

→ Titrage acide-base : analyse volumétrique où une solution (acide ou basique) est utilisé pour 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: $\text{O} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$ 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 $\rightarrow -1$

4) $\sum \text{No} = \text{charge du composé}$

5) L'atome le + K attire les e⁻ jusqu'à être stable

[ex]



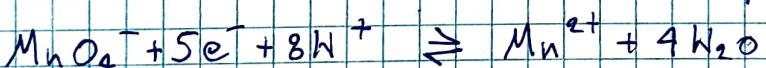
$$X_O > X_N \Rightarrow \text{No(O)} = -2$$

$$\text{No(H)} = +1$$

○ Equilibre une réac. redox :

[ex:] $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ si milieu acide : ajouter des H⁺

si milieu basique : ajouter des OH⁻



2 STRUCTURE ATOMIQUE & THÉORIE QUANTIQUE

2.1 L'étude des atomes

2.1.1 Le modèle nucléaire de l'atome

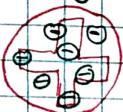
→ Faraday montre le lien entre électrocité et chimie :

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

$$= 9,644 \cdot 10^4 \text{ C}$$

→ Thomson montre le lien entre la masse et la charge grâce à une \neq potentiel qui modifie la trajectoire des e⁻. Il trouve $\frac{e}{m} = -1,76 \cdot 10^6 \text{ C/kg}$ (pas important)

→ Il crée un modèle dit du plum pudding



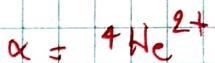
charge et masse

→ Expérience de Millikan vise à quantifier la charge de l' e^- . Des gouttelettes d'huile sont ionisées par des rayons X et projetées dans un champ électrique.

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

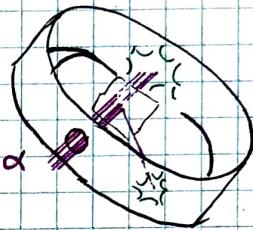
→ Grâce à ça, il détermine la charge de e^- , ainsi que sa masse.

→ Expérience de Rutherford



○ 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 de vide.

○ Il propose le modèle nucléaire de l'atome

○ Vision moderne du l'atome

→ L'atome constitué : - d' e^-

- de p^+ avec $q_{p^+} = -q_{e^-}$

- de n^0 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 ($\# p^+ \approx \# n^0$)

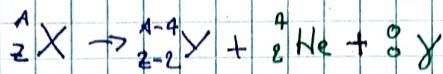
qui forment une "bande de stabilité" finie.

→ Si $Z > 83 \Rightarrow$ radioactif

B] Désintégration nucléaire

① Types de désintégrations radioactives

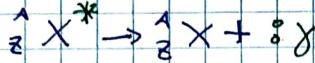
→ Radioactivité alpha (α): noyaux d' ${}^{4}_{2}\text{He}$



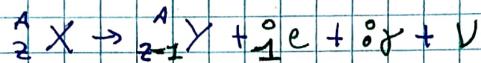
→ Radioactivité bêta- (β^-): électron e^-



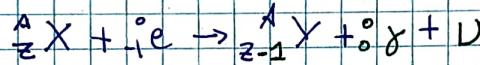
→ Rayonnement gamma (γ)



→ Radioactivité bêta+ (β^+): positrons



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



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 nuclides \Rightarrow processus de 1^e ordre

↳ Équation 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 fluori qui est bcp consommé par les g. cancéreuses \rightarrow l'isotope de fluor 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!

① Calcul de l'E de cohésion nucléaire

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

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

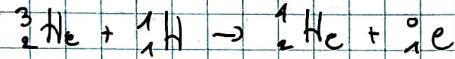
↳ Souvent ramené à $\Delta E/\text{nuc}$

↳ Certains noyaux plus stables que d'autres

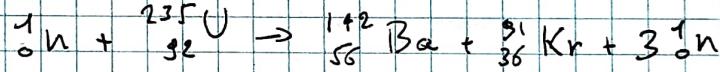
② Fusion et fission nucléaire

① Fusion: noyaux légers en combinaison

pour former un plus lourd

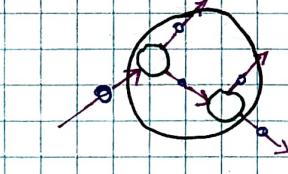


② Fission: 1 noyau lourd se casse en plusieurs autres plus légers

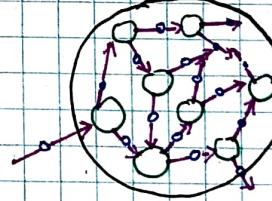


③ Fission induite par neutrons: réaction en chaîne

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

① Théorie ondulatoire de la lumière

3 caractéristiques:

1 ① Longueur d'onde en mètre

2 ② Fréquence en Hz (s^{-1})

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

$$\text{avec: } C = \lambda \cdot v$$

① Domaine des rayonnement

Radio	10 cm	Rouge	700 nm
Micro-ondes	1 mm	Orange	620 nm
Infra rouge		Jaune	580 nm
Visible	1 μm	Vent	530 nm
Ultra-violet	100 nm	Bleu	470 nm
Rayon X	1 pm		
Rayon γ	0,1 pm	Violet	420 nm
Rayon cosmique			

② Absorption de la lumière par la matière

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

② L'absorbance $A = -\log T = E \ell C$

avec E = coefficient d'absorption moléaire

ℓ = chemin optique (m)

C = concentration moléaire (mol/L)

③ Disque chromatique

Ex: si un objet apparaît bleu,

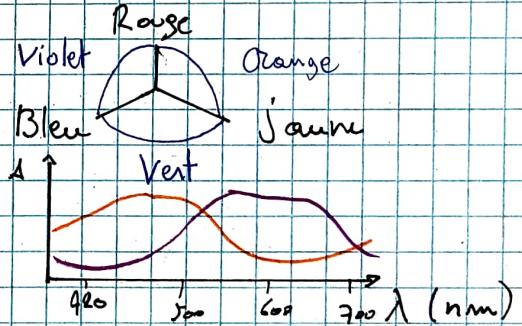
la longueur d'onde absorbée est

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).

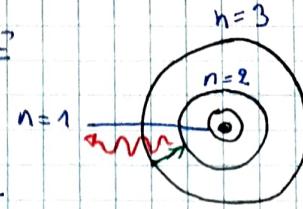
2) Ensuite, on décompose cette lumière à l'aide d'un prisme.

3) Alors, on observe quelques rayons

→ 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 à 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 :

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

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

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

⑤ Interprétation du spectre

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

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

⑥ Série de raies

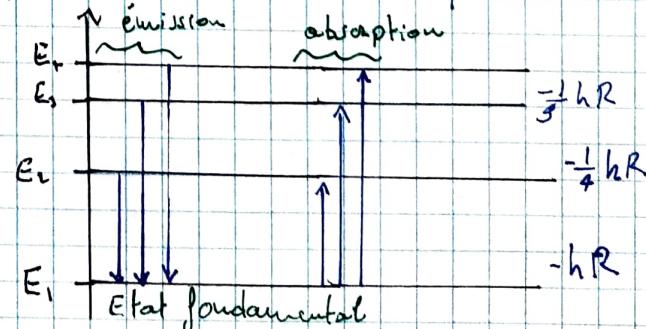
Lorsqu'on fournit de l'E à un élément (par ex: H₂), celui-ci va passer de E₁ à E₂, E₃, ... Pour revenir à un niveau plus stable, il réémite cette E sous forme de photons dont leur λ dépend des niveaux d'E. On peut alors dessiner un spectre de raies.

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

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

⑦ Spectre d'absorption atomique

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



2. 2. LE MONDE QUANTIQUE

2. 2. 1 Rayonnement, quanta, photons

- Le rayonnement du corps noir
- Un corps chauffé émet de la lumière
- Un corps noir absorbe toute l'E. électromagnétique qui lui reçoit. Ça provoque une ΔT° qu'on appelle rayonnement du corps noir.

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

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

- Au plus on chauffe, au plus le maximum du spectre se déplace vers le petites λ .

- Valable pour tout les objets

- Application du rayonnement

- ampoule électrique à incandescence

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

- Hypothèse de Planck

Le transfert d'énergie est quantifié \Rightarrow quanta d'énergie

\rightarrow L'énergie est renvoyée sous forme de

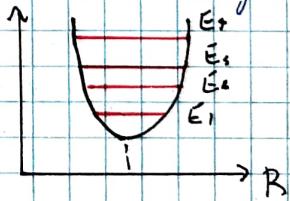
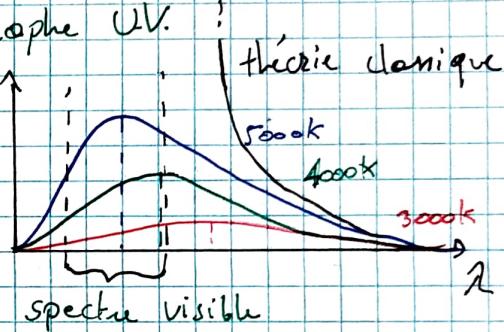
paquet de rayonnement d'E : $E = h\nu$

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

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

- 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



○ Effet photoélectrique

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

○ Si on $\nrightarrow \lambda$ de la lumière, il n'y a

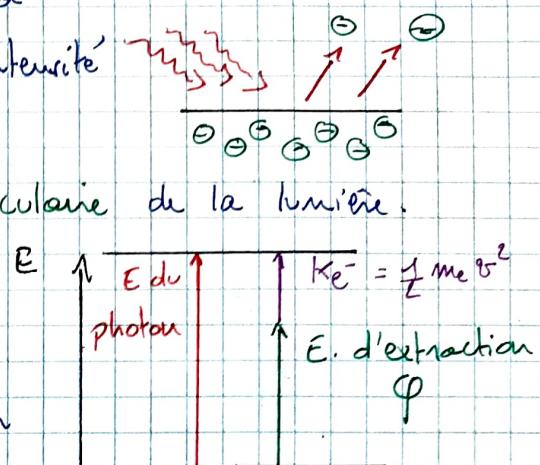
aucun e^- qui sort, malgré une intensité très grande.

\Rightarrow Expliquable par la nature corpusculaire de la lumière.

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

où φ est le travail d'extraction

\rightarrow Si $h\nu < \varphi$, pas de photoemission



2.2.2. Dualité onde-particule de la matière

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

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

○ Expérience des fentes d'Young

En envoyant la lumière photons par photons, on arrive:

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

○ Onde de matière

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

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

2.2.3 Principe d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{4\pi} \xrightarrow{\text{constante de Planck}} \text{où: } \Delta x \text{ est l'incertitude sur la position}$$

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

\Rightarrow On ne peut pas déterminer avec précision à la fois la position et la qté de mvt d'une particule.

\Rightarrow Modèle du Bohr est faux

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

2. 2. 4 Fonction d'onde et niveaux d'énergie

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

① Imaginons un e^- coincé dans une boîte.

② L'onde est stationnaire

③ 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 ($K+U$)

④ Probabilité de présence

⑤ Ψ^2 = densité de probabilité qu'un e^- se trouve à un endroit donné.

⑥ Probabilité de présence radiale : probabilité de présence dans une couche électronique.

⑦ Modèle de la particule dans une boîte

Une particule de masse m est confinée dans un boîte de longueur L \Rightarrow seuls certains ondes s'adaptent dans la boîte.

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

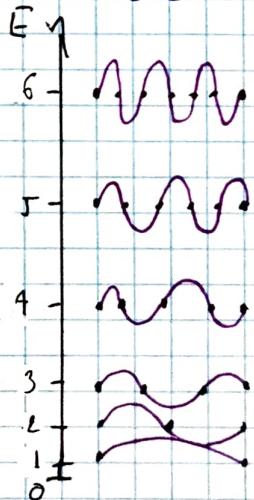
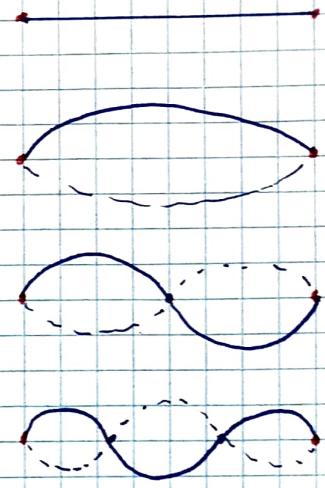
$$L = n \cdot \frac{\lambda}{2} \quad \text{avec } n = 1, 2, \dots$$

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

\Rightarrow L'énergie de la particule est quantifiée

\Rightarrow Si la taille du système L , les $n \neq$ niveaux ne recouvrent

\Rightarrow Il existe un E ou point zéro (ex: à OK, les e^- ont toujours une K pour respecter le principe d'incertitude Heisenberg)



2.3. ORBITALES ATOMIQUES

Un orbital 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'orbital.
- l [2] NQ du moment angulaire orbital ($l=0$ à $l=n-1$) relatif à la forme de l'orbital
- m_l [3] NQ magnétique relatif à l'orientation de l'orbital dans l'espace ($m_l = -l$ à $+l$)
- m_s [4] NQ de spin ($m_s = \pm 1/2$) relatif aux état de spin des e^-
 \Rightarrow On associe une lettre à l:

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

n	l	orbital	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

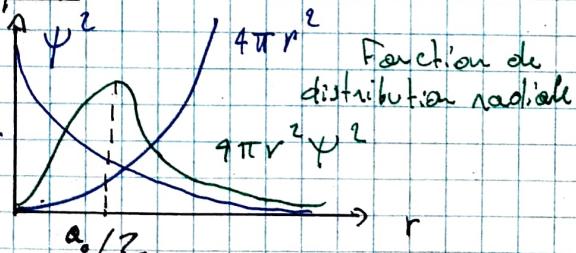
La densité de probabilité Ψ^2 peut être intégrée sur un volume (ici: une sphère) pour trouver la probabilité.

→ Orbital s

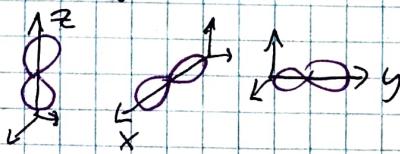
Sphère distrib.
radiale



2s



→ Orbital p



④ 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 tappe une table avec sa main, on essaie de faire s'interpenetration 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 $3d > 4s, 3p$?

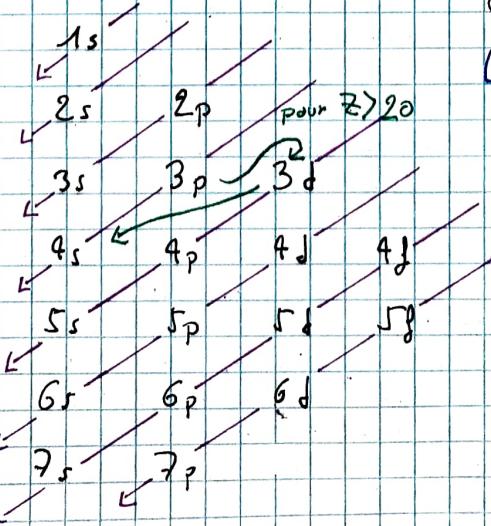
→ Effet de pénétration

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

→ Effet du blindage

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

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

① Ecriture des configuration électroniques

→ exception à la règle du telleckowski :

ex : $[Ar] 4s^1 3d^5$ cor $E_{4s} \approx E_{3d} \rightarrow$ règle de Hund
 $[Ar] 4s^1 3d^{10}$ A RETENIR

→ état excité :



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

② Classification périodique des éléments

① Éléments principaux (groupes principaux) :

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

② Éléments de transition

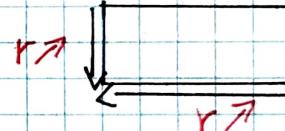
remplissage des orbitales d (Fe, Co, Ni)

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 \leftrightarrow $r = \frac{d}{2}$

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

- rayon de van der Waals : $Ar-Ar$ r gas noble

- rayon théorique : $\Psi^2 4\pi r^2$ \rightarrow $30\% = \text{rayon théorique}$

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

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

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

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

→ On crée ainsi une parenté diagonale : la taille du K, Sr, Ba sont à peu près similaire.

③ Rayon ionique:

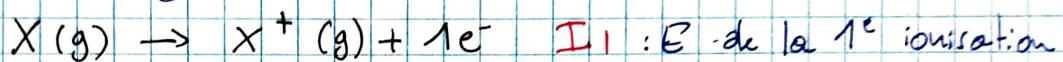
- très compliqué
- On peut par contre déterminer précisément la somme de deux rayons
- En général les cations sont plus petit que les atomes neutre et les anions sont plus gros.



$r_{\text{anion}} + r_{\text{cation}}$

2.4.2 E d'ionisation et affinité électronique

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

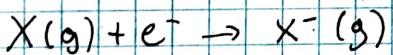


Exemple : $I_1(\text{N})$ est deux fois plus faible que $I_2(\text{Ne})$ car $Z_{\text{eff}}(\text{Ne})$ est presque = 2 $Z_{\text{eff}}(\text{N})$ (presque cas effet d'écranage)

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

④ Affinité électronique (A)

ΔE associé à l'addition d'un e- à un atome gaz



Convention du signe : affinité = - enthalpie standard de capture électronique ΔH°

Exemple : O : $A_1 = +141 \text{ kJ/mol}$ et $A_2 = -894 \text{ kJ/mol}$

la 1^e A bâme le niveau d'E de l'O car apparaît un e- du 1st.

3p_{3/2}, alors que la 2^e A en occupe une nouvelle 3p_{1/2}

2.3.4 Electronegativité X

① Electronegativité de Pauling

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

Grandeur relative (référence : Fluor : 4,0)

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