# Atomes, ions, molécules et fonctions

1ère partie: 15 septembre – 11 novembre

# Chimie générale: concepts de base

### Clémence Corminboeuf

cours et exercices:

Lundi 8:00-9:45 amphipôle - auditoire B Mardi 10:15-12:00 SG1

Semestre d'automne 2014

# **Organisation du cours AIMF**

### Répartition du cours:

semestre d'automne 2014

Partie I: 9 semaines (C.C.)
Partie II: 5 semaines (J. Waser)

Un examen écrit de 3 heures: Hiver 2014

Aucun matériel autre que celui fournit n'est autorisé durant l'examen.

# **Office Hours**

**Assistants (batochime):** 

Riccardo Petraglia (BCH 5118)

**Laurent Vannay(BCH 5118)** 

**Antonio Prlj (BCH 5118)** 

Paul Gratia (CH F1 496)

Jeudi 13:00-18:00

Clémence Corminboeuf (BCH 5312):

Mardi 13:00-14:30

Tel.: (021 69)3 9357

Clemence.corminboeuf@epfl.ch

http://lcmd.epfl.ch

# Support du cours (AIMF I, 1ère partie)

- Cours: support Powerpoint en français (mis à jour en 2014 par C. Corminboeuf)
- Série d'exercices hebdomadaire

Link via http://moodle.epfl.ch

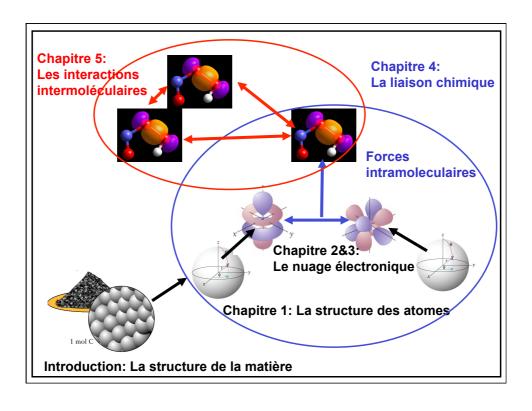
# Littérature supplémentaire

Peter Atkins, Loretta Jones

En français: Principes de Chimie (disponible à la librairie). DeBoeck Université, Paris (2008)

Traduction de la 4ème Edition, W. H. Freeman, NY (2008)

- Peter Atkins, Loretta Jones
   Chemical Principles, the Quest for Insight
   4ème Edition, W. H. Freeman and Company, NY (2008)
   http://www.whfreeman.com/chemicalprinciples/
- Peter Atkins
   Physical Chemistry
   7th Edition, W. H. Freeman, NY (2002)
   http://www.whfreeman.com/pchem7



# Introduction



échelle macroscopique (ce que l'on observe)



échelle moléculaire (contenu de ce cours)

La chimie est la science des propriétés et des transformations de la matière.

### Quelle est la structure de la matière ?

### L'idée est ancienne:

<u>Démocrite</u> (philosophe grecque 460-371 AD)
 pensée philosophique: la matière est constituée d'entités extraordinairement petites qu'il appelait atomes (dérivé du mot grecque 'atomos' = insécable)



### La vérification expérimentale:

 John Dalton (1766-1844): développe la première théorie atomique basée sur des mesures expérimentales

1803-1805: Chaque élément est composé d'atomes d'un seul et unique type.

Les atomes sont immuables, indestructibles mais peuvent se combiner en structures plus complexes.



John Dalton

### La structure de la matière

De nos jours, l'existence des atomes est bien établie: Le microscope à balayage à effet tunnel ('scanning tunneling microscope (STM)') permet d'observer des images d'atomes

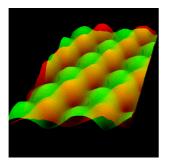


Image STM de la surface de GaAs

Toute matière est faite d'atomes. Un élément chimique est constitué d'un seul type d'atomes. Aujourd'hui ca. 118 atomes (éléments) différents sont connus.

# Le programme du cours



toute matière est composée de particules



matière

La particule qui est responsable des caractéristiques chimiques de la matière est l'atome. Les atomes peuvent interagir et former des groupes d'atomes fortement liés: les molécules.

Les interactions entre les molécules déterminent les propriétés physiques (e.g., points de fusion et les points d'ébullition d'un

Les interactions entre les molécules déterminent les propriétés physiques (e.g., points de fusion et les points d'ébullition d'un composé).

### Chapitre 1: la structure des atomes

# Littérature supplémentaire pour chapitre l

Atkins and Jones (traduit de l'anglais): Principes de Chimie

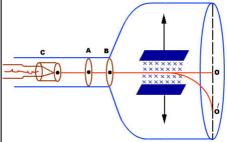
- Fondements B et E
- · Chapitre 17: Chimie Nucléaire

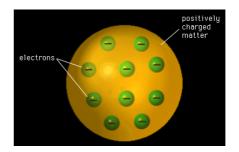
Atkins and Jones: Chemical Principles, the Quest for Insight

- Fundamental B and E
- Chapter 17: Nuclear Chemistry

### La découverte de l'électron par Thomson

### **Tube de Crookes (cathodique)**





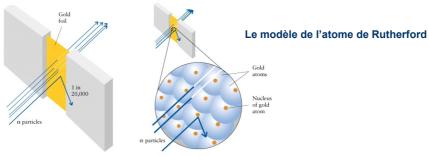
<u>Principe</u>: Flux de particules déviées se déplaçant de la cathode vers l'anode

Modèle "pudding" de J. J. Thomson

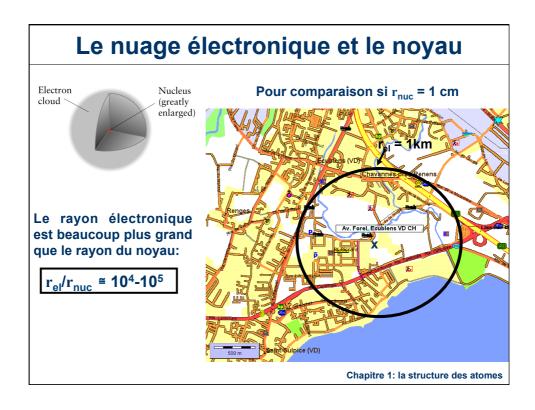
→ 1897: **l'atome est divisible**. J. J. Thomson découvre la première particule subatomique: **l'électron**. Pour expliquer la charge neutre des atomes, il propose le model des charges négatives dispersées dans un "gel" chargé positivement.

Chapitre 1: la structure des atomes

### Le modèle de Rutherford



- → 1908 expérience de la feuille d'or: Certains éléments émettent des particules α. Ces dernières ne pénètrent pas facilement la feuille d'or (1/20000 particules sont déviées) → le modèle du gel ou pudding (charge positive diffuse) est invalidé.
- → 1911 Interprétation par Rutherford: l'atome contient un noyau très petit où toute la masse et la charge positive (les neutrons et les protons) sont concentrées et entourées par un grand nuage électronique (espaces vides).



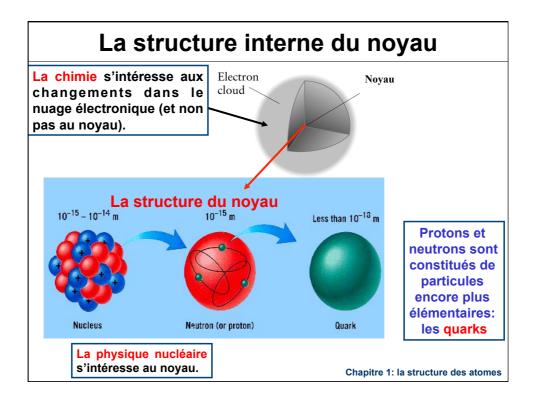
# La structure interne des atomes

 Les atomes ne sont pas les plus petites particules possibles mais sont constitués de particules subatomiques:

### les électrons, protons, et neutrons

Particle	Symbol	Charge*	Mass, g	
electron	e <sup>-</sup>	-1	$9.109 \times 10^{-28}$	
proton	p	+1	$1.673 \times 10^{-24}$	
neutron	n	0	$1.675 \times 10^{-24}$	

<sup>\*</sup>Charges are given as multiples of the charge on a proton, which in SI units is  $1.602 \times 10^{-19}$  coulomb.



# La structure du noyau: la physique nucléaire

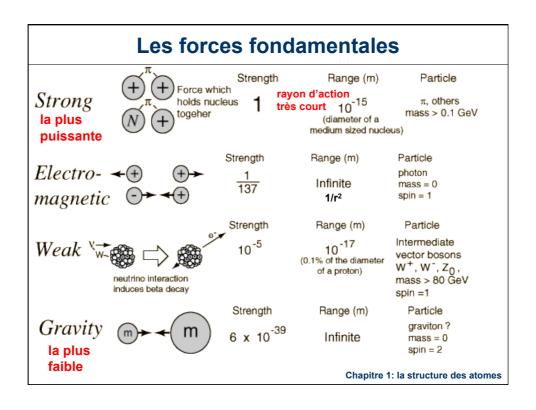
### Jusqu'en 1932:

3 particules élémentaires: l'électron, le proton, et le neutron Aujourd'hui: > 100 particules élémentaires (pions, positons, anti-particules, neutrinos, quarks (6 saveurs: up, down, charm, strange, top, bottom, 3 couleurs and 3 anti-couleurs, le boson de Higgs?)

### Site web des particules élémentaires:

http://sol.sci.uop.edu/~jfalward/elementaryparticles/elementaryparticles.html

Quelles sont les forces qui tiennent le noyau ensemble malgré la large répulsion entre les protons?



# Le nombre atomique

- Les caractéristiques chimiques d'un atome sont déterminées par le nombre d'électrons qu'il contient.
- Pour un atome neutre, le nombre d'électrons est égal au nombre de protons:
   n<sub>el</sub> = n<sub>prot</sub>
- Tous les éléments chimiques sont constitués d'un seul type d'atome qui est caractérisé par un nombre identique de protons n<sub>prot</sub>

Un élément est indiqué par:

- un symbole (1 ou 2 lettres: p.ex. H (hydrogène), Na (sodium) etc...)
- le nombre atomique Z égal au nombre de protons Z = n<sub>prot</sub>

Dans le tableau périodique, les éléments sont classés selon l'ordre croissant du nombre atomique

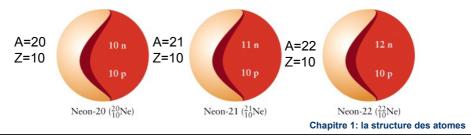
# Le nombre de masse et les isotopes

 Les atomes d'un même élément peuvent contenir un nombre variable de neutrons: ils possèdent les mêmes propriétés chimiques mais une masse différente.

Le nombre total de nucléons (protons et neutrons) est appelé le nombre de masse A:  $A = n_{prot} + n_{neut}$ 

Les atomes avec les mêmes nombres atomiques (Z) mais des nombres de masse (A) différents sont appelés isotopes.

Exemple: les isotopes du néon



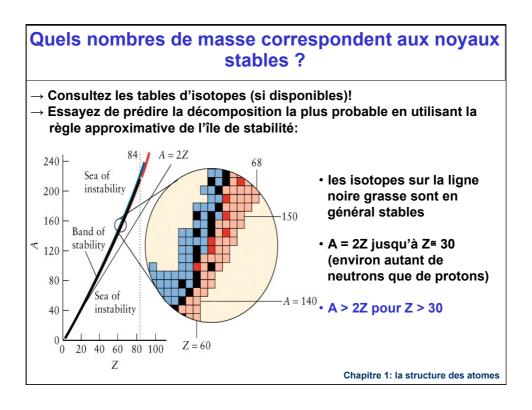
# **Quelques isotopes importants**

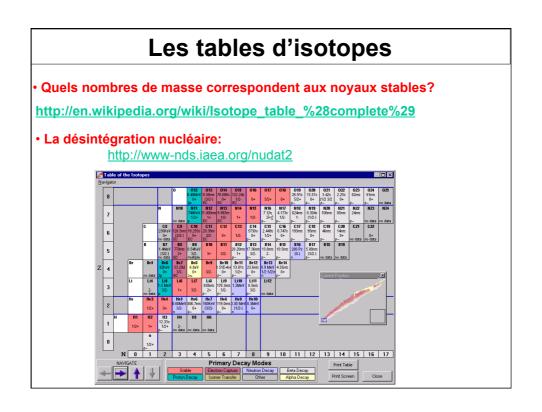
Pour Z< 30, les isotopes stables sont caractérisés par  $n_{neut}$ ~  $n_{prot}$ , respectivement A ~ 2Z ('l'île de stabilité')

Table 1.2 Selected isotopes of some common elements

Element	Symbol	Atomic number Z	Mass number A	Abundance,
hydrogen	1H	1	1	99.985
deuterium	<sup>2</sup> H or D	1	2	0.015
tritium	<sup>3</sup> H or T	1	3	*
carbon-12	<sup>12</sup> C	6	12	98.90
carbon-13	<sup>13</sup> C	6	13	1.10
oxygen-16	<sup>16</sup> O	8	16	99.76

<sup>\*</sup>Radioactive, short-lived.





### Quiz I

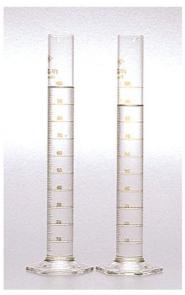
- 1) Quel est le nombre atomique du carbone?
  - A) 12
  - B) 6
  - C) 13
- 2) Quel est le nombre de masse de l'isotope le plus abondant du carbone?
  - A) 12
  - B) 6
  - C) 13
- 3) Combien de protons et de neutrons cet isotope a-t-il?
  - A) 6 protons et 6 neutrons
  - B) 12 protons et 12 neutrons
  - C) 6 protons et 7 neutrons

Chapitre 1: la structure des atomes

### Les propriétés physiques des isotopes

Tous les isotopes d'un élément ont le même nombre atomique (Z) i.e., le même nombre de protons et d'électrons  $n_{el} = n_{prot}$ . Ils ont les mêmes propriétés chimiques mais des propriétés physiques différentes à cause de leur différence de masse.

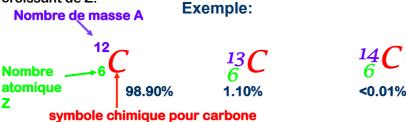
L'image montre deux échantillons chacun ayant une masse de 100g. L'échantillon à gauche contient de l'eau  $(H_2O)$  et celui de droite de l'eau lourde  $(D_2O)$ . Leur densité étant différente, le volume occupé par l'eau lourde est 11% moindre que celle de l'eau normale.



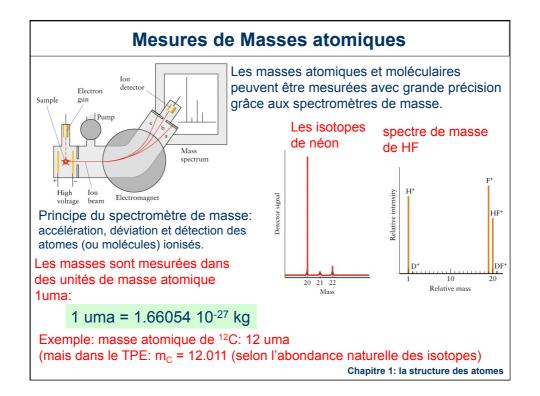
Chapitre 1: la structure des atomes

### Résumé: nombre atomique et nombre de masse

Tous les éléments chimiques sont constitués d'atomes avec un nombre spécifique de protons (qui est égal au nombre d'électrons). Le nombre de protons d'un atome s'appelle nombre atomique Z. Dans le tableau périodique tous les éléments chimiques sont classés dans l'ordre croissant de Z.



Les atomes d'un élément peuvent contenir un nombre variable de neutrons, et par conséquent avoir des masses différentes. Des atomes ayant un nombre identique de protons mais un nombre différent de neutrons, sont des isotopes. Le nombre total de protons et de neutrons détermine la masse de l'atome. Les isotopes d'un atome ont le même nombre atomique Z mais un nombre de masse A différent.



### Quiz II

- 1) La masse atomique de H-1 est ~1uma. Cette masse est-elle égale à la somme des masses des particules subatomiques de H-1?
  - A) oui
  - B) non
- 2) Quelle est la masse moyenne d'un atome de carbone donnée par le tableau périodique des éléments? Quelle est l'abondance naturelle des deux isotopes stables du carbone?
- 3) Combien de pics attendez-vous à voir dans un spectre de masse d'une molécule de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (sans fragmentation)?
  - A) 2 pics
  - B) 4 pics
  - C) 5 pics

Chapitre 1: la structure des atomes

### **Quiz II**

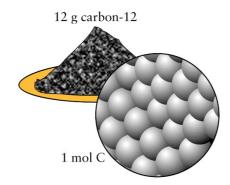
Quelle est la masse moyenne d'un atome de carbone donnée par le tableau périodique des éléments? Quelle est l'abondance naturelle des deux isotopes stables du carbone?

### Atomic Weights and Isotopic Compositions for Carbon

Isotope	Relative Atomic Mass	<u>Isotopic</u> <u>Composition</u>	<u>Standard</u> <u>Atomic Weight</u>	Notes
6 C 12	12.000 000 0(0)	98.93(8)	12.0107(8)	g,r
13	13.003 354 8378(10)	1.07(8)		
14	14.003 241 988(4)			

http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Elements/index.html

# Combien d'atomes sont contenus dans les quantités macroscopiques de matière?



En pratique, les chimistes ne travaillent pas avec 1 ou 2 atomes mais avec des quantités macroscopiques de substances contenant des centaines de milliers de milliards de milliards (10<sup>23</sup>) d'atomes ou de molécules.

Afin de ne pas jongler avec des chiffres aussi grands, les chimistes ont introduit la mole.

Chapitre 1: la structure des atomes

### Quelques définitions...

### La mole:

1 mole est la quantité d'une substance contenant le nombre d'Avogadro de particules.

Le nombre d'Avogadro N<sub>A</sub>:

 $N_A = 6.02214 \ 10^{23} \ \text{mol}^{-1}$ 

### La masse molaire:

La masse d'une mole de particules.

La masse donnée dans les tableaux périodiques des éléments peut être interprétée comme masse d'un seul atome de l'élément en unités de masse atomique ou comme la masse molaire de cet élément en g/mol.

### La molarité d'une solution:

La molarité est une mesure pour la concentration d'une solution. Une solution de molarité 1M contient une mole d'une substance dissolue par litre de solution.

### **Quiz III**

- 1) Quelle est la masse molaire de l'eau?
  - A) 18 uma
  - B) 18 g/mol
- 2) Combien de moles sont contenues dans un échantillon de carbone de 1g?
  - A) 1 mole
  - B) 12 moles
  - C) 1/12 mole
- 3) Combien de grammes de NaCl faut-il pour préparer un litre d'une solution 2 molaire?
  - A) 58.5 g
  - B) 200g
  - C) 117 g

Chapitre 1: la structure des atomes

# Radioactivité

### **Henri Becquerel**

1896: découverte de traces sur un plaque photographique à proximité d'oxyde d'uranium.



### Marie Curie (1867-1934)

1896: Introduction du concept de radioactivité: rayons émis par des atomes d'uranium, puis thorium, radium, polonium (origine du noyau par Ruhterford 1908, encore inconnue)

### Rutherford:

1898: Identification de 3 types de radiation ( $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ ):

Effet d'un champ électrique sur le rayonnement nucléaire →



a) radiation de type  $\alpha$ 

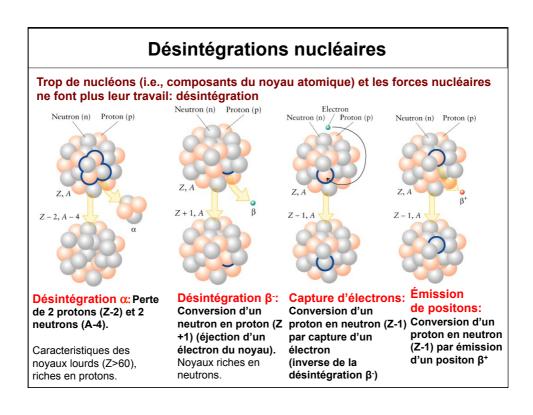
particules α:2 protons2 neutrons



 $^{4}_{2}He^{2+}$ 

b) radiation de type  $\beta$ -émission d'électrons  $\beta$ -ou e-

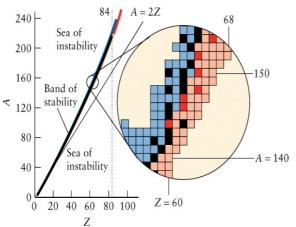
c) Radiation de type γ émission de radiation électromagnétique



type	degré de pénétration	vitesse	particule	protection nécessaire	exemple
α	faible (1) mais beaucoup de dégât	10% c	4-He <sup>2+</sup>	papier, peau	226-Ra $\rightarrow$ 222-Rn + $\alpha$
β-	moyen (100)	<90% c	électron	3mm aluminium	$3-H \rightarrow 3-He + e^{-}$
γ	Haut (10 000)	С	photon	béton, plomb	$\begin{array}{c} \text{60-Co*} \rightarrow \text{60-} \\ \text{Co} + \gamma \end{array}$
$\beta^+$	Moyen	> 90% c	positon		$22\text{-Na} \rightarrow 22\text{-Ne} + \beta^+$
р	Moyen à bas	10 % c	proton		53-Co →52-Fe + p
n	très haut	< 10% c	neutron		137-I → 136-I + n

### Lesquels des nucléides sont instable? Quel type de désintégration subissent-ils?

→ Essayez de prédire la décomposition la plus probable en utilisant la règle approximative de l'île de stabilité:



- les isotopes sur la ligne noire grasse sont, en général, stables
- les isotopes dans la région bleue ont une probabilité haute pour l'émission de type β<sup>-</sup>
- dans la région rouge radiation de type α est préféré (Z>60)
- les isotopes dans la région rose sont caractérisés par l'émission de positons ou la capture d'électrons

Chapitre 1: la structure des atomes

### Quel type de désintégration? Trois examples:

$$^{238}_{92}U \rightarrow ^{234}_{90}Th + \underbrace{^{4}_{2}He^{2+}}_{\alpha}$$

$$^{14}_{6}C \rightarrow ^{14}_{7}N + \underbrace{\beta^{-}}_{e^{-}}$$

$$^{44}_{22}Ti + e^{-} \rightarrow ^{44}_{21}Sc$$
 $^{11}_{6}C \rightarrow ^{11}_{5}B + \beta^{+}$ 

### Désintégration α:

noyau lourd (Z>60) riche en protons augmentation du rapport A/2Z

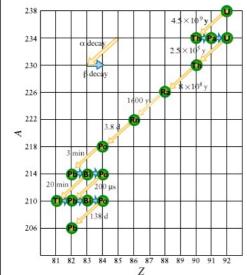
### Emission $\beta^-$ :

trop riche en neutrons diminution du rapport A/2Z

Capture  $\beta$  ou Emission  $\beta$ <sup>+</sup> trop riche en protons augmentation du rapport A/2Z

### Exemple de désintégration

Une réaction nucléaire aboutit souvent à des produits qui sont euxmême instables.



### **Exemple:**

· La série des décompositions nucléaire d'uranium-238.

Chapitre 1: la structure des atomes

# La loi de désintégration radioactive

L'activité A est définie par la vitesse de la décomposition radioactive: le nombre de désintégrations par seconde:

$$A(t) = -\frac{N(t) - N_0}{t - t_0} = -\frac{\Delta N(t)}{\Delta t} \Longrightarrow -\frac{dN(t)}{dt}$$

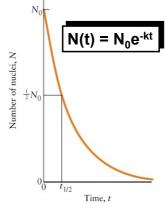
au temps 
$$t$$
:  $A(t) = kN(t)$ 

k: constante de désintégration (s-1)

N<sub>0</sub>: nombre des isotopes radioactifs au temps  $t_0$  (t = 0)

La demi-vie t<sub>1/2</sub> est le temps pour lequel la moitié des nucléides radioactifs sont décomposés.

$$N(t_{1/2}) = 1/2 N_0$$



$$N_0 / 2 = N_0 e^{-kt_{1/2}}$$

$$\ln(1/2) = -kt_{1/2}$$

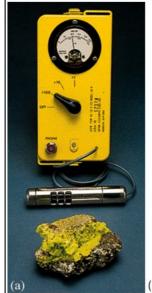
$$t_{1/2} = \ln(2) / k$$

# Les demi-vies de quelques nucléides

Un nucléide est un type de noyau atomique.

Nuclide	Half-life, $t_{1/2}$
tritium	12.3 y
carbon-14	$5.73 \times 10^{3} \mathrm{y}$
carbon-15	2.4 s
potassium-40	$1.26 \times 10^9 \mathrm{y}$
cobalt-60	5.26 y
strontium-90	28.1 y
iodine-131	8.05 d
cesium-137	30.17 y
radium-226	$1.60 \times 10^{3} \mathrm{y}$
uranium-235	$7.1 \times 10^8 \mathrm{y}$
uranium-238	$4.5 \times 10^9 \text{ y}$
fermium-244	3.3 ms
*d = day, y = year.	Chapitre 1: la structure des atome

## Les mesures d'activité



### · compteur de scintillations

Les radiations interagissent avec la matière et causent des ionisations. Ces dernières sont utilisées pour mesurer le taux de radiation dans un **compteur de Geiger.** 

# Haute différence en potentiel (500-1200V) To counting equipment Metal case Anode Cathode Mica window Gas

(Argon)

Chapitre 1: la structure des atomes

### Unités de radiation

### TARIFAII 17 4 Unités de rayonnement\*

Propriété	Nom de l'unité	Symbole	Définition
activité	becquerel	Bq	1 désintégration par seconde
	curie	Ci	$3.7 \times 10^{10}$ désintégrations par seconde
dose absorbée	gray	Gy	1 J·kg <sup>-1</sup>
	dose de radiation absorbée	rad	$10^{-2} \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
équivalent de dose	sievert	Sv	O × dose absorbée**
1	« roentgen equivalent man »	rem	O × dose absorbée**

Les anciennes unités sont en rouge.

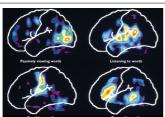
L'exposition humaine aux rayonnements est caractérisée par la <u>dose absorbée</u> (énergie déposée dans un corps exposé au rayonnement) et <u>l'équivalent de dose</u> (tient compte des effets de différents types de rayonnement sur les tissus).

Principales sources de radioactivité naturelle: K-40 (4.4kBq, 200mrem), radiation cosmique (27mrem)

Par comparaison, 1986 Tchernobyl Cs-137, pendant les premiers 10 jours: 12 exa Bq (un billion de billion (10<sup>18</sup>) Becquerels)

Chapitre 1: la structure des atomes

# Les applications



### diagnostic médical:

tomographie par émission de positons (PET)

Principe: marquage d'hormones au F-18 (t<sub>1/2</sub> = 110 min). Le composé qui porte le fluor sera absorbé préférentiellement par la tumeur cancéreuse. Le fluor émet des positons rapidement annihilés par des électrons→détection de rayons γ par le scanner. imagerie:

<sup>99m</sup>Tc 
$$(\gamma, t_{1/2} = 6 h)$$

<u>Buts thérapeutiques:</u> Utilisation de rayonnements pour detruire les cellules malignes

•absorption de  $^{10}\text{B}$  non radioactif mais emission  $\alpha$  après bombardement de neutrons (t  $_{1/2}$  = 8.05 d)

<sup>186</sup>Re, <sup>188</sup>Re ( $\beta^{-}$ , t<sub>1/2</sub> = 3.8 d)

<sup>131</sup>I (
$$\beta^-$$
, t<sub>1/2</sub> = 8.05 d)

$$^{90}$$
Y ( $\beta^-$ ,  $t_{1/2} = 64 h$ )

 $<sup>^{**}</sup>$  Q est l'efficacité biologique du rayonnement. Normalement, Q < 1 Sv· $Gy^{-1}$  pour  $\gamma$ ,  $\beta$  et la plupart des autres rayonnements, mais Q < 20 Sv· $Gy^{-1}$  pour le rayonnement  $\alpha$  et les neutrons rapides. Un facteur supplémentaire de  $\delta$  (c'est-à-dire  $\delta Q$ ) est utilisé pour les os dans certaines circonstances.

# Les applications

<u>Datation isotopique</u> (e.g. carbone-14,  $\beta$ ,  $t_{1/2}$  = 5.73 10<sup>3</sup> y)

Principes: Mesure de l'activité des isotopes radioactifs contenu dans un échantillon. Le carbone-12 est l'isotope principal du carbone, mais une petite proportion de carbone-14 est présente dans tous les organismes vivants.

$$N = N_0 e^{-kt}$$

Si l'on cherche à connaître t = l'âge d'un échantillon ancien

$$t = -\frac{1}{k} \ln(\frac{N}{N_0})$$

$$t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln(\frac{N}{N_0})$$

puis en utilisant

$$t_{1/2} = \ln(2) / k$$

Le rapport N/N<sub>0</sub> est égal au rapport des nombres de désintégrations dans les échantillons anciens et modernes (données mesurables).

Chapitre 1: la structure des atomes

### Réactions nucléaires

· fission nucléaire

(décomposition des noyaux en noyaux plus petits: U-235, Pu-239)

### Arme de destruction



Bombe atomique sur Nagasaki (fission Pu-239)



Réacteur nucléaire (fission U-235 et Pu-239)

fusion nucléaire (fusions de deux noyaux: D et T)

H bombe (fusion)





Le soleil, un réacteur de fusion naturel CRPP à l'EPFL

### À maitriser

### Les Fondements de la structure de l'atome:

- Décrire la structure de l'atome.
- Trouver le nombre d'atomes dans une masse donnée d'un corps simple.
- Trouver le nombre de neutrons, de protons et d'électrons d'un isotope.
- Calculer la masse molaire d'un composé connaissant sa formule chimique.
- Calculer la masse molaire d'un élément connaissant sa composition isotopique.

### **Chimie Nucléaire:**

- Utilisation de la bande de stabilité pour prédire le type de désintégration probable d'un noyau radioactif donné.
- Utilisation de la demi-vie d'un isotope pour déterminer l'âge d'un objet.
- Prédire la quantité d'échantillon radioactif qui restera après une période de temps donnée.