	ClF ₃
	2	3	AX ₂ E ₃	linéaire	XeF ₂

Exercice n°1:

Un faisceau d'électrons animé d'une vitesse v traverse une région dans laquelle peuvent s'exercer simultanément un champ électrique \vec{E} et un champ magnétique \vec{B} perpendiculaires entre eux et au faisceau.

Calculer la déviation y due au champ électrique à la sortie du condensateur et la déviation Y obtenue sur l'écran.

Donner l'expression littérale du rapport e/m .

Solution:

\vec{E} et \vec{B} sont perpendiculaires, les forces électrostatique agissent en sens inverse sur la particule.

Calcul de y :

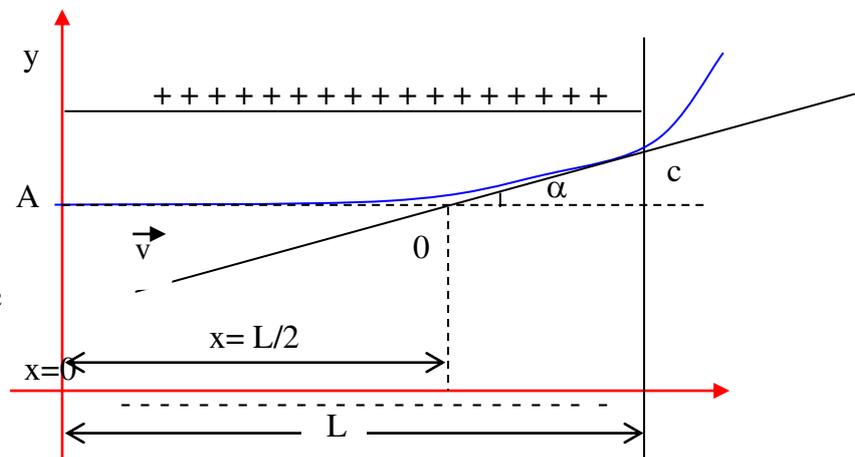
($\vec{B} = 0$) suivant l'axe \vec{xx} on a:

$$\frac{dx}{dt} = v \Rightarrow x = v.t \dots (1)$$

Suivant l'axe \vec{yy} :

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = eE \Leftrightarrow d^2 y = \frac{eE}{m} dt^2$$

$$\Rightarrow y = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} t^2 \dots (2)$$



De l'équation (1) on tire $t = \frac{x}{v}$ remplaçons dans (2) $\Rightarrow y = \frac{1}{2} \frac{eE}{mv^2} x^2$, l'équation d'une parabole.

Parmi les propriétés de la parabole; la tangente au point $x = L$ coupe l'axe xx en

$x = \frac{L}{2}$; donc $tg\alpha = \frac{CH}{OH} = \frac{y}{L/2} \Leftrightarrow tg\alpha = \frac{2y}{L} = \frac{eE}{mv^2} \frac{L^2}{L}$; c'est-à-dire $tg\alpha = \frac{eE}{mv^2} L$. L'écran se trouve à une distance D du centre de condensateur, donc:

$$\frac{2y}{L} = \frac{y}{D} \Leftrightarrow \frac{y}{D} = \frac{eE}{mv^2} L \Leftrightarrow y = \frac{eEL}{mv^2} D \dots (3)$$

La force magnétique: $f_m = BiL \dots (4)$

L'intensité i correspond au parcours d'une charge e . L'électron parcourt $l = v.t$

$$e = i.t \quad \text{et} \quad l = v.t \Leftrightarrow l = v \cdot \frac{e}{i} \Leftrightarrow l.i = v.e$$

Remplaçons dans ... (4)

$$f_m = B.v.e$$

À l'équilibre $f_E = f_m \Leftrightarrow B.v.e = eE \Leftrightarrow v = \frac{E}{B}$. Remplaçons cette expression dans (3):

$$y = \frac{eELD}{mE^2} B^2 \Rightarrow y = \frac{eELDB^2}{mE^2}$$

Le rapport e/m devient : $\frac{e}{m} = \frac{YE}{LDB^2}$; e/m est constante quelque soit le gaz.

Exercice n°2:

Un faisceau d'électrons monocinétiques de vitesse égale 40.000 km/s traverse dans le vide le champ électrique uniforme d'un condensateur plan dont les deux armatures distants de $d = 2\text{cm}$ dont une longueur $l = 5\text{cm}$ et sont parallèles à la direction du faisceau initial.

Quand on établit une DDP de U volts entre les armatures du condensateur, le faisceau subit une déviation.

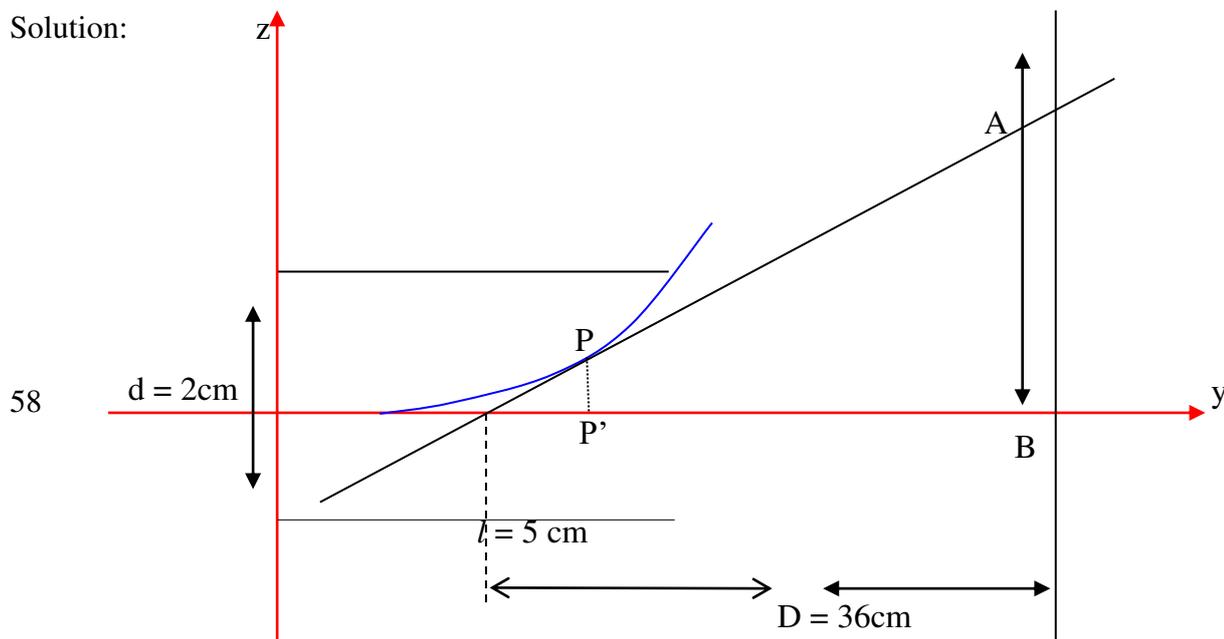
1- Etudie la trajectoire d'un électron entre les armatures du condensateur. Exprimer la déviation.

2- Calculer cette déviation pour $U = 500$ volts.

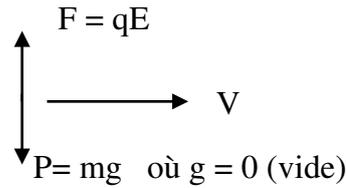
3- Calculer le déplacement du spot sur un écran fluorescent perpendiculaire à la direction initiale du faisceau et placé à la distance $D = 36\text{cm}$ du centre de ce condensateur.

4- On annule cette déviation par l'action d'un champ d'induction magnétique ayant le même domaine d'action l que le champ électrique. Exprimer la charge massique e/m de l'électron en fonction de E et B .

Solution:



1- faisceau d'électrons $v = 40000 \text{ km/s}$



L'électron est au point "o". $\vec{F} = m\vec{\gamma} = q\vec{E} \Leftrightarrow \gamma = \frac{q}{m} E$.

$q \cdot E$ et m sont des constantes, donc γ est une constante, le mouvement est uniformément accéléré dans le repère yo_z : l'électron subit une déviation de $z = \frac{1}{2} \gamma t^2 + v_{z0}t + z_0$

à $t = 0$ la particule est en "o":

$$\left. \begin{array}{l} z_0 = 0 \\ v_{z0} = 0 \end{array} \right\} z = \frac{1}{2} \frac{qE}{m} t^2 \dots (1) \text{ trajectoire est parabolique.}$$

Sur l'axe oy la particule n'est pas soumise à une accélération ($\gamma = 0$). Mouvement uniforme

$$\left. \begin{array}{l} y = v_{y0}t + y_0 \\ \text{à } t = 0 \text{ et } y_0 = 0 \text{ et } v_{y0} = v \end{array} \right\} y = vt \dots (2)$$

De l'équation (2), $t = \frac{y}{v}$, remplaçons dans (1):

$$\left. \begin{array}{l} z = \frac{1}{2} \frac{qE}{m} \left(\frac{y}{v}\right)^2 \\ z = PP' \\ y = l = OP' \end{array} \right\} \text{Problème le calcul de } PP' ? \Leftrightarrow z = \frac{1}{2} \frac{qE}{m} \frac{l^2}{v^2}$$

2-

$$\left. \begin{array}{l} E = \frac{U}{d} \Leftrightarrow z = \frac{1}{2} \frac{q}{m} \frac{U}{d} \frac{l^2}{v^2} \\ q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} \\ m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{kg} \end{array} \right\} z = \frac{1}{2} \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{9,1 \cdot 10^{-31}} \cdot \frac{(5 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 500}{2 \cdot 10^{-2} (4 \cdot 10^7)^2}$$

$$z = 34,34 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

3- Déplacement du spot :

La tangente à la parabole au point "p" coupe l'axe \vec{oy} au point "M", on peut démontrer l'abscisse à ce point comme étant $oM = \frac{1}{2}l$.

Les deux triangle MP'P et MBA sont semblable:

$$\Leftrightarrow \frac{AB}{pp'} = \frac{MB}{Mp} = \frac{36}{2,5} \Leftrightarrow AB = pp' \cdot 14,4$$

avec $pp' = z = 3,434mm$ $\Rightarrow AB = 49,45mm$

4- Il n'y a plus de déviation, l'électron n'est soumis qu'à sa vitesse qui est constante, donc le mouvement est uniforme \Rightarrow

$$\sum \vec{f} = \vec{0} \Rightarrow f_{el} = f_{mag}$$

$$\left. \begin{aligned} qE = qvB \Rightarrow v &= \frac{E}{B} \\ z &= \frac{1}{2} \frac{El}{v^2} \frac{q}{m} \end{aligned} \right\} \Leftrightarrow z = \frac{B^2 l}{2E} \frac{q}{m}$$

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{q}{m} &= \frac{2Ez}{B^2 l} \\ \frac{AB}{z} &= \frac{MB}{MP'} \Rightarrow z = \frac{AB \cdot MP'}{MB} \end{aligned} \right\} \frac{q}{m} = \frac{2E \cdot AB \cdot MP'}{B^2 l \cdot MB} = \frac{2E \cdot AB \cdot l}{B^2 l \cdot D}$$

$$\frac{q}{m} = \frac{E \cdot AB}{B^2 D}$$

$$AB = 49,45mm \text{ et } D = 360mm \Leftrightarrow \frac{q}{m} = \frac{49,45}{360} \frac{E}{B^2}$$

$$\frac{q}{m} = 0,14 \frac{E}{B^2}$$

Exercice n°3

I/ On considère un faisceau monocinétique d'électrons dans le vide les électrons animés d'une vitesse v subissent à partir de "o" et sur une distance de $d = 10cm$; l'action conjuguées d'un champ électrique \vec{E} et d'un champ magnétique \vec{H} perpendiculaire entre eux et à la direction du faisceau. On agit sur l'intensité de ces champs de telle sorte que le faisceau ne soit pas dévié.

Les valeurs sont : $H = 10^4/4\pi$ ampère.tour/m, $E = 50.000$ v/m.

II/ Dans une seconde expérience, et sans rien modifier au montage précédent, on coupe le champ magnétique. On constate alors que la déviation du faisceau le long de yy' est 1.76 cm. Calculer la vitesse des électrons.

Déduire de cette expérience la valeur de charge massique e/m des électrons.

On donne: μ_0 (perméabilité du vide) = $4\pi \cdot 10^{-7}$

Solution 1:

1- Lorsque les champs agissent simultanément, l'électron est soumis à deux forces antagonistes \vec{F}_1 et \vec{F}_2 .

\vec{F}_1 : Force électromagnétique dirigée suivant $\vec{o'y}$.

$$\vec{F}_1 = Be.v \text{ avec } B = \mu_0 H$$

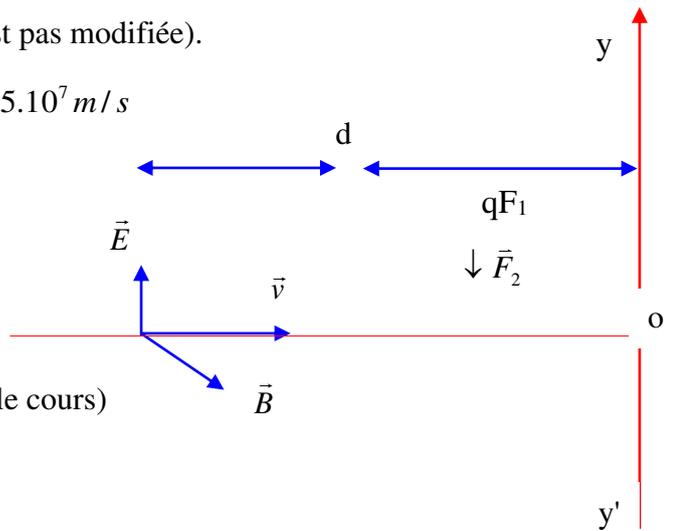
\vec{F}_2 : Force électrostatique dirigée suivant $\vec{o'y'}$

$$\vec{F}_2 = eE$$

$\vec{F}_1 = \vec{F}_2$ (La trajectoire des électrons n'est pas modifiée).

$$\Rightarrow Be.v = eE \text{ donc } v = \frac{E}{B} = \frac{5.10^4 4\pi}{4\pi.10^{-7}.10^4} = 5.10^7 \text{ m/s}$$

$$v = 5.10^7 \text{ m/s}$$



2-le champ électrique agissant seul: (Voir le cours)

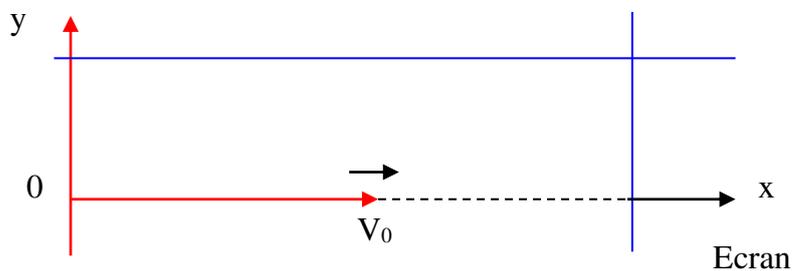
$$Y = \frac{eE}{2mv^2} d^2$$

$$\frac{e}{m} = \frac{2Yv^2}{E.d^2} = \frac{2.1,76.10^{-2} (5.10^7)^2}{5.10^4.10^{-2}} = 1,76.10^{11} \text{ C/kg}$$

$$\boxed{\frac{e}{m} = 1,76.10^{11} \text{ C/kg}}$$

Exercice n°4 :

Un condensateur plan placé dans le vide et ayant des armatures horizontales de longueur 0,10 m.



Le champ électrique uniforme créé entre les armatures est perpendiculaire à celles-ci. Dans ce champ une charge électrique est soumise à une force qui est proportionnelle à sa valeur q (une charge q = 1 Coulomb subit une force $f = 10^5$ newton).

Un pinceau d'électron pénètre au milieu du condensateur avec une vitesse $v = 5.10^7$ m/s.

1- Montrer que pour un électron de masse m et de charge électrique e , le poids est négligeable par rapport à la force électrique \vec{f} qui lui est appliquée, dans la suite du problème le poids sera négligé.

2- Dans le repère xoy , établir l'équation de la trajectoire d'un électron en fonction de f, v_0 et m .

3- On pose un écran permettant de repérer le point d'impact des électrons à la sortie du champ électrique calculer la variation d'ordonnée du point d'impact des électrons quand le champ n'existe pas puis est établi.

On donne $g = 9,80$ m/s², $m = 9.10^{-31}$ kg, $e = 1,6.10^{-19}$ C.

Solution:

Dans ce problème nous négligeons les effets relativistes, nous considérons la masse de l'électron comme invariable.

1- Entre les armatures du condensateur, l'électron est soumis à deux forces:

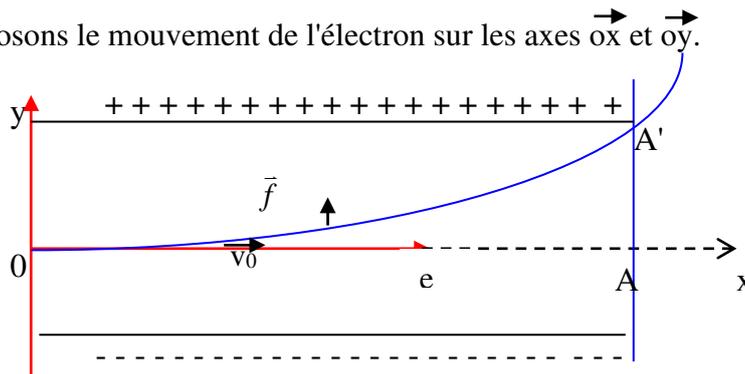
Son poids $P = mg$ et la force électrostatique $f = eE$ (E étant ici la constante de proportionnalité entre la charge et la force, c'est le champ électrique, d'après l'énoncé $E = 10^5$ NC⁻¹)

$$P = mg = 9.10^{-31}.9,81 = 8,8.10^{-30} \text{ N}$$

$$f = eE = 1,6.10^{-19}.10^5 = 1,6.10^{-14}$$

$$\frac{f}{P} = \frac{1,6.10^{-14}}{8,8.10^{-30}} = 2.10^{15} \text{ la force électrostatique est } 2.10^{15} \text{ plus importante que le poids de l'électron.}$$

2- Décomposons le mouvement de l'électron sur les axes \vec{ox} et \vec{oy} .



Selon l'axe \vec{ox} :

L'électron ne subit aucune force, son mouvement dans cette direction suivra une loi linéaire

$$x = v.t \dots (1)$$

On prend l'origine du temps l'instant où l'électron passe au point "o".

Selon l'axe \vec{oy} :

L'électron est soumis à \vec{P} et à la force électrostatique \vec{f} .

D'après la relation fondamentale de la dynamique $f = m\gamma$; on déduit $\gamma = \frac{f}{m}$. Donc on peut écrire

l'équation du mouvement:

$$y = \frac{1}{2} \frac{f}{m} t^2 = \frac{1}{2} E \frac{e}{m} t^2 \dots (2)$$

De (1) et (2), y devient:

$$y = \frac{1}{2} E \frac{e x^2}{m v_0^2}$$

$$y = \frac{1}{2} 10^5 \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{9 \cdot 10^{-31}} \frac{x^2}{(5 \cdot 10^7)^2}$$

$$\Rightarrow y = 3,55 \cdot x^2$$

3- En l'absence du champ électrique, le point d'impact des électrons sera situé au milieu de l'écran (A). Dans ce cas, la trajectoire des électrons coïncide avec l'axe ox.

En présence du champ électrique, la trajectoire des électrons sera modifiée, le point d'impact étant alors en (A').

L'effet du champ électrique se fait sentir sur la longueur l du condensateur, et la déviation AA' est égale à y.

$$y = \frac{1}{2} E \frac{e l^2}{m v_0^2} = 3,55 l^2$$

Application numérique: $y = 3,55 (0,1)^2 = 3,55 \text{ cm}$
 $y = 3,55 \text{ cm}.$

Exercice n°5:

Dans un dispositif du type Millikan, la chute libre dans l'air d'une gouttelette d'huile est de 2,61 mm en 12 secondes.

1- Calculer le rayon et la vitesse de la gouttelette, en négligeant la poussée d'Archimède.

2- Sous l'effet d'une ionisation de l'air par un faisceau des rayons X, cette gouttelette prend la charge q, on applique au plateau supérieur du condensateur un potentiel supérieur de 6490 volts à celui du plateau inférieur, ces deux plateaux sont distants de 2 cm. La gouttelette chargée reste en équilibre indifférent lorsqu'elle se trouve entre les deux plateaux.

Calculer la charge q pris par la gouttelette.

3- Après avoir restée un certain temps en équilibre, elle remonte avec une vitesse de $2,174 \cdot 10^{-2}$ cm/s.

Calculer la nouvelle charge q'. Déduire la valeur de la charge élémentaire.

Donnée: ρ (Huile) = 900 Kg/m³, μ coefficient de viscosité de l'air est de $1,8 \cdot 10^{-6}$ MKSA. $g = 9,81$ m/s.

Solution2:

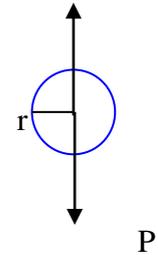
Les ions formés à partir des molécules d'air adhèrent aux gouttelettes d'huile en leur donnant une charge électrique. Le microscope permet de suivre le mouvement de la gouttelette.

1- La poussée d'Archimède étant négligeable, la gouttelette est soumise en l'absence de champ électrique à deux forces:

$\vec{P} = m\vec{g}$ est la force de viscosité (ou stockes): \vec{f} de sens inverse au mouvement de la gouttelette.

$\vec{f} = 6\pi\mu r\vec{v}_1$, r et v sont respectivement le rayon et la vitesse de la gouttelette.

$$\left. \begin{aligned} \vec{P} = \vec{f} &\Leftrightarrow mg = 6\pi\mu r v_1 \\ \text{À l'équilibre on a } \rho = \frac{m}{V} &\Rightarrow m = \rho V \\ \text{le volume } V &= \frac{4}{3}\pi r^3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \rho V \cdot g = 6\pi\mu r v_1$$



$$\rho \frac{4\pi}{3} r^3 g = 6\pi\mu r v_1 \Leftrightarrow \rho g \frac{2}{3} r^2 = 3\mu v_1 \Leftrightarrow r = 3\sqrt{\frac{\mu v_1}{2\rho g}}$$

Application numérique:

La vitesse limite $v_1 = \frac{2,61}{12} \cdot 10^{-3} = 2,175 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$

$$r = 3\sqrt{\frac{18 \cdot 10^{-6} \cdot 2,175 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 900 \cdot 9,81}} = 0,141 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$m = \rho V = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 = 900 \cdot \frac{4}{3} \pi (0,141 \cdot 10^{-5})^3$$

$$m = 10,56 \cdot 10^{-15} \text{ Kg}$$

2- En présence du champ électrique la gouttelette est immobile la force coulombienne équilibre la pesanteur.

$$\vec{F}_e = \vec{P} \Leftrightarrow qE = mg \Leftrightarrow q = \frac{m}{E} g$$

E: l'intensité du champ électrique

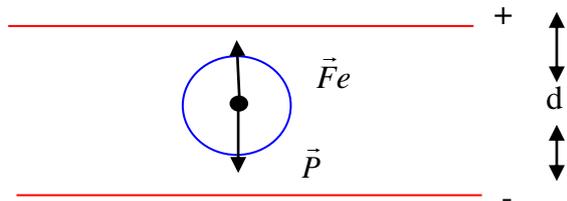
Application numérique:

$$E = \frac{\Delta U}{d} = \frac{-6400}{2 \cdot 10^{-2}} = -3245 \cdot 10^2 \text{ V/m}$$

$$q = -\frac{10,56 \cdot 10^{-15} \cdot 9,81}{3245 \cdot 10^2} \approx -3 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Donc

$$q = 2e$$



3- La gouttelette remonte avec une vitesse v_2 . La résistance de l'air agit cette fois dans le même sens que la pesanteur.

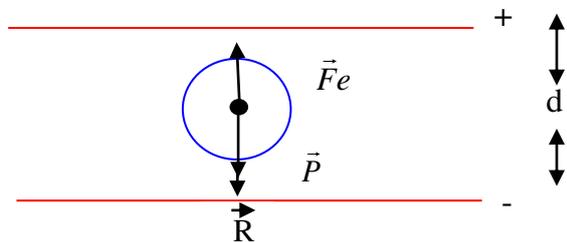
La vitesse limite v_2 est atteinte à l'équilibre.

$$\vec{F}_e = \vec{P} + \vec{R} \Leftrightarrow F_e = P + R \Leftrightarrow$$

$$q' E = mg + 6\pi\mu r v_2$$

$$\text{avec } mg = 6\pi\mu r v_1$$

$$q' E = mg + \frac{mg}{v_1} v_2 \Leftrightarrow q' = \frac{mg}{E} \left(1 + \frac{v_2}{v_1}\right)$$



Application numérique:

$$q' = \frac{10,56 \cdot 10^{-14} \cdot 9,81}{-3245 \cdot 10^{+2}} \left(1 + \frac{2,174 \cdot 10^{-4}}{2,175 \cdot 10^{-4}}\right)$$

$$q' = -6,4 \cdot 10^{-19} \text{ C, donc } \boxed{q' = 4e}$$

Exercice n°6:

Calcule littéral de la charge q d'une gouttelette d'huile dans l'expérience de Millikan.

Solution:

Quatre forces au maximum s'exercent sur une gouttelette d'huile, elles sont égales.

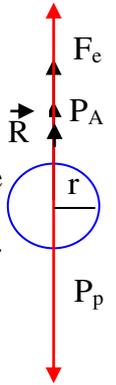
$F = qE$ Force électrique.

$R = 6\pi\mu r v$ Force qui s'oppose au déplacement de la gouttelette. Force de

stock.

$P_A = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho' \cdot g$ La poussée d'Archimède s'oppose à la force de pesanteur.

$P_p = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \cdot g$ La force de pesanteur.



Supposons que la force électrique F_e est la force de pesanteur sont de sens contraire. Nous sommes en présence des forces comme l'indique la figure.

Pas de champ électrique, la vitesse est alors v_1 (de haut en bas).

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho' g + 6\pi\mu r v_1 \Rightarrow \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho') = 6\pi\mu r v_1.$$

L'existence du champ électrique, la vitesse est alors v_2 (de haut en bas $v_2 < v_1$).

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho' g + 6\pi\mu r v_2 + qE \Rightarrow \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho') = 6\pi\mu r v_2 + qE.$$

A partir de (1); on déduit le rayon de la gouttelette

$$\frac{2}{3} r^2 g (\rho - \rho') = 3\mu v_1 \Leftrightarrow r = 3 \sqrt{\frac{\mu v_1}{2g(\rho - \rho')}}.$$

De (1) et (2) on peut déduire l'égalité suivante:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho') = 6\pi\mu r v_1 = 6\pi\mu r v_2 + qE.$$

$$\Rightarrow 6\pi\mu r v_1 = 6\pi\mu r v_2 + qE \Leftrightarrow q = \frac{6\pi\mu r (v_1 - v_2)}{E}$$

Les expériences ont montré que la charge mesurée, suivant les gouttelettes observées, peut prendre différentes valeurs qui sont toutes un multiple entier d'une valeur élémentaire

$$\boxed{q = ne \text{ avec } n \in \mathbb{N}^*}$$

Exercice n°7:

Dans le dispositif de Millikan le mouvement de gouttelettes de différentes charges en fonction de la variation du champ électrique a donné le résultat suivant:

1- En absence du champ électrique ($E = 0$), la chute libre dans l'air de la gouttelette est de 3,2cm en 10 secondes.

Calculer le rayon et la masse de la gouttelette.

2- en appliquant un champ électrique $E = 450000$ V/m, la gouttelette remonte d'une vitesse limite $v_1 = 0.118$ mm/s.

Calculer la charge q_1 de la gouttelette.

3- La gouttelette est en équilibre entre les deux plateaux du condensateur lorsque $E = 247000$ V/m. Calculer la charge q_2 de la gouttelette.

4- A la même valeur du champ électrique que précédemment, la gouttelette descend d'une vitesse limite $v_2 = 0,1587$ mm/s.

Calculer la charge q_3 de la gouttelette.

5- Comparer les différentes charges calculées et déduire la charge élémentaire.

Donnés : $\eta = 1.82 \cdot 10^{-5}$ MKSA $g = 9.81$ m/s² $\rho = 1.26 \cdot 10^3$ kg/m³

Solution:

1- $E = 0$

La poussé d'Archimède est négligeable donc $P = mg$ et la force de Stokes qui sont égales.

$$mg = 6\pi\mu r v_1 \text{ avec } m = \rho v \text{ et } V = \frac{4}{3}\pi r^3 \text{ (Voir l'exercice n°5).}$$

$$\Rightarrow r = 3 \sqrt{\frac{\mu v_1}{2\rho g}}$$

Application numérique:

$$r = 3 \sqrt{\frac{1,82 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{3,2 \cdot 10^{-2}}{10}}{2 \cdot 1,26 \cdot 10^3 \cdot 9,81}}$$

$$= 0,46 \cdot 10^{-5} \text{ m} \Leftrightarrow r = 0,46 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$m = \rho \cdot V = 1,26 \cdot 10^3 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 1,26 \cdot 10^3 \cdot \frac{4}{3} \pi (0,46 \cdot 10^{-5})^3$$

$$m = 0,514 \cdot 10^{-12} \text{ Kg}$$

2- En appliquant un champ électrique $E = 450000$ V/m la gouttelette remonte avec une vitesse limite $v_1 = 0,118$ mm/s.

$$F_e = P + R \Rightarrow q_1 E = mg + 6\pi\mu r v_1$$

$$q_1 = \frac{mg + 6\pi\mu r v_1}{E} = \frac{0,513 \cdot 10^{-12} \cdot 9,81 + 6\pi \cdot 1,82 \cdot 10^{-5} \cdot 0,46 \cdot 10^{-5} \cdot 0,118 \cdot 10^{-3}}{450000}$$

$$q_1 = 116,2 \cdot 10^{-19} \text{ C.}$$

3- La gouttelette est en équilibre avec $E = 247000 \text{ V/m}$.

$$F_e = mg \Leftrightarrow q_2 E = mg \Leftrightarrow q_2 = \frac{mg}{E}$$

$$q_2 = \frac{0,513 \cdot 10^{-12} \cdot 9,81}{247000} = 204 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

4- $E = 247000 \text{ V/m}$ la gouttelette descend avec une vitesse $v_2 = 0,1587 \text{ m/s}$.

$$\vec{F}_e + \vec{P} = \vec{R} \Leftrightarrow F_e + P = R \Leftrightarrow q_3 E + mg = 6\pi\mu r v_2$$

$$q_3 E = 6\pi\mu r v_2 - mg \Leftrightarrow q_3 = \left(\frac{v_2}{v_1} - 1 \right) \frac{mg}{E}$$

$$q_3 = \left(\frac{0,1587 \cdot 10^{-3}}{0,118 \cdot 10^{-3}} - 1 \right) \frac{0,513 \cdot 10^{-12} \cdot 9,81}{247000}$$

$$q_3 = 70,27 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

5- La charge électrique:

$$q_1 = 116 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 72,5 e^-$$

$$q_2 = 204 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 127,5 e^-$$

$$q_3 = 70,22 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 44 e^-$$

Exercice n°8:

Une lampe à vapeur de cadmium, dont la lumière est convenablement filtrée, laisse passer deux radiations monochromatiques de longueurs d'onde respectives:

$$\lambda_1 = 0,67 \mu\text{m} \text{ et } \lambda_2 = 0,48 \mu\text{m}.$$

Cette source lumineuse éclaire un dispositif approprié permettant d'obtenir deux sources ponctuelles S_1 et S_2 synchrones, cohérentes et de même amplitude pour chacune des radiations ci-dessus et distantes l'une de l'autre de 3mm .

Un écran (E) est placé à 2 m du plan des sources et parallèlement à celui-ci. Le plan de symétrie du dispositif est perpendiculaire au plan des sources S_1 et S_2 et passe par leur milieu, comme l'indique la figure suivante:



1- Expliquer pourquoi la frange centrale correspond à une frange brillante pour chacune des deux radiations.

2- Calculer numériquement l'interfrange pour chaque système de franges.

3- Déterminer la plus petite distance x à la frange centrale, telle que l'on trouve une frange identique à cette dernière, c'est-à-dire où les franges brillantes de chaque système coïncident à nouveau.

Solution:

1- Quel que soit le dispositif utilisé pour obtenir les sources ponctuelles S_1 et S_2 (fentes de Young ou miroirs de Fresnel), il existe sur l'écran un point pour le quel deux rayons lumineux partant ensemble de la source (donc en phase) en utilisant deux chemins distincts, y accéderont en même temps. De ce fait ils y arriveront également en phase, l'interférence qui en résultera sera donc constructive et ce quelle que soit la longueur d'onde du rayonnement.

En fait, il n'y a pas qu'un point sur l'écran qui possède cette propriété, mais tout un ensemble de points qui globalement définissent la frange brillante centrale.

2- De manière générale, l'interfrange est $i = \frac{\lambda D}{a}$; on en déduit pour les longueurs d'ondes respectives.

$$i_1 = \frac{\lambda_1 D}{a} = 0,427 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad \text{et} \quad i_2 = \frac{\lambda_2 D}{a} = 0,32 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

3- Supposons que la frange brillante d'ordre n_1 , correspondant à la longueur d'onde λ_1 , se superpose avec celle d'ordre n_2 correspondant à λ_2 , la frange brillante centrale étant comptée d'ordre zéro. La distance entre cette superposition et la frange centrale sera $n_1 i_1 = n_2 i_2$.

On en déduit donc le rapport:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{i_2}{i_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{3}{4} \Leftrightarrow 4n_1 = 3n_2$$

La première coïncidence sera obtenue pour $n_1 = 3$ et $n_2 = 4$; à la quelle $x = 3i_1 = 4i_2 = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

(La seconde coïncidence aura lieu pour $n_1 = 6$ et $n_2 = 8$).

Exercice n°9:

On rappelle que l'unité de masse atomique (u.m.a) est égale $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, que la charge élémentaire est $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et que la célérité de la lumière dans le vide est $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$.

I/1- On bombarde des noyaux de lithium ${}^7_3\text{Li}$ par des protons ${}^1_1\text{H}$. Les produits de la réaction entre un noyau de lithium et un proton sont deux particules α d'égale énergie.

Ecrire l'équation de la réaction en utilisant les lois de conservation.

2- La masse de ${}^7_3\text{Li}$ est $7,0160 \text{ u.m.a}$, la masse de ${}^1_1\text{H}$ est $1,0078 \text{ u.m.a}$ et la masse d'une particule α est $4,0026 \text{ u.m.a}$.

Quelle est l'énergie libérée par cette réaction (l'énergie cinétique du proton est considérée comme négligeable)?

3- On suppose que toute l'énergie libérée par la réaction est transformée en énergie cinétique des particules α .

Calculer la vitesse des particules α émises.

II/ Dans une autre expérience (voir la figure), les particules α arrivent en C avec une vitesse horizontale $v = 20 \cdot 10^3 \text{ Km/s}$ entre deux plateaux horizontaux P_1 et P_2 d'un condensateur plan. La distance entre les plateaux est $d = 5 \text{ cm}$ et la longueur des plateaux est $l = 20 \text{ cm}$.

Quand $V_{P_1} - V_{P_2} = 0$, les particules sortent du condensateur C_1 .

Quand $V_{P1} - V_{P2} = 50.000$ volts, un champ électrique uniforme \vec{E} de direction normale au plan des plateaux s'établit entre les deux armatures du

condensateur, l'intensité du champ électrique \vec{E} est:

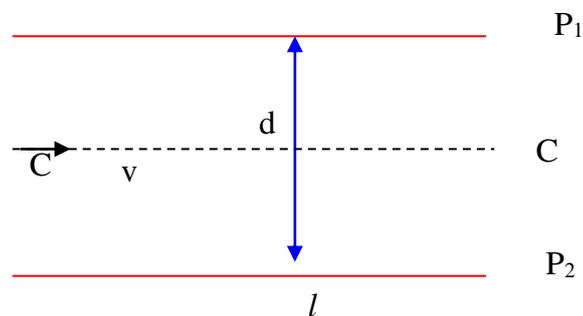
$$\left| \frac{V_{P1} - V_{P2}}{d} \right|$$

Les particules sortent du champ électrique en un point C_2 , et on note $C_1C_2 = y$.

On rappelle qu'une charge q , placée dans un champ électrique \vec{E} , est soumise à une force $\vec{F} = q\vec{E}$.

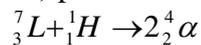
1- Faire un bilan des forces agissant sur la particule α et montrer que son poids est négligeable devant la force électrique. Prendre $g = 9,81 \text{ m/s}^2$

2- Calculer la déviation y .



Solution:

1/1- Les lois de conservation du total des nombres de masse (indices supérieurs) et des charges (indices inférieurs) permettent d'écrire:



Une particule α ou hélion, est en effet constituée de 4 nucléons: 2 protons et 2 neutrons.

2- Masse des particules incidentes:

$$7,0160 + 1,0078 = 8,0238 \text{ u.m.a}$$

Masse des particules produites:

$$4,0026 \cdot 2 = 8,0052 \text{ u.m.a}$$

Défaut de masse:

$$\Delta m = 0,0186 \text{ u.m.a}$$

Par la relation d'Einstein, l'énergie libérée du fait de la disparition de Δm :

$$\Delta m = 0,0186 \text{ u.m.a} = 0,0186 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ Kg.}$$

$$\text{Vaut: } \Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 0,0186 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 2,80 \cdot 10^{-12} \text{ j.}$$

Ou encore:

$$\Delta E = \frac{2,80 \cdot 10^{-12}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 17,5 \cdot 10^6 \text{ eV} = 17,5 \text{ MeV.}$$

(Car $1 \text{ j} = 1 \text{ C} \cdot \text{V}$ et $1 \text{ C} = 1/1,6 \cdot 10^{-19} \text{ e}$).

3- Si les deux particules α émises se partagent cette énergie E sous forme d'énergie cinétique, leur vitesse v est telle que $2\left(\frac{1}{2}\right)m_{\alpha}v^2 = \Delta E$, d'où:

$$m_{\alpha}v^2 = \Delta mc^2 \Rightarrow v = c \sqrt{\frac{\Delta m}{m_{\alpha}}} = 3.10^8 \sqrt{\frac{0,0186}{4,0026}} = 20,5.10^6 \text{ m/s.}$$

II/

1- La force électrique s'exerçant sur une particule α , de charge $q = 2e$, a pour intensité:

$$F = qE = \frac{2e}{d}(V_{P1} - V_{P2}) = \frac{2.1,6.10^{-19}.50000}{0,05} = 3,2.10^{-13} \text{ N.}$$

Le poids de la particule n'est que:

$$g.m_{\alpha} = 9,8.4,1,67.10^{-27} \text{ N} = 6,5.10^{-28} \text{ N.}$$

5.10^{+12} fois plus petite que la force électrique, *il peut être négligé devant elle.*

2- Sous l'effet de la force \vec{F} , la particule α subit une accélération γ de direction constamment perpendiculaire aux plateaux du condensateur et dont l'intensité est:

$$\gamma = \frac{F}{m_{\alpha}} \text{ constante. Son mouvement, uniforme en projection sur Cx, axe porteur de la vitesse}$$

initiale v (d'où $x = v.t$), est donc $\vec{\text{uniformément}} \text{ accélère en projection sur C}_1\text{y:}$

$$y = \frac{1}{2} \gamma t^2$$

(La trajectoire est un arc de parabole de sommet C (voir le cours), tangent à \vec{v} en C). Pour

$\gamma = \frac{F}{m_{\alpha}}$ et $t = \frac{l}{v}$ la déviation est donc:

$$y = \frac{1}{2} \frac{Fl^2}{v^2 m_{\alpha}} \Leftrightarrow y = \frac{1}{2} 3,2.10^{-13} \cdot \frac{0,20^2}{(20.10^6)^2 \cdot 4,1,67.10^{-27}} = 2,4.10^{-3} \text{ m}$$

$$y = 2,4 \text{ mm}$$

Exercice n°10:

Soit des neutrons provenant de béryllium ${}^9_4\text{Be}$ bombardé par des particules α émises par du polonium ${}^{210}_{84}\text{Po}$.

1- Ecrire les équations des deux réactions nucléaires correspondant.

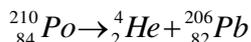
a) à l'émission d'une particule α par le polonium avec production de plomb.

b) à l'expulsion d'un neutron par le noyau de béryllium heurté par une particule α , avec production de carbone.

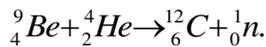
2- Si le neutron émis a une énergie cinétique $E_c = 2\text{MeV}$, calculer sa vitesse. On donne: masse du neutron = $1,67.10^{-27} \text{ Kg}$; charge d'un électron = $1,6.10^{-19} \text{ C}$.

Solution:

1- a) Les lois de la conservation de masses et des charges permettent d'écrire:



b) De même:



2- La vitesse est donnée à partir de l'énergie cinétique par la relation:

$$v = \sqrt{\frac{2E_c}{m}}; \text{ en joules nous aurons:}$$

$$Ec = 2.10^6 \cdot 1,6.10^{-19} = 3,2.10^{-13} \text{ j}$$

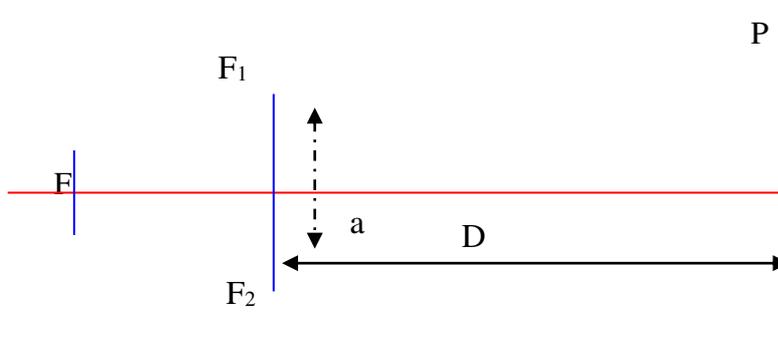
$$\text{donc } v = \sqrt{\frac{2 \cdot 3,2.10^{-13}}{1,67.10^{-27}}} \approx 19,6.10^3 \text{ m/s}$$

$$v = 19,6 \text{ Km/s}$$

Exercice n°11:

Des perturbations mettant en jeu des énergies moins importantes peuvent n'affecter que les couches électroniques des atomes et se traduisent par une émission de lumière.

On réalise l'expérience d'Young dans l'air en éclairant deux fentes fines, parallèles, identiques F_1 et F_2 , distantes de a , perpendiculaires au plan de la figure, par un pinceau de lumière monochromatique, issu d'une fente F , parallèle à F_1 et F_2 et situé dans le plan médiateur de F_1F_2 (voir le Figure).



a) avec un tel dispositif, et en raison de phénomènes de diffraction qu'il n'est pas utile de détailler davantage, les deux fentes F_1 et F_2 se comportent comme deux sources de lumière, indépendantes et cohérentes. Ces deux sources sont en phase lorsque F est à égale distance de F_1 et F_2 .

On observe donc des franges d'interférence sur un écran (P), parallèle au plan des fentes et situé à une distance D du plan des fentes F_1 et F_2 , on mesure sur l'écran, la largeur l de n interfranges consécutifs. Etablir la relation existant entre la longueur d'onde λ_1 de la radiation utilisée, a , D , n et l .
Application numérique: Déterminer la valeur de a si:

$$D = 1\text{m}; n = 12; l = 3,45 \text{ mm}; \lambda_1 = 0,460 \mu\text{m}.$$

b) La fente F et maintenant éclairée simultanément par deux radiations de longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . Ces deux radiations existent, sans que leur longueur d'onde soit modifiée, dans la lumière issue de chacune des fentes F_1 et F_2 . Qu'observe t-on sur l'écran?

A quelques distance du plan médiateur de F_1 et F_2 les franges brillantes correspondant aux deux radiations sont-elles en coïncidence sur l'écran (P)?

Application numérique : $\lambda_1 = 0,960 \mu\text{m}$.

Solution:

a) Nous supposons comme la relation classique: $i = \lambda \frac{D}{a}$. On en tire: $l = i.n = n.\lambda_1 \frac{D}{a}$.

Remarque:

L'énoncé laisse planer un doute sur la nécessité de démontrer la relation $i = \lambda \frac{D}{a}$; nous n'avons pas fait cette démonstration, car les étudiants peuvent la trouver dans les manuels de physique de terminal.

Application numérique: $a = n\lambda_1 \frac{D}{l} = 1,6.10^{-3} m$
 $a = 1,6 mm$

b) Puisque il y'a deux radiations de longueur d'onde λ_1 et λ_2 , il y a évidemment deux interfranges i_1 et i_2 ; on verra donc deux systèmes de franges d'écartements différents, la frange centrale étant brillante pour les deux systèmes.

La relation $i = \lambda \frac{D}{a}$ montre que i est proportionnel à λ .

$$i_1/i_2 = \lambda_1/\lambda_2 = 46/69 = 2/3$$

On en tire: $3i_1 = 2i_2$, ce qui signifie que la troisième frange brillante de la première radiation coïncide avec la deuxième de l'autre. La première distance à laquelle se produit la coïncidence, à partir de la frange centrale est:

$$d = 2i_2 = 2\lambda_2 \frac{D}{a} = 0,86 mm$$

La coïncidence se reproduit évidemment tous les 0,86 mm.

Exercice n°12:

Dans un réacteur nucléaire surrégénérateur, des neutrons issus de la fission d'un noyau d'uranium $^{235}_{92}U$, peuvent transformer un noyau d'uranium $^{238}_{92}U$ inutilisable en tant que combustible nucléaire en plutonium $^{239}_{94}Pu$ qui, lui est un noyau fissile.

On envisage la succession de réactions nucléaires:

Un noyau $^{235}_{92}U$ subit une fission qui libère des neutrons, les quatre réactions nucléaires suivantes sont alors possibles successivement.

1-un noyau $^{238}_{92}U$ capture un de ces neutrons;

2-le noyau obtenu subit alors une désintégration de type β^- ;

3-le nouveau noyau obtenu subit une nouvelle désintégration de type β^- ;

4-le dernier noyau formé subit en fin une désintégration de type α .

1/ Bilan d'une réaction de fission. Écrire des réactions nucléaires.

a) La fission d'un atome $^{235}_{92}U$ dégage en moyenne une énergie de 200 Mev.

Combien de fissions par seconde n_f se produisent dans un réacteur nucléaire dont la puissance est 2 mégawatts ? Quelle est la quantité M d' $^{235}_{92}U$ exprimée en Kg et en g, utilisée chaque jour dans tel réacteur ?

On donne : $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ joule}$.

$1 \text{ Mw} = 10^6 \text{ Watts}$.

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

b) Ecrire les schémas des quatre réactions nucléaires dans l'ordre 1, 2, 3 et 4.

Vérifier que l' ${}_{92}^{235}\text{U}$ se reforme au cours de la réaction 4.

On énoncera les deux lois de conservation qui permettent d'écrire ces schémas.

On donne : Nombre de charge du neptunium = 93 (Np).

Nombre de charge du plutonium = 94 (Pu).

2/ Energie et vitesse des particules:

La particule α (ou hélion) émise au cours de la réaction 4 possède une énergie cinétique de 5,1 MeV.

Calculer la vitesse v_α de cet hélion en utilisant la mécanique classique.

Le résultat obtenu justifie-t-il cette approximation ?

On donne : masse de la particule α au repos $m_{\alpha 0} = 0,67 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$;

$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ joule}$.

b) Calculer l'énergie E_{e0} correspondant à la masse m_{e0} d'un électron au repos, en joules et en MeV.

L'électron émis au cours de la désintégration β^- de la réaction 2, possède une énergie totale en mouvement E_e qui est fonction de sa vitesse v_e suivant la relation:

$$E_e = \frac{E_{e0}}{\sqrt{1 - \frac{v_e^2}{c^2}}}$$

c: la célérité de la lumière dans le vide.

Calculer v_e si $E_e = 1,07 \text{ MeV}$. Le résultat obtenu justifie-t-il l'emploi de la mécanique relativiste ?

Quelle est l'énergie cinétique E_c de cet électron ?

Quelle différence de potentiel V doit-on appliquer à un électron au repos pour obtenir v_e ? On donne: masse de l'électron au repos $m_{e0} = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$. $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$.

Solution:

1-

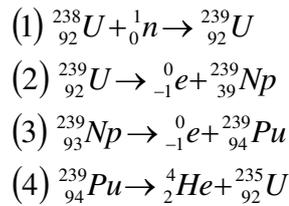
a) Le nombre de fissions se produisant chaque seconde dans le réacteur est égal à l'énergie produite pendant une seconde divisée par l'énergie d'une seule fission:

$$n_f = \frac{2 \cdot 10^6}{200,16 \cdot 10^{-13}} = 6,25 \cdot 10^{16} \text{ fissions par seconde.}$$

En un jour, le nombre de fissions est $N_f = 5,4 \cdot 10^{21}$; cela correspond à une masse d'uranium 235:

$$M = 0,235 \frac{N_f}{N_a} = 2,11 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} = 2,11 \text{ g}$$

b) Pour écrire les schémas des réactions nucléaires, nous utilisons la conservation du nombre de masse et la conservation de la charge.



Il se reforme de l'uranium 235.

2-

a) Si E_α désigne l'énergie cinétique de la particule α , on a:

$$v_\alpha = \sqrt{\frac{2E_\alpha}{m_{\alpha 0}}} = 15,6 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

Cette vitesse n'étant environ que 5/100 de la vitesse de lumière, l'approximation de la mécanique classique est justifiée dans ce cas.

b)

$$E_{e0} = m_{e0} \cdot c^2 = 0,511 \text{ MeV}$$

$$\text{On a: } E_e = \frac{E_{e0}}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_e}{c}\right)^2}}; \text{ on déduit: } 1 - (v_e/c)^2 = (E_{e0}/E_e)^2$$

$$\text{D'où: } v_e = 0,88 \cdot c = 2,63 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Le terme $\left(\frac{v_e}{c}\right)^2$ n'est pas négligeable lorsqu'on le compare à l'unité. L'emploi de la mécanique

relativiste est donc justifié.

L'énergie cinétique de l'électron est:

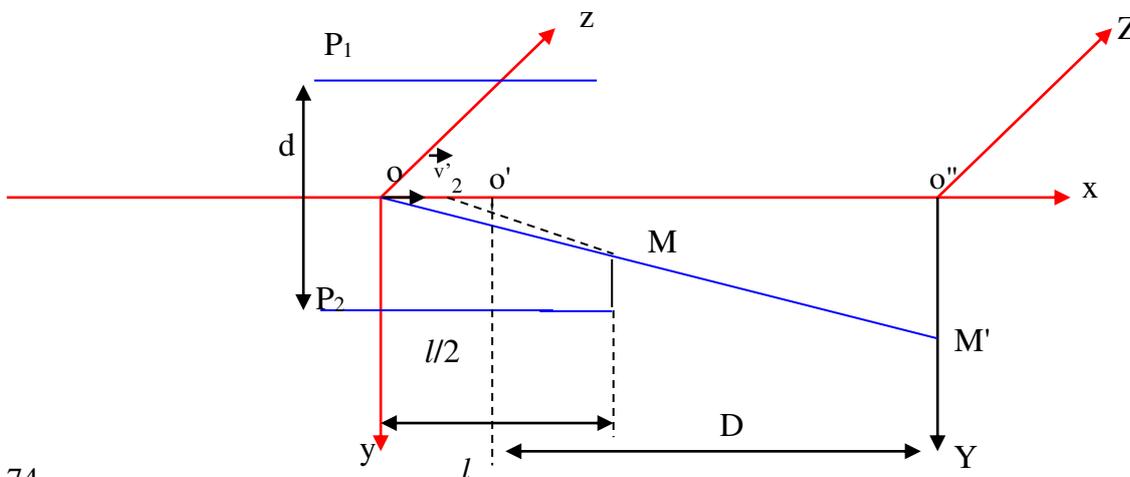
$$E_c = E_e - E_{e0} = 0,588 \text{ MeV} = 0,893 \cdot 10^{-13} \text{ J}$$

La différence du potentiel:

Si V désigne la tension accélératrice à laquelle est soumis un électron, donc $E_c = eV$.

$$\text{On a donc: } V = E_c/e = 558 \text{ KV}$$

Exercice n°13:



L'hélium précédent après plusieurs chocs élastique avec des neutrons immobiles, arrive au point "o" avec la vitesse \vec{v}'_2 colinéaire à ox. Il est alors soumis sur une distance l à l'action d'un champ électrique \vec{E} uniforme créée par un condensateur plan dont les armatures P_1 et P_2 sont parallèles au plan xoz (figure), symétriques par rapport à ce dernier et distantes de d .

a) Déterminer la direction et le sens de \vec{E} pour obtenir une déviation de l'hélium telle qu'il se rapproche de l'armature P_2 . Quelle est l'armature qui possède le potentiel électronique le moins élevé?

b) En rapportant le mouvement aux trois axes rectangulaires ox, oy, oz, montrer que la trajectoire de la particule α est contenue dans le plan xoy.

Déterminer l'équation cartésienne de cette trajectoire $y = f(x)$ dans la partie où la particule est soumise à l'action du champ électrique \vec{E} . Que devient la trajectoire après le point M?

Les axes o"Y et o"Z étant respectivement parallèle à oy et oz, montrer que le point M' est situé à une distance Y de "o" qui s'exprime en fonction des paramètres géométriques l , d et D (D la distance o'o"; et que $oo' = l/2$), de la différence de potentiel U appliquée entre les plaques P_1 et P_2 est des caractéristiques de la particule α ; q sa charge; $m_{\alpha 0}$ sa masse au repos et \vec{v}'_2 le module de sa vitesse initiale en o. Calculer Y .

On donne :

$U = 1000$ volts	$D = 0,6$ m.
$q = 2,1,6 \cdot 10^{-19}$ C	$m_{\alpha 0} = 0,67 \cdot 10^{-26}$ Kg.
$l = 0,04$ m	$\vec{v}'_2 = 10^6$ m/s.
$d = 0,02$ m.	

c) Calculer la tangente de l'angle θ de déviation. En déduire la composante v_y de la vitesse au point M. Quel est alors le module de v de la vitesse de l'hélium au point M?

Solution:

a) Puisque l'hélium est chargé positivement, champ électrique et force ont même sens. Le champ électrique \vec{E} doit donc être dirigé vers P_2 : cette plaque possède le potentiel électrique le moins élevé.

b) Les coordonnées de la force agissant sur l'hélium sont:

$$F_x = 0, F_y = qE, F_z = 0;$$

On en déduit les coordonnées de l'accélération:

$$\gamma_x = 0, \gamma_y = \frac{qE}{m}, \gamma_z = 0$$

Par intégration, on calcule facilement les coordonnées de la vitesse, soit, compte tenu du fait que la vitesse initiale est dirigée suivant ox:

$$v_x = v'_2, v_y = (q/m) \cdot E \cdot t, v_z = 0;$$

Comme $v_z = 0$; la trajectoire est toute entière dans le plan xoy.

Les coordonnées de l'hélium à la date "t" s'obtiennent par une nouvelle intégration:

$$x = v'_2 \cdot t, y = (1/2) \cdot (qE/m) \cdot t^2, z = 0.$$

En remplaçant "t" par x/v'_2 dans l'expression de y, on obtient:

$$y = \frac{q \cdot E \cdot x^2}{2m v'^2_2}$$

La trajectoire décrite entre les plaques P₁ et P₂ est une parabole tangente en o à ox.

Après le point M, l'hélium n'est plus soumis à aucune force (puisque les forces de pesanteur sont négligeables), et il décrit une trajectoire rectiligne d'un mouvement uniforme. Cette trajectoire est tangente à la parabole au point M. L'angle θ que fait cette trajectoire rectiligne avec l'axe ox est tel que:

$$\tan \theta = \left(\frac{v_y}{v_x} \right)_{x=l} = \frac{q.E.l}{mv_2'^2}$$

Désignons par L la distance qui sépare la sortie du champ au plan YoZ.

On a:

$$Y = y_m + L \cdot \tan \theta = \frac{qEl^2}{2mv_2'^2} + \frac{qElL}{mv_2'^2} = \frac{q.E.l}{mv_2'^2} \left(\frac{l}{2} + L \right) \text{ Soit } Y = \frac{q.E.l}{mv_2'^2} D \text{ avec } D = \frac{l}{2} + L$$

Dans cette dernière expression, on remplace E par U/d et l'on a:

$$Y = \frac{q.U.l.D}{m_{0\alpha} v_2'^2 d} = 57,3 \text{ mm}$$

c) Nous avons montré que $\tan \theta = \frac{q.U.l}{m.d.v_2'^2} = 9,55 \cdot 10^{-2}$

On a donc $v_y = v_x$, $\tan \theta = 9,55 \cdot 10^{-2}$ m/s. On en déduit le module de la vitesse v de l'hélium, puisque $v^2 = v_x^2 + v_y^2$

$$\Rightarrow v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2} = 1,0045 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

Exercice n°14:

Soient deux sources de lumière monochromatique, **A** et **B**, ponctuels et cohérentes entre elles grâce un dispositif convenable. On observe les franges d'interférences sur un écran E parallèle à AB, les abscisses des franges y sont repérées sur l'axe $x'ox$, d'origine "o". Le point "o" est équidistant de **A** et de **B**.

1- Expliquer la formation des franges d'interférences. Etablir la relation donnant l'interfrange et calculer celui-ci.

On donne: Distance des sources **A** et **B**: 1mm.

Distance du segment AB à l'écran: $D = 3\text{m}$;

Longueur d'onde de la lumière utilisée: $\lambda = 0,456 \mu\text{m}$;

2- Les deux sources **A** et **B** produisent maintenant de la lumière blanche, composée de tous les radiations de longueurs d'onde, comprises entre $0,400 \mu\text{m}$ et $0,750 \mu\text{m}$. On dispose la fente d'un spectroscopie parallèlement à la direction des franges en M situé à $x = 12 \text{ mm}$ de "o". Quelles sont les longueurs d'onde des radiations complètement éteintes en M ? Quel est l'aspect du spectre observé dans le spectroscopie?

Solution:

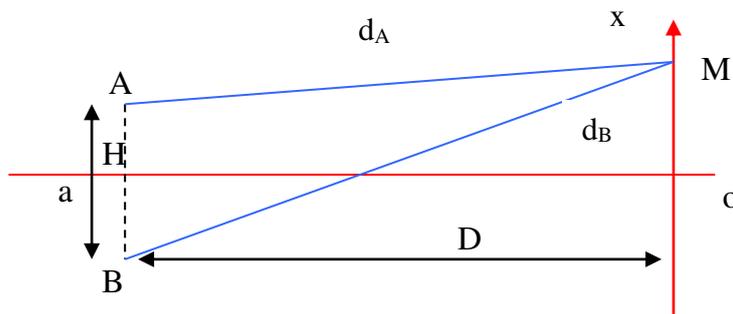
1- Les sources **A** et **B** émettent des ondes lumineuses. En un point de l'espace où ces ondes parviennent en phase, on observe un maximum de lumière; au contraire, on observe l'obscurité là où elles parviennent en opposition de phase.

Désignons par d_B et d_A les distance qui séparent un point M des sources **B** et **A** (voir la figure) on a:

$$d_B^2 = D^2 + [x + (a/2)]^2, \quad d_A^2 = D^2 + [x - (a/2)]^2$$

D'où l'on tire:

$$d_B^2 - d_A^2 = [x + (a/2)]^2 - [x - (a/2)]^2 = 2x.a = (d_B - d_A)(d_B + d_A)$$



Comme x et a sont très petit devant D , on peut écrire: $d_B + d_A = 2D$
et l'on en déduit: $d_B - d_A = (x.a)/D$.

On observe un maximum de lumière si $d_B - d_A = K\lambda$, $K \in \mathbb{N}$ (voir les cours de terminal).

Soit: $x = \frac{K.\lambda.D}{a}$; L'interfrange est $i = \frac{\lambda.D}{a} = 1,64mm$

2- Les radiations qui sont complètement éteintes sont celles qui parviennent en M en opposition de phase. Elles sont telles que:

$$d_B - d_A = \frac{(2K + 1)\lambda}{2} = \frac{x.a}{D}$$

Les longueurs d'ondes correspondantes sont: $\lambda = \frac{2a.x}{D(2K + 1)}$

Calculons les valeurs extrêmes de K , en tenant compte du fait que:

$$0,400\mu m < \lambda < 0,750\mu m$$

on a:

$$2k + 1 = \frac{2ax}{D\lambda}$$

Cette quantité est égale à 20 pour $\lambda = 0,400\mu m$; elle vaut 10,6 pour $\lambda = 0,750\mu m$. On en déduit les valeurs limites de k : 5 et 9.

On peut donc donner le tableau suivant:

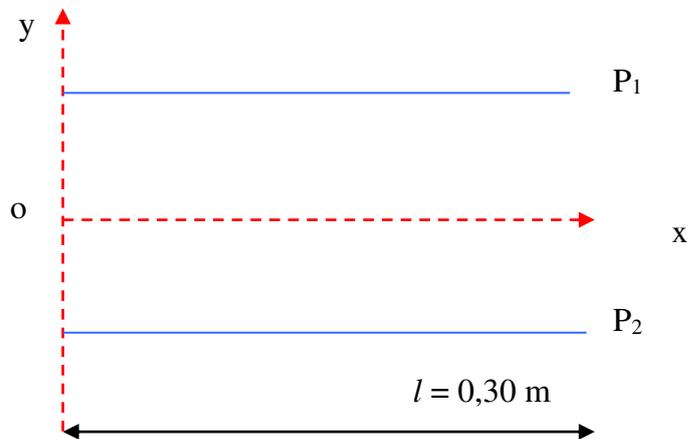
K	5	6	7	8	9
λ : longueur d'ondes Eteintes	0,727	0,615	0,533	0,470	0,421

On observe un spectre strié de cannelures sombres: 5 cannelures dans ce cas particulier.

Exercice n°15:

1- Une particule α (rayon d'hélium) provient de la désintégration d'un noyau de radium ${}^{226}_{88}\text{Ra}$. Sachant que cette désintégration donne en même temps un noyau de radium Rn, écrire l'équation de la réaction nucléaire.

2- Une particule α se propage avec une vitesse horizontale $v_0 = 1,6 \cdot 10^4$ km/s. En un point "o", elle pénètre entre deux plaques horizontales P₁ et P₂ d'un condensateur. Entre les plaques existe un champ électrique uniforme \vec{E} vertical, dirigé vers le bas.



- a) Etablir l'équation de la trajectoire de la particule α dans l'espace compris entre les plaques P₁ et P₂.
- b) Quelle est la position de la particule α lorsqu'elle sort de l'espace compris entre les plaques, sachant que la longueur de ces plaques est de $l = 0,30\text{m}$?

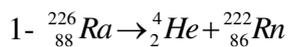
On donne: Masse de α : $m = 5,65 \cdot 10^{-27}$ Kg.

Charge de λ : $q = 3,2 \cdot 10^{-19}$ C.

$$\|\vec{E}\| = 10^6 \text{ V/m}$$

On rappelle qu'une particule de charge électronique, placée dans un champ électrique E subit une force $\vec{F} = q\vec{E}$.

Solution:

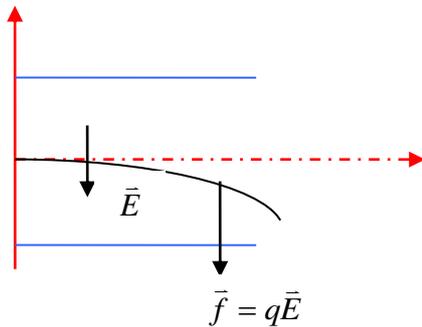


2- a) entre les deux plaques, la particule α est soumise à une force dont les coordonnées sont:

$$F_x = 0, F_y = -qE$$

Les coordonnées de l'accélération sont:

$$\gamma_x = 0 \text{ et } \gamma_y = -\frac{q}{m} E$$



Celles de la vitesse s'obtiennent par intégration, en tenant compte du fait qu'à la date $t = 0$, $v_x = v_0$ et $v_{y0} = 0$;

$$v_x = v_0 \text{ et } v_y = -\frac{qE}{m} t, \text{ donc } x = v_0 \cdot t \text{ et } y = \left(-\frac{qE}{2m}\right) t^2$$

En éliminant le paramètre temps ces deux équations, on obtient:

$$y = -\frac{qE}{2mv_0^2} \cdot x^2$$

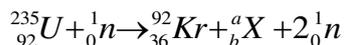
La trajectoire est une parabole tangente on "o" à ox.

b) pour $x = l$, on a: $y = \left(-\frac{qE}{2mv_0^2}\right) l^2 = -8,5mm$

Exercice n°16:

Bombardés par des neutrons "lents", les noyaux d'uranium ${}^{235}_{92}\text{U}$ subissent une fission. Parmi les nombreux modes de fissions possibles, nous choisissons d'étudier celui ou l'on obtient un noyau de Krypton, un noyau X et émission de deux nouveaux neutrons.

1- Le billon de la réaction nucléaire correspondante s'écrit:



Déterminer a et b en précisant les relations utilisées. Identifier la nature du deuxième noyau formé.

2- L'énergie dégagée par la fission d'un noyau est d'environ $200 \text{ MeV} = 200 \cdot 10^6 \text{ eV}$.

Calculer l'énergie qui serait libérée par la fission de tous les noyaux d'un gramme d'uranium 235.

3- Dans le cœur du réacteur nucléaire, cette énergie apparaît sous forme thermique. La centrale convertit cette énergie thermique en énergie électrique avec un rendement de 30%.

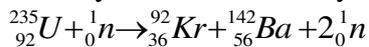
Dans ces conditions, quelle masse d'uranium 235 consomme journalièrement une centrale électrique nucléaire qui délivre à sa sortie une puissance électrique de $900 \text{ MW} = 900 \cdot 10^6 \text{ W}$?

Z	54	55	56	90	91	92	93	94
Symbole	Xe	Cs	Ba	Th	Pa	U	Np	Pu

Solution:

1- On écrit qu'il y a conservation du nombre de nucléons et conservation de la charge. On en déduit que: $a = 142$ et $b = 56$.

Le second noyau est donc un noyau de baryum.



2- Un gramme d'uranium contient $1/235$ mole; compte tenu que

$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ j}$, l'énergie libérée par la fission de tous les noyaux X serait:

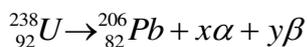
$$E = \left(\frac{1}{325} \right) \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 2 \cdot 10^8 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 82,0 \cdot 10^9 \text{ j} = 22,8 \cdot 10^3 \text{ kWh}$$

3- La fission d'un gramme d'uranium 235 produits -sous forme électrique-

$82,0 \cdot 10^9 \cdot 0,3 = 24,6 \cdot 10^9 \text{ j}$. La production quotidienne d'une centrale de 900 MW est de $77,76 \cdot 10^{12} \text{ j}$, cela nécessite $3,16 \cdot 10^3 \text{ g}$ soit $3,16 \text{ Kg}$.

Exercice n°17:

L'isotope ${}_{92}^{238}\text{U}$ est un noyau radioactif. Par une suite de désintégrations de type α et de type β , le terme final de son évolution est un noyau stable de plomb.



1- Déterminer les coefficients x et y .

2- Soit N_0 , le nombre de noyaux ${}^{238}\text{U}$ présents dans un échantillon à date t .

$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$; λ est la constante radioactive de ${}^{238}\text{U}$. La période (ou demi vie) du radioélément ${}^{238}\text{U}$ est $T = 4,5 \cdot 10^9 \text{ ans}$; en déduire sa constante radioactive λ en année. On donne $\log 2 = 0,693$.

Solution:

1- $x = 8$ et $y = 6$.

2- $N_t = N_0 e^{-\lambda t}$; on en déduit : $(N_t / N_0) = e^{-\lambda t}$

Si l'on désigne par T le temps nécessaire pour le nombre d'atomes restants dans le milieu; soit la moitié du nombre initial, on a:

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T} \Rightarrow \lambda T = \ln 2, \text{ d'où } \lambda = \left(\frac{\ln 2}{T} \right) = 0,145 \cdot 10^{-9} \text{ année}$$

Exercice n°18:

1- La première désintégration subie par ${}^{238}\text{U}$ est de type α . Ecrire son bilan; identifie le noyau obtenu.

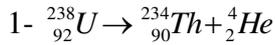
2- Les particules α émises avec la vitesse \vec{v} pénètrent dans une chambre où elles sont soumises à l'action d'un champ magnétique d'induction \vec{B} uniforme et perpendiculaire à \vec{v} .

On rappelle qu'une telle particule de charge q , est soumise à une force \vec{F} perpendiculaire au plan (\vec{v}, \vec{B}) et d'intensité $F = qvB$.

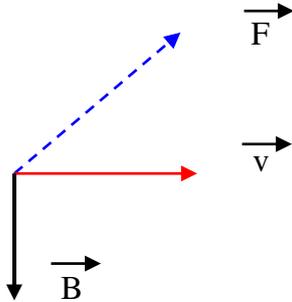
Montrer que la trajectoire des particules α est circulaire. Sur un schéma figurant la trajectoire, indique le sens de \vec{v} et \vec{B} .

Calculer le rayon de la trajectoire si $B = 0,5\text{T}$ et $v = 16000 \text{ Km.s}^{-1}$.

Solution:



2- La force \vec{F} agissant sur la particule α et contenue dans un plan perpendiculaire à \vec{B} . Comme le vecteur vitesse et le vecteur champ sont perpendiculaires.



La force \vec{F} et la vitesse \vec{v} sont coplanaires. La trajectoire des particules α est donc plane.

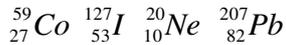
Comme la force \vec{F} et la vitesse \vec{v} sont perpendiculaires, l'accélération tangentielle est nulle et la vitesse des particules est constante.

Désignons par ρ le rayon de courbe de la trajectoire; la force centripète est

$$\frac{mv^2}{\rho} = qvB \text{ d'où } \rho = \frac{mv}{qB}. \text{ Ce rayon est constant, la trajectoire est donc circulaire: } \rho = 0,664\text{m.}$$

Exercice n°19:

a) Donner la constitution des atomes suivants:



b) Calculer l'énergie correspondant à la formation d'un noyau ${}^4_2\text{He}$ à partir de ses différents constituants.

$m_p = 1,00727 \text{ u.m.a.}$

$m_n = 1,00866 \text{ u.m.a.}$

$m_{\text{He}} = 4,00260 \text{ u.m.a.}$

L'énergie sera exprimée en joule, en eV, et en calorié.

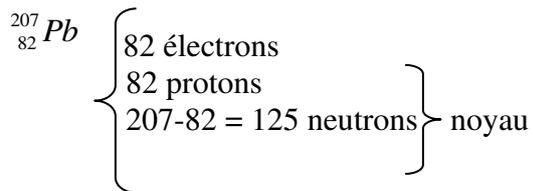
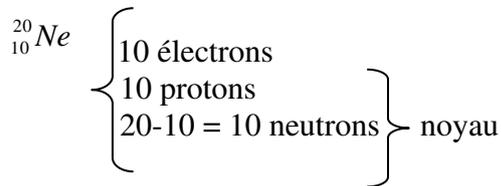
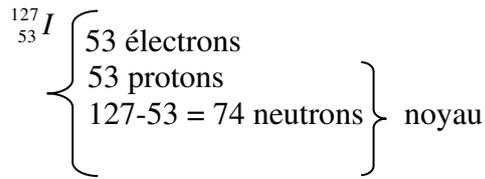
Solution:

a) A représenté la masse atomique de l'élément, et se place en haut à gauche du symbole.

Z le numéro atomique et en bas à gauche du symbole soit:



$${}_{27}^{59}\text{Co} \left\{ \begin{array}{l} 27 \text{ électrons} \\ 27 \text{ protons} \\ 59-27 = 32 \text{ neutrons} \end{array} \right\} \text{ noyau}$$



b) Noyau d'hélium est constitué de 2 protons et de 2 neutrons; ce qui conduit à la masse théorique du noyau.

$$\begin{array}{r} 2 \text{ protons} \quad 2,1,00727 \text{ u.m.a} \\ 2 \text{ neutrons} \quad 2,1,00866 \text{ u.m.a} \\ \hline 4,03186 \quad \text{u.m.a} \end{array}$$

La masse réelle du noyau est de 4,00260 u.m.a

Donc $\Delta m = 4,03186 - 4,00260 = 0,02926$ u.m.a masse perdue est transformée en énergie par $\Delta E = \Delta m \cdot C^2$

$$\Delta E = 0,02926 \frac{10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2}{6,023 \cdot 10^{23}} = 4,37 \cdot 10^{-12} \text{ joule pour un atome réel}$$

Avec les équivalences énergiques:

$$1 \text{ uma} = \frac{1}{N} \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \Rightarrow \Delta E = \frac{10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23}} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 1,49 \cdot 10^{-20} \text{ J.}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ uma} \rightarrow 1,49 \cdot 10^{-10} \text{ j}$$

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

$$\Rightarrow 1 \text{ uma} = \frac{1,49 \cdot 10^{-10}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 0,933 \cdot 10^9 \text{ eV.}$$

$$\text{donc } \Delta E = 4,37 \cdot 10^{-12} \text{ joule} = \frac{4,37 \cdot 10^{-12}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,73 \cdot 10^7 \text{ eV pour un atome réel}$$

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ joul.}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{4,73 \cdot 10^{-12}}{4,18} = 1,045 \cdot 10^{-12} \text{ cal pour 1 atome réel.}$$

Pour 1 atome-gramme (1 at gr = N atomes réels)

$$\Delta E = 4,37 \cdot 10^{-12} \cdot N = 2,63 \cdot 10^{12} \text{ joule} = 6,29 \cdot 10^{11} \text{ cal.}$$

Exercice n°20:

1- Déterminer la masse atomique de l'antimoine et du sélénium connaissant les pourcentages relatifs de chacun des isotopes:

${}_{51}\text{Sb}$ 57,25 % de l'isotope 121.
42,75 % de l'isotope 123.

${}_{34}\text{Se}$ 0,87% de ${}^{74}\text{Se}$; 9,02% de ${}^{76}\text{Se}$; 7,58% de ${}^{77}\text{Se}$; 23,52% de ${}^{78}\text{Se}$; 49,82% de ${}^{80}\text{Se}$ et 9,19% de ${}^{82}\text{Se}$.

2- Le brome possède deux isotopes 79 et 81; les poids atomiques étant de 79,916; chercher les proportions de chacun des deux isotopes.

Solution:

1- La masse atomique $A = \frac{a_1 m_1 + \dots + a_n m_n}{100} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} a_i m_i}{100}$ a_i étant la proportion de l'isotope i et m_i sa masse.

Application numérique au cas de l'antimoine qui possède 2 isotopes stables et naturels.

$$A = \frac{57,25 \cdot 121 + 42,75 \cdot 123}{100} = 121,855.$$

121,855 Masse atomique de Sb .

Le sélénium naturel est un mélange de 6 isotopes, ce qui conduit à:

$$A = \frac{0,87 \cdot 74 + 9,02 \cdot 76 + 7,58 \cdot 77 + 23,52 \cdot 78 + 49,82 \cdot 80 + 9,19 \cdot 82}{100} = 79,07.$$

79,07 Masse atomique de Se .

2- Nous allons faire la démarche inverse a_1 et a_2 étant les proportions de chacun des deux isotopes

$$a_1 + a_2 = 100 \dots (1).$$

$$A = 79,916 = \frac{a_1 \cdot 79 + a_2 \cdot 81}{100} \dots (2)$$

Nous disposons de deux équations (1) et (2); la résolution donne

$$a_1 = 54,2\% \quad a_2 = 45,8\%.$$

Exercice n°21:

Combien de temps faut-il pour désintégrer 50%, 75%, 90% et 99% d'une quantité donnée de radium $^{226}_{88}\text{Ra}$, sachant que 0,5 g produit $1,85 \cdot 10^{10}$ désintégration par seconde.

Solution:

La loi d'évolution d'une substance radioactive s'écrit: $-\frac{dN}{dt} = \lambda N$

$$\lambda : C^{te} \text{ radioactive } \lambda = \frac{\log 2}{T}$$

N le nombre d'atomes présent à l'instant "t", donc dans 0,5g.

$$N = \frac{0,5}{226} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ atoms réels.}$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\log 2}{T} \cdot N \Rightarrow T = \frac{N \cdot \log 2}{\frac{dN}{dt}}$$

$$AN : T = \frac{0,5 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 0,693}{226 \cdot 1,85 \cdot 10^{10}} = 4,991555 \cdot 10^{10} \text{ s.}$$

$$T = 1583 \text{ ans}$$

Par intégration, nous obtenus:

$$\log \frac{N_0}{N} = \lambda t = \frac{t}{T} \log 2$$

$$50\% \text{ de désintégration} \Rightarrow N = \frac{N_0}{2} \quad \text{et } t_1 = T = 1583 \text{ ans}$$

75% de désintégration \Rightarrow sur 100 atomes au départ, il en reste: 25

$$\log \frac{100}{25} = \frac{t_2}{T} \log 2 \Leftrightarrow \log 4 = \frac{t_2}{T} \log 2$$

$$\Rightarrow 2 = \frac{t_2}{T} \Rightarrow t_2 = 2T = 3166 \text{ ans}$$

Au cours d'un temps égale à une période, le nombre d'atomes radioactifs diminuera de moitié donc passage de 100 à 50.

Au cours d'un second temps à nouveau égal à une période, nous diminuerons de moitié le nombre d'atomes radioactifs soit passage de 50 à 25.

Ainsi après un temps équivalent à deux périodes, il reste 25 atomes radioactifs sur 100 au départ, ce qui correspondre à 75% d'atomes désintégrés.

90 % désintégrés \Rightarrow sur 100 atomes au départ, il en reste 10.

$$\log \frac{100}{10} = \frac{t_3}{T} \log 2 \Leftrightarrow \log 10 = \frac{t_3}{T} \log 2$$

$$\Rightarrow t_3 = \frac{T}{\log 2} = \frac{1583}{0,693} \Rightarrow t_3 = 5259 \text{ans}$$

99% désintégrés \Rightarrow sur 100 atomes au départ, il en reste 1.

$$\log \frac{100}{1} = \frac{t_4}{T} \log 2 \Leftrightarrow \log 100 = \frac{t_4}{T} \log 2$$

$$\Rightarrow t_4 = \frac{2T}{\log 2} = 10518 \text{ans}$$

Exercice n°22:

L'activité spécifique d'un objet ancien contenant du $^{14}_6\text{C}^*$ est 1,545 fois moins importante qu'à l'origine, déterminer l'âge de cet objet sachant que la période de $^{14}_6\text{C}^*$ est de 5570 ans.

Solution:

L'assimilation du carbone 14 par cet objet d'origine végétale a cessé avec la mort de celui-ci, et donc la teneur en $^{14}_6\text{C}^*$ a diminué.

Connaissant la teneur en $^{14}_6\text{C}^*$ de l'objet en ce moment et en la comparant à la teneur en $^{14}_6\text{C}^*$ à l'origine nous en déduisons l'activité spécifique.

Cette teneur à l'origine peut-être déterminée en comparant avec des végétaux actuels identiques à ceux qui ont permis la réalisation de l'objet.

$$\log \frac{N_0}{N} = \lambda t \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{\log 2}{T}.$$

$$\log \frac{N_0}{N} = \log 2 \frac{t}{T} \Leftrightarrow t = \frac{T \log \frac{N_0}{N}}{\log 2} \quad \text{d'où} \quad t = T \frac{\log \frac{N_0}{N}}{\log 2}$$

Application numérique:

$$t = 5570 \cdot \frac{\log 1,545}{\log 2} = 3496 \text{ans.}$$

L'âge de cet objet ancien peut être évalué à 3500 ans environ.

Exercice n°23:

Un électron se lie à un proton, on obtient un atome d'hydrogène ^1_1H . Il y a libération de l'énergie 13,6 eV.

La masse du proton isolé est $m_p = 1,0072765$ u, celle d'un électron isolé est $m_e = 0,0005486$ u.

Montrer que la masse m_H de l'atome ^1_1H est $m_H \approx m_p + m_e$,

1u = $1,66 \cdot 10^{-27}$ kg.

Solution:

Considérons le système proton-électron. Lorsque les deux particules sont isolées la masse du système est $m_p + m_e$.

Après la formation de l'atome 1_1H ; la masse du système est m_H . D'après la relation d'Einstein, comme il y a libération de l'énergie $\Delta E = 13,6 \text{ eV}$, la masse finale du système m_H est inférieure à $m_p + m_e$.

La variation de masse Δm est liée à E par:

$$\Delta E = |\Delta m| C^2 \text{ par suite } \Delta E = (m_p + m_e - m_H) C^2$$

$$d'où m_H = m_p + m_e - \frac{\Delta E}{C^2}$$

$\Delta E/C^2$ a la dimension d'une masse, en Kg:

$$\frac{\Delta E}{C^2} = \frac{13,6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{9 \cdot 10^{16}} = 2,42 \cdot 10^{-35} \text{ Kg.}$$

En unité de masse atomique:

$$\frac{\Delta E}{C^2} = \frac{4,42 \cdot 10^{-35}}{1,66 \cdot 10^{-27}} = 1,46 \cdot 10^{-8} \text{ uma}$$

L'énoncé donne m_p et m_e en arrondissant le 7^{ème} chiffre après la virgule, c'est-à-dire que les masses sont données à 10^{-7} u.m.a prés. La correction $\Delta E/C^2$ qui porte le 8^{ème} chiffre après la virgule ne joue pas le rôle. Par suite $m_H \approx m_p + m_e$.

Exercice n°24:

Soit la réaction nucléaire: ${}^{10}_5B + {}^1_0n \rightarrow {}^4_2He + {}^7_3Li$

Déterminer l'énergie libérée au cours de cette réaction en Mev.

Données:

Masse de neutron: $m_n = 1,00867 \text{ u.m.a}$

Masse des atomes: ${}^{10}_5B = 10,01294 \text{ u.m.a}$

${}^4_2H = 4,00260 \text{ u.m.a}$

${}^7_3Li = 7,01600 \text{ u.m.a}$

Solution:

$$\Delta m = m_{He} + m_{Li} - m_B - m_n = -0,0034 \text{ u.m.a} = -4,98 \cdot 10^{-30} \text{ kg.}$$

L'énergie libérée:

$$\Delta E = |\Delta m| C^2 = 4,98 \cdot 10^{-30} \cdot 9 \cdot 10^{16} = 4,48 \cdot 10^{-13} \text{ j.}$$

$$\Delta E = 2,80 \text{ MeV.}$$

Exercice n°25:

Montrer qu'au cours d'une réaction chimique la masse se conserve pratiquement.

L'équation-bilan de la réaction en chaîne dihydrogène-dichlore aboutissant à la synthèse du chlorure d'hydrogène, est



Cette réaction chimique est exothermique: Il se dégage 183 KJ par mol d'hydrogène et de chlore consommée.

- 1- Calculer la perte de masse du système constitué initialement par une mole H_2 et une mole Cl_2 .
- 2- Calculer la perte relative de masse du système précédent. Conclure.

Solution:

- 1- Le système subit une perte de masse.

$$|\Delta m| = M(\text{H})_2 + M(\text{Cl})_2 - 2M(\text{HCl}).$$

D'après la relation d'Einstein; l'énergie libérée $\Delta E = |\Delta m|c^2$; d'où

$$|\Delta m| = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{182.10^3}{9.10^{16}} = 2.10^{-12} \text{ Kg}.$$

- 2- La masse du système une mole H_2 et une mole Cl_2 est voisine de $m = 73\text{g}$, soit 73.10^{-3} Kg , par suite au cours de la réaction chimique $|\Delta m|/m = 2,74.10^{-11}$.

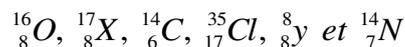
Conclusion:

La variation relative de masse est négligeable lors des réactions chimiques, la loi de conservation de la masse est très bien vérifiée: ceci est du aux énergies assez faibles mises en jeu.

Au contraire, dans les réactions nucléaires la variation relative de masse, plusieurs millions de fois plus grande, est mesurable; ceci est du aux formidables énergies mises en jeu. Ceci nous montre l'intérêt énergétique que pourront avoir certaines réactions nucléaires.

Exercice n°26:

Soient les nucléides suivants:



- a) Quels sont ceux qui appartiennent au même élément ? Comment peut-on les qualifier ?
- b) Quels sont les isobares ?
- c) Donnée la composition des isotopes du même élément ?

Solution:

- a) $y = X = \text{O}$, ces trois noyaux appartiennent au même élément:

Ce sont des isotopes de l'élément oxygène O, on peut les identifier à partir de leur Z qui est égal dans ce cas à 8 (nombre de protons).

- b) Les isobares sont:



- c) ${}^{16}_8\text{O}$ (8 protons et 8 neutron) ; ${}^{17}_8\text{X}$ (8 protons et 9 neutron) ; ${}^{18}_8\text{Y}$ (8 protons et 10 neutron).

Exercice n°27:

a) Sachant que le rayon R d'un noyau est relié au nombre de nucléons "A" contenus dans ce noyau par la relation approchée $R = 1,3 \sqrt[3]{A}$ (R en fm).

Calculer le rayon du noyau stable le plus lourd de bismuth Bi qui possède 83 protons et 126 neutrons.

b) Quelle est la masse approchée de ce noyau ?

c) Quelle est sa masse volumique approchée ? Le volume d'une sphère est $\frac{4}{3}\pi R^3$.

Solution:

a) $R = 1,3 \sqrt[3]{A}$ avec $A = 83p + 126n = 209$.

$$\text{Donc } R = 1,3 \sqrt[3]{209} = 7,71 f_m \Leftrightarrow R = 7,71 f_m$$

b) La masse A = nombre de proton + nombre de neutron = 209 u.m.a

$$\text{C'est-à-dire } A = 3,47 \cdot 10^{-25} \text{ Kg.}$$

c)

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{3,47 \cdot 10^{-25}}{\frac{4}{3}\pi(7,71 \cdot 10^{-15})^3} = 1,8 \cdot 10^{17} \text{ Kg} / m^3$$

Exercice n°28:

a) Calculer l'énergie moyenne de liaison par nucléon des noyaux ${}_{92}^{235}\text{U}$ de masse 235,0439 u.m.a;

${}_{38}^{94}\text{Sr}$ de masse 93,915 u.m.a et ${}_{54}^{140}\text{Xe}$ de masse 139,9252 u.m.a

$$1 \text{ u.m.a} = 931,5 \text{ MeV}/c^2.$$

La masse d'un proton isolé est 1,00728 u.m.a et celle d'un neutron 1,00866 u.m.a

b) Dans un réacteur nucléaire d'une des réactions qui s'effectue a pour équation nucléaire:



Calculer l'énergie libérée lorsqu'un noyau d'uranium est consommé, d'une part par des considérations à partir de la variation de masse, d'autre part à partir des énergies moyennes de liaison par nucléons.

c) En supposant que toutes les réactions nucléaires qui s'effectuent dans le réacteur soient identiques à celles indiquée, calculer la masse d'uranium consommée en 30 jours par le réacteur qui fournit une puissance moyenne de 25 MW. ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$).

Solution:

a) On fait la solution pour le premier produit, et ceci sera la même chose pour les deux autres.

$${}_{92}^{235}\text{U} : \text{Masse de protons } m_p = 92 \cdot 1,00728 = 92,66976.$$

$$\text{Masse de neutrons } m_n = (235-92) \cdot 1,00866 = 144,239238$$

$$\text{Masse total } m_t = 236,908998$$

$$\Delta m = 236,0439 - 236,908998 = -1,865098$$

$$\Delta m = -1,865098$$

$$\text{Pour } 1 \text{ u.m.a} = 931,5 \text{ MeV}/c^2.$$

$$l' \text{ \u00e9nergie } \Delta E = \Delta m C^2 = \frac{-1,865089 \cdot C^2 \cdot 931,5 \text{ MeV}}{C^2}$$

$$\Delta E = -1737,338 \text{ MeV}$$

Donc l' \u00e9nergie moyenne

$$Em(U) = \frac{-1737,338}{235} = -7,393 \text{ MeV}$$

$$Em(U) = -7,393 \text{ MeV}$$

$^{94}_{38} \text{ Sr}$

Masse de protons $m_p = 38 \cdot 1,00728 = 38,27664$

Masse de neutrons $m_n = 56 \cdot 1,00866 = 56,48496$

$$m_t = 94,76160$$

$$Em(Sr) = -8,38 \text{ MeV}$$

$^{140}_{54} \text{ Xe}$

$$m_p = 54 \cdot 1,00728 = 53,393120$$

$$m_n = 86 \cdot 1,00866 = 86,744760$$

$$m_t = 141,13788.$$

$$Em(Xe) = -8,07 \text{ MeV}$$

b) 1- L' \u00e9nergie \u00e0 partir de la variation de masse:

$$\Delta m_{\text{totale}} = |\Delta m(Xe)| + |\Delta m(Sr)| - |\Delta m(U)|$$

$$\Delta m_{\text{Totale}} = 0,19308 \text{ u.m.a}$$

$$\text{et } \Delta m_{\text{totale}} = 0,19308 \frac{931,5 \text{ MeV}}{C^2} \approx 179,58 \text{ MeV}$$

2- L' \u00e9nergie \u00e0 partir des \u00e9nergies moyennes de la r\u00e9action:

$$\Delta E = [94(+8,38) + 140(+8,07) - 235(+7,393)]$$

$$\Delta E = 180,165 \text{ MeV.}$$

c) La masse d' uranium consomm\u00e9e pendant 30j de:

$$m = 0,87 \text{ Kg.}$$

Exercice n\u00b029:

Soit le noyau $^{40}_{20} \text{ Ca}$.

1- Est-il stable ?

2- Quelle est sa masse approch\u00e9e ?

3- Quelle est sa masse pr\u00e9cise sachant que l' \u00e9nergie de liaison moyenne par nucl\u00e9on dans ce noyau est 8,552 MeV ? $1 \text{ u} = 931,5 \text{ MeV}/C^2$

Solution:

1- $N = Z$ et $N = 20$ le point correspondant dans le diagramme (N, Z) appartient à la zone de stabilité (voir le cours) donc le noyau est stable.

2- Masse approchée $m_{Ca} = 40 \text{ u.m.a}$

3- Masse des protons $m_p = 20.1,007276 \text{ u.m.a} = 20,14552$

Masse des neutrons $m_n = 20.1,008665 \text{ u.m.a} = 20,17330$

$m_t = 40,31882$

$$E \text{ moyenne} = 8,552 \text{ MeV} \Rightarrow E = 8,552.40 = 324,08 \text{ MeV} = \frac{\Delta m \cdot C^2 \cdot 931,5}{C^2}$$

$$\Delta m = 0,367235641$$

$$\text{Masse} = 40 - 0,367 = 39,64 \text{ u.}$$

Exercice n°30:

L'uranium ${}^{238}_{92}\text{U}$ en émettant une particule α donne naissance à un noyau ${}^A_Z\text{Th}$.

a) Ecrire l'équation nucléaire.

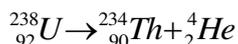
b) Au cours de cette désintégration, les particules α ont une énergie cinétique maximale $E_{c\alpha} = 4,195 \text{ MeV}$. Que peut-on dire du noyau thorium lorsque ces particules α sont émises? Déterminer la variation de masse observée au cours de la réaction sachant que l'énergie cinétique de recul maximale du noyau thorium est $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ MeV}$.

c) Vérifier que la quantité de mouvement est conservée. Le noyau émetteur est supposé initialement immobile par rapport au repère du laboratoire (partie physique).

d) A côté des émissions de particules α d'énergie cinétique maximale $E_{c\alpha} = 4,195 \text{ MeV}$, on observe aussi des émissions où les particules α ont l'énergie cinétique $E_{c\alpha} = 4,148 \text{ MeV}$, et l'énergie cinétique du noyau thorium $E_{cth} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ MeV}$. Comment peut-on interpréter ces nouvelles émissions? Que peut-on prévoir? $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Solution:

a) Au cours d'une réaction nucléaire, il y a conservation du nombre de nucléons et nombre de charges par suite:



b) Le noyau thorium peut être excité, c'est pourquoi les particules α n'ont pas toutes la même énergie cinétique. Il y a conservation de l'énergie, par suite:

$$m_u \cdot C^2 = (m_{th} \cdot C^2 + E_{ex} + E_{cth}) + (m_\alpha \cdot C^2 + E_{c\alpha})$$

$$d'où |\Delta m| \cdot C^2 = E_{ex} + E_{cth} + E_{c\alpha} \text{ avec } |\Delta m| = m_u - m_{th} - m_\alpha$$

Les énergies cinétiques sont maximales lorsque E_{ex} est minimale, c'est-à-dire lorsque le noyau thorium est à l'état fondamentale ($E_{ex} = 0$) dans ce cas:

$$|\Delta m| = \frac{(4,195 + 7,2 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{9 \cdot 10^{16}} = 4,267 \cdot \frac{\text{MeV}}{C^2} = \frac{4,267}{931,5} = 4,58 \cdot 10^{-3} \text{ u.m.a}$$

c) Avant l'émission $\vec{P}_u = \vec{0}$, après l'émission α , $\vec{P}_\alpha + \vec{P}_{Th} = \vec{0}$. Par suite on doit vérifier que $P_\alpha = P_{Th}$.

$$\frac{P_\alpha^2}{P_{Th}^2} = \frac{m_\alpha^2 \cdot v_\alpha^2}{m_{Th}^2 \cdot v_{Th}^2} = \frac{m_\alpha}{m_{Th}} \cdot \frac{E_{c\alpha}}{E_{cTh}}$$

En prenant $m_\alpha \approx 4 \text{ u.m.a}$ et $m_{Th} \approx 234 \text{ u.m.a}$. On trouve:

$$\frac{P_\alpha^2}{P_{Th}^2} = \frac{4}{234} \frac{4,195}{7,2 \cdot 10^{-2}} = 0,996 \Rightarrow \frac{P_\alpha}{P_{Th}} = 0,998 \approx 1$$

d) Lorsqu'il y a cette nouvelle émission, le noyau thorium se retrouve à un certain niveau d'énergie d'excitation E_{ex} .

$$E_{ex} = 4,267 - 4,148 - 7,1 \cdot 10^{-2} = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ MeV.}$$

Le noyau Th va dans un deuxième temps se désexciter soit par une seule transition descendante, soit si c'est possible par plusieurs, il y aura émission de photon γ .

Si la transition ramène directement le noyau Th à son niveau fondamental, le photon émis a pour énergie $h\nu = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ MeV}$. Il correspond à un rayonnement de fréquence:

$$\nu = \frac{4,8 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{6,62 \cdot 10^{-34}} = 1,16 \cdot 10^{19} \text{ Hz.}$$

C'est-à-dire de longueur d'onde dans le vide $\lambda = 2,59 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$.

Exercice n°31:

Le nucléide ${}_{83}^{210}Bi$ au repos, se transmute spontanément avec émission d'un rayonnement β^- . Le noyau fils au cours de la désintégration étudiée apparue non excité, à son état fondamental. On mesure l'énergie cinétique de l'électron émis, on trouve 0,81 MeV. On néglige le recul du noyau fils.

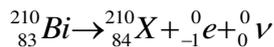
a) Ecrire l'équation nucléaire.

b) Au cours de cette réaction nucléaire, la masse diminue de $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ u.m.a}$. Quelle est l'énergie du neutrino émis ?

c) L'électron émis est-il relativiste? Déterminer sa vitesse. La masse de l'électron est $0,51 \text{ MeV}/c^2$.

Solution:

a)



b) Par conservation de l'énergie.

$$m_{Bi} \cdot c^2 = m_X \cdot c^2 + (m_e \cdot c^2 + E_{ce}) + E_\nu$$

$$|\Delta m| \cdot c^2 = E_{ce} + E_\nu \text{ d'où } E_\nu = 1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 931,5 - 0,81 = 0,345 \text{ MeV}$$

$$\text{car } 1 \text{ u.m.a} = 931,5 \text{ MeV} / c^2$$

Remarque: La masse du neutrino étant nulle, E_ν est aussi son énergie cinétique.

c) Pour l'électron, le rapport $E_\nu/mc^2 = 0,81/0,51$ n'est pas négligeable devant 1, l'électron est donc relativiste.

Son énergie totale est: $E = mc^2 + E_c = 0,51 + 0,8 = 1,32 \text{ MeV}$.

Déterminant sa quantité de mouvement:

$$E = \sqrt{(mc^2)^2 + p_c^2} \text{ d'où } p_c = \sqrt{E^2 - (mc^2)^2} = 1,22 \text{ MeV} / c$$

La vitesse est donc:

$$\frac{p_c}{E} = \frac{v}{c} \Leftrightarrow \frac{p_c}{E} c = v \Rightarrow v = \frac{1,22}{1,32} 3 \cdot 10^8 = 2,77 \cdot 10^8$$

Exercice n°32:

a) À haute altitude, l'azote ${}^{14}_7N$ se transforme en ${}^{14}_6C$ sous l'effet de bombardement par des neutrons.

Ecrire l'équation nucléaire:

b) ${}^{14}_6C$ est radioactif β^- . Écrire l'équation de sa désintégration.

c) La demie vie (où période radioactive) du carbone 14 est 5600 années. Les plantes vivantes assimilent le dioxyde de carbone provenant de ${}^{14}_6C$ ou

de ${}^{12}_6C$. La proportion des deux isotopes est la même dans l'atmosphère et dans les végétaux. Quand une plante meurt, le processus d'assimilation s'arrête et la teneur en ${}^{14}_6C$, dans la plante, diminue.

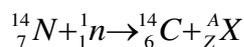
Un échantillon de bois préhistoire donne 197 désintégrations par minute. Un échantillon de même masse de bois récent donne 1350 désintégrations par minute.

Tracer la courbe représentant le nombre de désintégrations par minute du bois actuel en fonction du temps dans l'intervalle de temps [0- 20000ans]. En déduire l'âge du bois préhistoire.

d) En fait la période du carbone 14 est 5590 années. Déterminer par le calcul l'âge du bois préhistorique.

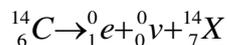
Solution:

a)



On trouve $z = 1$ et $A = 1$; A_ZX est un proton 1_1H ou 1_1P .

b)



On obtient le nucléide ${}^{14}_7N$

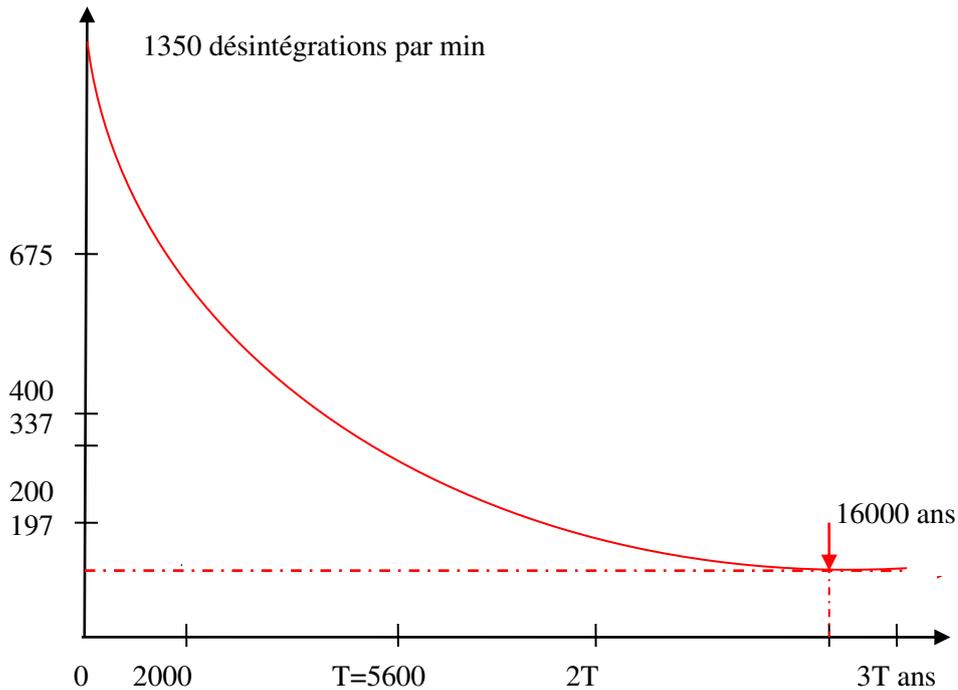
c) Prenons l'origine des dates aujourd'hui dans $T = 5600$ ans, le nombre de noyau ${}^{14}_6C$ contenue dans le bois actuel aura diminué de moitié, du même coup le nombre de désintégrations par minute aura diminué de moitié, il ne vaudra plus que 675.

De même dans $2T$, il aura $1350/4 = 337$ désintégrations par minutes; dans $3T$; $1750/8 = 169$ désintégrations par minute.

A partir des quatre points correspondants on peut tracer l'allure de la courbe ci-dessous.

D'après cette courbe, on constate que le bois actuel, dans à peu près 16000 ans, donnera 197 désintégrations par minute.

Le bois préhistoire qui donne cette même activité est donc mort depuis environ 16000 ans.



d) Soient N_0 le nombre de noyaux $^{14}_6\text{C}$ dans le bois actuel, N le nombre de noyaux dans "t" années:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{\log 2}{5590} \text{ an}^{-1} \dots (1)$$

L'activité actuelle est à $A_0 = \lambda N_0$, l'activité dans t années sera $A = \lambda N$. Donc d'après (1)

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{où} \quad A_0 = 1350 \text{ des/min}$$

Pour que $A = 197$ désintégrations par minute, il faut que:

$$e^{-\lambda t} = \frac{197}{1350} = 1,46 \cdot 10^{-1} \quad \text{d'où} \quad -\lambda t = \log 1,46 \cdot 10^{-1} = -1,92 \quad \text{et} \quad t \approx 15500 \text{ ans}$$

Exercice n°33:

Le combustible d'une centrale nucléaire est constitué par l'uranium "enrichi", mélange de deux isotopes de l'uranium $^{238}_{92}\text{U}$ et $^{235}_{92}\text{U}$.

a) L'uranium 235 est "fissile" car, sous le choc d'un neutron son noyau peut se scinder en deux noyaux plus légers en émettant d'autres neutrons.

Parmi les diverses réactions possibles, il y en a une qui donne les deux nucléides $^{95}_{38}\text{Sr}$ et $^{139}_{54}\text{Xe}$.

α) Ecrire l'équation de la réaction nucléaire résultant du choc d'un neutron sur le noyau de l'uranium 235. Préciser le nombre des neutrons émis.

β) En utilisant les données du tableau ci-dessous, expliquer pourquoi cette réaction est exothermique et calculer en MeV l'énergie libérée par la fission d'un noyau d'uranium 235.

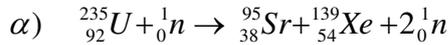
$^A_z X$	$^{235}_{92}\text{U}$	$^{95}_{38}\text{Sr}$	$^{139}_{54}\text{Xe}$	$^1_0 n$
M en u.m.a	235,12	94,945	138,955	1,0087

On donne $1 \text{ u.m.a} = 931,5/c^2 \text{ MeV}$.

b) L'uranium 238 peut capter un neutron rapide, donnant naissance à un nouvel isotope de l'uranium. Ce nucléide ainsi formé est radioactif et par suite de deux émissions β^- successives se transforme en noyau plutonium Pu. Ecrire les trois réactions nucléaires successives qui conduisent au plutonium. (L'élément de numéro atomique 93 est le neptunium: Np)

Solution:

a)

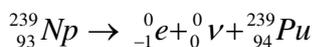
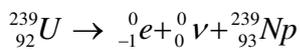
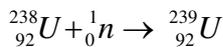


$$\beta) \quad \Delta m = -0,211 \text{ u.m.a}$$

Il y a libération de l'énergie:

$$\Delta m.c^2 = -0,211 \text{ u.m.a} c^2 \approx 196 \text{ MeV}$$

b)



Remarque: Cette réaction se produit dans un réacteur nucléaire, on tend à la favoriser dans les surgénérateurs car ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ est fissile.

Exercice n°34:

Les niveaux d'énergie quantifiés de l'atome d'hydrogène (le niveau de référence étant le niveau d'ionisation) sont donnés par l'expression:

$$E_n = -13,6/n^2 \text{ (n nombre entier supérieur ou égal à 1; } E_n \text{ en eV)}.$$

1- Placer sur un diagramme le niveau fondamental, le niveau d'ionisation, les trois premiers niveaux excités.

2- Un électron d'énergie 11eV vient frapper un atome d'hydrogène. Que peut-on observer? $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$

3- Un rayonnement ultraviolet de longueur d'onde dans le vide λ est absorbé par des atomes d'hydrogène à leur état fondamental. En se stabilisant ces atomes émettent uniquement trois radiations de longueur d'onde λ, λ' et λ'' avec $\lambda'' < \lambda'$. Déterminer λ, λ' et λ'' .

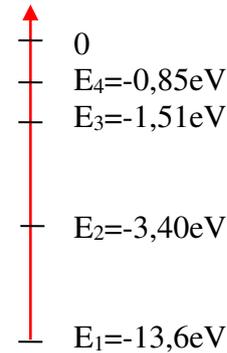
Solution:

1- L'état fondamental correspond à l'énergie minimale. En étant négatif, E_n est minimum, lorsque sa valeur absolue est maximale, c'est-à-dire pour

$n = 1$. L'état fondamental a donc pour niveau d'énergie $E_1 = -13,6 \text{ eV}$.

Le niveau d'ionisation a pour énergie zéro.

En faisant successivement $n = 2$, $n = 3$ et $n = 4$,
On détermine les niveaux d'énergies des trois
premiers
états excités: respectivement $-3,4$; $-1,51$ et $-0,85\text{eV}$.



2- Déterminons les énergies qu'il faut apporter pour que l'atome effectue les transitions croissantes $E_1 \rightarrow E_2$, $E_1 \rightarrow E_3$, $E_1 \rightarrow E_4$. On trouve respectivement $-3,4 + 13,6 = 10,2 \text{ eV}$; $-1,51 + 13,6 = 12,09 \text{ eV}$ et $-12,75 \text{ eV}$, l'électron d'énergie cinétique 11eV peut donc provoquer la transition $E_1 \rightarrow E_2$ qui amène l'atome à son premier état excité.

Au bout d'un intervalle de temps très courts, l'atome se désexcite.

On observe donc la transition décroissante $E_2 \rightarrow E_1$, au cours de laquelle l'énergie se transforme sous forme d'un photon de longueur d'onde dans le vide λ telle que $\frac{hc}{\lambda} = E_2 - E_1$. Par suite:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_2 - E_1}{hc} \Leftrightarrow \lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{10,2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}$$

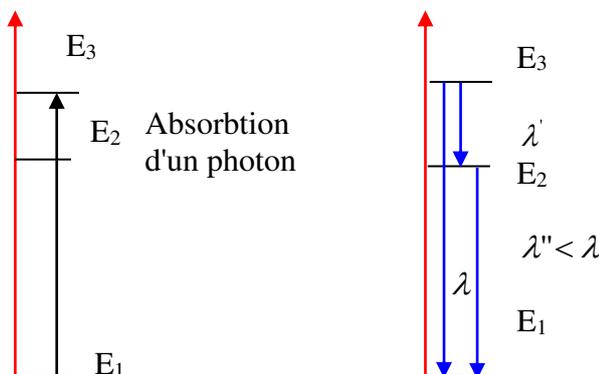
$$\lambda = 1,22 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,122 \mu\text{m}$$

Cette transition appartient au domaine des ultraviolets.

3- Le photon absorbé fait passer l'atome du niveau d'énergie E_1 au niveau d'énergie E_n . L'énergie du photon absorbé est juste égale à $E_n - E_1$, par suite λ est tel que:

$$\frac{hc}{\lambda} = E_n - E_1 \dots (1)$$

Les atomes d'hydrogène excités se stabilisent en émettant des photons lors de transitions décroissantes.



Remarquons qu'il est normal de retrouver dans le spectre d'émission la radiation de longueur d'onde λ qui correspond à la transition $E_n \rightarrow E_1$.

Comme en plus de la radiation λ , deux autres radiations sont émises, cela signifie qu'entre E_n et E_1 il n'y a qu'un seul autre niveau d'énergie. Par suite $n = 3$ et d'après (1)

$$\frac{hc}{\lambda} = E_3 - E_1 \Leftrightarrow \lambda = 103 \text{ nm}$$

Les autres photons émis ont pour énergie $\frac{hc}{\lambda''}$ et $\frac{hc}{\lambda'}$.

Comme $\lambda'' < \lambda'$, les photons de plus grandes énergies $\frac{hc}{\lambda''}$ sont émis lors des transitions $E_2 \rightarrow E_1$.

D'où $\frac{hc}{\lambda''} = E_2 - E_1$ ce qui implique $\lambda'' = 122 \text{ nm}$.

Les photons correspondent à la transition de longueur d'onde λ' émis lors des transitions $E_3 \rightarrow E_2$ d'où $\frac{hc}{\lambda'} = E_3 - E_2$ et $\lambda = 657 \text{ nm}$. Cette transition est visible (raie $H\alpha$).

Exercice n°35:

Les longueurs d'ondes, dans le vide, des radiations émises par l'atome d'hydrogène se calculent par la formule de Balmer généralisée

$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right)$, dans lequel p est un entier supérieur ou égal à 1 et n est un entier supérieur à p .

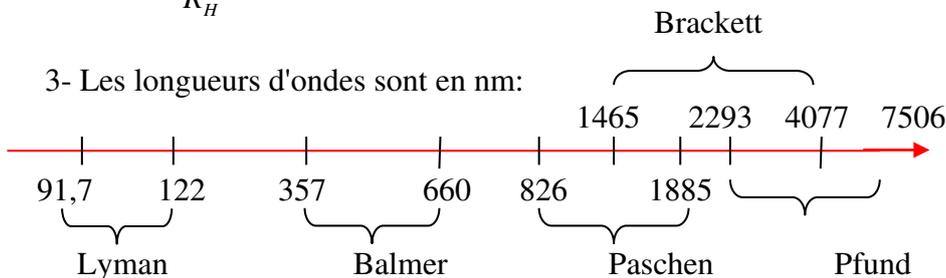
- 1- Déterminer R_H sachant que l'énergie d'ionisation de l'atome H est 13,54 eV.
- 2- Quel est le photon le plus énergétique qui peut être émis par l'atome d'hydrogène, le caractériser par sa longueur d'onde λ_{\min} .
- 3- Sur un axe gradué en longueur d'onde, préciser dans quels domaines se situent les raies des séries de Lyman ($p = 1$), de Balmer ($p = 2$) de Paschen ($p = 3$) de Brackett ($p = 4$) et de Pfund ($p = 5$).

Solution:

1- $R_H = \frac{E_c}{hc} = 1,09 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

2- $\lambda_{\min} = \frac{1}{R_H} = 91,7 \text{ nm}$

3- Les longueurs d'ondes sont en nm:



Exercice n°36:

a) À quelle transition correspond la raie de longueur $\lambda = 4340,5\text{Å}$ dans le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

b) Comparer cette longueur d'onde avec celle du rayonnement correspondant à la même transition dans le cas de l'ion hydrogénoïde He^+ .

Solution:

a) Nous sommes en présence du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène et nous avons affaire à une raie dont la longueur d'onde se situe dans le domaine du visible.

La transition de l'électron s'effectue d'une orbitale de rang n_2 , dont il faut déterminer la valeur vers une orbitale de rang n_1 (série de Balmer).

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

En effectuant, on tire la valeur de: $n_2^2 = \frac{4\lambda R_H}{\lambda R_H - 4}$

$R_H = 1,0967 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$ et $\lambda = 4340,5 \cdot 10^{-10} \text{m}$

$$n_2^2 = \frac{4 \cdot 4340,5 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0967 \cdot 10^7}{4340,5 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0967 \cdot 10^7 - 4} = 24,75 \Rightarrow n = 4,97 \text{ d'où } n = 5$$

b) Pour l'atome d'hydrogène $\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots (1)$

Pour l'ion hydrogénoïde $\frac{1}{\lambda'} = R_H Z_H^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \dots (2)$

En remplaçant (1) dans (2) $\Rightarrow \frac{1}{\lambda'} = Z_H^2 \frac{1}{\lambda}$ et donc $\lambda' = \frac{\lambda}{Z_H^2}$

Application numérique: $Z = 2$, donc $\lambda' = 4340,5/4 = 1085,13\text{Å}$.

Exercice n°37:

Les rayons X, Loi de Mosely:

1- Les longueurs d'ondes des deux premières raies de la série K du spectre de rayon X du molybdène ($Z = 24$) sont les suivantes:

Série	K_α	K_β
$\lambda(\text{Å})$	0,7114	0,6326

La longueur d'onde de la discontinuité K de cet élément est $\lambda_K = 0,6197\text{Å}$

a) Tracer un diagramme des niveaux d'énergie des rayons X et représenter les transitions correspondant à ces différentes raies.

b) Calculer les longueurs d'ondes des discontinuités d'absorption qui peuvent être déterminées à partir des données ci-dessus.

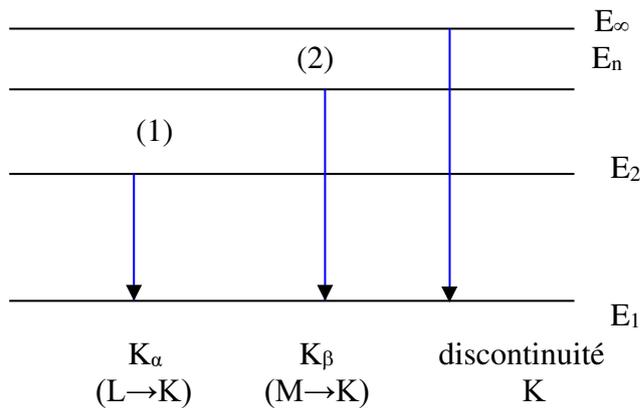
c) Calculer la valeur de la constante d'écran de Mosely relative à la raie K ($R_H = 1,1 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$)

2- Un tube de rayons X à anticathode de molybdène fonctionne sous une tension de 35000 volts. Quelle est la plus courte longueur d'onde du spectre continu émis par ce tube. Le rayonnement émis contient-il toutes les raies caractéristiques du molybdène?

Solution:

1-

a) Diagramme des niveaux d'énergie:



Ce sont des raies K, donc des retombées sur le niveau K ($n = 1$).

α transition ($n = 2$ à $n = 1$) 1er raie.

β transition ($n = 3$ à $n = 1$) 2eme raie.

$\lambda_{K\beta} < \lambda_{K\alpha} \Rightarrow$ La transition correspondant à la raie K_β sera plus énergétique que la transition correspondant à la raie K_α .

b) La longueur d'onde de la discontinuité K représente la transition d'un électron passant du niveau E_∞ au niveau E_K .

C'est le saut énergétique le plus important, donc la longueur d'onde la plus courte.

Prenons $E_\infty = 0$ (référence).

$$\Delta E = E_\infty - E_K = \frac{hc}{\lambda_K}$$

$$E_K = -\frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{6,197 \cdot 10^{-11}} = -3,204 \cdot 10^{-15} \text{ joule}$$

A la raie K_α correspond:

$$E_L - E_K = \frac{hc}{\lambda_{K\alpha}}$$

$$E_L - E_K = -\frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{7,114 \cdot 10^{-11}} = 2,79 \cdot 10^{-15} \text{ joule}$$

A la raie K_β correspond:

$$E_M - E_K = \frac{hc}{\lambda_{K\beta}}$$

$$E_M - E_K = -\frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{6,326 \cdot 10^{-11}} = 3,14 \cdot 10^{-15} \text{ joule}$$

D'où les énergies et les longueurs d'onde des discontinuités d'absorption:

$$E_K = -3,204 \cdot 10^{-15} \text{ joule} \Leftrightarrow \lambda_K = 0,6197 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,6197 \text{ \AA}$$

$$E_L = -3,204 \cdot 10^{-15} + 2,790 \cdot 10^{-15} = -0,414 \cdot 10^{-15} \text{ joule}$$

$$\Rightarrow \lambda_L = \frac{hc}{E_L} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{0,414 \cdot 10^{-15}} = 4,797 \cdot 10^{-10} = 4,797 \text{ \AA}$$

$\lambda_L(1)$ discontinuité L.

$$E_M = -3,204 \cdot 10^{-15} + 3,14 \cdot 10^{-15} = -0,064 \cdot 10^{-15} \text{ joule}$$

$$\Rightarrow \lambda_M = \frac{hc}{|E_M|} = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{0,064 \cdot 10^{-15}} = 31,031 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\Rightarrow \lambda_M = 31,031 \text{ \AA}$$

$\lambda_M(2)$ discontinuité M.

c) Loi de Moseley: $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - \sigma)$ est d'après la théorie de Bohr: $\frac{1}{\lambda} = R_H (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$

Raie K_α ($\lambda = 0,7114 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $n_1=1$ et $n_2=2$).

Application numérique:

$$\frac{1}{0,7114 \cdot 10^{-10}} = 1,1 \cdot 10^7 (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \Leftrightarrow (Z - \sigma)^2 = \frac{4}{0,7114 \cdot 10^{-10} \cdot 3,1 \cdot 1,1 \cdot 10^7} = 1,70385 \cdot 10^3$$

$$Z = 42 \text{ donc } (42 - \sigma) = 41,278$$

$$\Rightarrow \sigma = 0,722.$$

2- $\lambda_{\text{lim}} = \frac{hc}{c\nu}$ Expression avec λ en \AA $\Rightarrow \lambda_{\text{lim}} = \frac{12415}{\nu(\text{volts})} = \frac{12415}{35000} \Rightarrow \lambda_{\text{lim}} = 0,355 \text{ \AA}$ le rayonnement

émis contiendra toutes les raies caractéristiques du molybdène car cette λ_{lim} est inférieure au λ précédentes (de K_α , K_β).

Exercice n°38:

a) Calculer la vitesse de l'électron sur la première orbite de Bohr pour l'atome d'hydrogène et la longueur d'onde associée à ce rayonnement

$$m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}, e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}, h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ j.s} \text{ et } E_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9}$$

b) Calculer l'incertitude sur la position ou sur la vitesse dans le cas ci-dessous:

1- Un avion de 200 tonnes volant à la vitesse de 2100 Km/h. Cette vitesse est connue à 1Km/h près.

2- Electron dont la position est connue à 0,3\AA près.

Solution:

a) Le moment cinétique est quantifié, il est égal à un nombre entier de fois $\frac{h}{2\pi}$ et

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad r \text{ a été déterminé dans le cours}$$

(page 26) $r = \frac{h^2 \epsilon_0 n^2}{\pi m e^2}$. D'où l'expression de la vitesse: $v = \frac{nh}{2\pi m} \frac{\pi m e^2}{h^2 \epsilon_0 n^2} \Rightarrow v = \frac{e^2}{2h\epsilon_0} \frac{1}{n}$ Application

numérique: 1électron sur l'orbite (n=1)

$$v = \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 36\pi \cdot 10^9}{2,6,62 \cdot 10^{-34}} \Rightarrow v = 21,87 \cdot 10^5 \text{ m/s} = 2187 \text{ km/s}$$

Longueur d'onde associée, d'après de Broglie $\lambda = \frac{h}{mv} \dots(1)$, en remplaçant

v dans (1) $\Rightarrow \lambda = \frac{2h^2 \epsilon_0 n}{m e^2}$ Application numérique: avec (1) puisque nous avons déterminé

$$v \text{ donc } \lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 2,187 \cdot 10^6} = 0,3326 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$\lambda = 3,326 \text{ \AA}$$

b) Appliquons le principe d'incertitude d'Heisenberg: $\Delta P \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$ avec $P = mv$ représente la quantité de mouvement.

$$\Delta v \geq \frac{h}{2\pi m \Delta x} \text{ ou } \Delta x \geq \frac{h}{2\pi m \Delta v}$$

1-Avion:

$$m = 2 \cdot 10^5 \text{ Kg}, \Delta v = 1 \cdot 10^3 \text{ m/h} = 10^3/3600 \text{ m/s} = 0,2778 \text{ m/s.}$$

Donc:

$$\Delta x \geq \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2\pi \cdot 2 \cdot 10^5 \cdot 0,2778} = 1,9 \cdot 10^{-39} \text{ m} \Rightarrow \Delta x \geq 1,9 \cdot 10^{-39} \text{ m}$$

2-Electron:

$$m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}, \Delta x = 3 \cdot 10^{-11} \text{ m.}$$

$$\Delta v \geq \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{2\pi \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^{-11}} = 3,86 \cdot 10^6 \text{ m/s} \Rightarrow \Delta v \geq 3,86 \cdot 10^6 \text{ m/s}$$

A l'échelle macroscopique, l'incertitude est insignifiante ($\approx 10^{-39}$ m) nous n'en tiendrons pas compte. Par contre à l'échelle atomique, l'incertitude est considérable.

Exercice n°39:

a) Déterminer les structures électroniques de ${}_{54}\text{Xe}$ et ${}_{86}\text{Rn}$

b) Montrer comment la règle de Hund permet d'expliquer la structure électronique $3d^5 4s^1$ du Chrome ${}_{24}\text{Cr}$.

Solution:

a) ${}_{54}\text{Xe}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$.

${}_{86}\text{Rn}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$.

b) ${}_{24}\text{Cr}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$



La distribution la plus stable est celle où un électron de la couche 4s passe au niveau 3d pour avoir une demi saturation.



Exercice n°40:

a) Ecrire la structure électronique des éléments suivants: azote ($Z=7$); arsenic ($Z=33$); potassium ($Z=19$) et antimoine ($Z=51$).

b) Déterminer le nombre de protons, de neutrons et d'électrons des éléments suivants:

${}_{9}^{19}\text{F}$; ${}_{17}^{35}\text{Cl}$; ${}_{25}^{55}\text{Mn}$ et ${}_{16}^{32}\text{S}^{-2}$

c) Donner la configuration électronique de ces éléments.

d) Quel est le nombre total d'électrons de chaque gaz rare terminant les périodes aux quelles appartiennent ces éléments.

Solution

a) Azote $Z=7$: $1s^2 2s^2 2p^3$.

Arsenic $Z=33$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$

Potassium $Z=19$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Antimoine $Z=51$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$.

b)

élément	${}_{9}^{19}\text{F}$	${}_{17}^{35}\text{Cl}$	${}_{25}^{55}\text{Mn}$	${}_{16}^{32}\text{S}^{-2}$
électrons	9	17	25	$16+2=18$
protons	9	17	25	16
neutrons	10	18	30	16

c) F (9): $1s^2 2s^2 2p^5$

Cl (17): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Mn (25): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

S^{-2} (16): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

d) Gaz rares terminant les périodes aux quelles appartiennent ces éléments.

Ne ($Z=10$) pour F.

Ar ($Z=18$) pour Cl et S.

Kr (Z = 36) pour Mn.

Exercice n°41:

a) Le chlore naturel est composé de 2 isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl dont les masses sont respectivement 34,97 et 36,97. Quelles sont les proportions relatives de ces deux isotopes?

b) Le carbone à l'état naturel contient 2 isotopes ^{12}C et ^{13}C dont les masses sont respectivement 12,0000 et 13,0034. Sachant que l'on a 98,9% de ^{12}C . Quel est le poids atomique du carbone naturel?

Solution:

a)

$$\left. \begin{array}{l} 35,45 = \frac{34,97 \cdot y + 36,97 \cdot z}{100} \\ y + z = 100 \end{array} \right\} \Leftrightarrow 35,45 \cdot 100 = 34,97(100 - z) + 36,97 \cdot z$$

$$3545 - 3497 = (36,97 - 34,97)z \Leftrightarrow z = \frac{48}{36,97 - 34,97} \Rightarrow z = 24$$

$$z = 24\% \text{ de } ^{37}\text{Cl} \text{ donc } y = 76\% \text{ de } ^{35}\text{Cl}$$

b)

$$M = \frac{98,9 \cdot 12,0000}{100} + \frac{1,1 \cdot 13,0034}{100} = 12,0111$$

Exercice n°42:

L'uranium possède deux isotopes ^{238}U et ^{235}U tous deux radioactifs. Le rapport de présence des deux isotopes de l'uranium dans l'écorce terrestre est à l'instant t: $\frac{N_{238}}{N_{235}} = 137,8$ et à l'instant t_0

$\frac{N_{238}}{N_{235}} = 1$. Calculer l'age de la terre.

On donne: Période de l'uranium 238 = $4,50 \cdot 10^9$ années
Période de l'uranium 235 = $7,13 \cdot 10^8$ années.

Solution:



$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t} \text{ et } N_2 = N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \Leftrightarrow \frac{N_1}{N_2} = \frac{N_1^0}{N_2^0} e^{(\lambda_2 - \lambda_1)t} \Rightarrow \ln \frac{N_1}{N_2} = (\lambda_2 - \lambda_1)t \cdot \ln \frac{N_1^0}{N_2^0}$$

$$t = \frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \ln \left[\frac{N_1}{N_2} \frac{N_2^0}{N_1^0} \right]$$

$$\lambda_1 = \frac{\ln 2}{T_1} \text{ et } \lambda_2 = \frac{\ln 2}{T_2} \Rightarrow (\lambda_2 - \lambda_1) = \frac{\ln 2}{T_2} - \frac{\ln 2}{T_1} = \ln 2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \frac{1}{(\lambda_2 - \lambda_1)} = \frac{1}{\ln 2} \frac{T_1 T_2}{(T_1 - T_2)}$$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{\ln 2} \frac{T_1 T_2}{(T_1 - T_2)} \ln \left[\frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{N_2^0}{N_1^0} \right]$$

Application numérique:

$$t = \frac{1}{0,69} \frac{4,5 \cdot 10^9 \cdot 7,13 \cdot 10^8}{(45 - 7,13) \cdot 10^8} \ln[137,8.1]$$

$$\Rightarrow t = 6,05 \cdot 10^9 \text{ années}$$

Exercice n°43:

1- Le modèle de Bohr appliqué à l'atome H peut aussi s'adopter pour les hydrogénéoïdes. Soit l'hydrogénéoïde ${}^7_3\text{Li}^{++}$:

a) Calculer en eV, l'énergie minimum nécessaire pour extraire l'électron.

b) Le spectre d'émission de cet hydrogénéoïde indique une raie de plus grande longueur d'onde (1^{er} raie ou raie de tête) égale à 134,7Å.

A quelle transition correspond-t-elle? Justifiez votre réponse.

2- Une radiation lumineuse d'énergie E_x , éclaire une plaque de Zn de fréquence seuil ν_0 , et provoque une émission de photoélectrons de vitesse V_0 (effet photoélectrique).

Les photoélectrons, accélérés par un champ électrique, acquièrent une vitesse $V = 3V_0$ et rencontrent des particules chargées ${}^7_3\text{Li}^{++}$.

En supposant qu'il y a absorption totale de l'énergie transportée par les photoélectrons, calculez le niveau d'état excité de l'hydrogénéoïde ${}^7_3\text{Li}^{++}$ après absorption.

On donne: $R_H = 1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$
 $E_x = 12,44 \text{ eV}$ $\nu_0 = 0,75 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$

Solution:

1- ${}^7_3\text{Li}^{++}$ hydrogénéoïde $Z = 3$ et un seul électron.

a) Énergie nécessaire pour extraire l'électron = l'énergie pour faire passer l'électron de l'état fondamental $n = 1$ où il se trouve à l'état infini:

$$\Delta E = E_\infty - E_1 = 0 - \left(-\frac{13,6}{1^2} \cdot 3^2 \right) = +\frac{13,6}{1} \cdot 9 = 122,4 \text{ eV}$$

b) raie de plus grande longueur d'onde \Rightarrow transition: $n_2 = (n_1 + 1) \rightarrow n_1$.

Or $n_1 = 1$ (é dans l'état fondamental) $n_2 = 2 \rightarrow n_1 = 1$, si non par le calcul:

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow \frac{1}{137,8 \cdot 10^{-10}} = 1,1 \cdot 10^7 \cdot 9 \cdot \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

On obtient facilement $n_2 = 2$.

2-

$$E_x = h\nu_0 + \frac{1}{2} m V_0^2 \Rightarrow 12,44 = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 0,75 \cdot 10^{14}}{1,6 \cdot 10^{-19}} + \frac{1}{2} m V_0^2 \Rightarrow \frac{1}{2} m V_0^2 = 12,3 \text{ eV}$$

$$= 19,408 \cdot 10^{-19} \text{ joule.}$$

ΔE = énergie transportée par les photoélectrons:

$$\Delta E = \frac{1}{2} m(3V_0)^2 = \frac{9}{2} mV_0^2 = 174,672 \cdot 10^{-19} \text{ joule.}$$

Cette énergie est égale à l'énergie d'extraction: $\Delta E = h.c.R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) Z^2$ avec $n_1=1$ (état fondamental).

$$174,672 \cdot 10^{-19} = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 1,1 \cdot 10^7 \cdot 9 \cdot \left(1 - \frac{1}{n_2^2} \right) \Rightarrow \frac{174,672 \cdot 10^{-19}}{196,614 \cdot 10^{-19}} = \left(1 - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{n_2^2} = 0,8884001 \Rightarrow n_2 = 2,99 \approx 3$$

Exercice n°44:

Effet photoélectrique: nous projetons sur une plaque d'aluminium Al un rayonnement de fréquence ν ($\nu > \nu_0$), des électrons sont émis et il résulte un courant électrique. Il est possible d'annuler ce courant en appliquant une différence de potentiel retardateur (V). Nous avons obtenu les résultats suivants:

Expérience	λ (Å)	V (volts)
1	2534,78	1,885
2	2967,35	1,172

- 1- Quelle est la valeur de h.
- 2- quelle est la valeur de la fréquence.

Solution:

1- Quand le courant est annulé, l'énergie cinétique devient égale à l'énergie potentielle: $E_c = q \cdot V$

Le rayonnement ν donne une énergie $h\nu$. Pour les deux expériences, on peut écrire:

$$h\nu_1 = h\nu_0 + eV_1 \text{ et } h\nu_2 = h\nu_0 + eV_2 \Rightarrow h(\nu_1 - \nu_2) = e(V_1 - V_2)$$

$$\Rightarrow h = e \cdot \frac{(V_1 - V_2)}{\nu_1 - \nu_2} = e \cdot \frac{(V_1 - V_2)}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}} \approx 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$$

$$2- h\nu_0 = h\nu_1 - eV_1 \Rightarrow \nu_0 = \nu_1 - (e/h)V_1 = 0,728 \cdot 10^{15} \text{ Hz.}$$

Exercice n°45:

- 1- Quel est l'énoncé de l'hypothèse de L.De.Broglie.
- 2- Quelle est la longueur d'onde associée à:
 - a) Balle de fusil de masse 2g et de vitesse 300 Km/s.
 - b) Electron, son énergie cinétique $E_c = 54 \text{ eV}$.

3- Est-ce les propriétés ondulatoires de la matière apparaissent dans les deux cas?

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$$

Solution:

1- Enoncé de L.De.Brogli: Chaque particule de masse m , se déplace d'une vitesse v , on associé une onde de longueur $\lambda = \frac{h}{mv}$. C'est-à-dire chaque corps a un aspect ondulatoire et chaque onde a un aspect corpusculaire.

2- a) Balle:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,62.10^{-34}}{2.10^{-3}.300.10^3} = 1,1.10^{-36} m = 1,1.10^{-26} \text{ \AA}.$$

b) Electron:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = 54eV \Rightarrow mv^2 = 2.E = 108.1,6.10^{-19} \text{ j avec } \lambda = \frac{h}{mv}$$

$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{108.1,6.10^{-19}}{9,1.10^{-31}}} \Rightarrow \lambda = \frac{6,62.10^{-34}}{9,1.10^{-31} \sqrt{\frac{108.1,6.10^{-19}}{9,1.10^{-31}}}} = 1,67.10^{-10} m = 1,67 \text{ \AA}$$

3- Les propriétés ondulatoires apparaissent clairement dans le cas des corps microscopiques (l'électron), quand la longueur d'onde est comparable aux dimension du corps, mais les corps macroscopiques (balle), λ est très petite en la comparant avec la dimension du corps, alors on peut la négliger et les propriétés ondulatoires n'apparaissent pas clairement.

Exercice n°46:

1- Quel est le principe d'incertitude de Heisenberg?

a) Quelle est l'incertitude minimale de la position d'une automobile de masse 500Kg roulant à 50 \pm 1Km/h.

b) Calculer l'incertitude de vitesse d'un électron dont la position est connue \pm 1A près

2- Discuter les résultats obtenus avec conclusion.

Solution:

1- Principe d'incertitude de Heisenberg:

Il est impossible de déterminer la position d'un corpuscule et sa quantité de mouvement avec précision simultanément.

$$\Delta x. \Delta p \geq \hbar.$$

a) Automobile:

$$\Delta x. m \Delta v = \hbar \Rightarrow \Delta x = \frac{\hbar}{2\pi m \Delta v} = \frac{6,62.10^{-34}}{2\pi 500.10^3 \cdot 50 \frac{10^3}{3600}} = 0,152.10^{-40} m.$$

b) L'électron:

$$\Delta v = \frac{\hbar}{2\pi m \Delta x} = \frac{6,62.10^{-34}}{2\pi \cdot 9,1.10^{-31} \cdot 10^{-10}} = 0,116.10^{+7} m.s$$

2- On remarque que le principe d'incertitude de Heisenberg n'a pas d'influence (sens) dans le monde macroscopique, mais il est de grande importance dans l'état microscopique (atomique).

Exercice n°47:

Une particule de masse "m" se déplace dans un espace unidimensionnel selon l'axe x'ox:

1- Ecrire l'équation de Schrödinger de cette particule.

2- Donner la solution de cette équation, montrer que le spectre de l'énergie dans ce cas est continu.

3- Que devient la solution précédente si le déplacement de la particule se fait sur un segment de longueur l. Montrer que le spectre d'énergie dans ce cas est un spectre discontinu (l'énergie est quantifiée).

Solution:

1- On suppose que la particule libre a une énergie potentiel V nulle. $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{P^2}{2m} = \frac{P_x^2}{2m}$

L'opérateur $\hat{p}_x = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow p_x^2 = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$, donc \hat{H} (l'opérateur d'énergie) = $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$

L'équation de Schrödinger est:

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2}$$

2- La résolution de l'équation:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x) \Rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + E\psi(x) = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

Posons $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, l'équation devient $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + k^2 \psi(x) = 0$ de nature

$y'' + \alpha^2 y = 0$ la solution est de la forme: $\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$.

Cette relation prend toute les valeurs, de même pour A, B et E et de manière continu. On conclue que le spectre de l'énergie est continu.

3-



$$\psi(x=0) = 0 \text{ pour } x \leq 0 \text{ et } x \geq l$$

$$\psi(x=0) = 0 \Rightarrow A \sin k \cdot 0 + B \cos k \cdot 0 = 0 \Rightarrow B = 0.$$

$$\psi(x=l) = 0 \Rightarrow A \sin k \cdot l + B \cos k \cdot l = 0 \Rightarrow \psi(l) = A \sin k \cdot l = 0$$

Donc:

$$A \sin k.l = 0 \Rightarrow \begin{cases} A = 0 \\ \text{ou} \\ \sin k.l = 0 \Rightarrow k.l = n.\pi \Rightarrow k = \frac{n.\pi}{l} \end{cases}$$

La fonction devient: $\psi(x) = A \sin \frac{n.\pi}{l} x$. Pour déduire A il faut que $\int_0^l \psi^2(x) = 1$, condition de

normalisation. $\int_0^l \psi^2(x) = 1 \Leftrightarrow \int_0^l A^2 \sin^2 \frac{n.\pi}{l} x . dx = 1$. Nous avons: $\sin^2 y = \frac{1 - \cos 2y}{2}$.

L'intégral devient:

$$\int_0^l A^2 \left(\frac{1 - \cos 2 \frac{n.\pi}{l} x}{2} \right) . dx = 1 \Rightarrow \frac{A^2}{2} \left[\int_0^l dx - \int_0^l \cos \frac{2n.\pi}{l} x . dx \right] = 1 \Leftrightarrow A = \sqrt{\frac{2}{l}}$$

La solution devient:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n.\pi}{l} x$$

$$k^2 = \frac{8m.\pi^2 E}{h^2} = \frac{n^2 . \pi^2}{l^2} \Leftrightarrow E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \text{ avec } n = 1, 2, 3, \dots$$

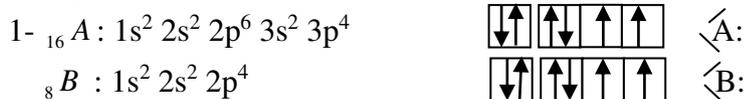
Remarque: L'énergie ne peut pas varier de façon continue d'un état stationnaire à un autre état voisin, et pour chaque valeur de n, on a une valeur de E. Le spectre est discontinu l'énergie est quantifiée.

Exercice n°48:

On considère deux atomes A et B qui renferment dans leurs noyau respectivement 16 et 8 électrons.

- 1- Donner la structure de Lewis de A et B.
- 2- Situer les dans le tableau périodique.
- 3- Quels sont les ions les plus stables qui peuvent donner ces deux éléments.

Solution:



2- ${}_{16}A$: Période 3 (3s 3p).

Groupe VI_A (6), car la somme des nombres d'électrons de la couche (3s 3p) = 6, et A représente les sous-couches (s et p).

${}_8B$: Période 2 (2s 2p).

Groupe VI_A; pour la même raison que l'atome précédent.

3- A et B peuvent capter deux électrons (2é) chacun pour conduire respectivement à A⁻² et B⁻².
Donc ces derniers sont plus stables.

Exercice n°49:

Un atome X a un nombre secondaire $l = 3$.

- 1- Quel est le nom de la sous-couche associé?
- 2- Quelle est la valeur minimale du nombre quantique principal, qui peut-être associé à $l = 3$?
- 3- Quelles sont les valeurs des nombres quantiques magnétiques qui peuvent être associé à $l = 3$?
- 4- Quelle est la population électronique maximale envisageable dans une sous-couche $l = 3$?
- 5- symboliser les deux électrons décrits par $n = 3, l = 1, m = 1$ et $s = \pm \frac{1}{2}$.

Solution:

- 1- $l = 3 \rightarrow$ représente la sous-couche f.
- 2- Le nombre minimal du nombre quantique principal est:
 $l \leq n - 1$ donc $3 \leq n - 1 \Leftrightarrow 4 \leq n$
 $\Rightarrow n = 4$

- 3- $-l \leq m \leq +l \Rightarrow m = \{-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3\}$ donc 7 valeurs

4- Dans la sous-couche $l = 3$ il y a sept orbitales

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

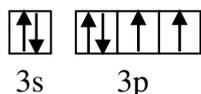
donc $7 \cdot 2 = 14$ électrons.

5- Pour $n = 3, l = 1, m = 1$ et $s = \pm \frac{1}{2}$; les deux électrons sont décrit dans p_x

↑↓	↑	↑
----	---	---

Exercice n°50:

1- Quel est parmi ces atomes (P, C, B, S ou O) qui possède sur sa dernière couche la structure électronique suivante:



2- Quelle sont parmi les différentes possibilités ci-dessous, celles qui correspondent à deux électrons dans une orbitales de $n = 3$.

- $l = 3 \quad m = -3 \quad \text{et} \quad s = \pm \frac{1}{2}$
- $l = 0 \quad m = 0 \quad \text{et} \quad s = \pm \frac{1}{2}$
- $l = 1 \quad m = 1 \quad \text{et} \quad s = \pm \frac{1}{2}$
- $l = 2 \quad m = -1 \quad \text{et} \quad s = \pm \frac{1}{2}$

Solution:

- 1/ ${}_{15}P : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
- ${}_{6}C : 1s^2 2s^2 2p^2$ ne possède pas la troisième couche 3.

${}_5B : 1s^2 2s^2 2p^1$ non plus.

${}_{16}S : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

${}_8O : 1s^2 2s^2 2p^4$

Donc la seule structure équivalente c'est bien celle de S (soufre).

2/ 2 électrons dans l'orbitale $n = 3$. $n = 3 \Rightarrow l = 2, 1, 0$.

Pour $l = 2 \Rightarrow m = \{-2, -1, 0, +1, +2\}$

$l = 1 \Rightarrow m = \{-1, 0, +1\}$

$l = 0 \Rightarrow m = 0$

Il y a trois possibilités.

Exercice n°51:

1- Déterminer le diagramme de Lewis des molécules CO_3^{2-} , NO_2^- , N_2H_4 et N_2O_4 .

2- Indiquer la direction du moment dipolaire dans la molécule NO.

3- Déterminer le moment dipolaire de la liaison N-O dans la molécule NO_2 , sachant que :

- Le moment dipolaire de la molécule NO_2 égale à 0,4 D.

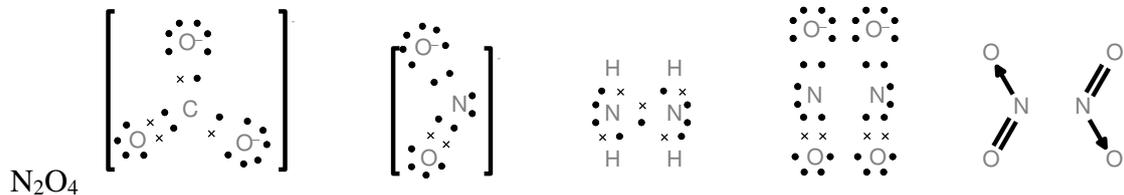
- L'angle de valence ONO est égal à 132° .

- La longueur de la liaison N-O est égale à 1,2 Å.

4- Quel est le pourcentage du caractère ionique de NO.

5- Dites pourquoi la molécule CO_2 a un moment dipolaire nul contrairement à la molécule NO_2 , $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$ et $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} C \cdot m$

Solution: CO_3^{2-} NO_2^- N_2H_4



Dans ce dernier cas la liaison entre N et O est dative, réellement l'oxygène se réarrange de manière à vider une case, le doublet de l'azote se manifeste ainsi en donnant son doublet à l'oxygène.

${}_8O : 1s^2 2s^2 2p^4$ $\left[\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \right]$ devient $\left[\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \right]$ $2p_z$ est une case vacante.

2- Le moment dipolaire de NO: L'atome O est plus électronégatif que N, donc la direction du moment dipolaire est de O vers N. $O \longrightarrow N$

3- Lewis ne donne pas réellement la géométrie de la molécule, NO_2 se trouve dans un plan.



$$\mu_{NO_2} = 2\mu_{NO} \cos \frac{\alpha}{2} \Leftrightarrow \mu_{NO} = \frac{\mu_{NO_2}}{2 \cos(\alpha/2)} = \frac{0,4}{2 \cdot \cos(130/2)} = 0,491D$$

4- Le % du caractère ionique de NO:

$$CI = \frac{\mu_{\text{exp}}(\text{NO})}{\mu_{\text{the}}(\text{NO})} 100$$

$$\mu_{\text{the}} = e.d = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,2 \cdot 10^{-10} = 1,29 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$$

$$1D \rightarrow 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$X \rightarrow 1,29 \cdot 10^{-29} \text{ C.m} \Rightarrow X = \frac{1,29 \cdot 10^{-29}}{3,33 \cdot 10^{-30}} = 5,81D$$

Donc $CI = \frac{0,491}{5,81} 100 = 8,42\%$

5- La molécule CO₂ est linéaire, (symétrique voir la VSEPR) $\mu_{\text{CO}_2} = 0D$



Exercice n°52:

1- Etablir les formules développées (diagramme de Lewis) des molécules suivants: H₃PO₄, H₂PO₄⁻; Na₂HPO₄ et NaHPO₄⁻ on donne ₁₅P, ₂₃Na et ₈O.

2- a) Connaissant le moment dipolaire expérimental de la molécule H₂S ainsi que l'angle HSH et la distance H-S, calculer les charge portée par chaque atome.

b) Dédire la géométrie de la molécule H₂S dans le cas

- L'atome S n'est pas hybridé.

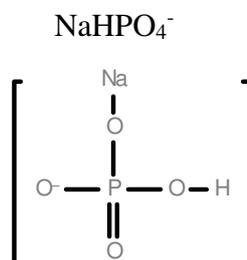
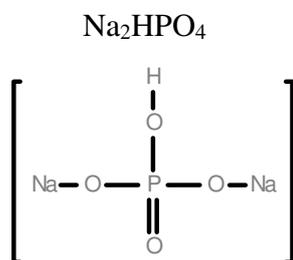
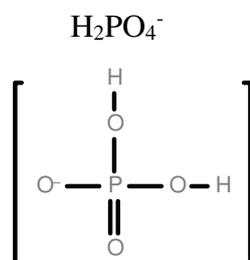
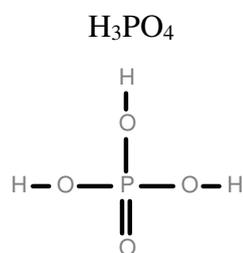
- L'atome S est hybridé sp³.

On donne le moment dipolaire expérimental de H₂S = 0,96 D;

d (S-H) = 1,35Å; α (HSH) = 93°; 1D = 3,33.10⁻³⁰C.m

Solution:

1/



H₃PO₄ Il y a un doublet 3s et il reste un oxygène, donc on a deux possibilités:

Soit une liaison dative avec un réarrangement qui se produit dans l'atome d'oxygène (voir l'exercice précédent n°51).
Soit l'excitation d'un électron du phosphore et on aura une double liaison avec l'oxygène (comme l'indique la molécule).

H_2PO_4^- Est déduite de la molécule précédente; en éliminant un proton (H^+).

Na_2PO_4 Remplaçons 2H par 2Na.

2/ a) soit q la charge portée par H, on aura:

$$\mu_{\text{H}_2\text{S}} = 2\mu_{\text{H-S}} \cos \frac{\widehat{\text{HSH}}}{2} \text{ et } \mu_{\text{H-S}} = q \cdot d_{\text{S-H}} \text{ d'où } \mu_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \cdot q \cdot d_{\text{S-H}} \cos \frac{\widehat{\text{HSH}}}{2}$$

$$\Leftrightarrow q = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{S}}}{2 \cdot d_{\text{S-H}} \cos \frac{\widehat{\text{HSH}}}{2}} = \frac{0,96}{2,135 \cdot 10^{-10} \cdot \cos 46,5} \Leftrightarrow q = 1,705 \cdot 10^{-20}$$

Donc $q = 0,107e$

La charge portée par S est double et de signe opposé

$$q' = -2q = -0,214e$$

La géométrie de la molécule H_2S :

- S n'est pas hybridé, l'angle de liaison est proche de 90°
- S est hybridé, la géométrie est une forme "V", deux doublets libres et deux liaisons qui font entre eux un angle de $109,28^\circ$.

Exercice n°53:

On considère la molécule OCS.

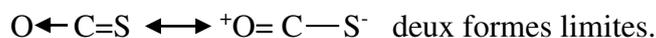
- a) Sachant qu'elle est linéaire et que les atomes O, C et S sont hybridés sp, déduire la structure de la molécule.
- b) La molécule comporte-t-elle des liaisons délocalisées? Ecrire les formes limites: C, O et S.

Solution:

a) O, C et S sont hybridés sp la molécule est linéaire $\text{O}=\text{C}=\text{S}$

b) Dans ce cas (molécule hybridé sp); on aura jamais une délocalisation électronique. C'est-à-dire aucune forme limite.

Dans le cas où le carbone fait des liaisons avec le soufre sans passer par l'état excité et une liaison dative avec l'oxygène



Exercice n°54:

a) Calculer la valeur de la constante a qui intervient dans l'expression $\sqrt{\nu} = aZ$ pour un atome d'hydrogène, lors d'une transition d'une orbite de rang $n_2=2$ à une orbite de rang $n_1=1$, ν la fréquence de la raie et Z la charge du noyau en unité +e (en calculera le rayon).

b) Calculer les longueurs d'onde des trois premières raies de la série de Balmer de l'atome d'hydrogène (transition des couches $3 \rightarrow 2$, $4 \rightarrow 2$ et $5 \rightarrow 2$) et les situer par rapport au domaine visible ($0,5\mu-0,8\mu$) Voir le cours **page 23**. La constante de Rydberg $R_H = 1,1 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$, $m_e = 9 \cdot 10^{-28} \text{g}$, $e = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{CGS}$ et $h = 6,6 \cdot 10^{-27} \text{CGS}$.

Solution:

a) D'après la théorie de Bohr. La fréquence ν est reliée à la différence d'énergie par la relation $|E_{n_1} - E_{n_2}| = h\nu$.

Pour déterminer l'énergie E il faut passer par le rayon de l'atome. On a l'égalité entre la force de répulsion et la force centrifuge

$$\frac{+Ze^2}{r^2} = \frac{mV^2}{r} \dots (1)$$

Le moment cinétique $L = mVr = n\hbar$ avec $\hbar = \frac{h}{2\pi} \dots (2)$

Entre (1) et (2), on élimine la vitesse et r devient:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 mZe^2} \dots (3)$$

$$E_p \text{ (l'énergie potentielle)} = -\frac{Ze^2}{r} \text{ et } E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{2r}$$

(Suivant la relation (1)) l'énergie totale:

$$E = E_p + E_c \Rightarrow E = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} \dots (4) \text{ et en remplaçant } r \text{ de la relation (3) dans (4), on aura:}$$

$$E = -\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{n^2 h^2} \text{ et } |E_{n_1} - E_{n_2}| = h\nu \Leftrightarrow \nu = \frac{|E_{n_1} - E_{n_2}|}{h} = \frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{h^3} \left| \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right| \dots (5)$$

$$\Rightarrow \sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{h^3} \left| \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right|}$$

En comparant cette relation à l'expression $\sqrt{\nu} = aZ$, on trouve

$$a = \sqrt{\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left| \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right|}$$

$$a = \sqrt{\frac{2\pi^2 9 \cdot 10^{-28} (4,8 \cdot 10^{-10})^4}{(6,6 \cdot 10^{-27})^3} \left| \frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right|}$$

$$a = 5 \cdot 10^{+7} \text{CGS}$$

b)

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

$$\lambda_{3 \rightarrow 2} = \frac{9.4}{1,1 \cdot 10^5 (9 - 4)} = 6,55 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 0,655 \mu$$

$$\lambda_{4 \rightarrow 2} = \frac{16.4}{1,1 \cdot 10^5 (16 - 9)} = 4,85 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 0,485 \mu$$

$$\lambda_{5 \rightarrow 2} = \frac{25.4}{1,1 \cdot 10^5 (25 - 4)} = 4,36 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 0,436 \mu$$

Les trois radiations appartiennent au spectre visible.

Exercice n°55:

Une particule de masse m est enfermée dans un parallélépipède rectangle de cotés a , b , c . Le potentiel auquel est soumise la particule est nul dans la boîte et infini à l'extérieur de la boîte (génération du puits de potentiel unidimensionnel).

Calculer les valeurs propres de l'énergie et les fonctions propres correspondantes. Normer ces fonctions propres.

On résoudra l'équation de Schrödinger en posant:

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad \text{et} \quad E = E_x + E_y + E_z$$

Solution:

A l'intérieur du puits de potentiel, l'équation de Schrödinger s'écrit: $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi = E \psi$

En posant $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ et $E = E_x + E_y + E_z$, on obtient: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = E_x X$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_y Y \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Z}{dz^2} = E_z Z$$

Rappelons la résolution de l'équation suivant l'axe des x . $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = E_x X$ s'écrit:

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \alpha^2 X = 0 \quad \text{avec} \quad \alpha^2 = \frac{2mE_x}{\hbar^2}$$

La solution du type: $X(x) = A \sin(\alpha x + \varphi)$

La condition physique imposée à la particule (celle-ci ne peut pas sortir de la boîte) entraîne:

$X(x) = 0$ si $x \leq 0$ et $x \geq a$ d'où $\alpha a = p\pi$, p étant un nombre entier.

On trouve pour l'énergie $E = \frac{\hbar^2 p^2}{8m a^2}$ et $X(x) = A \sin\left(p \frac{\pi x}{a}\right)$. Finalement, on obtient:

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{r^2}{c^2} \right)$$

p, q, r étant des entiers.

Les conditions physiques imposées à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un problème tridimensionnel entraînent l'apparition de trois nombres quantiques, noté ici p, q, r. La normation des fonctions propres consiste à écrire: $\int \psi^2 d\tau = 1$. On trouve:

$$\psi = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(p \frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(q \frac{\pi y}{b}\right) \sin\left(r \frac{\pi z}{c}\right)$$

Exercice n°56:

On va résoudre l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène en cherchant les fonctions d'onde qui ne dépendent que de r (orbitales atomiques s). Dans ces conditions, le laplacien Δ s'écrit: $\Delta = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$. Démontrer que $\psi = Ae^{-Br}$ est solution de cette équation. Calculer la valeur de la constante B (B = 1/a, étant le rayon de Bohr). Calculer l'énergie correspondante.

En normant la fonction propre ψ , déterminer la constante A.

Solution:

L'énergie potentielle de l'électron s'écrit $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Si μ est la masse réduite du système proton-

électron, l'équation de Schrödinger s'écrit: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V\right)\psi = E\psi$ avec $\Delta = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right)$

On peut écrire:

$$\Delta\psi = \frac{2\mu}{\hbar^2} (V - E)\psi$$

$$\text{Avec } \psi = Ae^{-Br}, \text{ on calcule } \Delta\psi = \left(AB^2 - \frac{2}{r} AB \right) e^{-Br}$$

L'équation de Schrödinger s'écrit:

$$\left(B^2 - \frac{2}{r} B \right) \psi = \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right) \psi$$

En identifiant les termes constantes et les termes en $\frac{1}{r}$ on obtient:

$$B^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2} E \text{ et } 2B = \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

Donc $B = \frac{\mu e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} = \frac{\pi\mu e^2}{\hbar^2\epsilon_0} = \frac{1}{a}$, a étant le rayon de Bohr. La valeur de B étant connue, on calcule

l'énergie E :

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu} B^2 = -\frac{\mu e^4}{8\hbar^2\epsilon_0}$$

C'est l'énergie de l'atome d'hydrogène dans l'état fondamental. La normation de la fonction d'onde entraîne:

$$\int_0^\infty \psi^2 4\pi r^2 dr = 1$$

L'élément de volume $d\tau$ égale à $4\pi r^2 dr$.

On trouve: $A = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}$

L'orbitale atomique s'écrit, en définitive:

$$\psi(1s) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$$

Exercice n°57:

Soit un élément caractériser par une sous-couche $4d^1$.

- a- Donner les quatre nombres quantiques de cet élément.
- b- Est-ce qu'il est transitionnel?
- c- Classifier le dans le tableau périodique.

Solution:

a- Les quatre nombres quantiques:

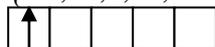
$n = 4$ le nombre quantique principal.

l le nombre quantique secondaire:

$l < 4 \Rightarrow l = \{0,1,2,3\}$ chaque nombre représente une sous-couche, 0 pour s, 1 pour p, 2 pour d et 3 pour f, nous avons d donc $l = 2$.

m le nombre quantique magnétique:

$-2 \leq m \leq +2 \Rightarrow m = \{-2,-1,0,+1,+2\}$. La représentation de l'électron dans



l'orbital d est $m = -2$. s le spin: $s = +1/2$.

b- Par définition: la ns saturée et la $(n-1)d$ insaturée cela implique que l'élément est transitionnel. Dans notre exemple la d avec un seul électron donc automatiquement la sous-couche s est saturée (avec deux électrons), l'élément est transitionnel.

c- $4d^1 \rightarrow$ période 4.

1 électron dans la sous-couche $d \rightarrow$ la colonne **IB**.

Exercice n°58:

Donner le diagramme de Lewis, l'hybridation et la VSEPR des molécules suivantes: SH_2 , BH_3 , NH_3 , CH_4 et PCl_5 .

Est-ce que la règle d'octet est respectée.

Solution:

- Diagramme de Lewis et règle d'octet:

SH_2 : l'atome central S possède 6 électrons dans la dernière couche, donc $\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, deux électrons libres dans la dernière sous-couche 2p.

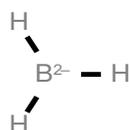
Suivant Lewis, S peut faire deux liaisons.



Lewis ne prend pas en considération la position des atomes liés.

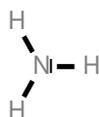
La règle d'octet: S appartient au groupe IV_A , il est entouré par 8 électrons, donc elle est respectée.

BH_3 : B: $1s^2 2s^2 2p^1$, il y a trois électrons dans la dernière couche, donc il peut faire trois liaisons.

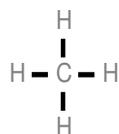


La même chose ici, Lewis ne prend pas en considération les angles et les positions des atomes liés à l'atome central, pour la règle d'octet B est entouré par 6 électrons. Donc, elle n'est pas respectée.

NH_3 : N: $1s^2 2s^2 2p^3$, N possède un doublet et trois électrons libres (célibataires), donc il peut faire trois liaisons suivant Lewis N est entouré dans ce cas par 8 électrons, la règle d'octet est respectée.

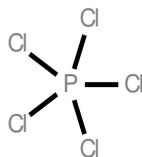


CH_4 : C: $1s^2 2s^2 2p^2$, C possède 4 électrons, à l'état excité il aura 4 électrons célibataires donc il peut faire 4 liaisons.



Le carbone est entouré par 8 électrons, la règle d'octet est respectée.

PCl_5 : P: $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^3$, P possède 5 électrons à l'état fondamental (un doublet et trois célibataires), à l'état excité un électron passe de l'état 3s à l'état 3d (3d existe vide) et on aura 5 électrons libres*. La molécule est donc formée par 5 liaisons sigmas, suivant Lewis son diagramme est:



P est entouré par 10 électrons. La règle d'octet n'est pas respectée.

Hybridation et VSEPR: On peut les mettre dans un tableau.

Molécule	n d'électrons de la couche périphérique	n d'atomes liés	E nombre de doublets	Hybridation	VSEPR
SH ₂	6	2	$(6-2)/2=2$, E ₂	sp ³	AX ₂ E ₂ , forme 'V'
BH ₃	3	3	$(3-3)/2=0$, E ₀	sp ²	AX ₃ E ₀ , triangle équilatéral
NH ₃	5	3	$(5-3)/2=1$, E ₁	sp ³	AX ₃ E ₁ , tétraèdre (pyramide à base triangulaire)
CH ₄	4	4	$(4-4)/2=0$, E ₀	sp ³	AX ₄ E ₀ tétraèdre régulier
PCl ₅	5	5	$(5-5)/2=0$, E ₀	sp ³ d	AX ₅ E ₀ , bipyramide à base triangulaire.

Exercice n°59:

Le rayon atomique est donné par la relation: $r = \frac{n^2 a_0}{Z^*}$, avec a_0 le rayon de l'atome de Bohr.

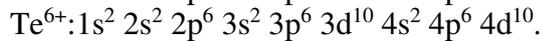
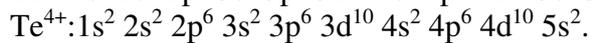
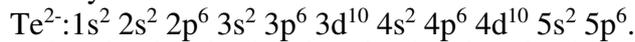
- a- Comment évolue le rayon atomique suivant une période et une colonne,
b- Calculer le rayon des atomes suivants: Te²⁻, Te⁴⁺ et Te⁶⁺. $a_0 = 0,53A$

Solution:

a- Dans une même période $n =$ constante, Z^* augmente de gauche à droite, donc le rayon diminue de gauche à droite dans une même période.

Suivant une colonne, n augmente, donc n^2 augmente et Z^* augmente aussi, mais n^2 augmente plus vite que Z^* , le rayon augmente de haut en bas

b- Le rayon des éléments:



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

$$Z^* (\text{Te}^{2-}) = 52 - (7.0,35 + 18.1,85 + 28.1) = 6,25$$

$$Z^* (\text{Te}^{4+}) = 52 - (0,35 + 18.1,85 + 28.1) = 8,35$$

$$Z^* (\text{Te}^{6+}) = 52 - (9.0,35 + 8.1,85 + 28.1) = 12,85$$

$$r(\text{Te}^{2-}) = \frac{5^2 a_0}{6,25} = 4a_0 \quad r(\text{Te}^{4+}) = \frac{5^2 a_0}{8,35} = 3a_0 \quad r(\text{Te}^{6+}) = \frac{4^2 a_0}{12,85} = 1,28a_0$$

Exercice n°60:

Calculer le potentiel d'ionisation suivant Slater des éléments suivants: B(5), O(8) et N(7).

Comparer ces valeurs à celles donner en théorie

PI(B) = 8,30eV, PI(O) = 13,61eV et PI(N) = 14,54eV. Conclure.

Solution:

$X + \text{PI} \rightarrow X^+ + 1\text{é}$ avec $\text{PI} = E(X^+) - E(X)$.

$$\left. \begin{array}{l} {}_5\text{B} : 1s^2 2s^2 2p^1 \\ {}_5\text{B}^+ : 1s^2 2s^2 2p^0 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} E(\text{B}) = 2E_1 + 3E_2 \\ E(\text{B}^+) = 2E_1 + 2E_2' \end{cases}$$

$$\text{PI} = 2E_2' - 3E_2$$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2$$

$$E_2 = -\frac{13,6}{2^2} Z^2; Z = 5 - (2.0,35 + 2.0,85 + 0.1) = 2,60 \Leftrightarrow E_2 = -\frac{13,6}{4} (2,60)^2 = -22,984$$

$$E_2' = -\frac{13,6}{3^2} Z^2; Z = 15 - (1.0,35 + 2.0,85 + 0.1) = 2,95 \Leftrightarrow E_2' = -\frac{13,6}{9} (2,95)^2 = -29,885$$

$$\text{PI} = 2E_2' - 3E_2 \Rightarrow \text{PI} = 2(-29,885) - 3(-22,984) = +9,182 \text{ eV}.$$

$$\left. \begin{array}{l} {}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4 \\ {}_8\text{O}^+ : 1s^2 2s^2 2p^3 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} E(\text{O}) = 2E_1 + 6E_2 \\ E(\text{O}^+) = 2E_1 + 5E_2' \end{cases}$$

$$\text{PI} = 5E_2' - 6E_2$$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2$$

$$E_2 = -\frac{13,6}{2^2} Z^2; Z = 8 - (5,0,35 + 2,0,85 + 0,1) = 4,55 \Leftrightarrow E_2 = -\frac{13,6}{4} (4,55)^2 = -70,388$$

$$E_2' = -\frac{13,6}{2^2} Z^2; Z = 8 - (4,0,35 + 2,0,85 + 0,1) = 4,90 \Leftrightarrow E_2' = -\frac{13,6}{4} (4,90)^2 = -81,634$$

$$PI = 5E_2' - 6E_2 \Rightarrow PI = 5(-81,634) - 6(-70,388) = +14,158 \text{ eV.}$$

$$\left. \begin{array}{l} {}_7N : 1s^2 2s^2 2p^3 \\ {}_7N^+ : 1s^2 2s^2 2p^2 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} E(N) = 2E_1 + 5E_2 \\ E(N^+) = 2E_1 + 4E_2' \end{cases}$$

$$PI = 4E_2' - 5E_2$$

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2$$

$$E_2 = -\frac{13,6}{2^2} Z^2; Z = 7 - (4,0,35 + 2,0,85 + 0,1) = 3,90 \Leftrightarrow E_2 = -\frac{13,6}{4} (3,90)^2 = -51,714$$

$$E_2' = -\frac{13,6}{2^2} Z^2; Z = 7 - (3,0,35 + 2,0,85 + 0,1) = 4,25 \Leftrightarrow E_2' = -\frac{13,6}{4} (4,25)^2 = -61,412$$

$$PI = 4E_2' - 5E_2 \Rightarrow PI = 4(-61,412) - 5(-51,714) = +12,922 \text{ eV.}$$

Elément	B	O	N
Valeur expérimentale	8,300	13,610	14,540
Valeur suivant Slater	9,182	14,154	12,922

$$PI(\text{exp}) \neq PI(\text{Slater})$$

Remarque: Méthode de Slater est une approximation de calcul; il a confondu les niveaux 2s et 2p c'est-à-dire $E_{2s} = E_{2p}$ or réellement $E_{2s} \neq E_{2p}$.

Exercice n°61:

Tracer les diagrammes énergétiques des molécules suivantes:

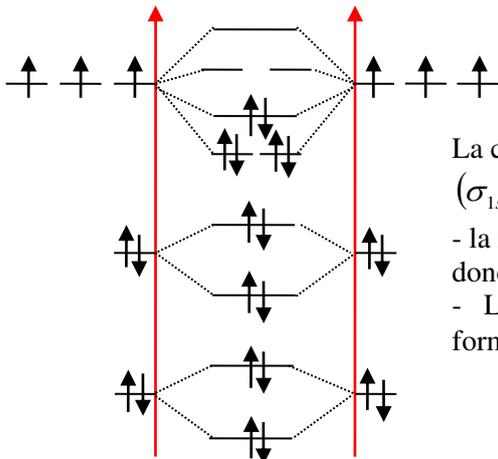
N_2 , O_2 et F_2 .

Indiquer les molécules paramagnétiques et diamagnétiques.

Calculer le nombre de liaison **L** pour chaque molécule.

Solution:

La molécule N₂:



La configuration électronique est :

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_{p_z})^2$$

- la molécule ne possède pas d'électrons célibataires, donc elle est diamagnétique

- $L = (10-4)/2 = 3$, il y a trois liaisons (1 σ , 2 π). Sa forme

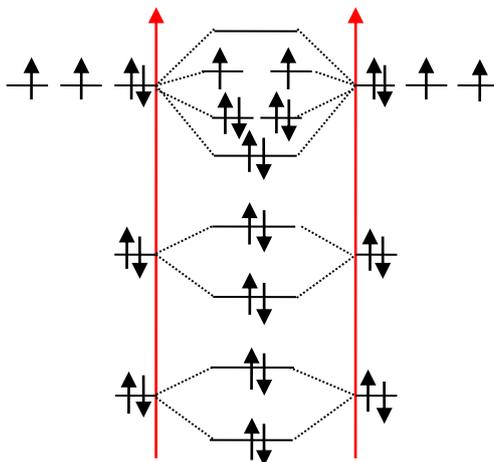


La molécule O₂:

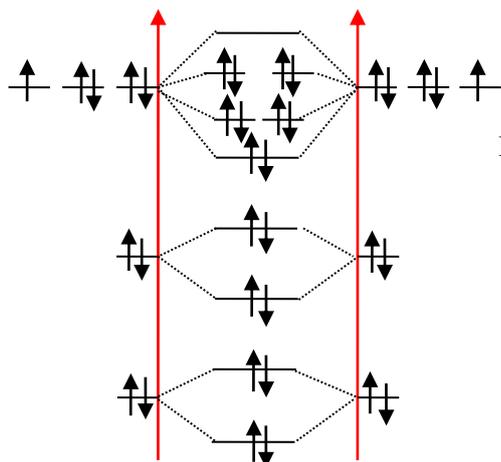
La configuration électronique est:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{p_z})^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi_{x,y}^*)^2$$

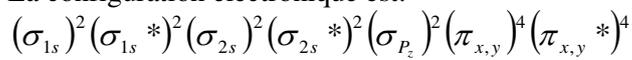
- la molécule possède deux électrons célibataires, donc elle est paramagnétique.
- $L = (10-6)/2 = 2$, il y a deux liaisons (1 σ , 1 π). Sa forme est:



La molécule F₂



La configuration électronique est:



- la molécule ne possède pas d'électrons célibataires, donc elle est diamagnétique.
- $L = (10-8)/2 = 1$, il y a une liaison (1 σ). Sa forme est:

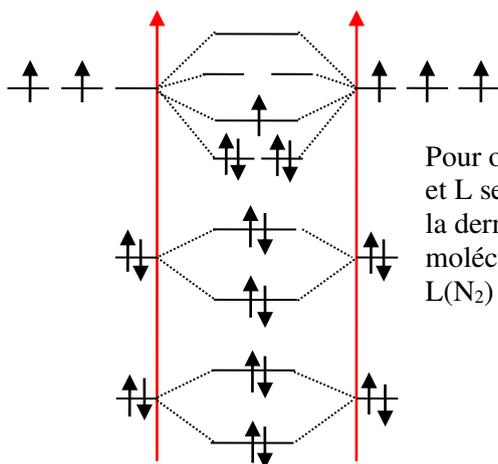


Remarque: Le niveau σ_z^ est toujours supérieur au niveau $\pi_{x,y}^*$, or nous aurons une inversion de niveau à partir de O_2 ; où le niveau σ_z sera inférieur au niveau $\pi_{x,y}$.*

Exercice n°62:

Tracer le diagramme des molécules suivantes, et comparer leur longueurs de liaisons: N_2, N_2^+ et O_2, O_2^+, O_2^-

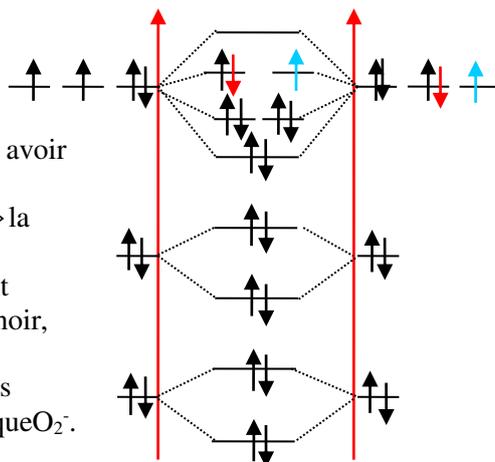
N_2^+ est représentée sur le diagramme suivant:



Pour obtenir l'ion N_2^+ , il faut enlever à la molécule N_2 un électron et L sera égale à $L = 1/2(5-0) = 5/2$ (on prend que les électrons de la dernière orbitale, pour calculer l'indice de liaison L). En plus la molécule est paramagnétique.

$L(N_2) > L(N_2^+) \Rightarrow$ la liaison N_2 est plus courte que la liaison N_2^+

O₂, O₂⁻ et O₂⁺ sont représentées sur le diagramme suivant:



Le nombre de liaison de la molécule O₂ L = 2, pour avoir l'ion O₂⁺ on enlève un électron, l'indice devient

$L = 1/2(6-1) = 5/2$. Dans ce cas $L(O_2^+) > L(O_2) \Rightarrow$ la liaison de O₂⁺ est plus courte que la liaison de O₂.

La molécule O₂⁻, avec un électron en plus, L devient $1/2(6-3) = 3/2$ (voir la molécule sur la figure -e en noir, +e en rouge. En bleu la molécule O₂).

$L(O_2^+) > L(O_2) > L(O_2^-) \Rightarrow$ la liaison de O₂⁺ est plus courte que la liaison de O₂; celle-ci est plus courte que O₂⁻. O₂⁺, O₂ et O₂⁻ sont paramagnétiques.

Remarque:

O₂⁺: l'électron enlevé est représenté par le bleu.

O₂⁻: l'électron ajouté est représenté par le rouge.