

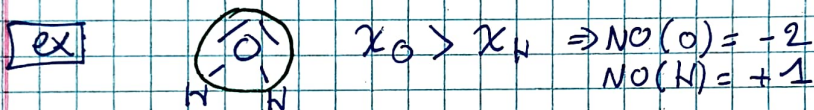
→ Titrage acide-base : analyse volumétrique d'une solution (acide ou basique) est utilisé pour en analyser une autre (basique ou acide). Cf. T.P.

1.4.3 Réaction d'oxydo-réduction

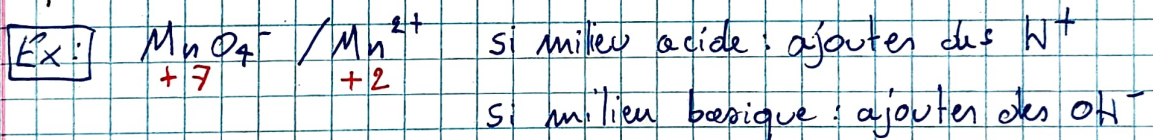
⇒ Réaction avec transfert d'électrons

○ Règle pour assigner les nombres d'oxydation :

- ox: $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$ 1) NO d'un atome dans un élément = 0
 Red: $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$ 2) NO d'un ion monoatomique = sa charge
 3) NO de l'O = -2, sauf peroxyde → -1
 4) $\sum \text{NO} = \text{charge du composé}$
 5) l'atome le + χ attire les e^- j^o être stable



○ Équilibre une réac. redox :



2 STRUCTURE ATOMIQUE & THÉORIE QUANTIK.

2.1 L'étude des atomes

2.1.1 Le modèle nucléaire de l'atome

→ Faraday montre le lien entre électricité et chimie :

$$1 \text{ Faraday} = 1F = \text{Ce}^- \cdot N_A = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \\ = 9,644 \cdot 10^4 \text{ C}$$

→ Thomson montre le lien entre la masse et la charge grâce à une $\neq$ potentiel qui modifie la trajectoire des e^- . Il trouve $\frac{e}{m} = -1,76 \cdot 10^8 \text{ C/kg}$ (pas important)

→ Il crée un modèle dit du plum pudding



charge
et masse

→ Expérience de Milikan vise à quantifier la charge de l'e⁻. Des gouttelettes d'huiles sont ionisées par des rayons X et projetées dans une $\mathbb{E}$ de potentiel.

→ On voit alors que les gouttes tombent à des vitesses précises, avec des rapports entiers entre elle.

→ Grâce à ça, il détermina la charge de e⁻, ainsi que sa masse.

→ Expérience de Rutherford

noyau

○ De l'U produit des particules α qui sont projetées sur une fine feuille de métal $\Rightarrow$ 1 particule sur 20 000



"rebondissent" $\Rightarrow$ il conclut que la matière est principalement constituée du vide.

○ Il propose le modèle nucléaire de l'atome

○ Vision moderne de l'atome

→ L'atome constitué : - d'e⁻

- de p⁺ avec $q_{p^+} = -q_{e^-}$

- de n⁰ avec $q_{n^0} = 0$

} 10^{-10} m
Noyau
 10^{-15} m

→ Masse et charge :

e ⁻	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$
p ⁺	$1,67 \cdot 10^{-27}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$
n ⁰	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0

2.1.2 Chimie nucléaire

[A] Structure nucléaire

→ Les p⁺ se repoussent électriquement

→ Les nucléons s'attirent via l'interaction forte

○ Stabilité des nuclides

Seulement certains nuclides sont stables ($\#p^+ \approx \#n^0$)

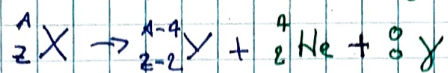
qui forment une "bande de stabilité" finie.

→ Si $Z > 83 \Rightarrow$ radioactif

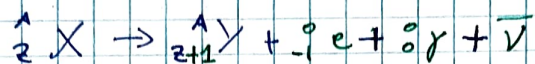
B) Désintégration nucléaire

① Types de désintégrations radioactives

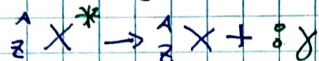
→ Radioactivité alpha (α): noyaux d' ${}^4\text{He}^{2+}$



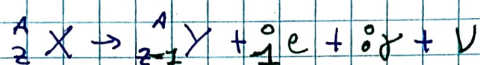
→ Radioactivité bêta- (β^-): électron e^-



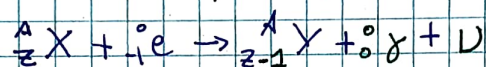
→ Rayonnement gamma (γ)



→ Radioactivité bêta+ (β^+): positons



→ Capture électronique ($p^+ \rightarrow n^0$)



② Séries de désintégration $Z > 83 \Rightarrow$ instable

Un noyau radioactif atteint un état stable par une série de désintégration.

③ Vitesse de désintégration $v(t) = k N(t)$

→ La vitesse de désintégration est proportionnelle au # de noyaux $\Rightarrow$ processus de 1^{er} ordre

↳ Equation différentielle

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt \quad \text{ou} \quad N = N_0 e^{-kt} \quad \text{ou} \quad N = N_0 \cdot 2^{\frac{-t}{t_{1/2}}}$$

→ Le temps de demi-vie

$$\ln 2 = -k t_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

→ Applications

① Datations (${}^{14}\text{C}$, ${}^{238}\text{U}$, ...)

② Radiothérapie (γ pour tuer le cancer), Imagerie (un malade mange du sucre fluoro qui est bcp consommé par les cellules cancéreuses $\rightarrow$ l'isotope du fluoro émet un e^+ qui peut être détecté)

C Masse et énergie $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$

ΔE : variation d'E

Δm : variation de masse

→ Si $\Delta E < 0$ (exothermique) → la masse décroît!

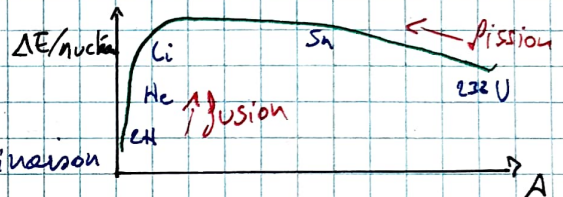
○ Calcul de l'E de cohésion nucléaire

C'est l'E requise pour décomposer le noyau en ses nucléons

$$\Rightarrow \Delta E = (m(\text{nucléons isolés}) - m(\text{noyau})) c^2$$

↳ souvent ramené à $\Delta E/\text{nuc}$

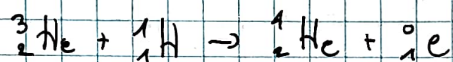
↳ Certains noyaux plus stables que d'autres



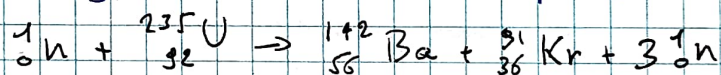
○ Fusion et fission nucléaire

① Fusion : noyaux légers en combinaison

pour former un plus lourd

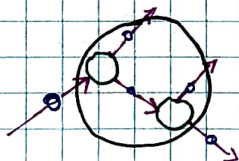


② Fission : 1 noyau lourd se casse en plusieurs autres plus légers

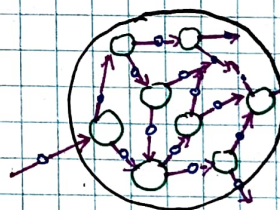


③ Fission induite par neutrons : réaction en chaîne

1^e cas : il y a trop de vide autour des atomes



2^e cas : la masse critique est atteinte en entraînant une réaction en chaîne



D Effets biologiques des radiations

Ils dépendent de l'E du rayonnement, du pouvoir ionisant, ...

2.1.3 Caractéristique du rayonnement électromagnétique

○ Théorie ondulatoire de la lumière

3 caractéristiques :

λ ① Longueur d'onde en mètre

ν ② Fréquence en Hz (s^{-1})

c ③ Vitesse : $3 \cdot 10^8$ m/s pour la lumière

avec : $c = \lambda \cdot \nu$

① Domaine des rayonnements

Radio	10 cm	Rouge	700 nm
Micro-onde	1 mm	Orange	620 nm
Infra rouge		J jaune	580 nm
Visible	1 μ m	V vert	530 nm
Ultra violet	100 nm	B bleu	470 nm
Rayon X	1 pm	Violet	420 nm
Rayon γ	0,1 pm		
Rayon cosmique			

② Absorption de la lumière par la matière

① La transmittance $T = I / I_0$ avec I l'intensité

② L'Absorbance $A = -\log T = \epsilon l C$

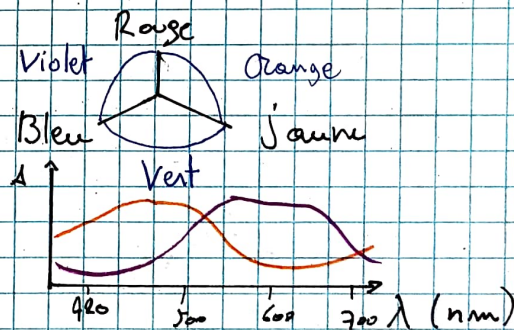
avec ϵ = coefficient d'absorption molaire

l = chemin optique (m)

C = concentration molaire (mol/L)

③ Disque chromatique

Ex: si un objet apparaît bleu,
la λ la mieux absorbée est
le orange.



④ Synthèse des couleurs

→ additive : émission de couleur (ex: TV)

→ soustractive : après absorption de couleur (ex: peinture)

2.1.4 Spectres atomiques

1) Dans un tube où on a fait le vide puis mit du corps pur,
on fait une décharge électrique (produit de la lumière).

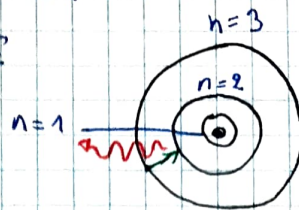
2) Ensuite, on décompose cette lumière à l'aide d'un prisme.

3) Alors, on observe qques rayes

→ Pourquoi?

① Modèle de Bohr (ou planétaire)

→ Si un spectre est discret, l'E de l'atome l'est aussi.



② Une transition de niveau d'E

d'un e⁻ d'une orbite à l'autre vers un niveau plus faible émet une lumière tq $\Delta E = h \nu$

③ Relation de Rydberg:

→ met en relation λ et les niveaux d'E impliqués dans les transitions électroniques:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ avec } n_1 < n_2$$

$$\text{et } R: \text{cste de Rydberg} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

④ Etat fondamental: état de plus faible énergie pour un atome: $n=1$

⑤ Interprétation du spectre

$$\Delta E = E_{\text{état final}} - E_{\text{état initial}}$$

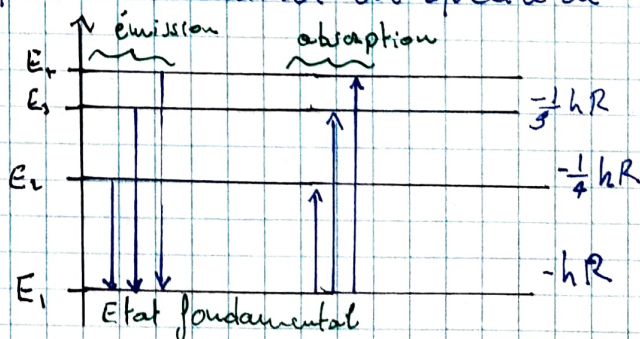
$$\Delta E = h \nu, \text{ et } c = \lambda \nu \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

⑥ Série de raies

Lorsqu'on fournit de l'E à un élément (par ex: H₂), celui-ci va passer de E₁ à E₂, E₃, ... Pour revenir à un niveau ^{d'E} plus stable, il réémet cette E sous forme de photons dont leur λ dépend des niveaux d'E. On peut alors dessiner un spectre de raies.

$$\text{On utilise } \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

$$\text{soit } \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



⑦ Spectre d'absorption atomique

Prendons un élément plus lourd, le spectre est bcp plus compliqué.

2.2. LE MONDE QUANTIQUE

2.2.1 Rayonnement, quanta, photons

① Le rayonnement du corps noir

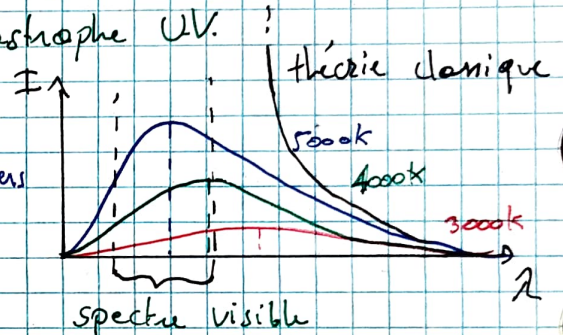
① Un corps chauffé émet de la lumière

① Un corps noir absorbe toute l'E. électromagnétique qu'il reçoit. Ça provoque une $\nearrow T^\circ$ qu'on appelle rayonnement du corps noir.

Δ Mais l'E se conserve, donc les e⁻ ne peuvent pas émettre de l'énergie et rester dans leur orbite à la fois ?

① Le modèle classique prévoit une augmentation infinie de l'intensité à de petite $\lambda \rightarrow$ catastrophe UV.

① Qu plus on chauffe, au plus le maximum du spectre se déplace vers le petites λ .



① Valable pour tout les objets

① Application du rayonnement

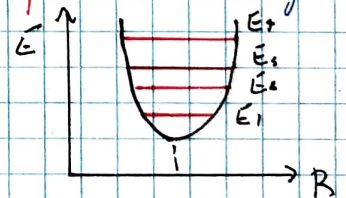
- ampoule électrique à incandescence

- thermographie (émission d'infrarouge convertit en lumière visible)

① Hypothèse de Planck

Le transfert d'énergie est quantifié $\rightarrow$ **quanta** d'énergie

$\rightarrow$ L'énergie est renvoyée sous forme de paquet de rayonnement d'E : $E = h\nu$



$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

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

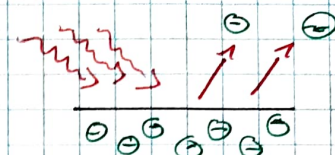
① A basse T° , il n'y a pas assez d'E pour stimuler les oscillations à basse λ (U.V., ...)

$\hookrightarrow$ Permet de résoudre la catastrophe ultra-violette

① Effet photoélectrique

La lumière est capable d'arracher les e^- à un métal.

① Si on ~~à~~ λ de la lumière, il n'y a aucun e^- qui sort, malgré une intensité très grande.

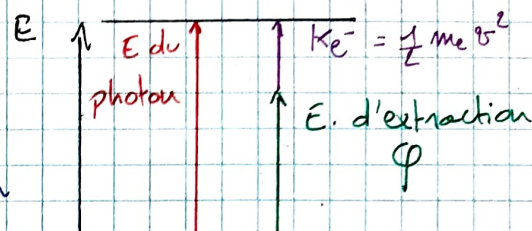


⇒ Explicable par la nature corpusculaire de la lumière.

$$K = \frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \phi$$

où ϕ est le travail d'extraction

→ Si $h\nu < \phi$, pas de photoémission



2.2.2. Dualité onde - particule de la matière

$E = mc^2 \Rightarrow$ lumière est donc une onde avec une masse!

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{et} \quad m_{\text{photon}} = \frac{h}{\lambda c}$$

① Expérience des fentes d'Young

En envoyant la lumière photons par photons, on arrive:

aux mêmes résultats qu'avec des ondes (motifs de diffraction)

① Onde de matière

Equation de Broglie: $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$

Si l'objet est très petit (ex: e^-), on peut mesurer son onde associée expérimentalement

2.2.3 Principe d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad \text{où: } \Delta x \text{ est l'incertitude sur la position}$$

← constante de Planck

$$\Delta p = \Delta(m \cdot v) = \text{incertitude sur la qte de mv}$$

⇒ On ne peut pas déterminer avec précision à la fois la position et la qte de mv d'une particule.

⇒ Modèle de Bohr est faux

⇒ On doit revoir le modèle atomique à l'aide de statistiques.

2.2.4

Fonction d'onde et niveaux d'E

Fonction d'onde : basée sur les propriétés ondulatoires de la matière.

⊙ Imaginons un e^- coincé dans une boîte.

⊙ L'onde est stationnaire

⊙ Mécanique quantique

$$H\Psi = E\Psi$$

où : Ψ est la fonction d'onde

H est un opérateur hamiltonien

E est l'E. totale de l'atome ($K+U$)

⊙ Probabilité de présence

⊙ Ψ^2 = densité de probabilité qu'un e^- se trouve à un endroit donné.

⊙ Probabilité de présence radiale : probabilité de présence dans une couche électronique.

⊙ Modèle de la particule dans une boîte

Une particule de masse m est confinée dans une boîte de longueur $L \Rightarrow$ seule certaines ondes s'adaptent dans la boîte.

$$K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{(mv)^2}{m} = \frac{1}{2} \frac{(h/\lambda)^2}{m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

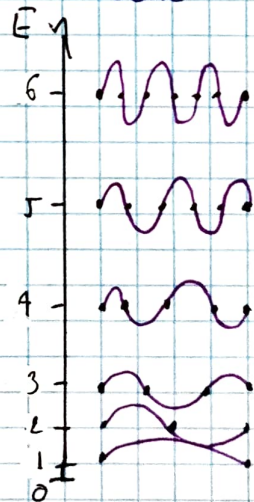
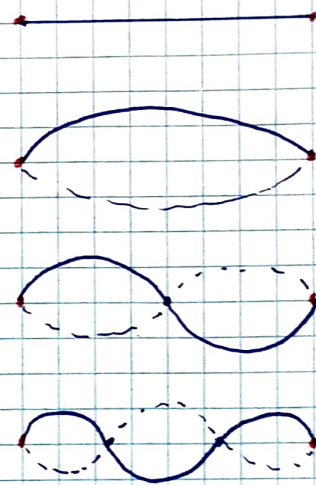
$$L = n \cdot \frac{\lambda}{2} \text{ avec } n = 1, 2, \dots$$

$$K_n = \frac{h^2}{2m\lambda} = \frac{h^2}{2m(2L/n)^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

$\Rightarrow$ L'énergie de la particule est quantifiée

$\Rightarrow$ Si la taille du système $\nearrow$, les $\neq$ niveaux se resserrent

$\Rightarrow$ Il existe une E du point zéro (ex: à 0K, les e^- ont tj's une K pour respecter le principe d'incertitude Heisenberg)



2.3. ORBITALES ATOMIQUES

Une orbitale atomique Ψ est une fonction d'onde à laquelle correspond un ensemble de 3 # quantiques
 → C'est une région de l'atome où il y a une proba élevée de trouver des e^- .

2.3.1 Nombres quantiques

- n [1] NQ principal ($n=1,2,\dots$) relatif à la distance par rapport au noyau et à l'E de l'orbitale.
- l [2] NQ du moment angulaire orbital ($l=0$ à $l=n-1$) relatif à la forme de l'orbitale.
- m_l [3] NQ magnétique relatif à l'orientation de l'orbitale dans l'espace ($m_l = -l$ à $+l$)
- m_s [4] NQ de spin ($m_s = \pm 1/2$) relatif aux états de spin des e^-
 ⇒ On associe une lettre à l :

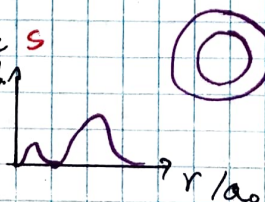
$l=0 \rightarrow s, l=1 \rightarrow p, l=2 \rightarrow d, l=3 \rightarrow f$

n	l	orbitale	m_l	# d'orbitale	
1	0	1s	0	1	sharp
2	0	2s	0	1	
	1	2p	-1, 0, +1	3	principal
3	0	3s	0	1	
	1	3p	-1, 0, +1	3	
	2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5	diffuse
4	0	4s	0	1	
	1	4p	-1, 0, +1	3	
	2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5	
	3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	fondamental

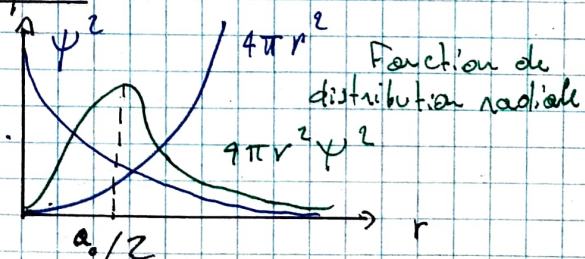
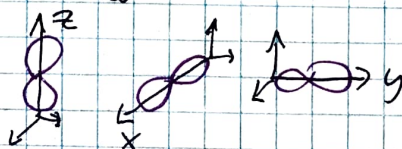
2.3.2 Propriétés des orbitales atomiques

La densité de probabilité Ψ^2 peut être intégrée sur un volume (ici une sphère) pour trouver la probabilité.

→ orbitale s
 sch de distribⁿ radiale



→ orbitale p



① Principe d'exclusion de Pauli

Pour un atome donné, 2 e^- ne peuvent pas avoir la même combinaison de nombre quantique (n, l, m_l, m_s)

→ Donc, une orbitale ne peut contenir que 2 e^- et ils doivent être de spins opposés.

ex: quand on tape une table avec sa main, on essaye de faire s'interpénétrer des e^- d'une orbitale de l'un avec une orbitale de l'autre → Pauli → répulsion physique → atome mutuellement impénétrable.

2.3.3 Structure électronique et tableau périodique

① Principe de construction (Aufbau)

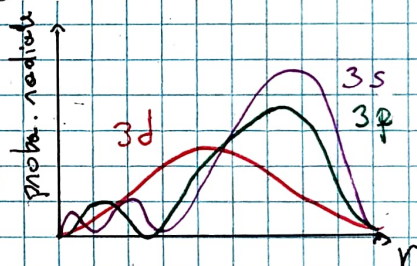
on ajoute les e^- un à un aux orbitales

② E relative des OA.

L'énergie nécessaire pour remplir l'orbitale $3d > 4s$. Pourquoi?

→ Effet de pénétration

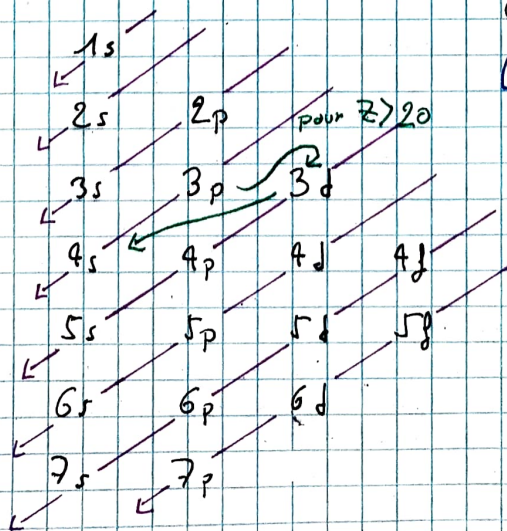
Pour les orbitales avec un e^- tout près du noyau, ceux-ci ressentent la charge nucléaire → interaction (ex: $E_{e^-}(3s) < E_{e^-}(3d)$)



→ Effet de blindage

Pour les e^- éloignés, la charge nucléaire est masquée (blindée) par les autres e^- . $Z_{eff} = Z - \sigma$, où σ = cste d'écran ou cste de blindage

③ Règle de Klechkowski



④ Règle de Hund

La config de plus basse énergie = max d' e^- non appariés

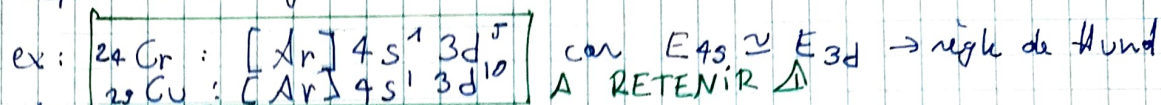
⑤ Electrons de valence

e^- des niveaux quantique externe

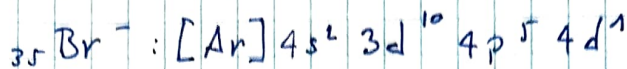
→ les e^- internes sont les électrons "du cœur"

① Écriture des configurations électroniques

→ exception à la règle de Klechkowski :



→ état excité :



L'opposé d'un état excité est un état fondamental

① Classification périodique des éléments

① **Éléments principaux** (groupes principaux) :

remplissage des orbitales **s** et **p** (Na, Al, Ne, O)

② **Éléments de transition**

remplissage des orbitales **d** (Fe, Co, Ni)

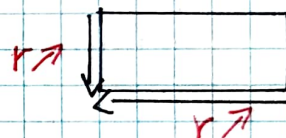
③ **Lanthanides et actinides**

remplissage des orbitales **4f** et **5f** (Eu, Am, Es)

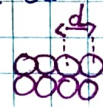
2. 4. PROPRIÉTÉS PÉRIODIQUES

2. 4. 1 Rayon atomique

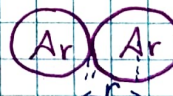
Il existe plusieurs définitions possibles :

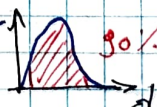


- rayon empirique : calcul du # d'atome dans un volume $\rightarrow$ taille

- rayon cristallin : surface d'un métal,  $r = \frac{d}{2}$

- rayon covalent :  $r = \text{distance} / \text{les 2 atomes} \div 2$

- rayon de van der Waals :  gas noble

- rayon théorique : $\Psi^2 4\pi r^2$  90% = rayon théorique

$\Rightarrow$ dans ce cours, on utilise le rayon covalent et cristallin

① La charge effective **Z_{eff}** influence la taille du rayon

$\rightarrow$ quand on avance dans une période, la $Z_{\text{eff}} \uparrow$ car le blindage n'est pas efficace à 100%.

$\rightarrow$ quand on passe au NQ supérieur, la taille de l'atome $\uparrow$.

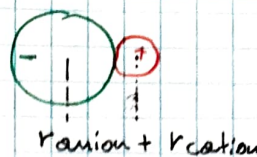
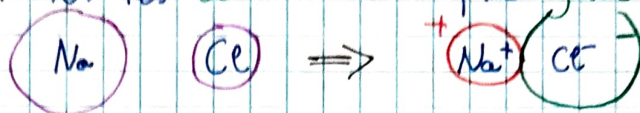
$\rightarrow$ on crée ainsi une parenté diagonale : la taille du K, Sr, Ba sont à peu près similaires.

⊙ Rayon ionique:

→ très compliqué

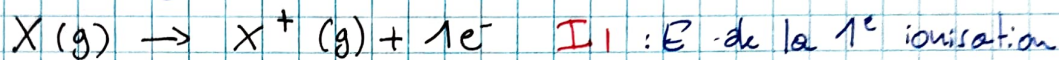
→ On peut par contre déterminer précisément la somme de deux rayons

→ En général les cations sont plus petit que les atomes neutres et les anions sont plus gros.



2.4.2 E d'ionisation et affinité électronique

E. d'ionisation : qté d'E. à fournir pour retirer un e^- d'un atome (gazeux) ou d'un ion

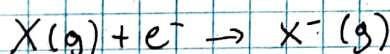


⊙ Exemple: $I_1(N)$ est deux fois plus faible que $I_2(He)$ car $Z_{eff}(He)$ est presque $= 2 Z_{eff}(N)$ (presque sans effet d'écranage)

⊙ Exemple: $I_1(Li) \ll I_2(Li)$ car le 2^e e^- vient de la couche 1s qui ressent ≈ 3 charges + et très près du noyau.

⊙ Affinité électronique (A)

ΔE associé à l'addition d'un e^- à un atome gazeux



⊙ Convention du signe: affinité = - enthalpie standard de capture électronique $\Delta_{ce} H^\circ$

⊙ Exemple: O: $A_1 = +141$ kJ/mol et $A_2 = -844$ kJ/mol

la 1^e A baisse le niveau d'E de l'atome en ajoutant un e^- de l'at.

3p_y, alors que la 2^e A en occupe une nouvelle 3p_z

2.3.4 Electronegativité χ

⊙ Electronegativité de Pauling

⊙ Tendance d'un élément à attirer des e^- dans une liaison chimique

⊙ Grandeur relative (référence: Fluor: 4,0)

⊙ Formule: $\Delta \chi_{AB} = 0,102 \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}}$ en kJ/mol

