

An abstract graphic at the top of the slide featuring a dense collection of overlapping circles and splatters in various colors. On the left, there are warm tones like orange, yellow, and red. On the right, there are cooler tones like blue and purple. The overall effect is a vibrant, multi-colored burst.

CH-110 Chimie Générale Avancée I

Prof. A. Steinauer
angela.steinauer@epfl.ch

Housekeeping notes

- Vous êtes autorisés à répondre **en français à l'examen**.
- Les exercices avec la mention "**demandent du calcul intégral**" ne font pas partie du matériel testé durant l'exam.
- **SESSION ID: 161855**

Questions d'étudiants

Fonction de distribution radiale vs. Fonction d'onde radiale ?

(1) Fonction d'onde radiale

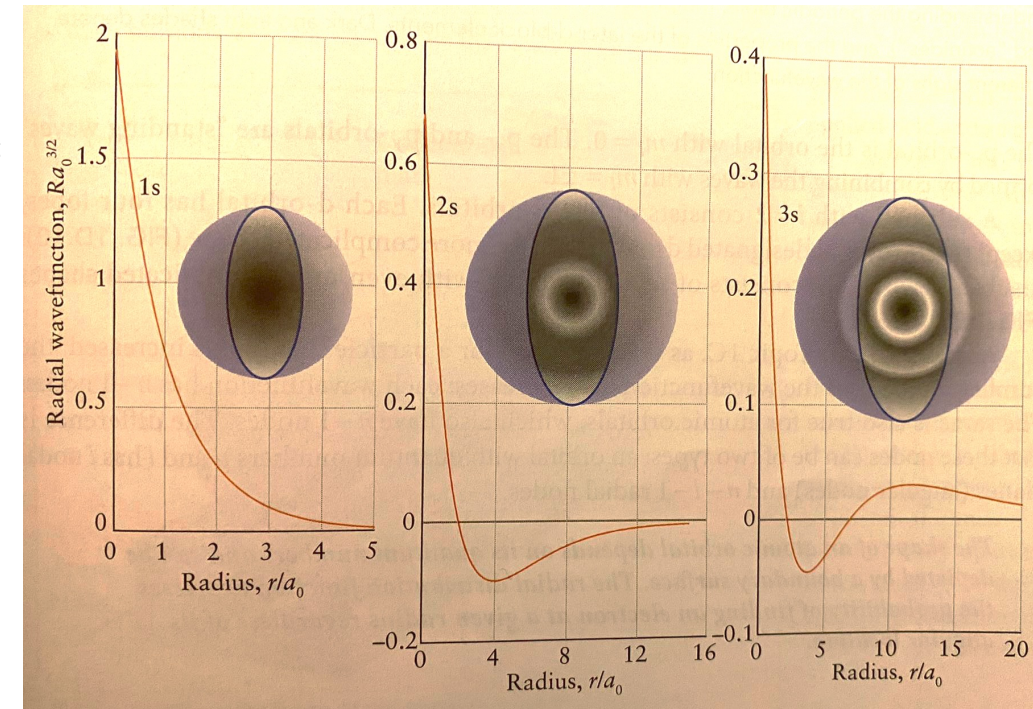
- Définition:** La fonction d'onde radiale souvent notée $R(r)$, fait partie de la fonction d'onde $\psi(r, \theta, \varphi)$ d'un électron dans un atome, en coordonnées. Il décrit comment **l'amplitude de la probabilité** de trouver un électron varie en fonction de la distance r du noyau.

- Forme mathématique:** La fonction d'onde radiale est dérivée de la solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène (où atome hydrogénoïde). Par exemple, pour une orbitale 1s:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \text{ where } a_0 \text{ is the Bohr radius}$$

- Interprétation:** La fonction d'onde radiale en elle-même ne donne pas directement de probabilité. Elle fournit **l'amplitude de la fonction d'onde** qui varie en fonction de la distance par rapport au noyau

Figure 1D.7



$Ra_0^{\frac{3}{2}}$: fonction d'onde radial **adimensionnelle**

Questions d'étudiants

Fonction de distribution radiale vs. Fonction d'onde radiale ?

(2) Fonction de **Distribution Radiale**

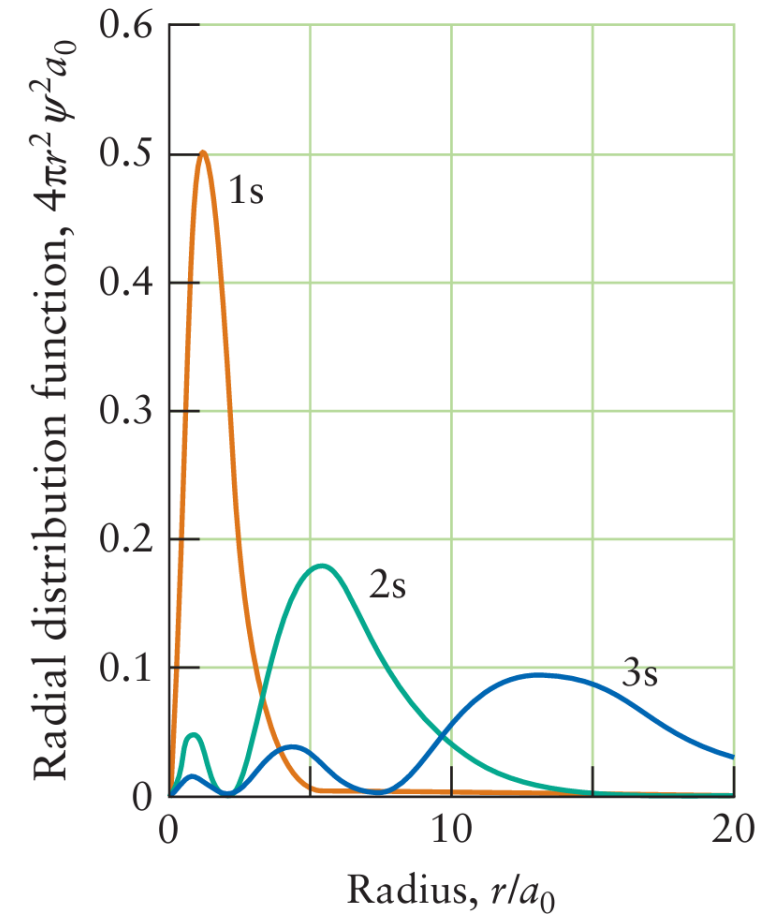
- Définition:** La fonction de distribution radiale, souvent noté $P(r)$, représente la **probabilité de trouver un électron dans une fine couche sphérique** située entre r et $r + \delta r$ du noyau, en tenant compte du volume de cette couche.
- Forme mathématique :** La fonction de distribution radiale est donnée par :

$$P(r) = r^2 R^2(r)$$

Ici, $R^2(r)$ est la probabilité de densité associée avec la fonction d'onde radiale, et r^2 tient compte du volume de la couche sphérique, qui augmente avec le carré du rayon.

- Interprétation:** La fonction de distribution radiale donne une image plus claire de l'endroit où les électrons sont susceptibles de se trouver dans l'espace. Elle indique la probabilité de trouver un électron à une certaine distance r du noyau, en intégrant les contributions de la fonction d'onde radiale sur tous les angles.

Figure 1D.5



Questions d'étudiants

Fonction de distribution radiale vs. Fonction d'onde radiale ?

La relation entre la **fonction d'onde radiale** $R(r)$ et la **fonction de distribution radiale** $P(r)$ est similaire à la relation entre la **fonction d'onde** $\psi(x)$ et la **densité de probabilité** $\psi(x)^2$. Les deux paires établissent un lien entre une quantité plus abstraite et non physique (la fonction d'onde) et une probabilité physiquement significative (la fonction de distribution ou la densité de probabilité).

Questions d'étudiants

Est-ce qu'il y a un moyen de déduire logiquement les formes des orbitales x^2-y^2 et z^2 ?

Oui, si l'on résout l'équation de Schrödinger et que l'on examine les fonctions d'ondes individuelles. Cependant, cela dépasse le cadre de cette classe. Ce qu'il faut savoir pour déduire les formes :

Chaque orbitale d a **deux nœuds angulaires (soit plans ou cône nodaux)**

- d_{xy} , d_{xz} , et d_{yz} ont deux plans nodaux :
- Pour d_{xy} , les plans nodaux sont les axes x et y.
- Pour d_{xz} , les plans nodaux sont les axes x et z.
- Pour d_{yz} , les plans nodaux sont les axes y et z.
- $d_{x^2-y^2}$ a deux nœuds angulaires qui sont alignés sur les plans diagonaux $y=x$ et $y=-x$.
- d_{z^2} a deux nœuds coniques, qui sont les régions en forme de cône autour de l'axe z.

1D.4 Formes des orbitales

Orbitales d

- La sous-couche $l = 2$ est composée de **cinq orbitales d**
- Chaque orbitale d a quatre lobes, sauf l'orbitale d_{z^2}

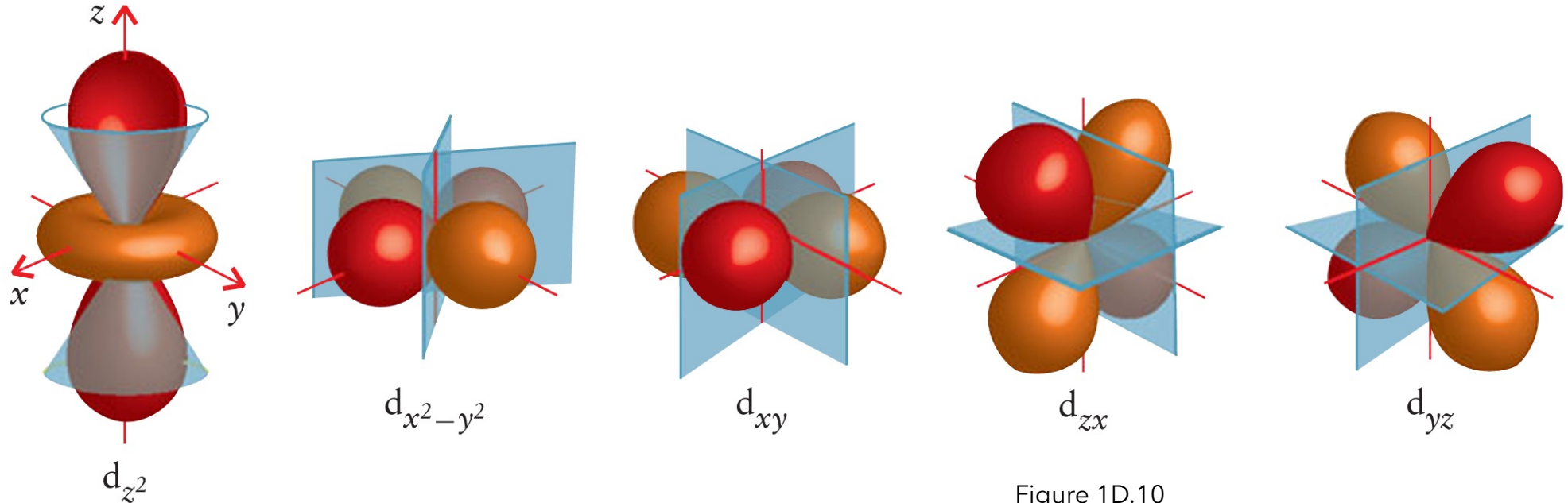
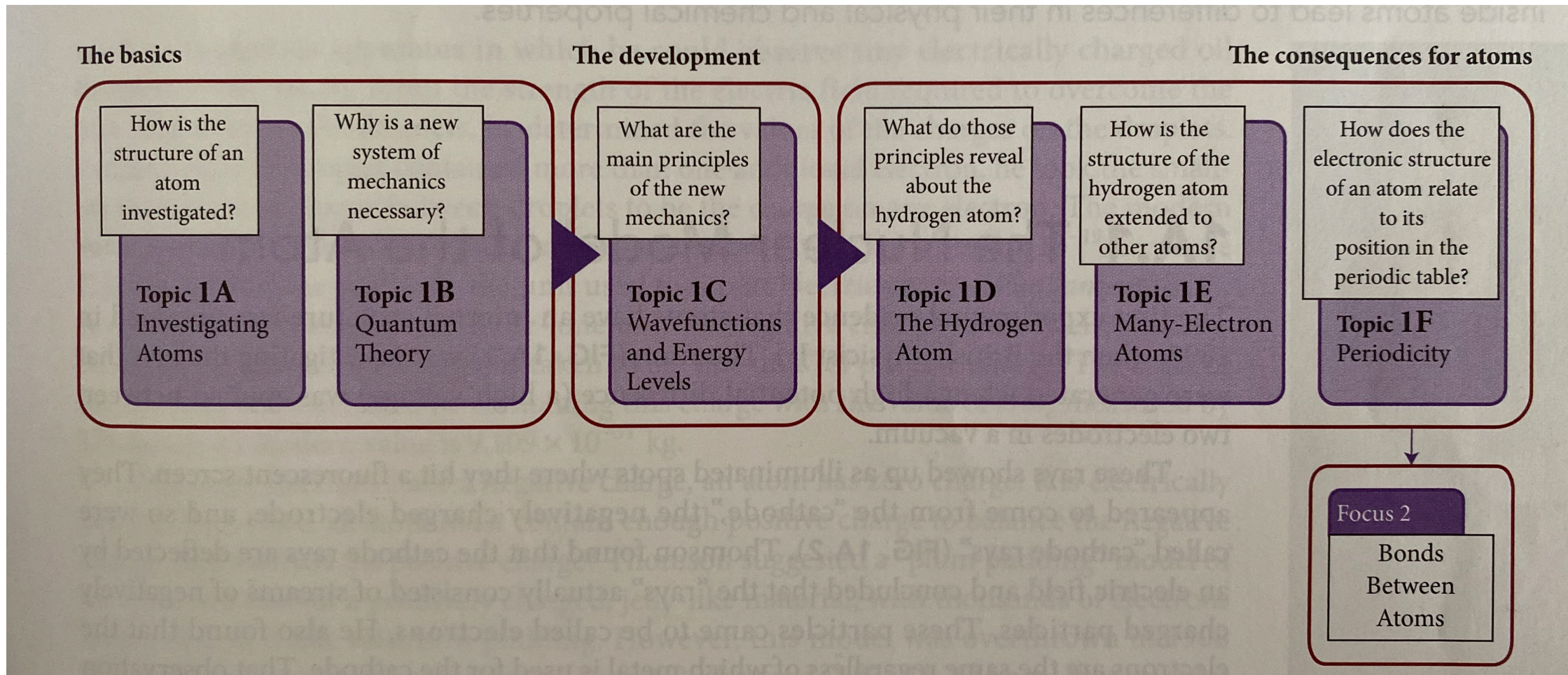


Figure 1D.10

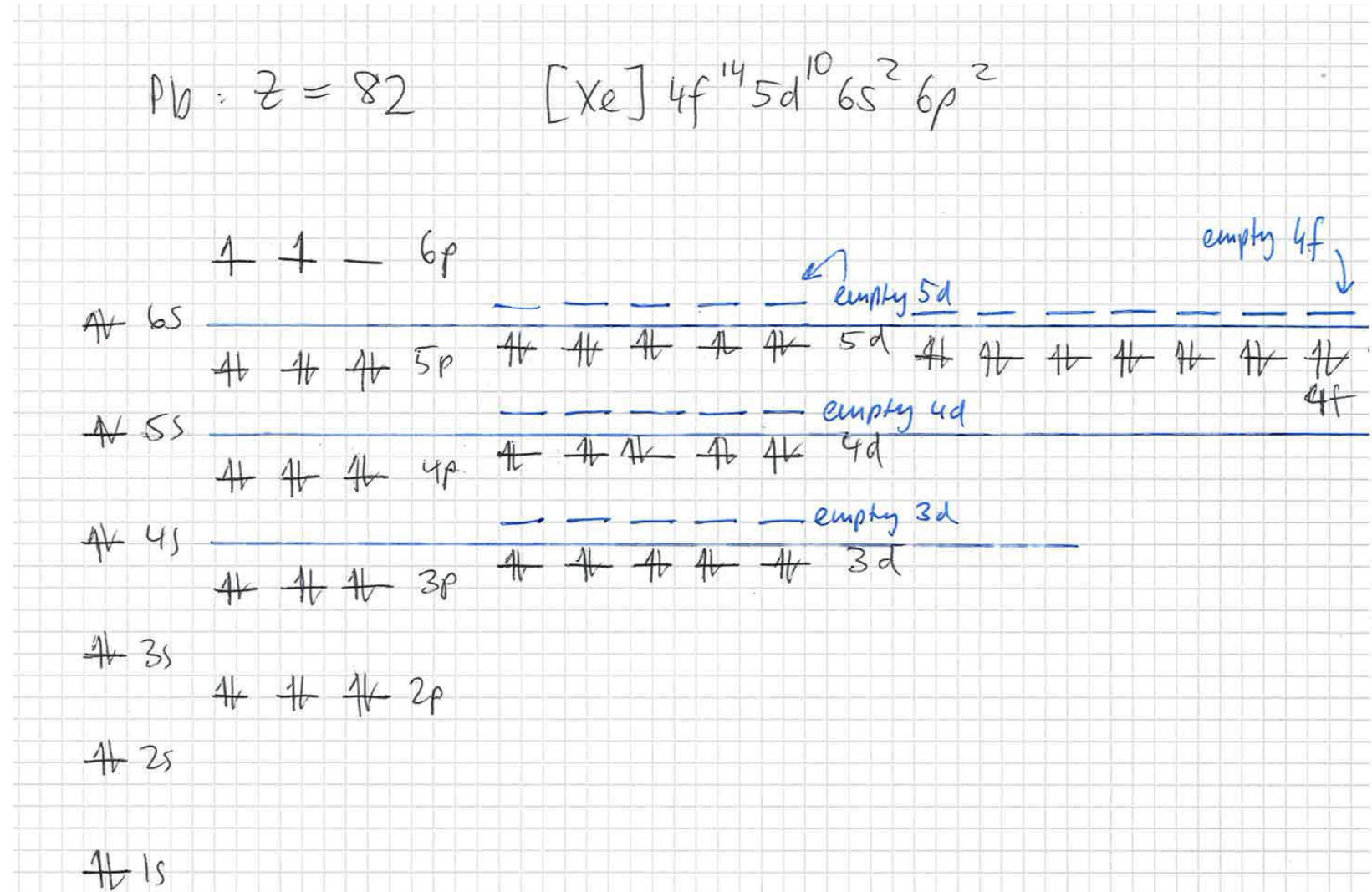
Survola Chapitre 1 (Focus 1: Atomes)



1E.2 Le principe de construction

Exemple 1E.1 Prédire la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome lourd

- (a) vanadium
- (b) plomb



1E.2 Le principe de construction

Exemple 1E.1 Prédire la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome lourd

EXAMPLE 1.10 Predicting the ground-state electron configuration of a heavy atom

Predict the ground-state electron configuration of (a) a vanadium atom and (b) a lead atom.

Anticipate Because vanadium is a member of the d-block, we should expect its atoms to have a partially filled set of d-orbitals. Because lead is in the same group as carbon, we should expect the configuration of its valence electrons to be similar to that of carbon (s^2p^2).

PLAN Follow the procedure in Toolbox 1.1.

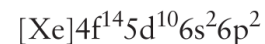
SOLVE

(a) Vanadium is in Period 4, and so it has an argon core. Add two electrons to the 4s-orbital, and the last three electrons to three separate 3d-orbitals.



Ar	2	3	4	5
K	Ca	Sc	Ti	V
s^1	s^2	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2

(b) Lead belongs to Group 14/IV and Period 6. It therefore has four electrons in its valence shell, two in a 6s-orbital and two in different 6p-orbitals. The atom has complete 5d- and 4f-subshells, and the preceding noble gas is xenon.



C				
Si				
Ge				
Sn				
Pb				

1E.2 Le principe de construction

Exemple 1E.1 Prédire la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome lourd

Evaluate As expected, vanadium has an incomplete set of d-electrons and the valence-shell configuration of lead is analogous to that of carbon.

Self-Test 1.12A Write the ground-state configuration of a bismuth atom.

[*Answer:* $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$]

Self-Test 1.12B Write the ground-state configuration of an arsenic atom.

We account for the ground-state electron configuration of an atom by using the building-up principle in conjunction with Fig. 1.41, the Pauli exclusion principle, and Hund's rule.

Periodicité

Topic 1F

Topic 1F.1 Rayon atomique

Topic 1F.2 Rayon ionique

Topic 1F.3 Energie d'ionisation

Topic 1F.4 Affinité électronique

Topic 1F.5 Electronégativité

Topic 1F.6 Les propriétés générales de éléments

POURQUOI DEVEZ VOUS CONNAITRE
CELA?

- Le tableau périodique résume les tendances des propriétés des éléments. La possibilité de **prédire les propriétés d'un élément à partir de sa position** dans le tableau périodique est une compétence essentielle d'un chimiste.

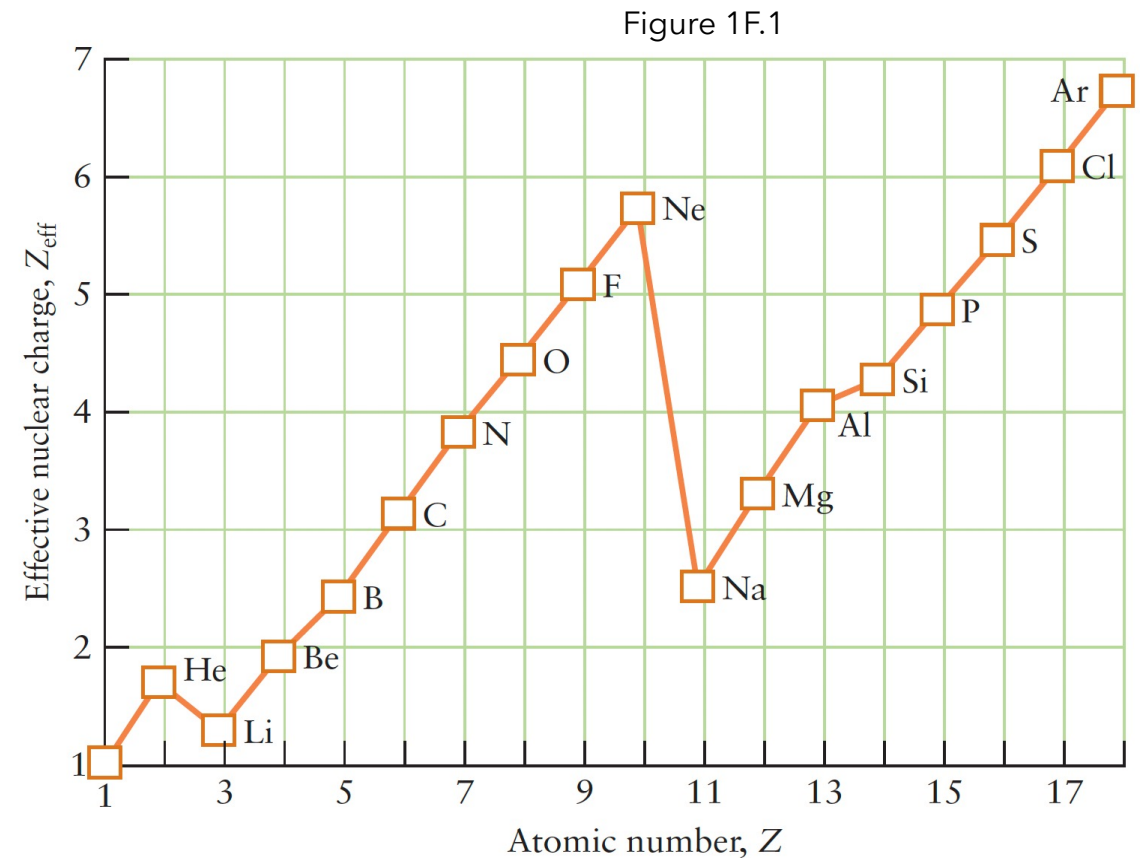
CE QUE VOUS DEVEZ DEJA SAVOIR ?

- La structure du **tableau périodique**, le **principe de construction** (Topic 1E)
- **L'état d'oxydation** (Fondaments K)
- Définition de **l'énergie d'ionisation** (Topic 1D)

1F.1 Rayon atomique

La charge nucléaire effective, Z_{eff}

- La **charge nucléaire effective** est la charge positive nette qu'un électron de valence ressent après avoir pris en compte l'effet de blindage des électrons de cœur.
- La **charge nucléaire effective**, $Z_{eff}e$, est toujours plus petite que Ze .
- $Z_{eff}e$: pour convertir Z_{eff} en une **force physique** ou en **potentielle d'énergie** que l'électron expérience, il faut multiplier Z_{eff} par la charge élémentaire e .



1F.1 Rayon atomique

Blindage



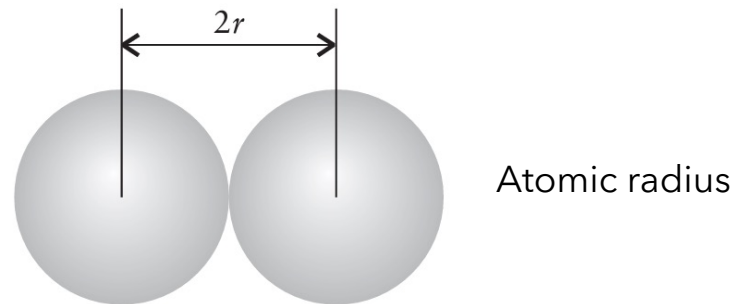
Rayon atomique

Topic 1F.1

1F.1 Rayon atomique

Les différents types de rayon

- Les nuages électroniques n'ont pas de frontières précises → le rayon exact d'un atome est inconnu
- **Bord d'un atome**: quand la densité électronique d'un atome diminue brusquement = rayon atomique
- Le rayon atomique d'un élément est défini comme étant la moitié de la distance entre les centres des atomes voisins.
- Si l'élément est un **métal**, son **rayon atomique** est considéré comme la moitié de la distance entre les centres des atomes voisins d'un échantillon solide
- Par exemple, la distance entre deux noyaux voisins du cuivre solide est de 256 pm, le rayon atomique du cuivre est de 128 pm



1F.1 Rayon atomique

Les différents types de rayon

- Si un élément est un **non-métal** ou un **métalloïde**, on utilise la moitié de la distance entre les noyaux des atomes reliés par une liaison chimique; ce rayon est aussi appelé **rayon covalent** de l'élément pour les raisons exposées dans le sujet 2D.

Par exemple, la distance entre deux noyaux d'une molécule de Cl_2 est de 198 pm, le rayon covalent du chlore est de 99 pm.

- Si un élément est un gaz noble, on utilise le **rayon de van der Waals**, qui est la moitié de la distance entre les centres d'atomes voisins dans un échantillon solidifié du gaz.
- Les atomes de gaz nobles ne sont pas liés entre eux, les rayons de van der Waals sont généralement beaucoup plus grands que les rayons covalents → **pas inclus dans la discussion des tendances**

1F.1 Rayon atomique

Rayons atomiques des éléments des groupes principaux

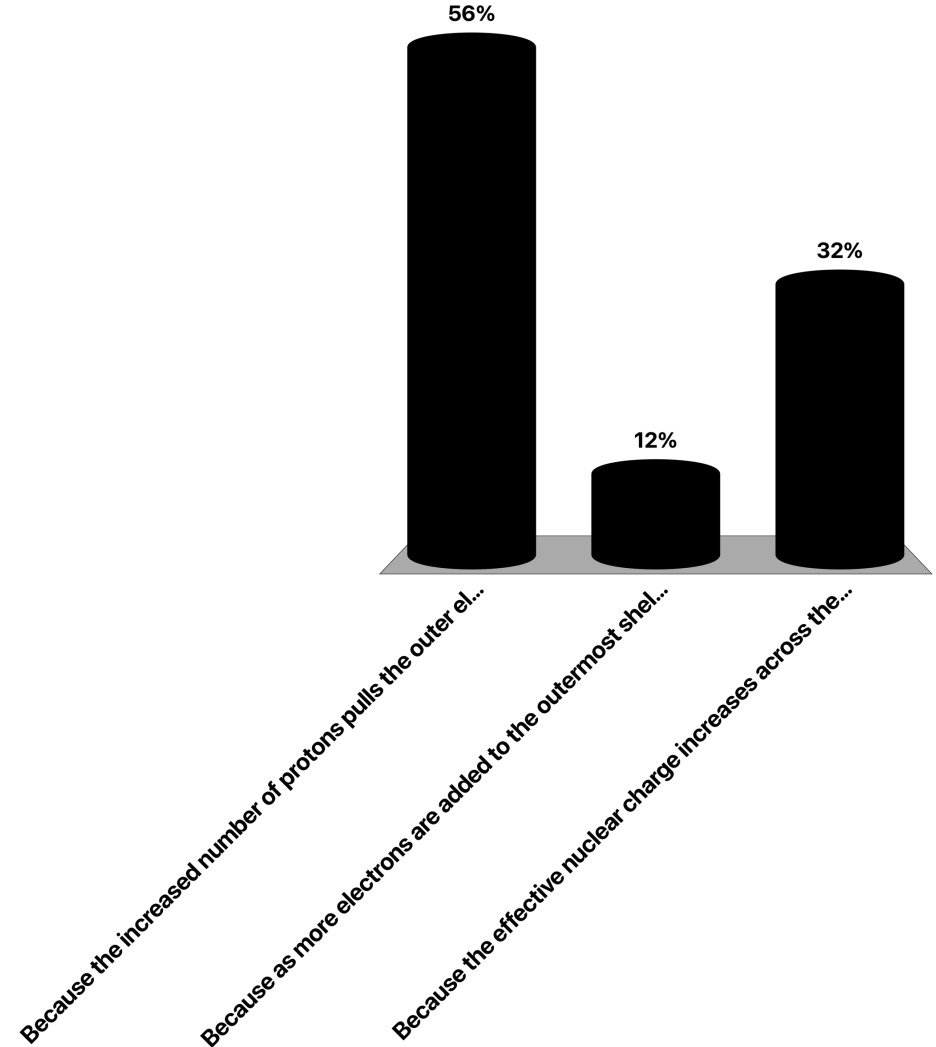
	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
2	Li 152	Be 113	B 88	C 77	N 75	O 66	F 58	Ne
3	Na 154	Mg 160	Al 143	Si 117	P 110	S 104	Cl 99	Ar
4	K 227	Ca 197	Ga 122	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr
5	Rb 248	Sr 215	In 163	Sn 141	Sb 141	Te 137	I 133	Xe
6	Cs 265	Ba 217	Tl 170	Pb 175	Bi 155	Po 167	At	Rn

Figure 1F.2

TENDANCE: Le rayon atomique diminue généralement de gauche à droite dans une période et augmente de haut en bas d'un groupe.

Pourquoi est-ce que le rayon atomique diminue dans une période du tableau périodique, même si le nombre d'électrons et de protons augmente ?

- A) L'augmentation du nombre de protons rapproche les électrons externes du noyau et les électrons ajoutés ne se protègent pas efficacement les uns les autres de l'augmentation de la charge nucléaire.
- B) Lorsque des électrons sont ajoutés à l'enveloppe externe, ils se repoussent fortement, ce qui entraîne un rétrécissement du noyau.
- C) Parce que la charge nucléaire effective augmente au cours de la période



1F.1 Rayon atomique

Rayon atomique des éléments des groupes principaux

TENDANCE: Le rayon atomique diminue généralement de gauche à droite dans une période et augmente de haut en bas d'un groupe.

Augmente dans un groupe (ex. du Li au Cs): à chaque nouvelle période, les électrons externes occupent des couches avec des nombres quantiques principaux plus élevés, de plus en plus éloignés du noyau.

Diminue dans une période (ex. du Li au Ne): surprenant à première vue, car le nombre d'électrons augmente avec le nombre de protons. Les nouveaux électrons se trouvent **dans la même couche** de l'atome et sont à peu près aussi proches du noyau que les autres nouveaux électrons de l'enveloppe. Cependant, parce qu'ils sont répartis dans l'enveloppe, les électrons ne se protègent pas bien les uns les autres de la charge nucléaire, de sorte que la charge nucléaire effective augmente au cours de la période.

L'augmentation de la charge nucléaire effective des électrons de valence attire les électrons → l'atome est plus compact.

1F.1 Rayon atomique

Variations périodique des rayons atomiques des éléments

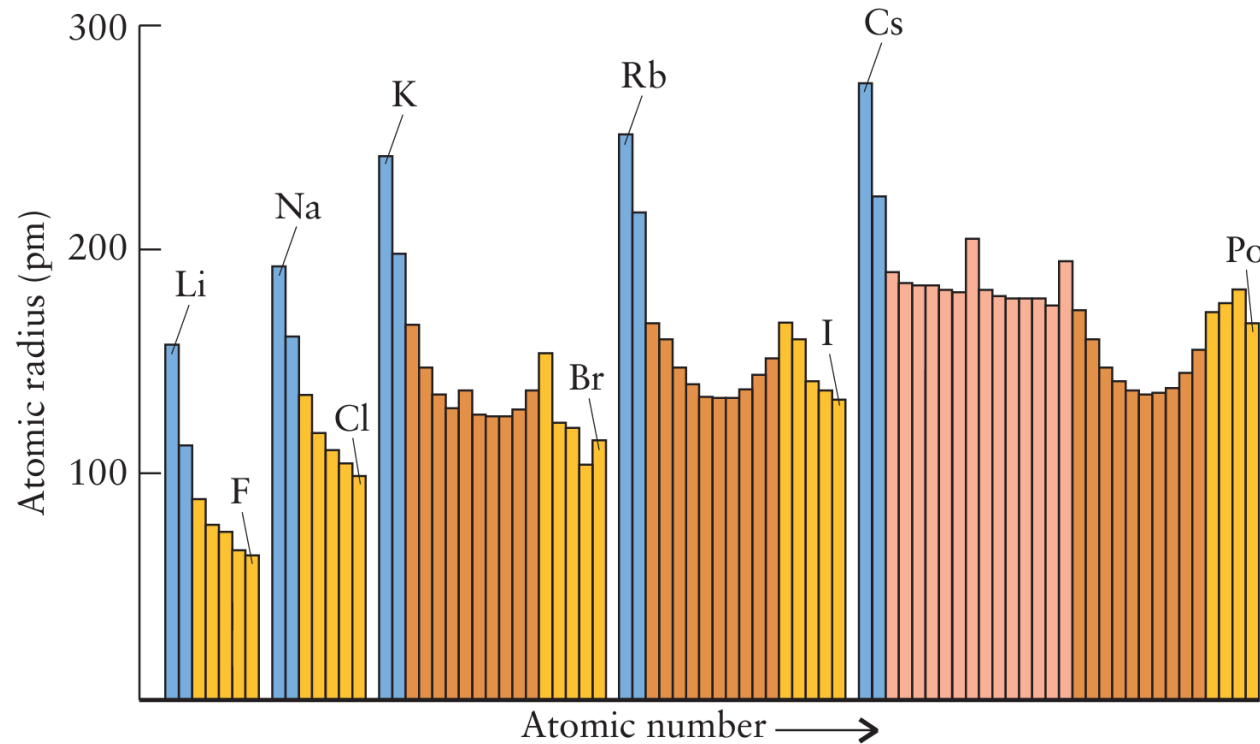


Figure 1F.3

Bleu: bloc s
Jaune: bloc p
Orange: bloc d
Saumon: bloc f

TENDANCE: Les rayons atomiques diminuent généralement de gauche à droite dans une période et augmentent vers le bas d'un groupe

1F.1 Rayon atomique

Résumé

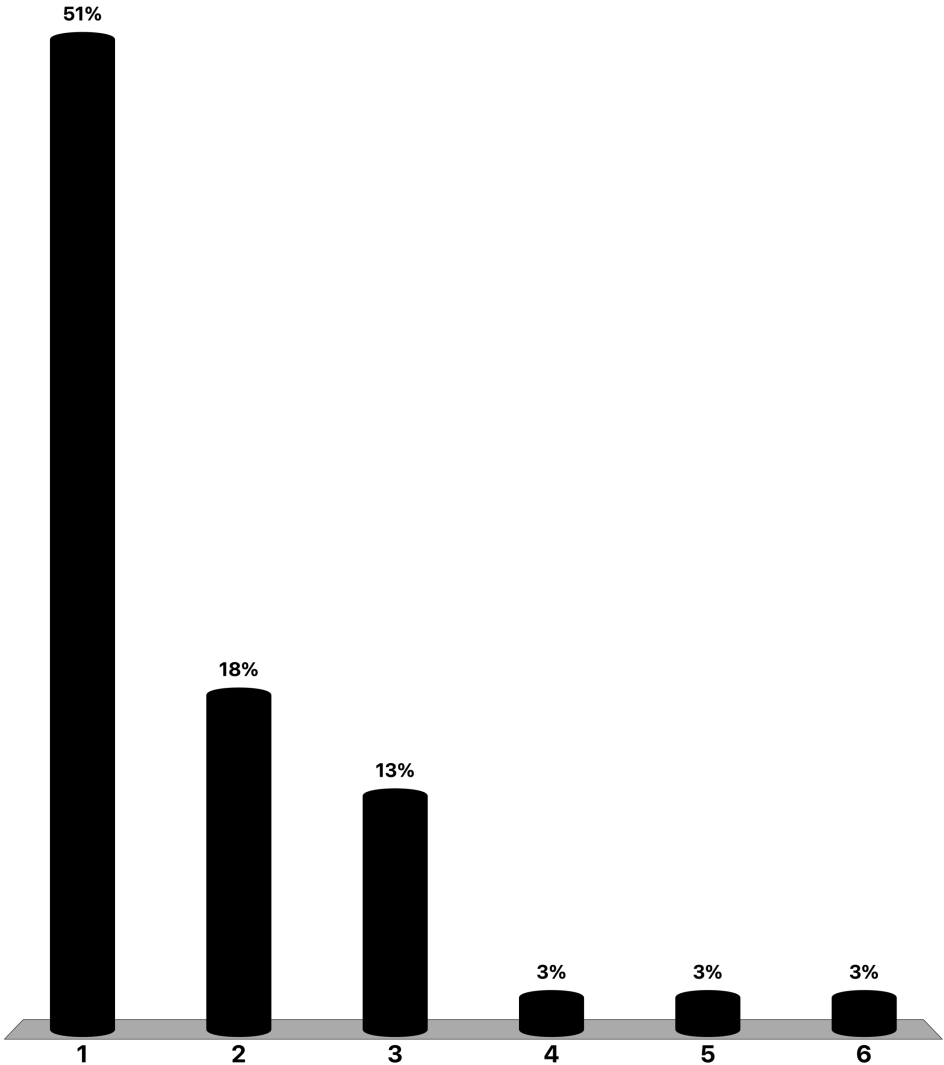
TENDANCE: Les rayons atomiques diminuent généralement de gauche à droite dans une période, à mesure que la charge nucléaire effective augmente, et ils augmentent d'un groupe à l'autre à mesure que les couches successives sont occupées.

Quel est le plus grand élément connu dans le tableau périodique?

Rank	Responses
1	FR
2	CS
3	FRANCIUM
4	AC
5	FR
6	NOBLE GAS

Keyword: Fr

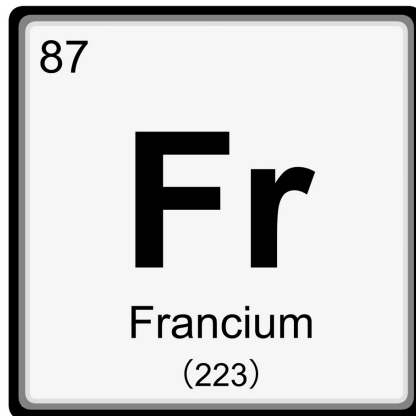
Keyword Matches: 20



1F.1 Rayon atomique

Francium

Le francium a été découvert en 1939 par Marguerite Perey, une physicienne à l'Institut du Radium situé à Paris, France. Photo gracieusement fournie par le Musée Curie (Coll. ACJC), Institut Curie, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, France.



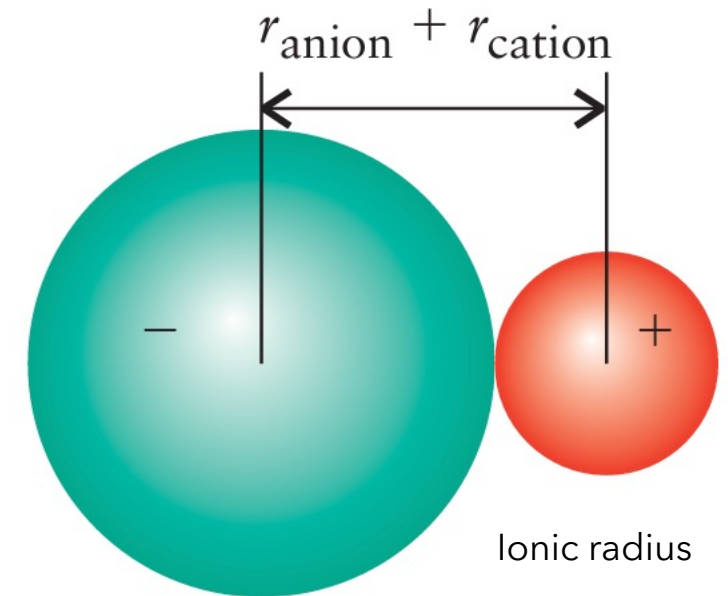
Rayon ionique

Topic 1F.2

1F.2 Rayon ionique

Un autre type de rayon: le rayon ionique

- Les rayons des ions **sont très différent** comparés aux rayons de leurs atomes parents. Comment est-il mesuré :
- Chaque ion dans un solide ionique est entouré par des ions de charges opposées.
- Le rayon ionique d'un élément correspond à sa part de la distance entre les ions voisin dans un solide ionique.
- En pratique, le rayon d'un ion oxide est de 140 pm, et le rayon des autres atomes est calculé sur la base de cette valeur.
- Par exemple, la distance entre les centres des ions Mg^{2+} and O^{2-} dans l'oxyde de magnésium est 212 pm, the rayon de l'ion Mg^{2+} est donné par $212 - 140 \text{ pm} = 72 \text{ pm}$.



1F.2 Rayon ionique

Le rayon ioniques des ions des éléments des groupes principaux

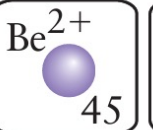
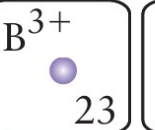
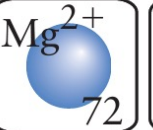
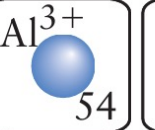
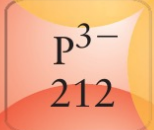
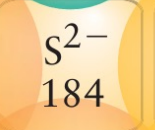
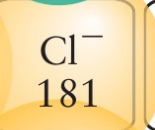
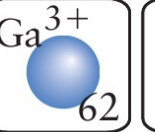
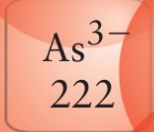
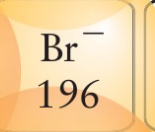
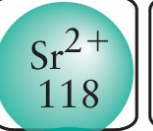
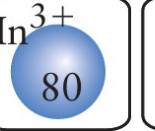
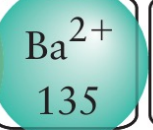
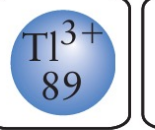
	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VII	17/VII	18/VIII
2	 Li ⁺ 76	 Be ²⁺ 45	 B ³⁺ 23	C	 N ³⁻ 171	 O ²⁻ 140	 F ⁻ 133	Ne
3	 Na ⁺ 102	 Mg ²⁺ 72	 Al ³⁺ 54	Si	 P ³⁻ 212	 S ²⁻ 184	 Cl ⁻ 181	Ar
4	 K ⁺ 138	 Ca ²⁺ 100	 Ga ³⁺ 62	Ge	 As ³⁻ 222	 Se ²⁻ 198	 Br ⁻ 196	Kr
5	 Rb ⁺ 152	 Sr ²⁺ 118	 In ³⁺ 80	Sn	 Sb ³⁻ 221	 Te ²⁻ 221	 I ⁻ 220	Xe
6	 Cs ⁺ 167	 Ba ²⁺ 135	 Tl ³⁺ 89	Pb	Bi	Po	At	Rn

Figure 1F.4

TENDANCE: Les cations sont plus petits que leurs atomes parents, tandis que les anions sont plus grands.

1F.2 Rayon ionique

Rayon ionique des ions des éléments des groupes principaux

Figure 1F.5

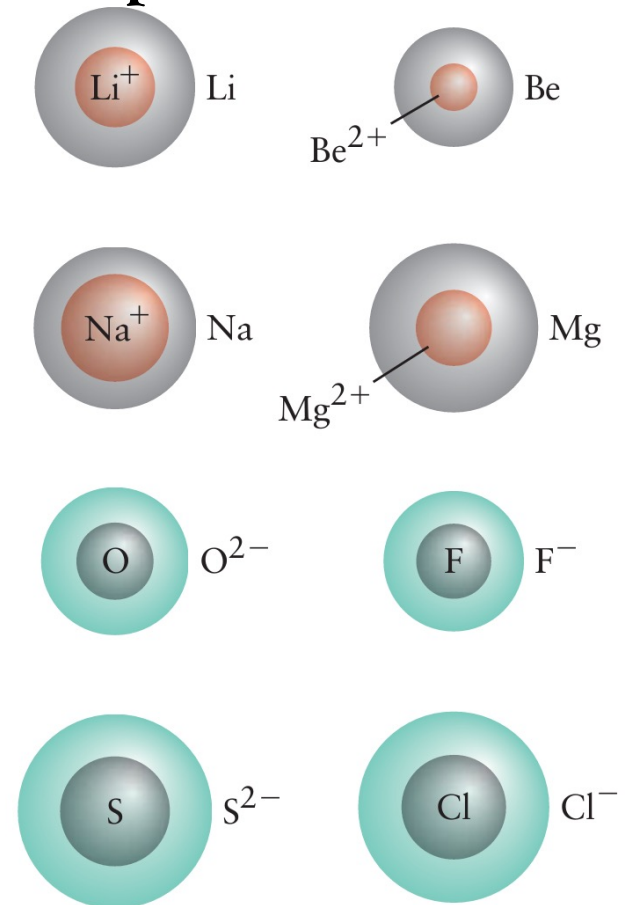
- **Les anions sont plus grands que leurs atomes parents:**

Augmentation du nombre d'électrons dans la couche de valence, et répulsion des électrons entre eux.

- **Isoélectronique:** atomes et ions avec the même nombre d'électrons.

- Na^+ , F^- , et Mg^{2+} sont isoélectronique avec leurs configurations électroniques $[\text{He}]2s^22p^6$. Les rayons sont différents!

TENDANCE: Les cations sont plus petits que leurs atomes parents, tandis que les anions sont plus grands.



1F.2 Rayon ionique

Exemple 1F.1 Prédire la taille relative de ions

- Classer chacune des paires d'ions suivantes par ordre croissant de rayon ionique

(a) Mg^{2+} et Ca^{2+}

(b) O^{2-} et F^-

1F.2 Rayon ionique

Exemple 1F.1 Prédire la taille relative de ions

EXAMPLE 1.11 Deciding the relative sizes of ions

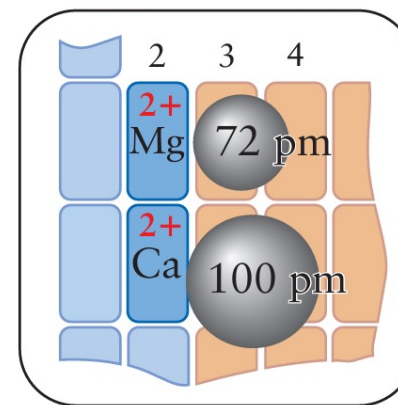
Arrange each of the following pairs of ions in order of increasing ionic radius: (a) Mg^{2+} and Ca^{2+} ; (b) O^{2-} and F^{-} .

PLAN The smaller member of a pair of isoelectronic ions in the same period will be an ion of an element that lies farther to the right in a period, because that ion has the greater effective nuclear charge. If the two ions are in the same group, the smaller ion will be the one that lies higher in the group, because its outermost electrons are closer to the nucleus.

SOLVE

(a) Mg lies above Ca in Group 2.

Mg^{2+} has the smaller ionic radius.

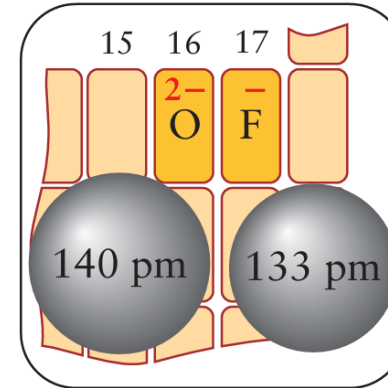


1F.2 Rayon ionique

Exemple 1F.1 Prédire la taille relative des ions

(b) F^- lies to the right of O in Period 2.

F^- has the smaller ionic radius.



Evaluate Appendix 2C shows that the actual values are (a) 72 pm for Mg^{2+} and 100 pm for Ca^{2+} ; (b) 133 pm for F^- and 140 pm for O^{2-} .

Self-Test 1.13A Arrange each of the following pairs of ions in order of increasing ionic radius: (a) Mg^{2+} and Al^{3+} ; (b) O^{2-} and S^{2-} .

[**Answer:** (a) $r(\text{Al}^{3+}) < r(\text{Mg}^{2+})$; (b) $r(\text{O}^{2-}) < r(\text{S}^{2-})$]

Self-Test 1.13B Arrange each of the following pairs of ions in order of increasing ionic radius: (a) Ca^{2+} and K^+ ; (b) S^{2-} and Cl^- .

1F.2 Rayon ionique

Résumé

TENDANCE: Les rayons ioniques augmentent généralement vers le bas d'un groupe et diminuent de gauche à droite d'une période à l'autre. Les cations sont plus petits que leurs atomes parents et les anions sont plus grands.

Questions d'étudiants

1. Pourquoi est-ce que les énergies des orbitales 3d et 4f deviennent plus basse en énergie lorsqu'elles sont occupées ? Est-ce que les énergies des orbitales 3p ou 4p deviennent aussi plus basse lorsqu'elles sont occupées ? Pourquoi est-ce que l'orbitale 4p ne devient pas plus faible en énergie comparée à l'orbitale 4s lorsque remplie, comme l'énergie de l'orbitale 3d devient plus faible que l'orbitale 4s lorsqu'elles est remplie?

Réponse: La plupart des orbitales deviennent plus stable lorsqu'elles sont remplies d'électrons. En particulier, les orbitales 3d deviennent plus basses en énergie lorsqu'elles sont remplies parce que les électrons ajoutés ressentent une attraction du noyau plus forte (à cause de **l'augmentation de la charge effective nucléaire**). Ce qui fais que l'orbitale 3d est plus faible en énergie que l'orbitale 4s après son remplissage.

La question est de savoir à quel point les orbitales vides et remplies sont proches des autres orbitales en termes d'énergie. Les orbitales 3d sont très proches en énergie de l'orbitale 4s et seulement un peu plus haute qu'elle lorsqu'elles sont vides. Le remplissage avec des électrons stabilise les orbitales 3d et cette stabilisation rend l'énergie plus faible que celle de l'orbitale 4s. La même tendance peut être observé pour les orbitales 4f comparées à l'orbitale 6s.

Les orbitales p ont une plus grande différence d'énergie comparée aux orbitales s, et même après les avoir remplis, leurs énergies ne sera pas proche de celle des orbitales s.

Questions d'étudiants

2. Question d'examen: «La différence entre deux niveaux d'énergie successif d'un électron dans un boîte à une dimension diminue lorsque n diminue.» Pourquoi est-elle fausse?

Réponse: Cette affirmation est **vraie**, la solution en ligne était fausse. Nous avons corrigé ce problème.

3. Commentaire: Il y avait une typo dans les solutions des exercices de la semaine dernière.

Réponse: L'exercice 4.9 s'est référé à l'argon au lieu de l'arsenic. Cela a été corrigé.

4. Commentaire: La réponse de l'exercice 3.4 c) est trompeuse.

Réponse: Merci de ne pas tenir compte de cette affirmation de la solution, elle est incorrecte: « L'électron peut alors se déplacer plus rapidement à l'intérieur de l'atome ou être éjecté de l'atome, un phénomène connu en physique atomique sous le nom d'effet photoélectrique. ». Cela va être corrigé et nous allons publier une nouvelle version.

Questions d'étudiants

5. Exemple 1D.1, pourquoi est-ce que la probabilité est calculé en prenant le ratio de $\psi(x)^2$ et non le ratio de $\psi(x)^2 \times dV$ parce que la probabilité est donnée par $P(x) = \psi(x)^2 \times dV$?

Dans l'Exemple 1D.1, nous avons calculer la probabilité de trouver l'électron dans une certaine location. La **probabilité** $P(x, t)$ est la probabilité de trouver l'électron dans une région spécifique de l'espace, pas juste à un point. Pour avoir la probabilité, on doit intégrer la **densité de probabilité** dans cette région.

Par exemple, la probabilité de trouver l'électron dans un petit élément de volume dV aux alentours d'un point x est donnée par :

$$P(x) = \psi(x)^2 \times dV$$

En général, pour une région R , la probabilité est calculée en additionnant (intégrant) la densité de probabilité $\psi(x)^2$ sur toute la région R :

$$P(R) = \int \psi(R)^2 dV$$

Cependant, vous n'êtes pas censé résoudre des intégrales ou des dérivées à l'examen, ainsi, cet exemple comprend une approximation qui ne nécessite pas de résoudre une intégrale: On se concentre sur la probabilité relative de trouver un électron dans une petite région à une distance a_0 du noyau comparé à la probabilité de le trouver **dans une même petite région** située au noyau. Comme l'élément de volume dV est le même pour les deux cas, il s'annule, et le ratio des probabilités est donnée par:

$$\frac{P(r = a_0)}{P(r = 0)} = \frac{\Psi^2(a_0) \times dV}{\Psi^2(0) \times dV} = \frac{\Psi^2(a_0)}{\Psi^2(0)}$$