

# Atomes et matière

**Composition de la matière et modèle atomique**

**Orbitales atomiques et structure électronique**

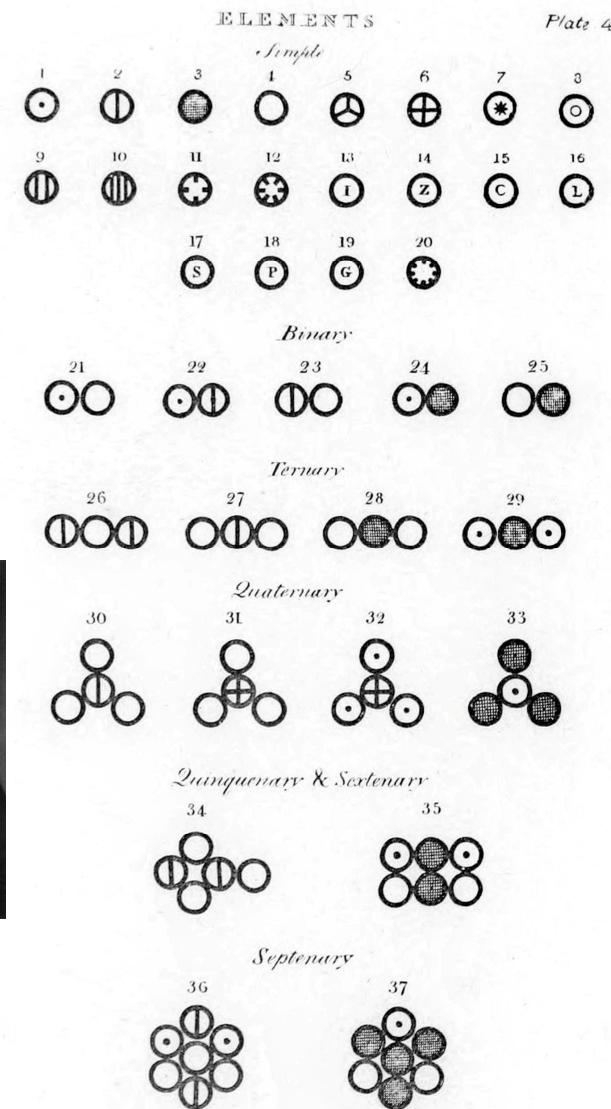
**Tableau périodique**

**Propriétés chimiques et tendances périodiques**

# Théorie atomique

*La matière est discontinue et est composées d'éléments insécables appelés atomes.*

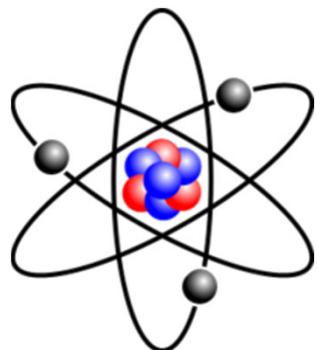
- Postulée depuis l'antiquité
- Développée par John Dalton (1803):
  - Symboles des corps simples et composés associés à un poids  $x$  de matière → *atomes et molécules*
  - Une réaction chimique ne change pas la nature des atomes mais leur connections.



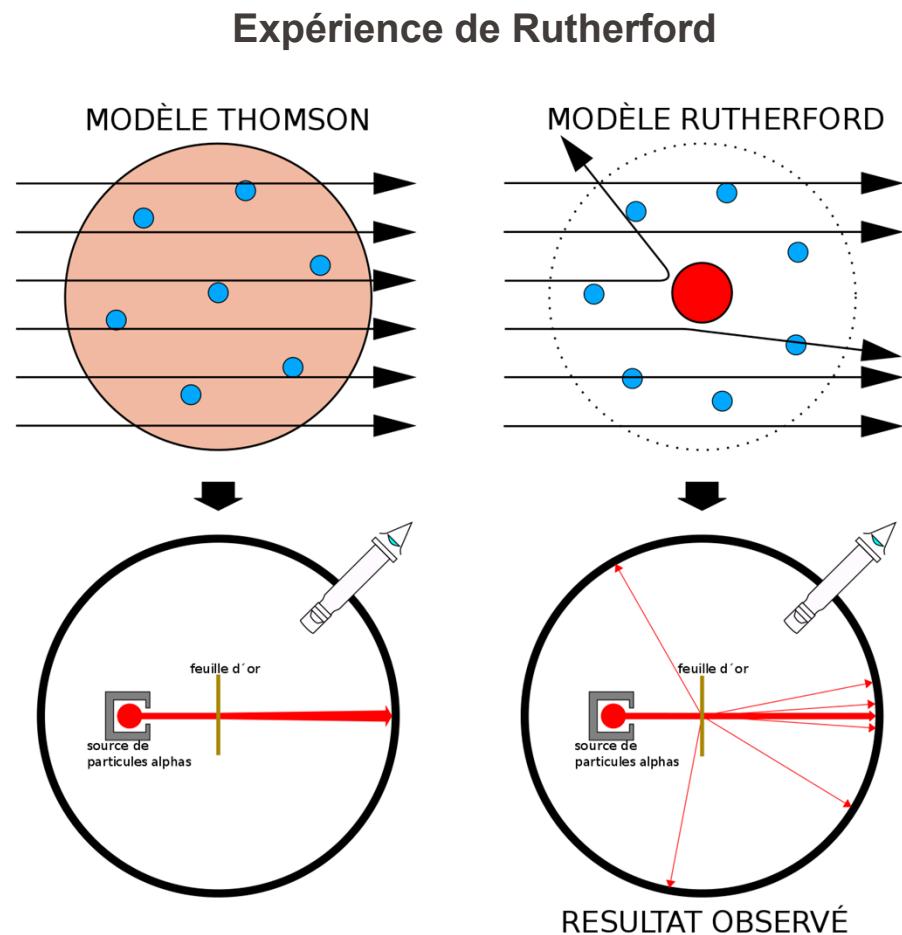
# Modèles de l'atome

## Découvertes des particules subatomiques

- Electron (Joseph John Thomson, 1897)
- Noyau atomique (Ernest Rutherford, 1911)
- Proton (Ernest Rutherford, 1919)
- Neutron (James Chadwick, 1932)



Modèle de Rutherford  
e<sup>-</sup> en orbite autour du noyau  
Modèle pas stable, car e<sup>-</sup> accéléré → émission d'onde électromagnétique, perte d'énergie des e<sup>-</sup> et orbite décroissante en spirale jusqu'au noyau.



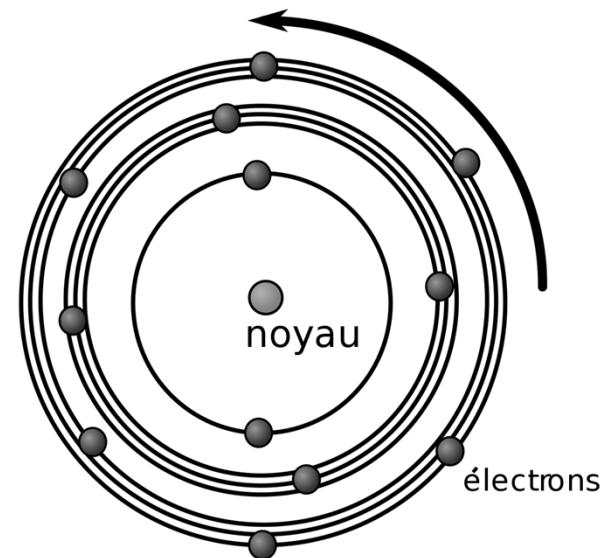
# Modèles de l'atome

Niels Bohr (1913)



## Postulats:

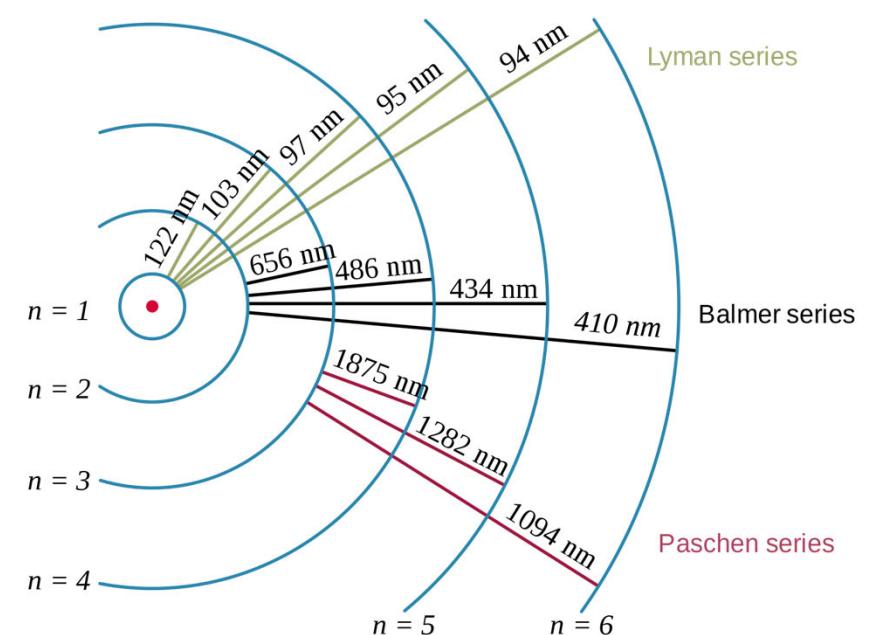
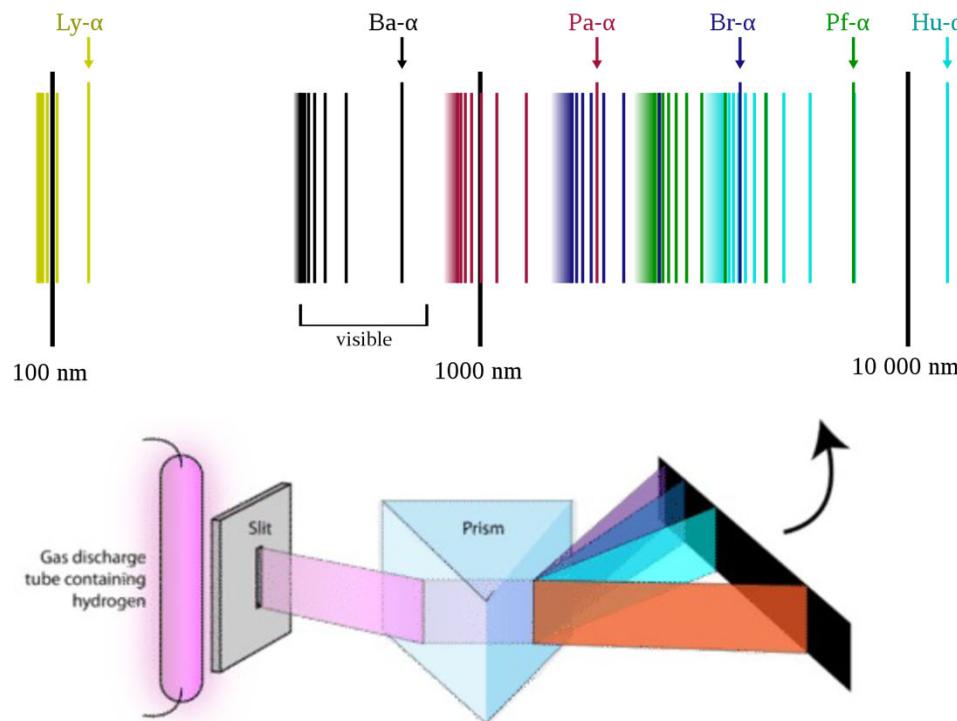
- 1) Orbites circulaires stables (stationnaires) des électrons (ne rayonne aucune énergie électromagnétique) chacune à une énergie définie (niveau d'énergie).
- 2) L'électron peut passer d'une orbite stable à une autre, c'est-à-dire d'un niveau d'énergie à un autre, par absorption ou émission d'un quantum d'énergie lumineuse  $h\nu$  (photon).



# Modèles de l'atome

Niels Bohr (1913)

*Compatible avec les observations du spectre de l'hydrogène*



# Modèles de l'atome

## Niels Bohr (1913)

L'énergie d'un électron est quantifiée : niveaux d'énergie de l'atome

Valeurs permises des niveaux d'énergie

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$$

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}$$

$n = \text{nombre entier } 1, 2, 3, \dots$

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

- **Postulat** : tant qu'un électron demeure à un niveau d'énergie donné, il ne peut pas émettre d'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique.
- Chaque valeur possible pour l'énergie correspond à une trajectoire circulaire et à une distance noyau-électron.
- Le plus bas niveau d'énergie correspond à  $n = 1$  et à l'orbite la plus proche du noyau.
- Sans excitation, l'électron se trouve au niveau énergétique le plus bas = état fondamental.
- Changements d'énergie de l'électron (états excités) ne se font que par sauts discontinus.

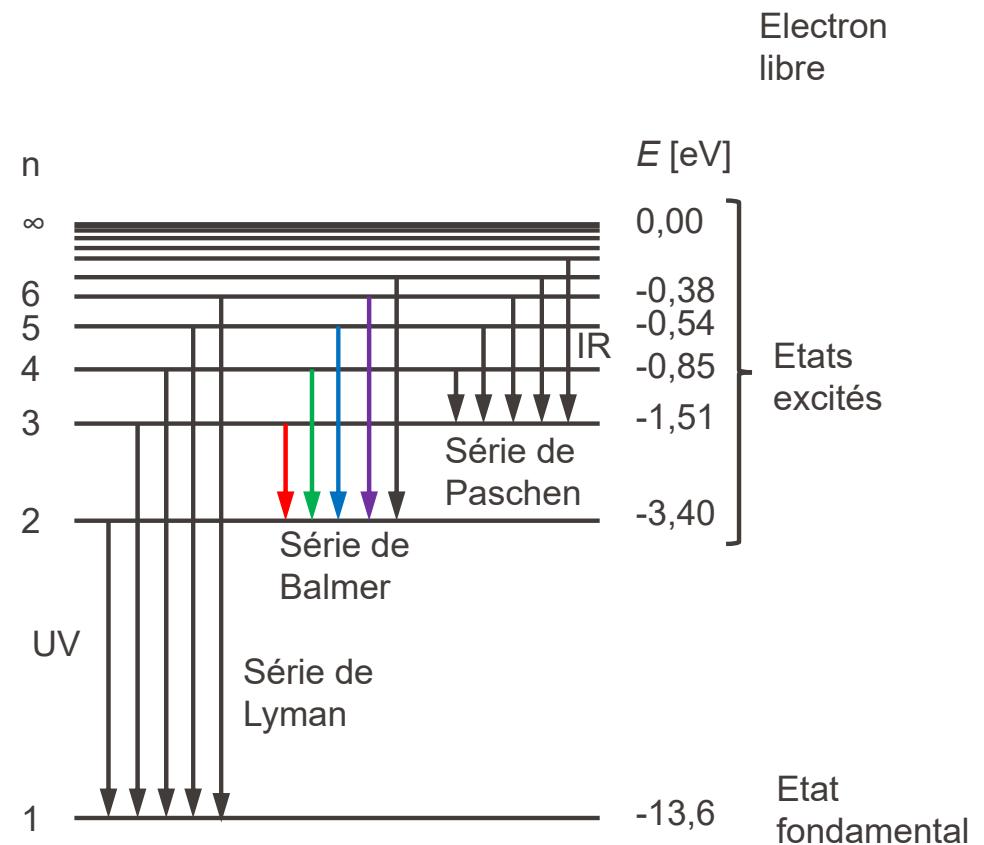
# Modèles de l'atome

Niels Bohr (1913)

Convention:

- 1) Zéro correspond à l'électron libre  
(Ionisation :  $E = 0$  pour  $n = \infty$ )
- 2) Energie notée négativement pour un électron lié au noyau

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



# Modèles de l'atome

Niels Bohr (1913)

Pour des atomes à 1 électrons  
Introduction de la charge nucléaire  $Z$   
(H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>)

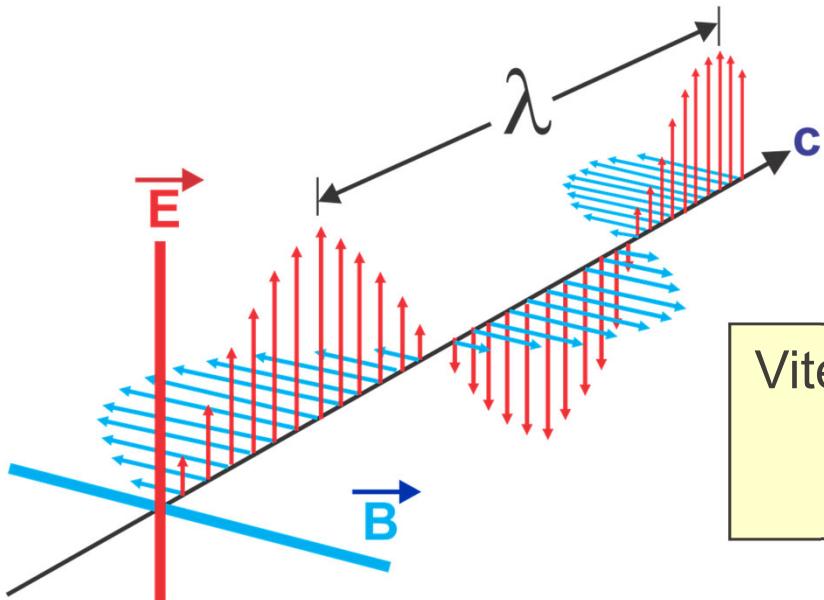
$$E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2}$$

Pour des atomes à plusieurs électrons :  
Correction de la charge nucléaire  
(effets d'écran des électrons proches)

$$E_n = -\frac{{Z_{eff}}^2 R_H}{n^2}$$

Nexplique pas la structure fine des spectres de l'hydrogène et d'autres atomes  
(manque une information: le spin de l'électron, introduit en 1925)

# Lumière : onde électromagnétique



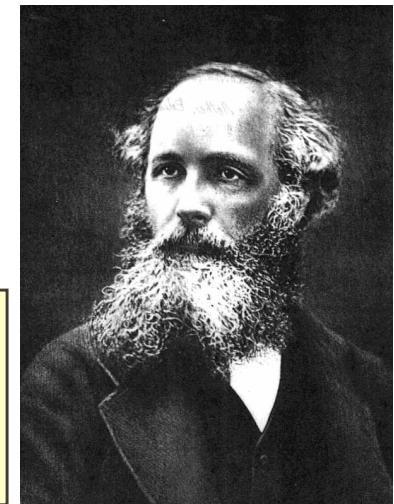
**James Clerk Maxwell (1862)**

Onde transversale  
(propagation  $\perp$  perturbation)

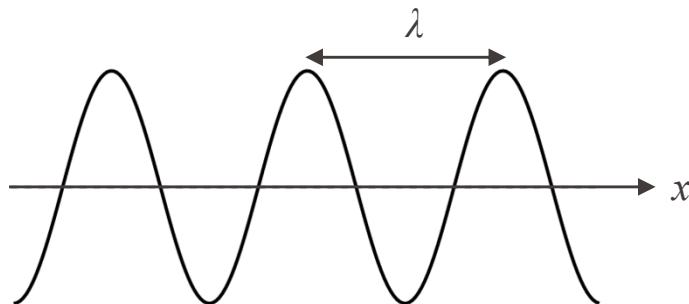
Vitesse de propagation dans le vide

$$c = 299'792'458 \text{ m/s}$$

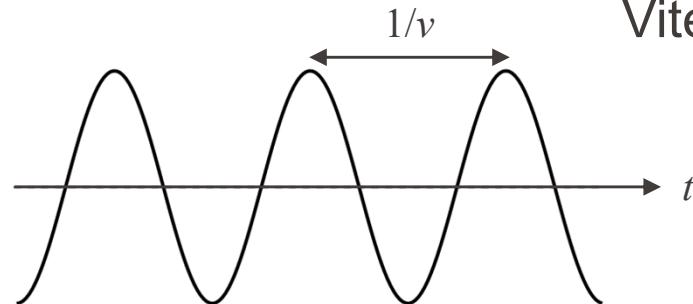
$$c = \lambda \cdot v$$



Au temps  $t$

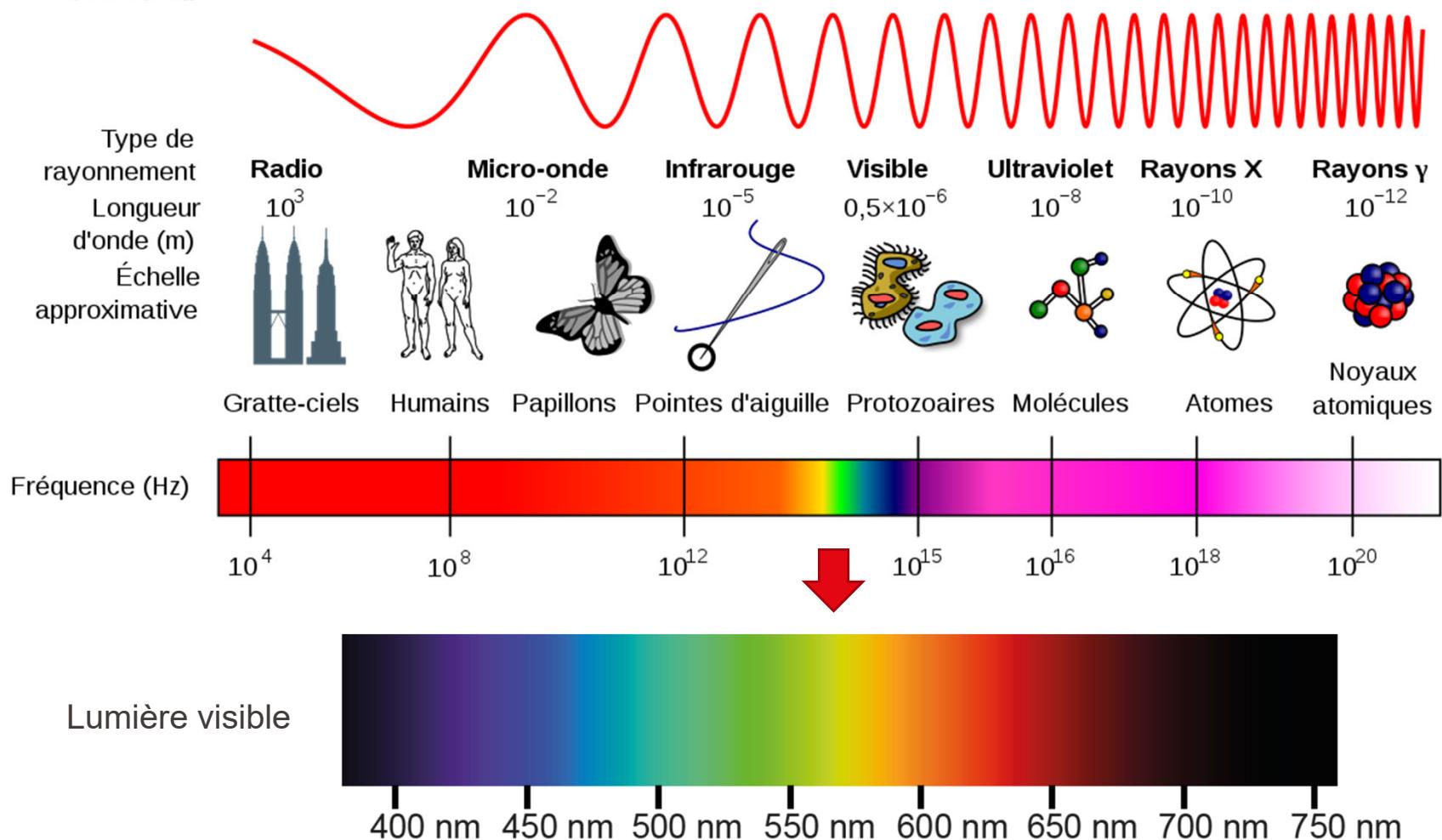


A la position  $x$



$$\text{Vitesse} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\lambda}{1/v} = \lambda v = c$$

# Lumière : onde électromagnétique



# Le photon : Quanta de lumière

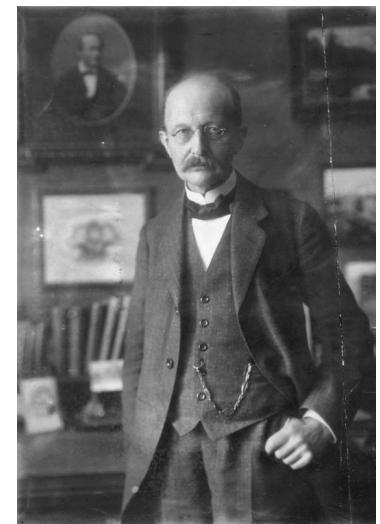
Max Planck (1900)

- Explique l'émission des **corps noirs** en introduisant un quanta d'action pour l'échange d'énergie lumière-matière. L'énergie d'un photons dépend de sa fréquence.

$$|\Delta E| = n \cancel{h\nu}$$

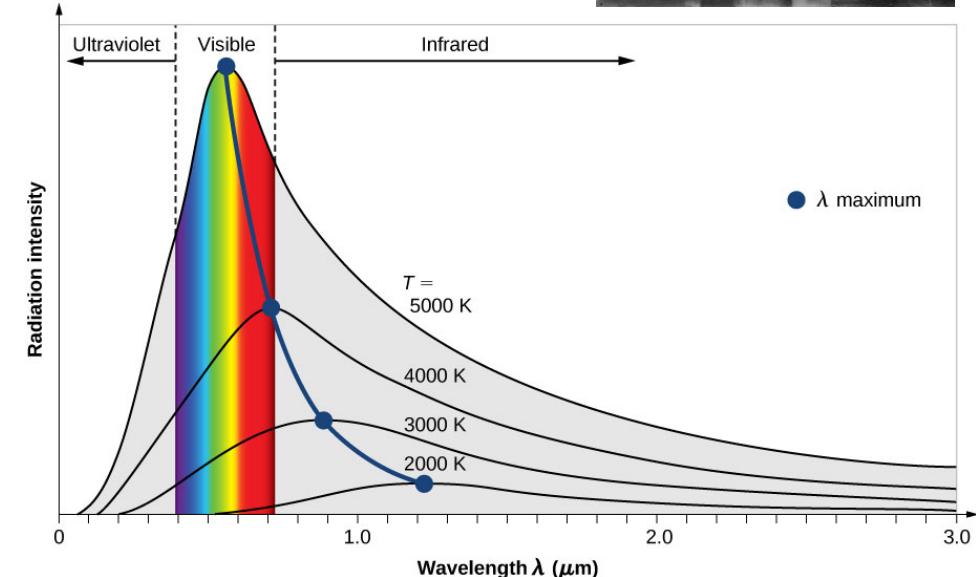
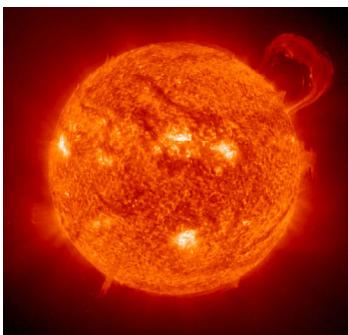
↗

$$U_{\nu}^{\circ}(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(\frac{\cancel{h\nu}}{kT}) - 1}$$



Constante de Planck

$$h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$$



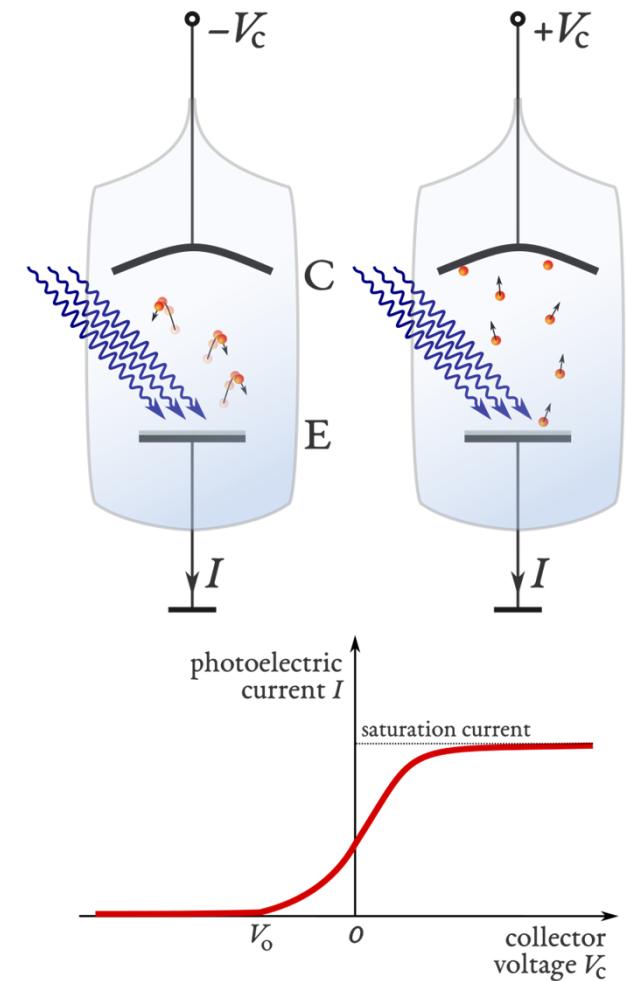
# Le photon : Quanta de lumière

Albert Einstein (1905)

- Explique l'**effet photoélectrique** en utilisant les quanta de lumière. La lumière se comporte à la fois comme une onde et un flux de particules. L'échange d'énergie est discret (quantifié).



- $V_0$  mesure l'énergie cinétique des électrons émis.
- $I_{\text{sat}}$  mesure le nombre d'électrons émis qui est proportionnel à l'intensité de la lumière



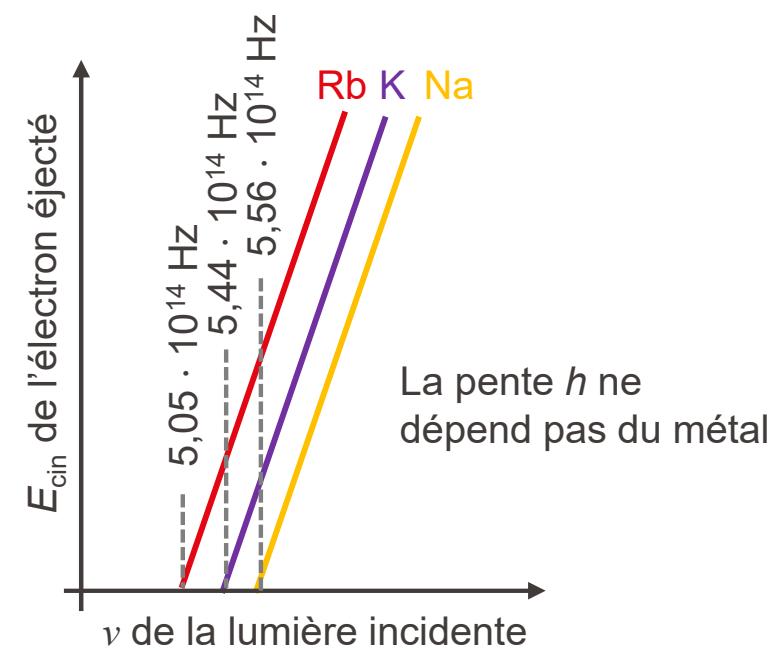
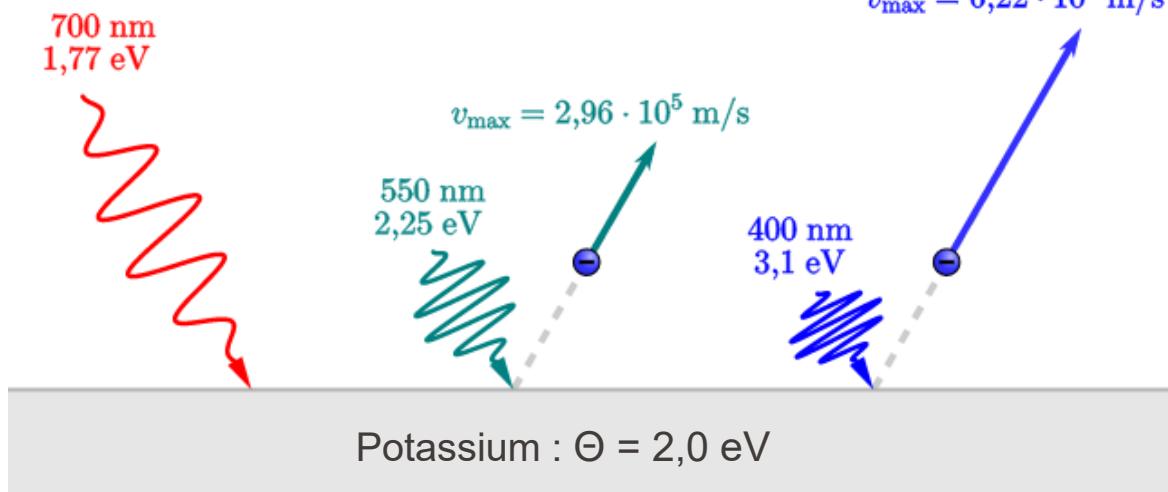
[https://en.wikipedia.org/wiki/Photoelectric\\_effect](https://en.wikipedia.org/wiki/Photoelectric_effect)

# Effet photoélectrique

- Un photon d'un faisceau lumineux transmet son énergie à un électron d'un atome de métal.
- Au-delà d'une énergie seuil  $\Theta$  (typique de chaque métal), les électrons excités échappent à l'attraction des noyaux et quittent la surface du métal.
- L'énergie cinétique des électrons éjectés vaut

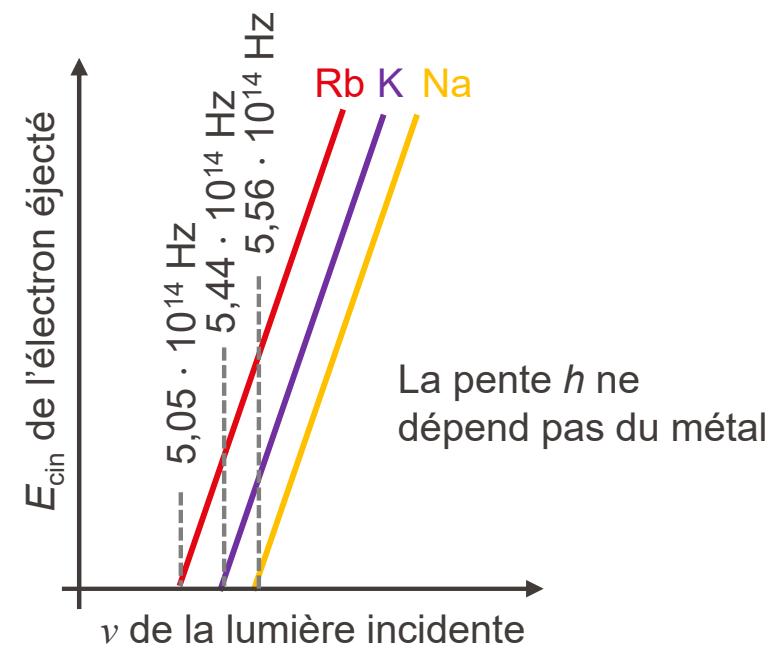
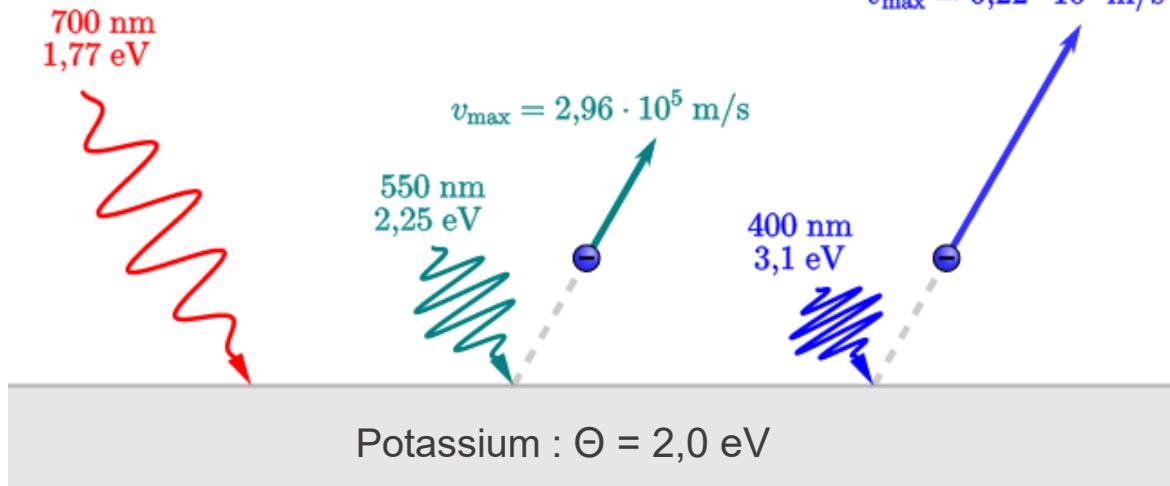
$$E_{\text{cin}} = h\nu - \Theta.$$

$E_{\text{photon}} = h\nu$



# Effet photoélectrique

- En augmentant l'intensité de la lumière, on augmente le nombre de photons, mais l'énergie d'un photon reste la même.
- Plus de photons veut dire plus d'électrons libérés avec la même énergie cinétique.



# Question

- Combien de photons est reçu par seconde si on éclaire un échantillon par 1 W de lumière à 532 nm ?

$$h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8}{532 \cdot 10^{-9}} = 5,64 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 564 \text{ THz}$$

$$E_{\text{photon}} = h\nu = 3,7 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$$

$$\frac{1 \text{ J/s}}{3,7 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 2,7 \cdot 10^{18} \text{ photons/s}$$

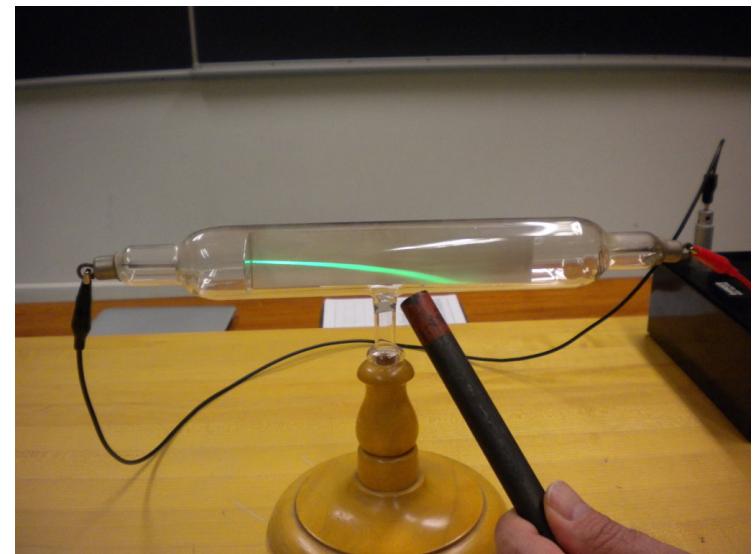
$$\cong 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$$

# Dualité onde-particule

## Observation 1 :

- Déviation d'un faisceau d'électrons dans un tube cathodique à l'aide d'un champ électromagnétique.  
⇒ Comportement d'une particule avec une certaine charge et une certaine masse.

*Conception classique*

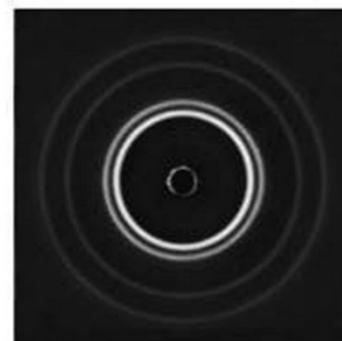
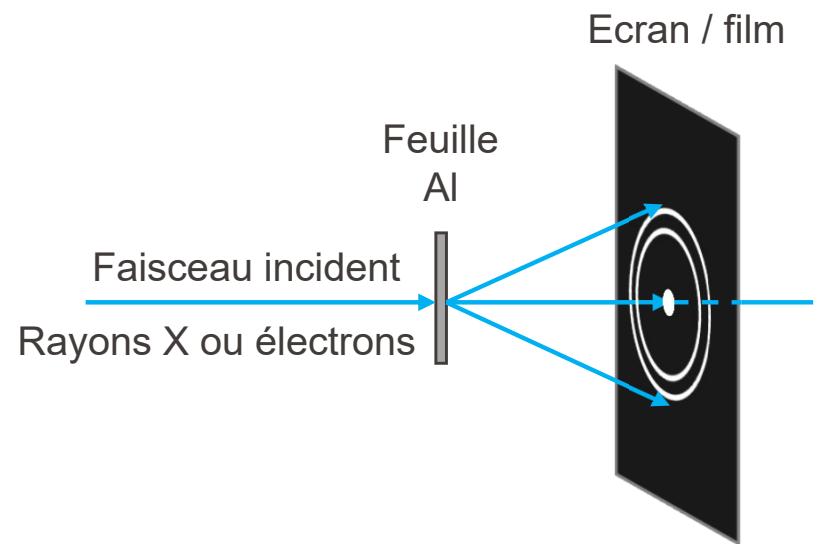


# Dualité onde-particule

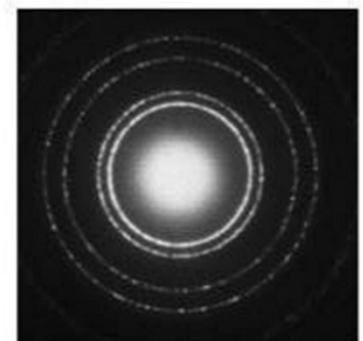
## Observation 2 :

- Passage d'un faisceau d'électrons à travers un arrangement régulier d'atomes.  
⇒ Comportement d'une onde (interférences).

*Nouveauté quantique*



Rayons X

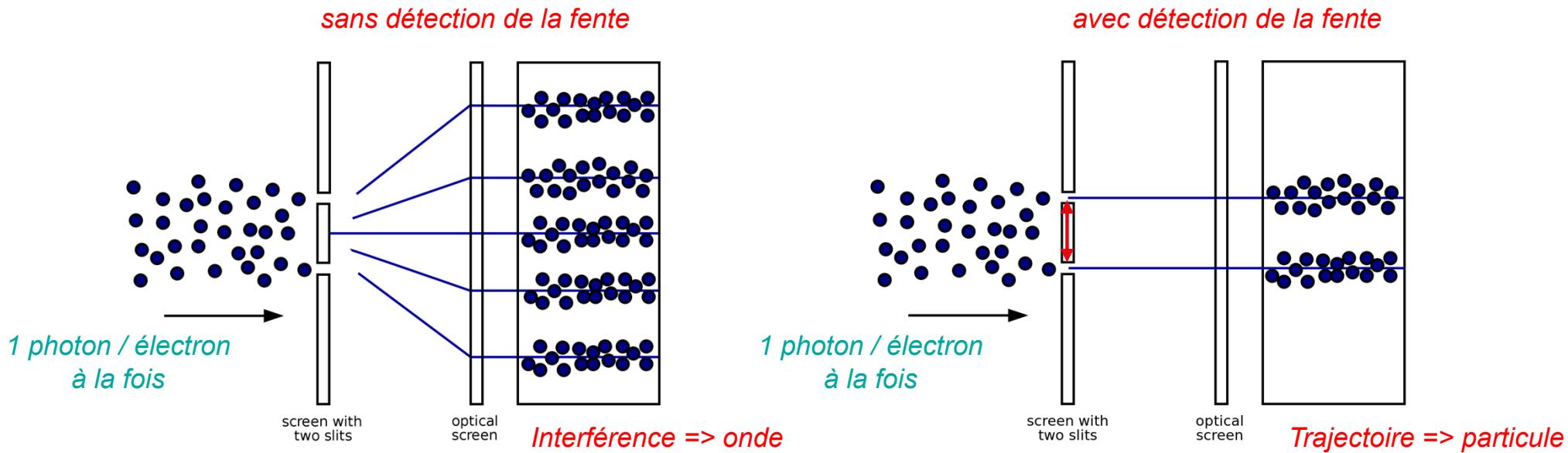


Electrons

# Dualité onde-particule

- Les objets quantiques (très petits) ne ressemblent à rien de macroscopique. Suivant comment on les observe ils apparaissent soit plutôt comme une onde, soit plutôt comme une particule. **On ne peut observer simultanément les propriétés d'onde et de particule.**

*Double slit experiment*



# Dualité onde-particule

Louis de Broglie (1924)

- Fondement de la mécanique quantique
- Toute matière (et pas seulement la lumière) a une nature ondulatoire. La quantité de mouvement  $p$  d'une particule est associée à une longueur d'onde  $\lambda$ , appelée longueur d'onde de de Broglie

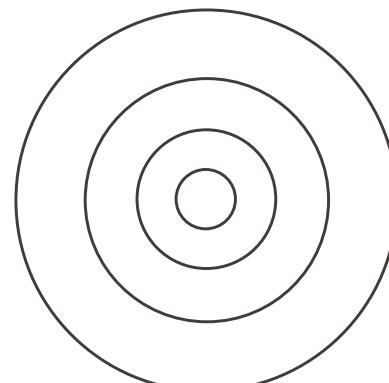


$$\lambda = \frac{h}{p}$$

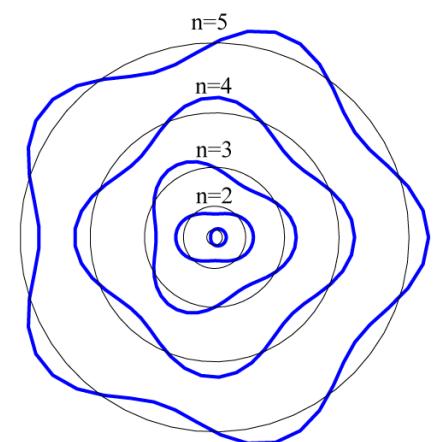
Modèle de l'atome :

Quantification de l'onde associée

Onde stationnaire



Bohr



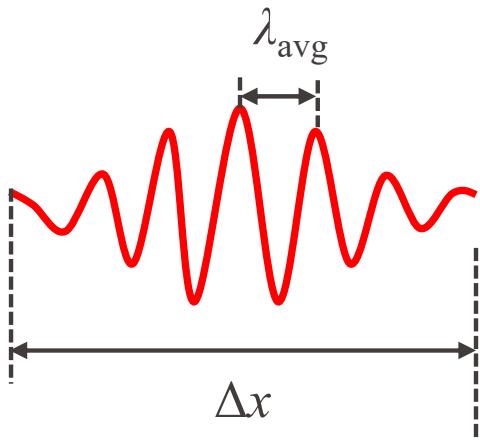
de Broglie

# Principe d'incertitude d'Heisenberg

Werner Heisenberg (1927)

## Conséquence de la nature ondulatoire des particules

Au niveau quantique: particule  $\equiv$  paquet d'onde  
(excitation localisée d'un champ)



*Incertitude sur  $\lambda$   
⇒ sur  $p$ , suivant  $\Delta x$*

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Autres quantités physiques incertaines:  $x$  et  $v$ ,  $x$  et  $E$ ,  $t$  et  $E$



Constante de Planck

Incertitude sur la position  $x$

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Incertitude sur la quantité de mouvement

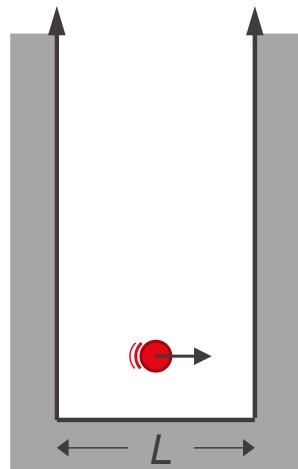
$$p = mv$$

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{h}{4\pi}$$

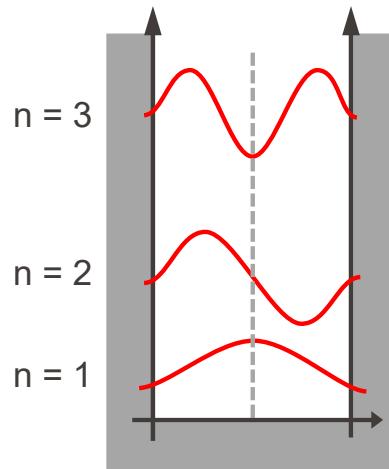
# Particule dans une boîte

La nature ondulatoire des électrons confinés dans un atome peut être modélisée comme une particule dans une boîte. Dans ce modèle, la particule se comporte comme une onde stationnaire qui occupe toute la boîte.

En 1D



Modèle classique



Modèle quantique

- L'onde associée à la particule prend des longueurs d'onde qui sont des multiples de la dimension de la boîte.
- L'onde tombe à zéro dans les murs de la boîte (pour une boîte avec une hauteur de mur finie).

L'équation de Schrödinger pour les systèmes stationnaires décrit la mécanique quantique de l'atome.

# Equation de Schrödinger

Erwin Schrödinger (1925)

La fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  décrit l'état quantique du système au temps  $t$  et de la position  $\mathbf{r}$ .

$\Psi(\mathbf{r}, t)$  contient toutes les informations mesurables (observables) sur la particule, mais n'est pas directement mesurable.



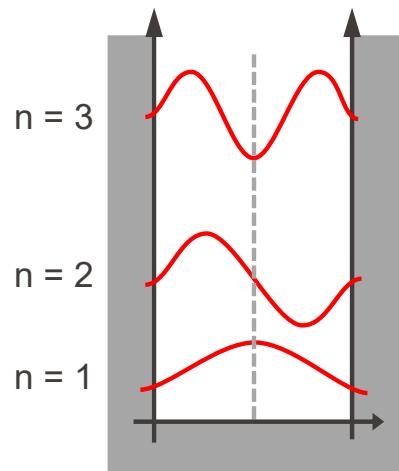
$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}, t) = E\Psi(\mathbf{r}, t)$$

L'opérateur Hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}$  calcule  $E$ , l'énergie totale (cinétique + potentielle) du système.

$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  donne la probabilité de trouver une particule au temps  $t$  et à la position  $\mathbf{r}$ .

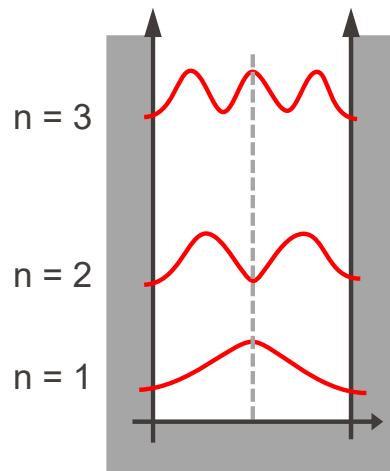
L'intégration de cette densité de probabilité sur un volume donne la probabilité d'y trouver la particule. Lorsque  $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ , la probabilité tend vers 1 car une particule existante se trouve forcément quelque part.

# Particule dans une boîte



Onde stationnaire  
Fonction d'onde :  $\Psi(x)$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$



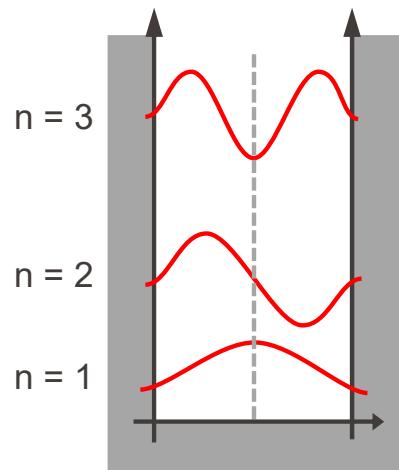
Densité de probabilité  
 $|\Psi(x)|^2$

$$\int_0^L \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = 1 - \frac{\sin(2\pi n)}{2\pi n} = 1$$

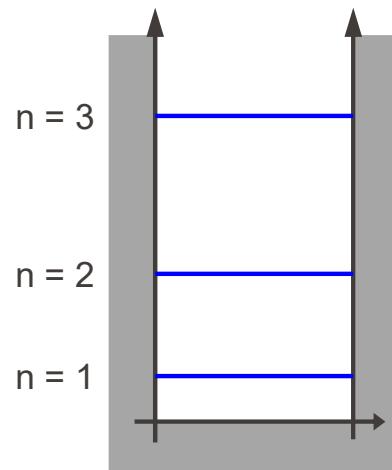
La particule est forcément dans la boîte. L'intégration de la densité de probabilité sur  $x$  est donc de 1.  
(100% de probabilité de trouver la particule dans la boîte).

$$\int |\Psi_n(x)|^2 dx = 1$$

# Particule dans une boîte



Fonction d'onde  
 $\Psi(x)$



Energie  
de la particule / onde  
 $E_n$

Résoudre l'équation de Schrödinger veut dire trouver des fonctions d'ondes  $\Psi(r)$  inchangées par l'Hamiltonien (vecteurs propres).  
 $\hat{\mathcal{H}}$  calcule  $E$  (valeurs propres) et retourne la même  $\Psi(r)$ .

L'Hamiltonien permet de calculer l'énergie de la particule :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

$$\Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8 m L^2}$$

Nuage électronique

Erwin Schrödinger (1925)

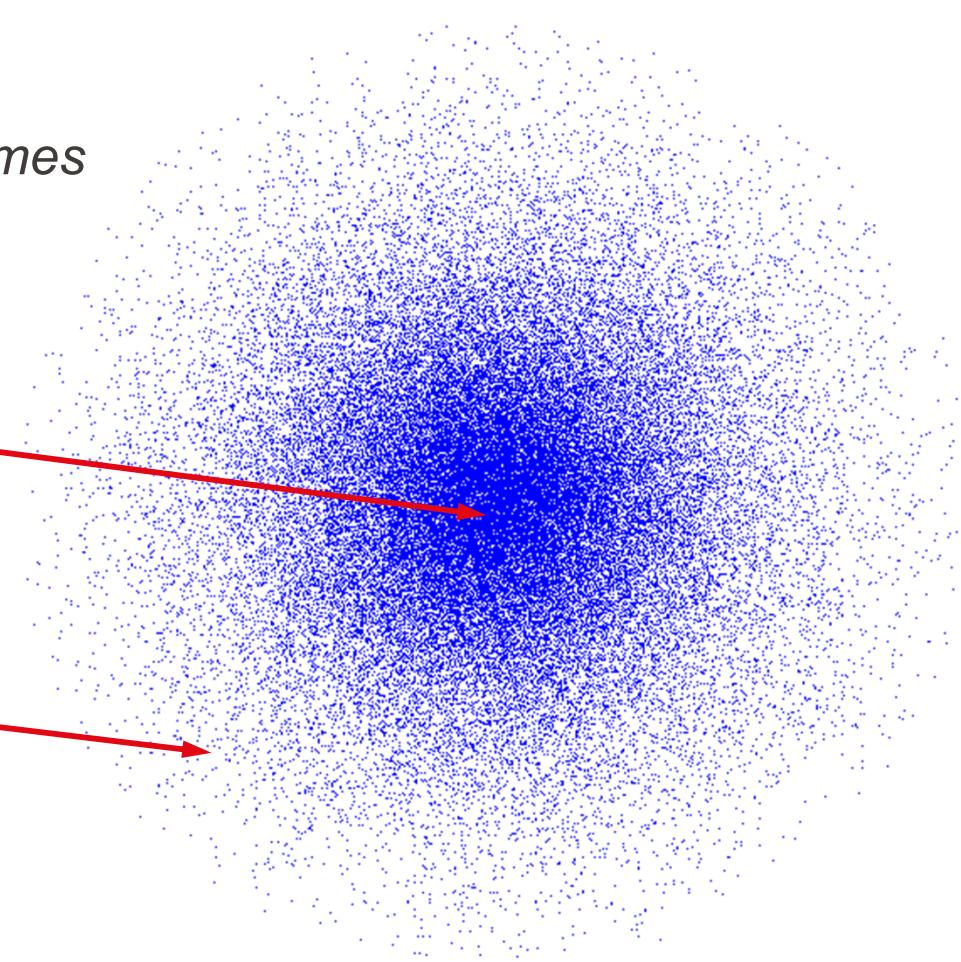
*Explique toutes les observations sur les atomes*

*Modèle probabiliste*

*Monde quantique non-intuitif*

Forte probabilité de  
trouver  $e^-$

Faible probabilité de  
trouver  $e^-$



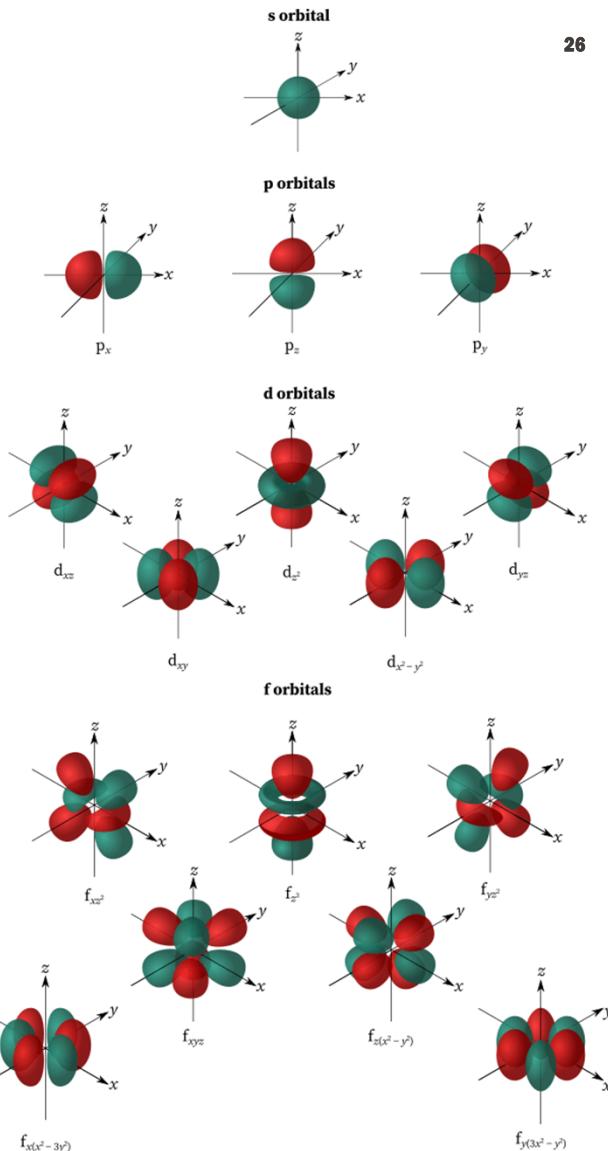
# Orbitales atomiques

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

$$\nabla^2 f = \nabla \cdot \vec{\nabla} f = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}} f)$$

$$\vec{\nabla} f = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial f}{\partial z} \end{pmatrix}$$

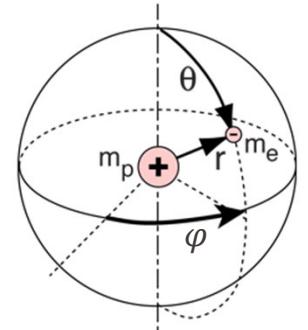
- Les fonctions d'ondes des électrons dans les atomes sont appelés **orbitales atomiques**. Elles sont indépendantes du temps (états stationnaires).
- Calculable analytiquement pour l'atome d'hydrogène ( $1 p^+ + 1 e^-$ ). Approximé pour les systèmes plus complexes à partir des résultats de H (orbitales hydrogénoides).



# Orbitales et nombres quantiques

Les fonctions d'onde  $\Psi_{n,\ell,m}$  solutions de l'équation de Schrödinger (orbitales) ont une composante radiale et une composante angulaire.

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}( \theta, \varphi)$$



Un ensemble de **3 nombres quantiques** ( $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$ ) caractérise chaque orbitale.

**Exemple :**  $n = 2$ ,  $\ell = 1$ ,  $m_\ell = 1$

$$\Psi_{2,1,1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta e^{i\varphi} = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi}}_{F(\varphi)} \underbrace{\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta}_{P(\theta)} \underbrace{\frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}}_{R(r)}$$

# Spin de l'électron

Pour décrire l'électron dans une orbitale, il faut ajouter un 4<sup>ème</sup> nombre quantique, le nombre quantique de **spin**  $m_s$ .

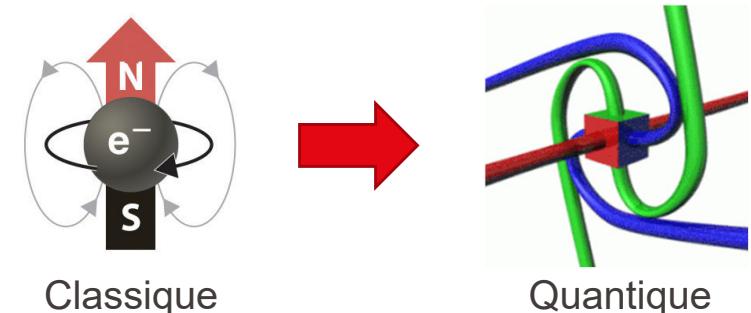
Le spin de l'électron est le moment magnétique intrinsèque de l'électron.

Deux valeurs de spin sont observables pour l'électron :

spin up (+1/2) et spin down (-1/2)

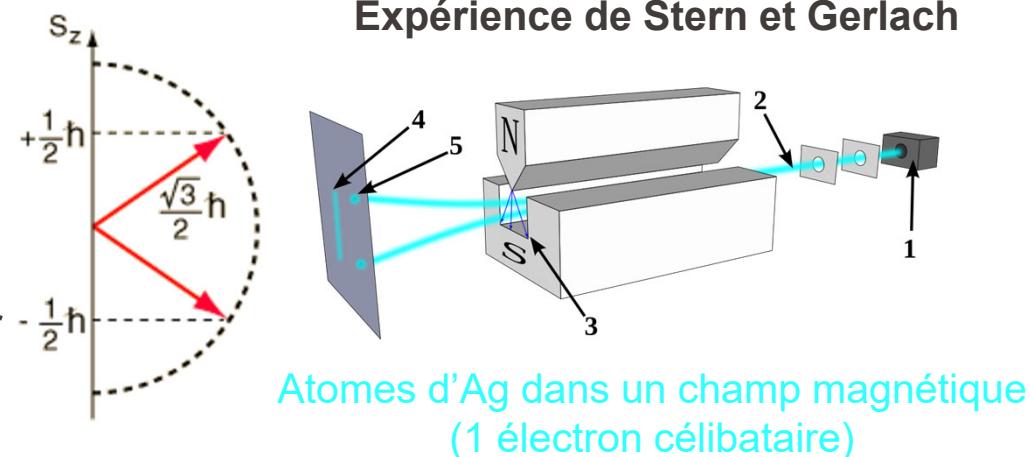


Les électrons sont souvent représenté par des flèches dont le sens indique le spin.



Classique

Quantique



# Nombres quantiques

L'état d'un électron dans un atome (énergie, moment cinétique, moment magnétique, spin) est donc défini par 4 nombres quantiques:

<i>Symbol</i>	n	$\ell$	$m_\ell$	$m_s$
<i>Nom</i>	Principal	Azimutal	Magnétique	Spin
<i>Valeurs</i>	$n \geq 1$	$0 \leq \ell \leq n-1$	$-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$	$\pm 1/2$
<i>Sens</i>	<i>Etendues radiales des <math>\Psi</math></i>	<i>Formes des <math>\Psi</math></i>	<i>Orientations des <math>\Psi</math></i>	<i>Moment magnétique intrinsèque de <math>e^-</math></i>

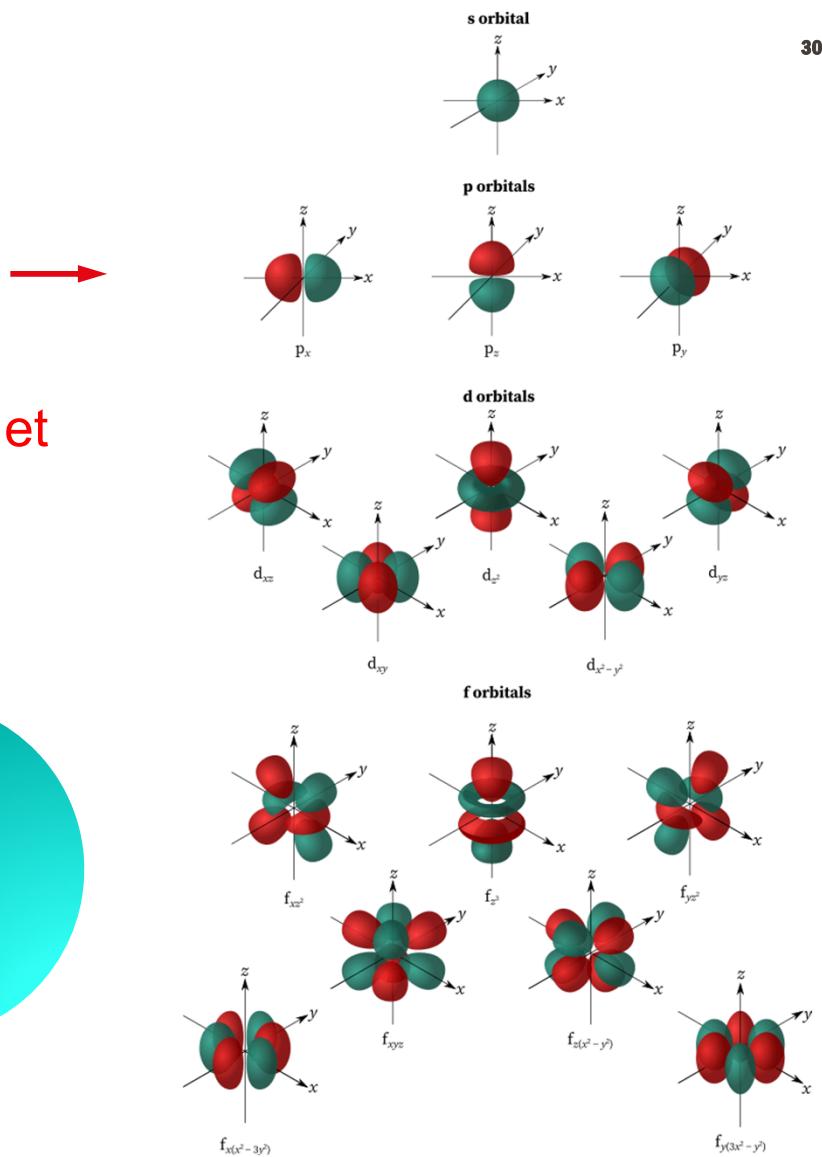
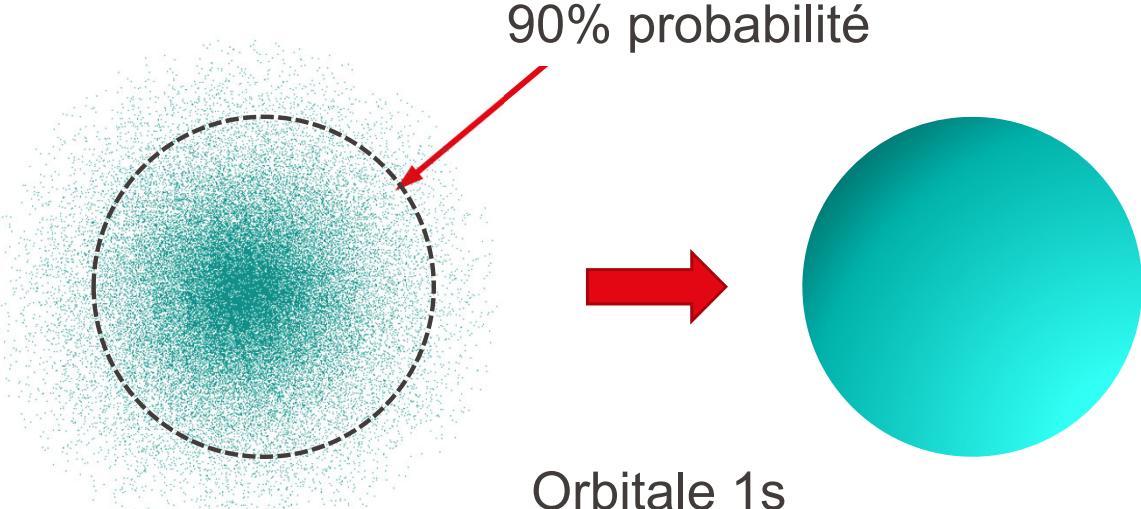
Les nombres quantiques ne peuvent pas avoir n'importe quelles valeurs.

Les 3 nombres quantiques représentant une orbitale sont des nombres entiers ( $\in \mathbb{N}$  pour n et  $\ell$ ,  $\in \mathbb{Z}$  pour  $m_\ell$ ). Le spin est soit  $+1/2$ , soit  $-1/2$

# Orbitales atomiques

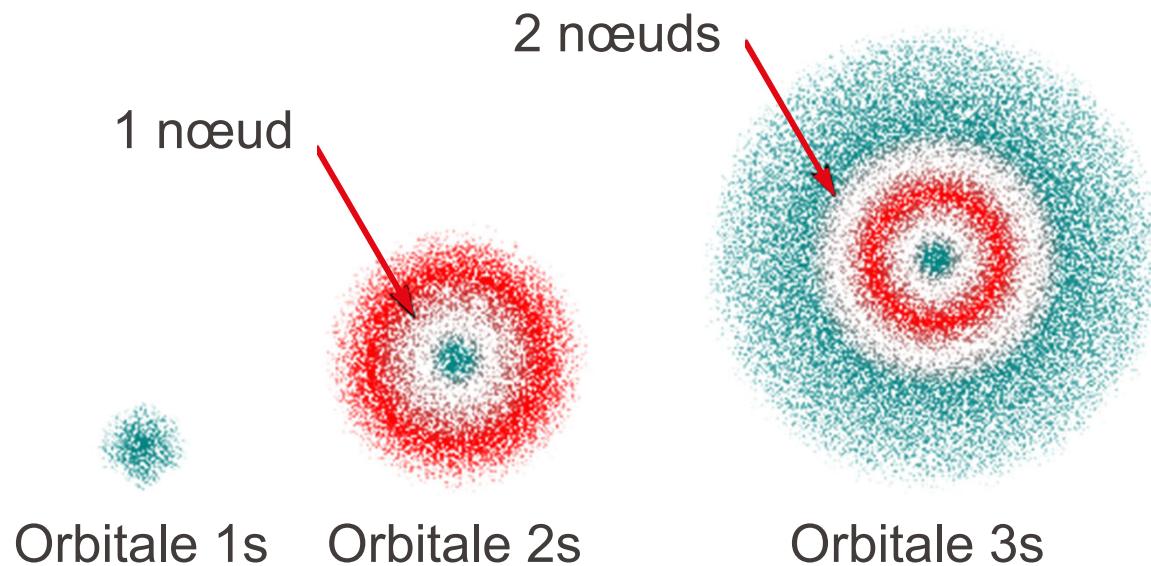
Différentes formes en fonction des nombres quantiques ( $n, l, m_l$ ).

- Représentation simplifiée des orbitales
- Structure électronique qualitative des atomes et ions (géométrie du nuage électronique)

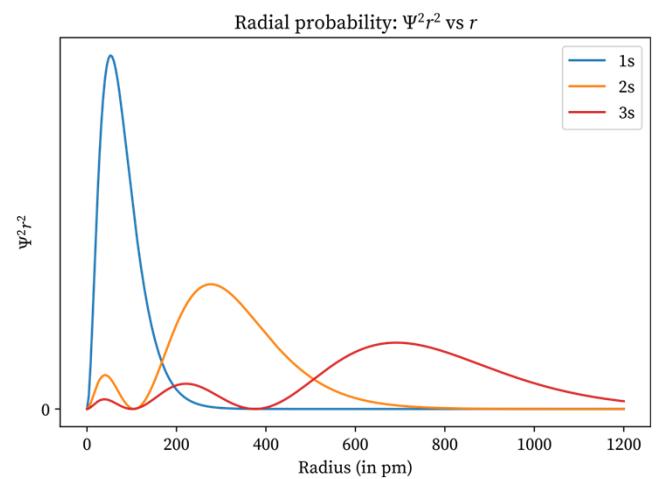


# Orbitales atomiques

Nœud : 0% de probabilité de trouver  $e^-$

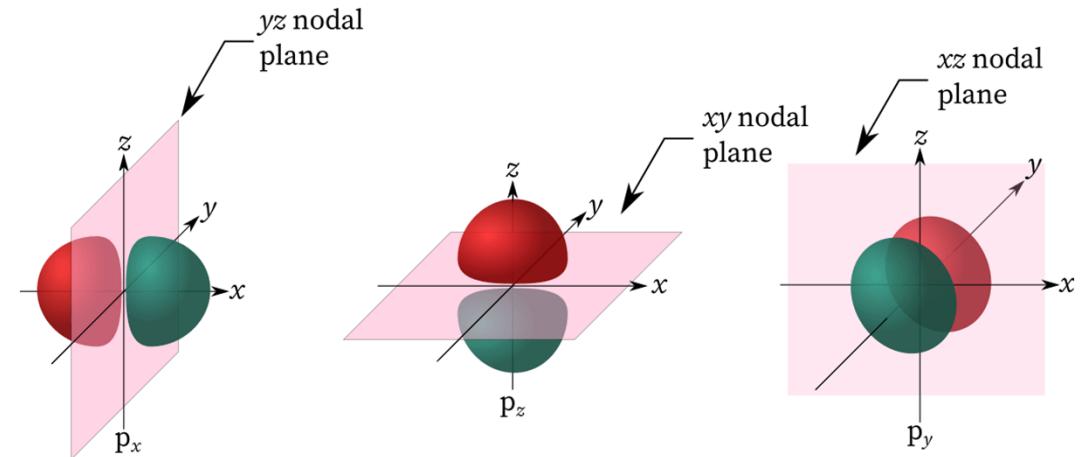
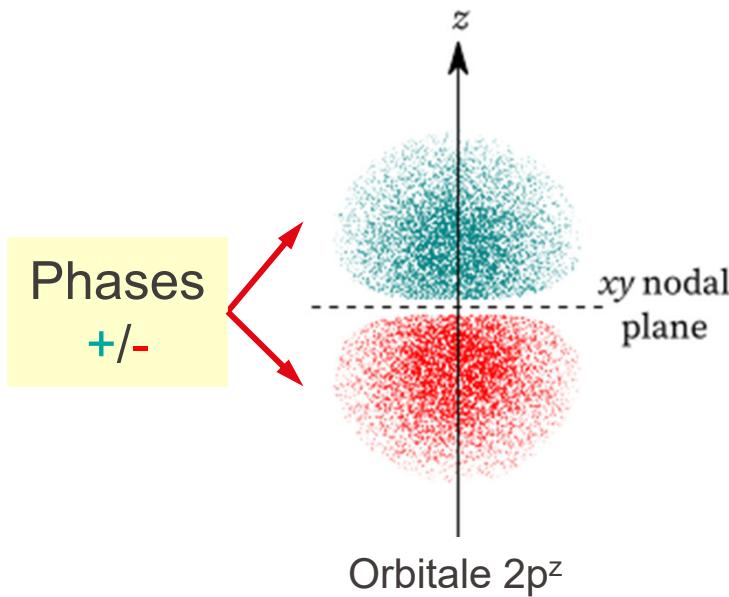


$n \rightarrow$  Etendues radiales des  $\Psi$



# Orbitales atomiques

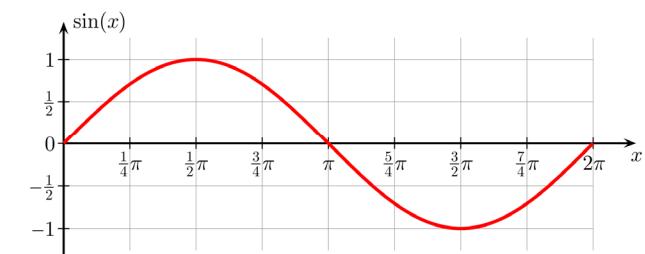
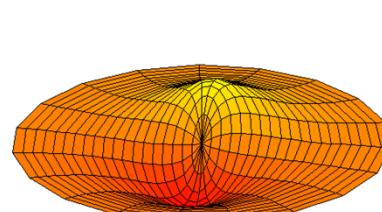
Orbitales = harmoniques sphériques = ondes sphériques stationnaires  
(modes vibration en 3D  $\Rightarrow$  plusieurs orientations)



La phase change au cours du temps

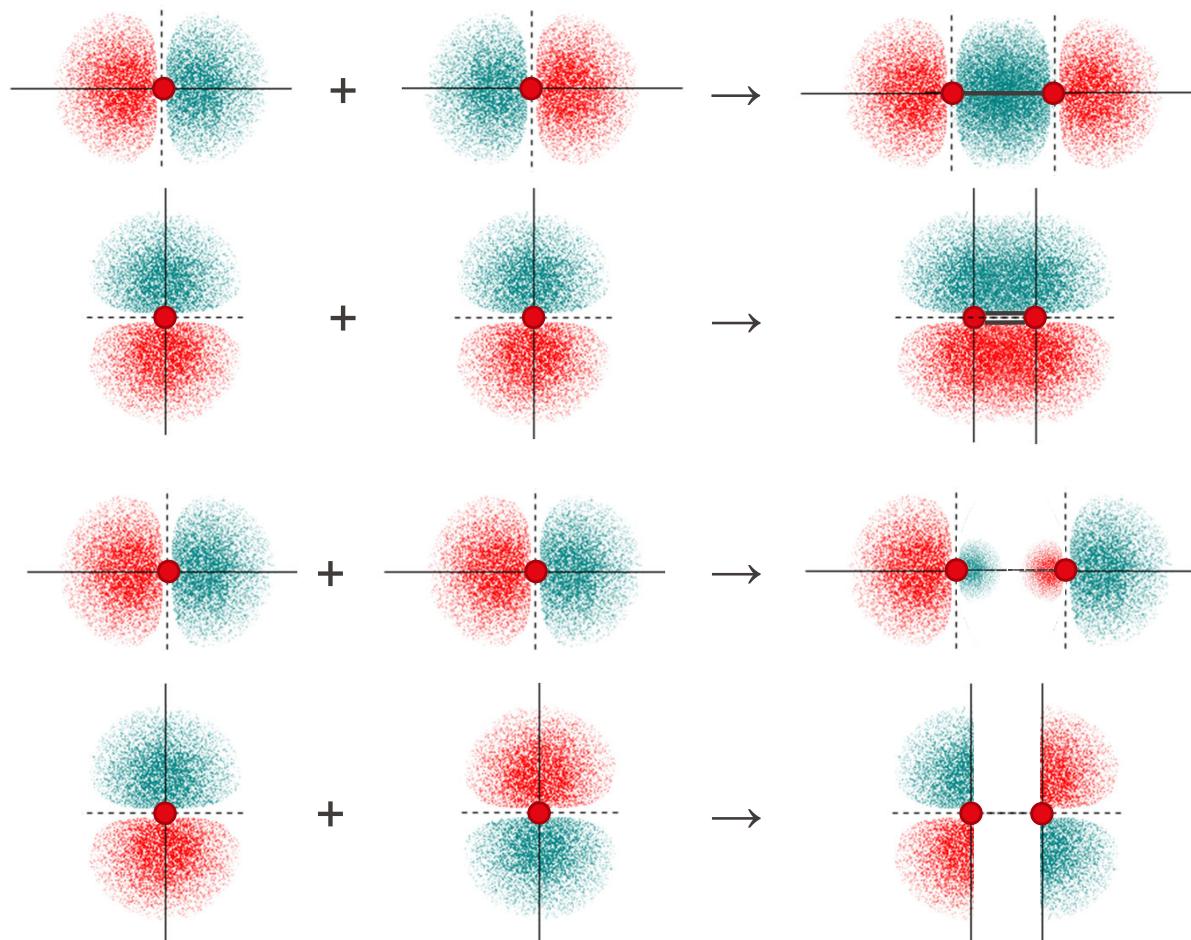
$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) \psi_n(\mathbf{r}).$$

$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  et  $E_n$  sont constantes.



Harmoniques sphériques: <https://youtu.be/Ziz7t1HHwBw>

# Combinaison d'orbitales atomiques



Combinaison liante  $\sigma$

Combinaison liante  $\pi$

Combinaison anti-liante  $\sigma^*$

Combinaison anti-liante  $\pi^*$

# Principe d'exclusion de Pauli

Dans un atome, il ne peut exister deux électrons dans le même état, donc définis par le même groupe de quatre nombres quantiques (règle pour les fermions).

Une orbitale étant définie par les 3 nombres quantiques ( $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$ ), on ne peut mettre que 2 électrons par orbitales, soit 1 électron spin up ( $m_s = +1/2$ ) et 1 électron spin down ( $m_s = -1/2$ ).

Le principe d'exclusion de Pauli va structurer l'atome et rend possible la chimie.

Il va notamment définir, avec les valeurs permises des nombres quantiques, le nombre maximal d'électron par **couche n** et par **sous-couche  $\ell$** .

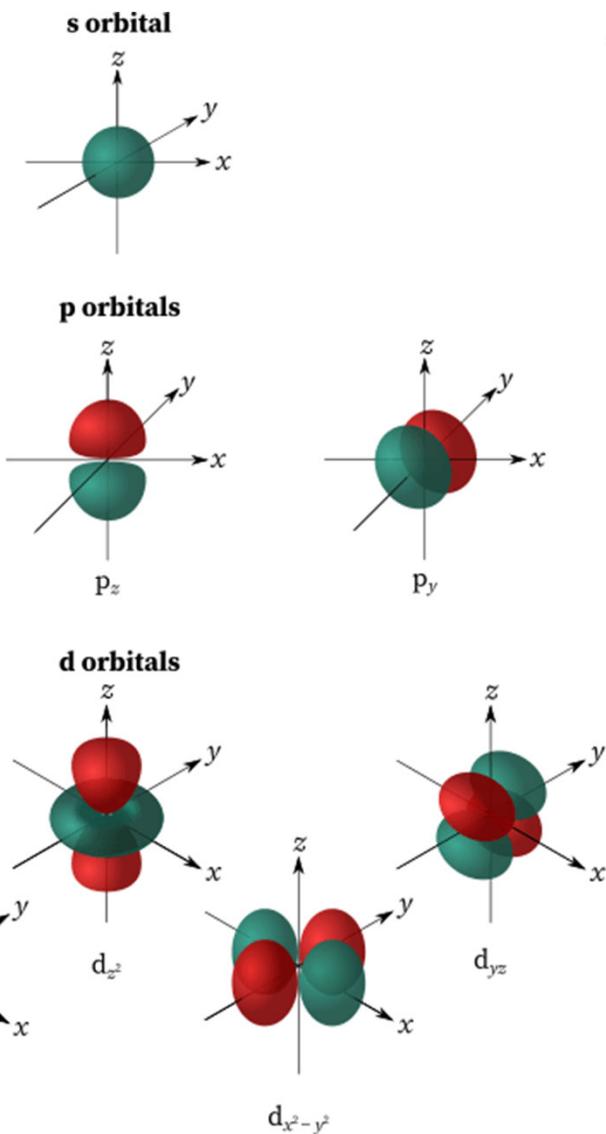
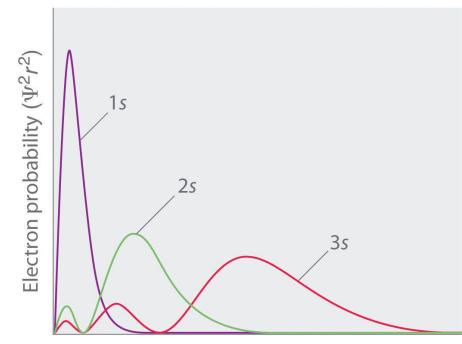
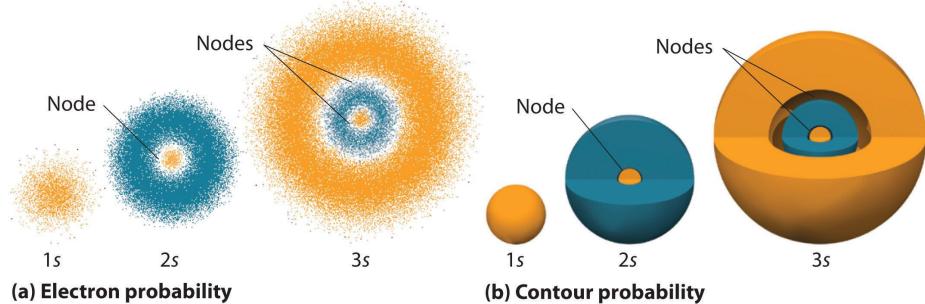
# Couches, sous-couches et orbitales

Couches	Sous-couches	Orbitales	Electrons									
n = 3	$\ell = 2$ (d) $\ell = 1$ (p) $\ell = 0$ (s)	<table border="1"> <tr><td>-2</td><td>-1</td><td>0</td><td>1</td><td>2</td></tr> </table> 3d <table border="1"> <tr><td>-1</td><td>0</td><td>1</td></tr> </table> 3p <table border="1"> <tr><td>0</td></tr> </table> 3s	-2	-1	0	1	2	-1	0	1	0	$2 \times 5 = 10$ e <sup>-</sup> $2 \times 3 = 6$ e <sup>-</sup> $2 \times 1 = 2$ e <sup>-</sup>
-2	-1	0	1	2								
-1	0	1										
0												
n = 2	$\ell = 1$ (p) $\ell = 0$ (s)	<table border="1"> <tr><td>-1</td><td>0</td><td>1</td></tr> </table> 2p <table border="1"> <tr><td>0</td></tr> </table> 2s	-1	0	1	0	$2 \times 3 = 6$ e <sup>-</sup> $2 \times 1 = 2$ e <sup>-</sup>					
-1	0	1										
0												
n = 1	$\ell = 0$ (s)	<table border="1"> <tr><td>0</td></tr> </table> 1s	0	Nb d'orbitales      sous-couche $2 \times 1 = 2$ e <sup>-</sup> couche 2 e <sup>-</sup> / orbitale (spin $\pm \frac{1}{2}$ )								
0												

s, p, d, f

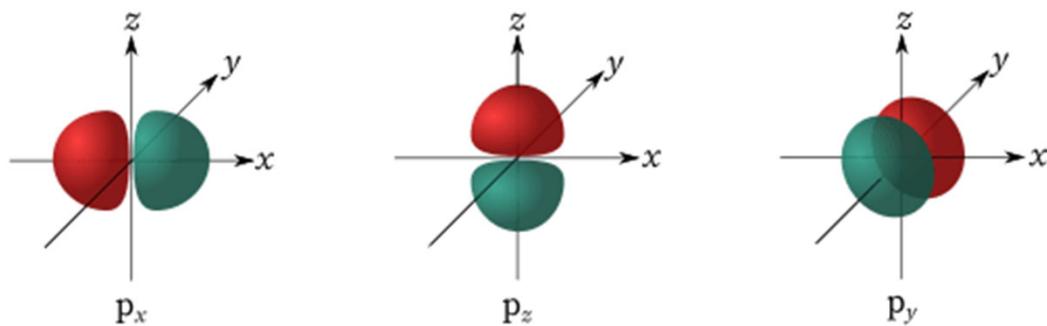
# Orbitales s, p, d

**Orbitales s :** Nuage sphérique dont la densité diminue lorsque la distance au noyau augmente.



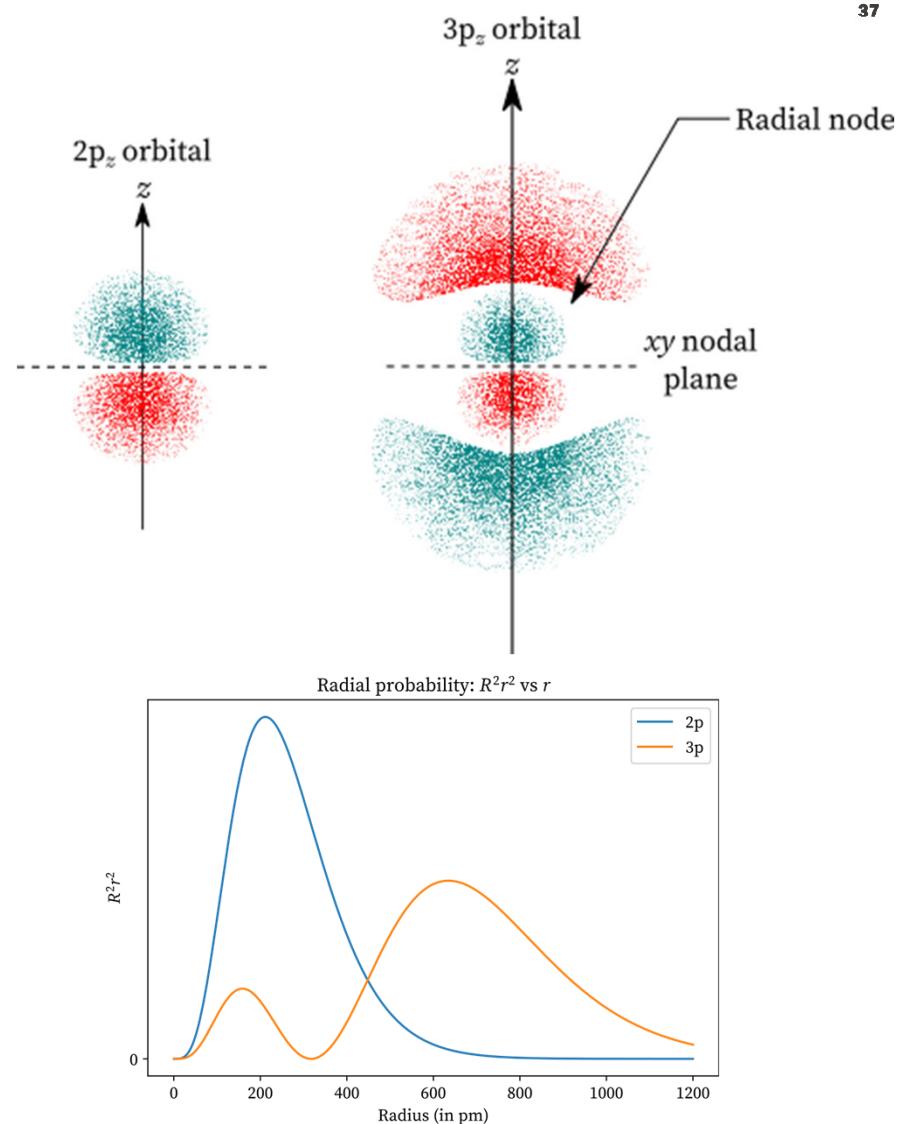
# Orbitales s, p, d

**Orbitales p** : Nuage avec deux lobes de part et d'autre du noyau. Trois orientations perpendiculaires possibles ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) correspondant à  $m_l = -1, 0, +1$



Exemple fonction d'onde

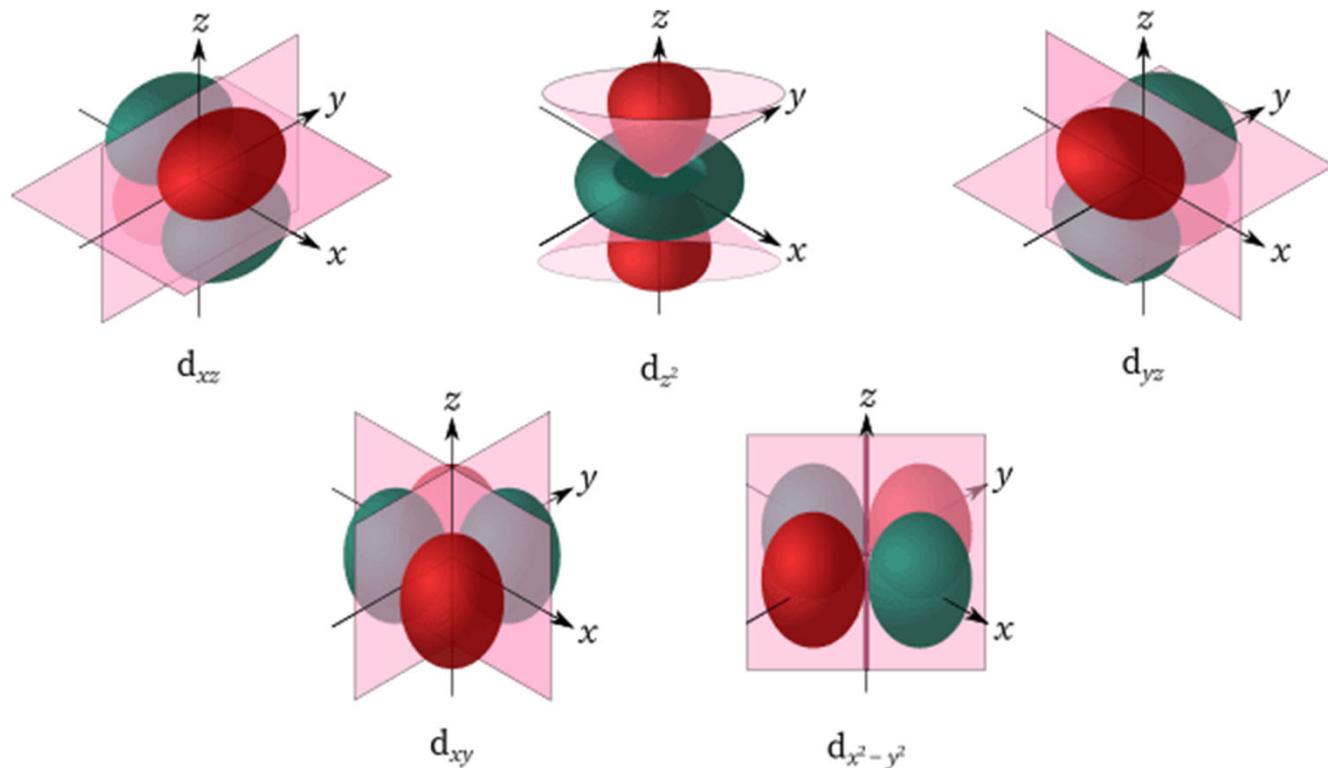
$$\left\{ \begin{array}{ll} 2p_z & \Psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{r}{a_0} \right) \exp \left( -\frac{r}{2a_0} \right) \times \cos(\theta) \\ 2p_x \ 2p_x & \Psi_{21\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{r}{a_0} \right) \exp \left( -\frac{r}{2a_0} \right) \times \sin(\theta) e^{\pm i\phi} \end{array} \right.$$



# Orbitales s, p, d

**Orbitales d** : Forme plus complexe avec plus de plans nodaux.

4 orbitales identiques d'orientations différentes ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ )  
+ 1 orbitale avec une partie torique ( $d_{z^2}$ ).



# Configuration électronique

- Décrit la distribution des électrons dans ses diverses orbitales

## Notation spdf

Niveau d'énergie  $n \rightarrow$  désigné par un nombre

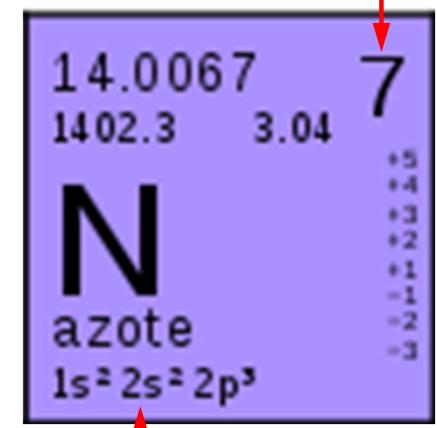
Type d'orbitale  $\ell \rightarrow$  désigné par une lettre (s, p, d, f)

Exposant  $\rightarrow$  nombre d'électrons se trouvant dans l'orbitale représentée.

$1s^2 2s^2 2p^3$

2 électrons dans l'orbitale 1s  
2 électrons dans l'orbitale 2s  
3 électrons dans les orbitales 2p

$$Z = \text{Nb}(p^+)$$



Atome neutre :  $\text{Nb}(e^-) = Z$

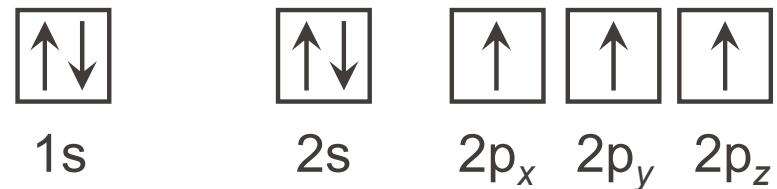
# Configuration électronique

## Notation spdf étendue

# Distribution des électrons dans les orbitales

$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

- Représentation des <<**cases quantiques**>> :  
Orbitales d'un même type représentées par des carrés



e<sup>-</sup> appariés (up + down, orbitale pleine)  
e<sup>-</sup> célibataires (up, orbitale demi-remplie)

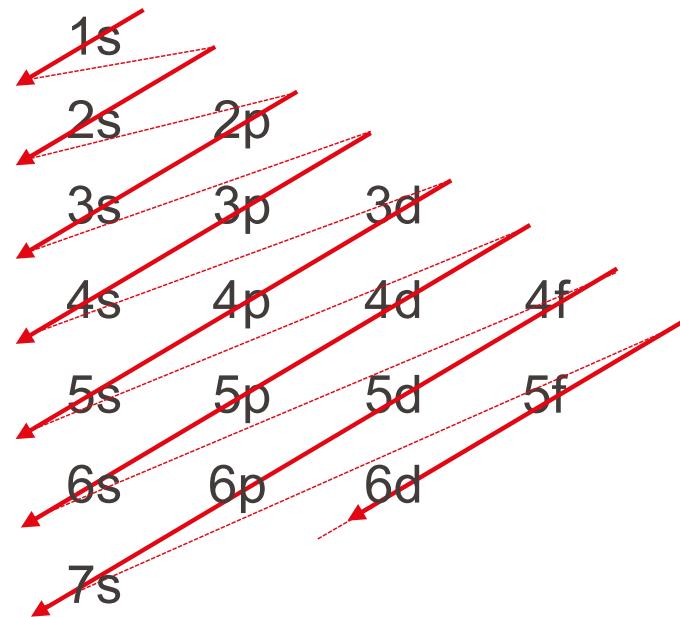
- Electrons représentés par des flèches

## Spin up (+1/2)

# Spin down (-1/2)

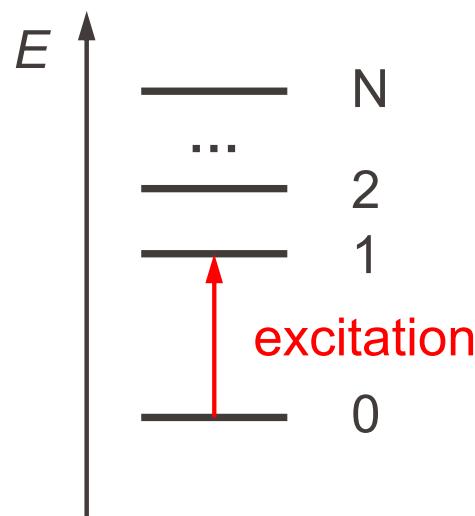
# Répartition des électrons autour du noyau

- Le remplissage des couches et sous couches se fait selon la séquence d'énergie croissante (principe de construction  $\Rightarrow$  Aufbau).



# Etat fondamental et état excité

- Etat fondamental = état de plus faible énergie (minimum)
- Etat excité = état d'énergie plus élevée que l'état fondamental (absorption d'énergie = excitation)



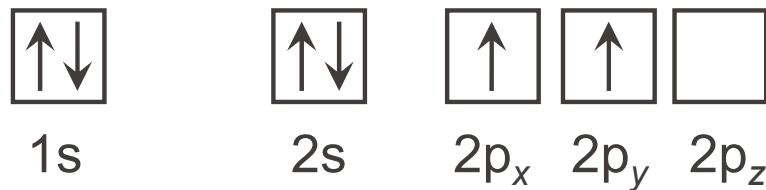
Pour un atome, l'état fondamental s'établit a l'aide de:

- La règle d'exclusion de Pauli : Dans un atome, il ne peut exister deux électrons définis par le même groupe de quatre nombres quantiques.
- La règle de Hund : L'arrangement le plus stable est celui correspondant au maximum d'électrons de spins parallèles

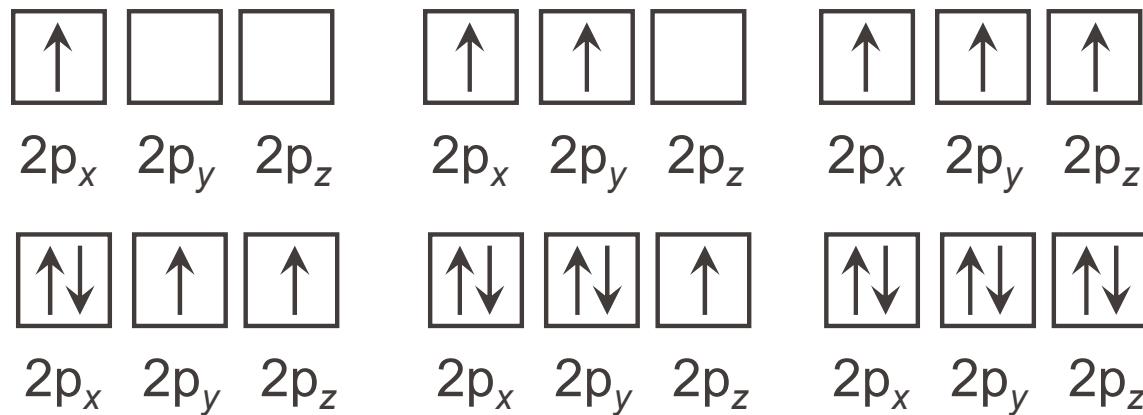
# Règle de Hund

L' arrangement le plus stable est celui correspondant au maximum d'électrons de spins parallèles.

- Exemples : configuration électronique du carbone (6 électrons)

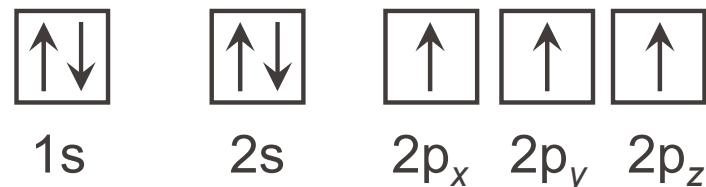


Les 3 orbitales atomiques p ( $\ell = 1$ ) se remplissent donc ainsi :

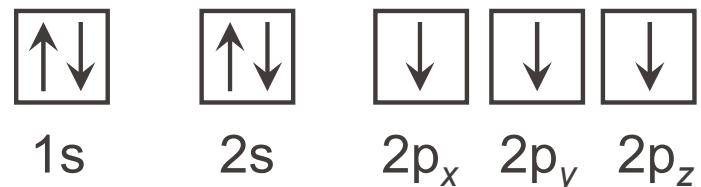


# Règle de Hund

L' arrangement le plus stable est celui correspondant au maximum d'électrons de spins parallèles.



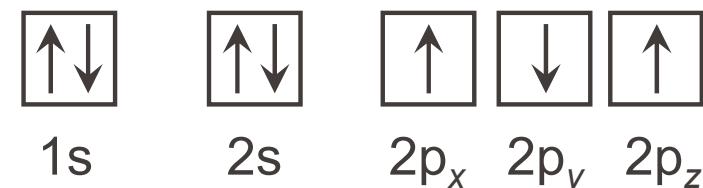
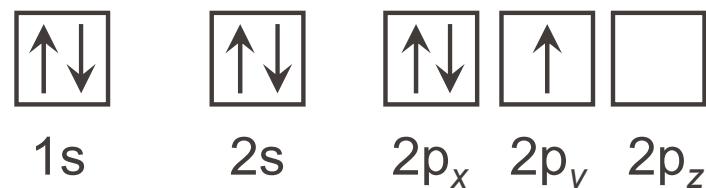
=



Correct

Correct

≠

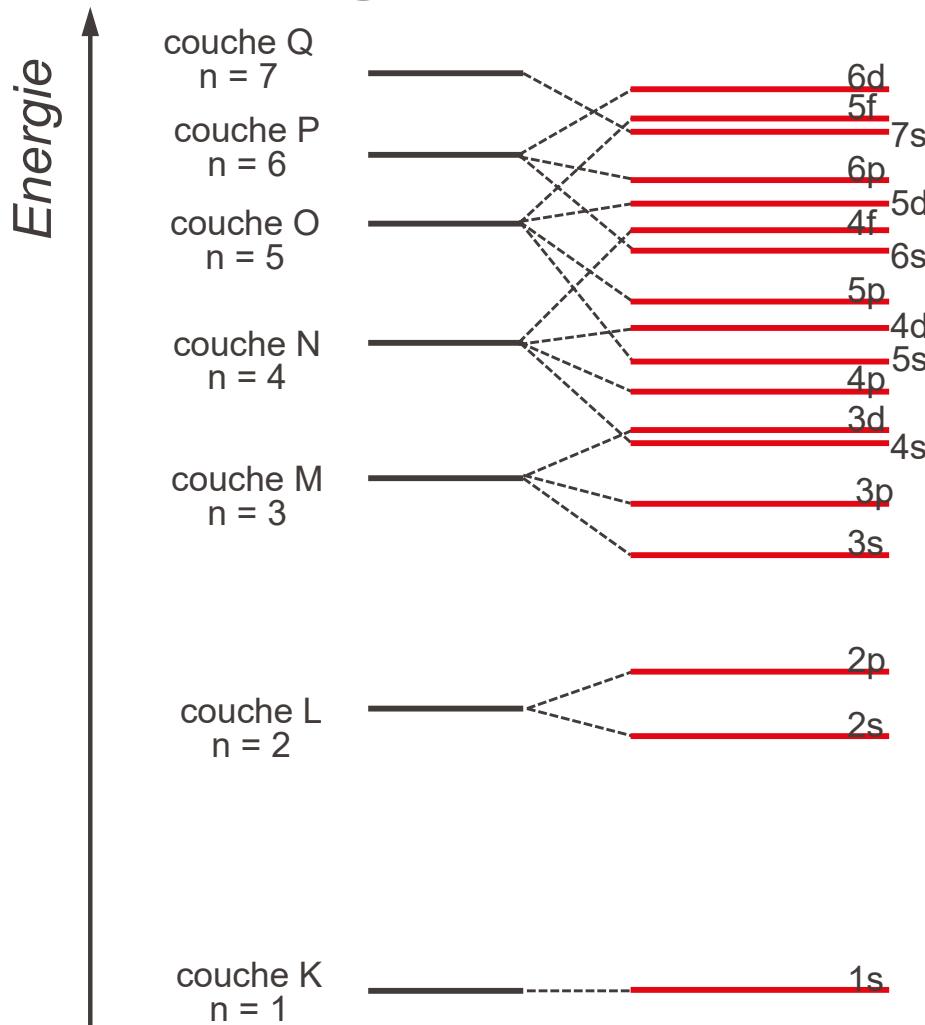


Incorrect

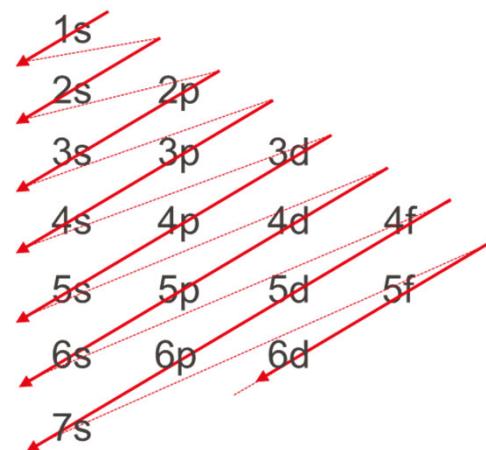
 $\leftarrow Spins\ 2p\ pas\ max\ //\rightarrow$ 

Incorrect

# Energie des couches et des orbitales

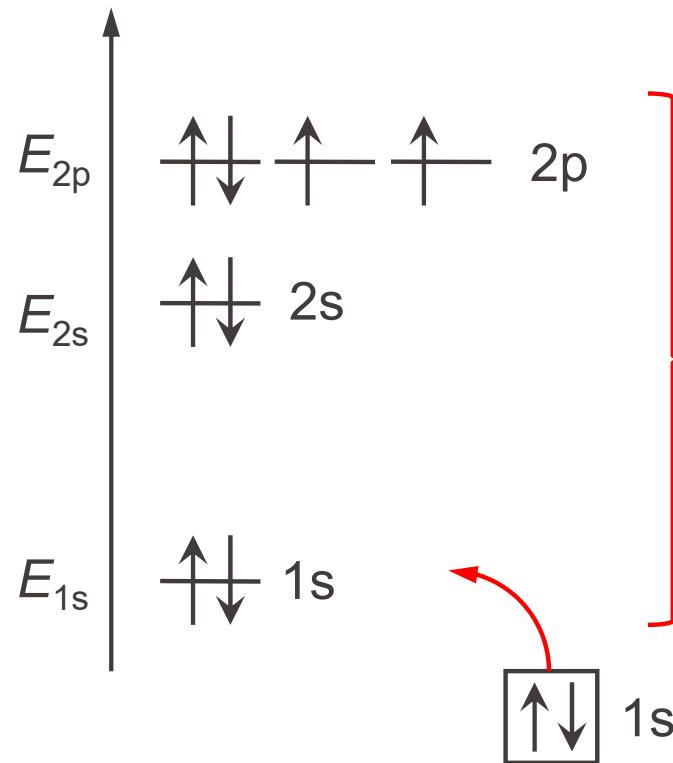


- Atomes à 1 e<sup>-</sup> : Energie sous-couches = énergie couche.
- Atomes à plusieurs e<sup>-</sup> : Séparation des énergies des sous-couches à l'intérieur d'une couche.
  - 1) Effets d'écran  $\Rightarrow$  diminution charge nucléaire effective ressentie par les e<sup>-</sup> les plus externes.
  - 2) Répulsions électronique  $\Rightarrow$  les e<sup>-</sup> cherchent à être le plus loin possible les uns des autres (différentes orbitales) et à avoir un moment cinétique angulaire dans la même direction.



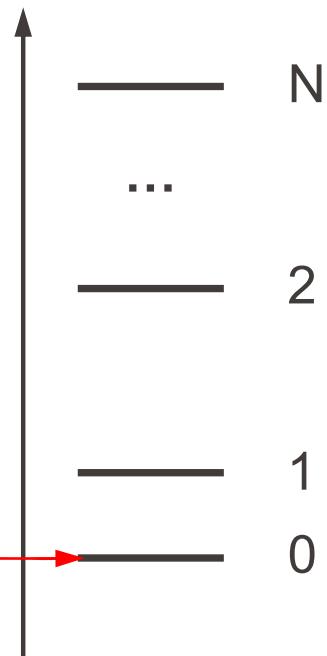
# Energie des orbitales et énergie totale

*Energie sous-couche*



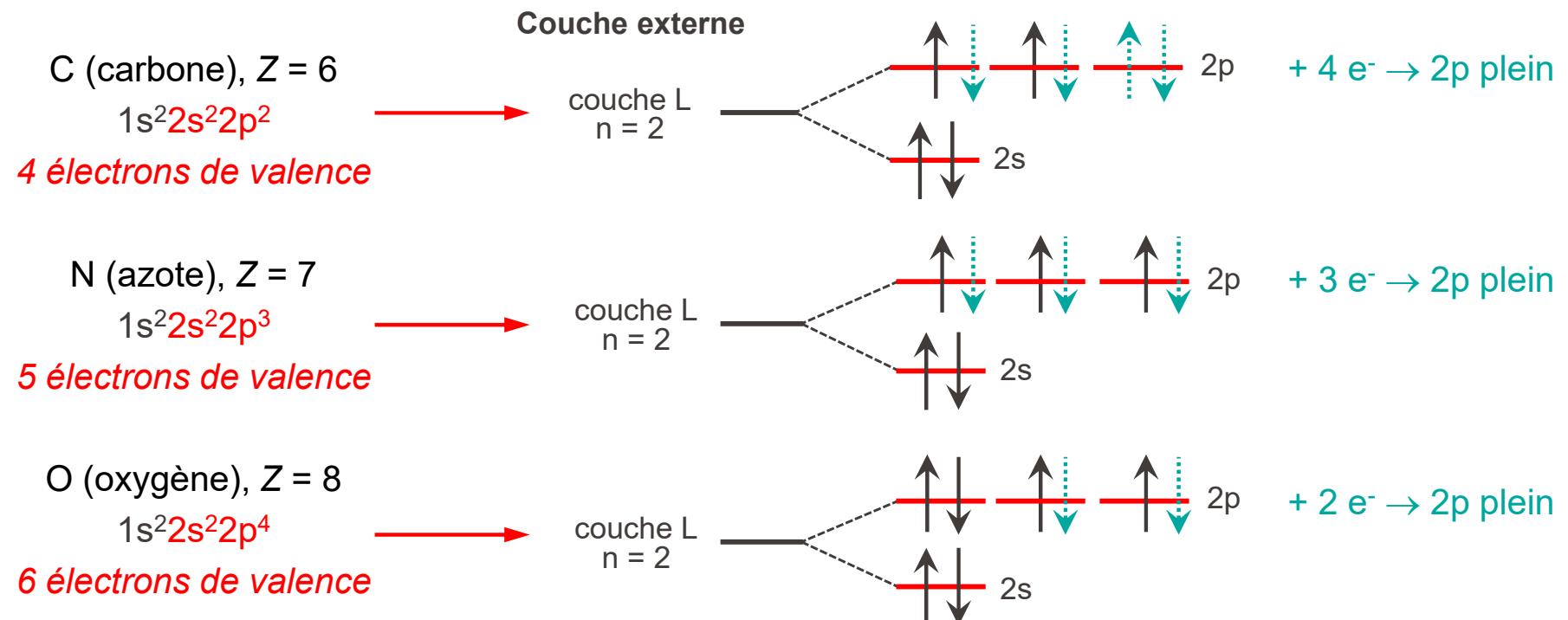
*Energie totale*

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{N_e^-} E_i$$



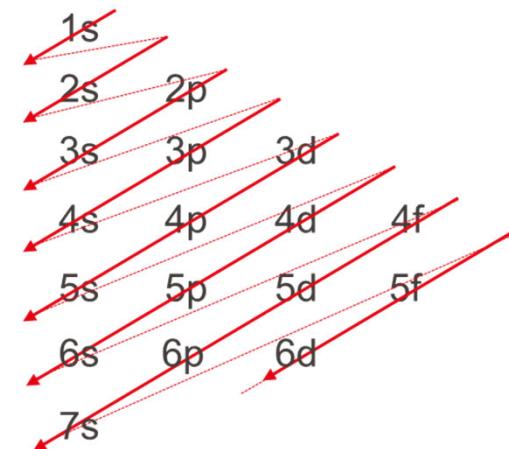
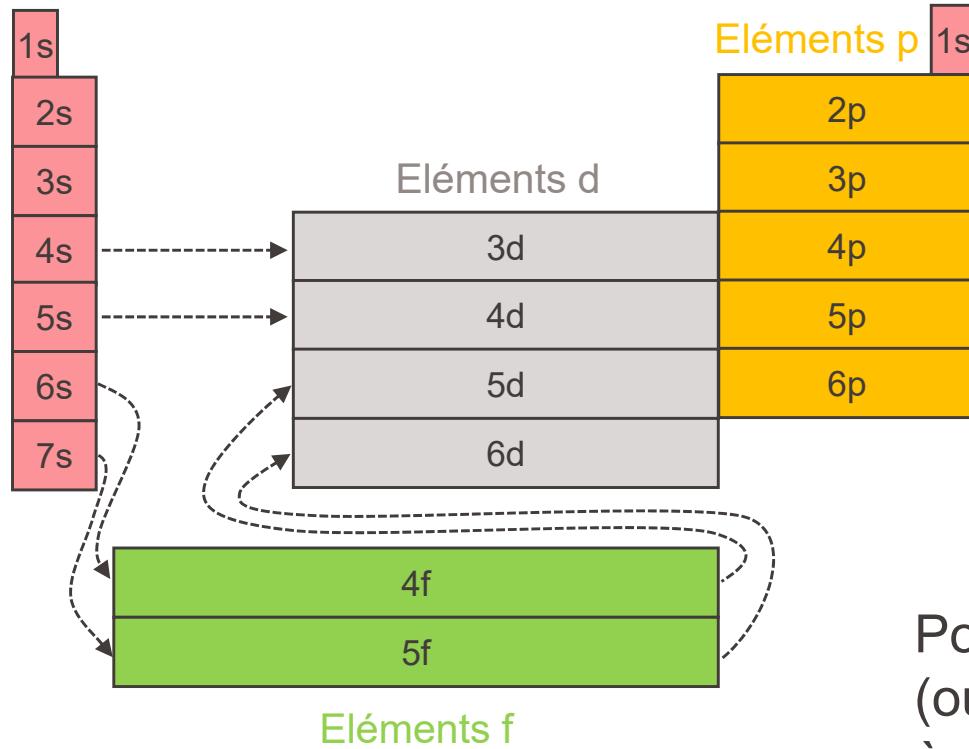
# Electrons de valence

- Electrons de la couche externe (avec la plus grande valeur du nombre quantique n).
- Déterminent en grande partie les propriétés chimiques d'un élément.



# Configuration électronique et tableau périodique

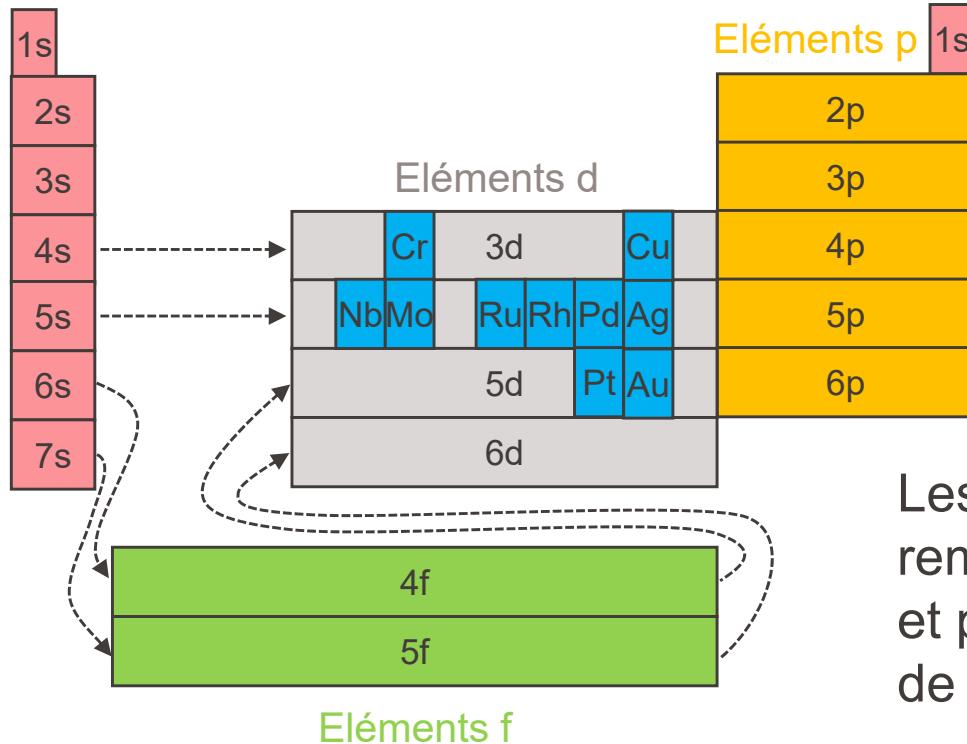
Eléments s



Pour décrire l'état fondamental, on ajoute (ou enlève) chaque électron de manière à avoir l'énergie la plus basse (l'atome le plus stable).

# Exceptions au principe de l'Aufbau

Eléments s



*Pas besoin de connaître les exceptions, juste savoir qu'elles existent !*

Des **exceptions** (dans le bloc d) proviennent dans les cas où les niveaux d'énergies des orbitales sont très proches et où des effets secondaires peuvent devenir dominants.

Les orbitales d à moitié ou complètement remplies sont plus stables que prévu et peuvent induire des exceptions à la règle de l'Aufbau.

Exemples:

- Cr : [Ar] 4s<sup>1</sup> 3d<sup>5</sup> (au lieu de 4s<sup>2</sup> 3d<sup>4</sup>)
- Cu : [Ar] 4s<sup>1</sup> 3d<sup>10</sup> (au lieu de 4s<sup>2</sup> 3d<sup>9</sup>)

- **Ion** : Atome ou molécule auquel on a enlevé ou ajouté des électrons et qui possède une charge électrique positive ou négative.
- **Cation** : Ion chargé positivement (par ex  $\text{Na}^+$ )
- **Anion** : Ion chargé négativement (par ex.  $\text{Cl}^-$ ).

Un ion peut contenir plusieurs charges (par ex.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ).

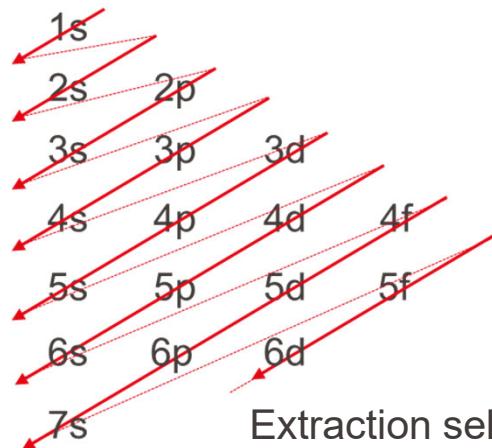
La charge la plus stable dépend de la configuration électronique et de l'énergie qu'il faut pour enlever ou ajouter les  $e^-$ .

# Exceptions au principe de l'Aufbau

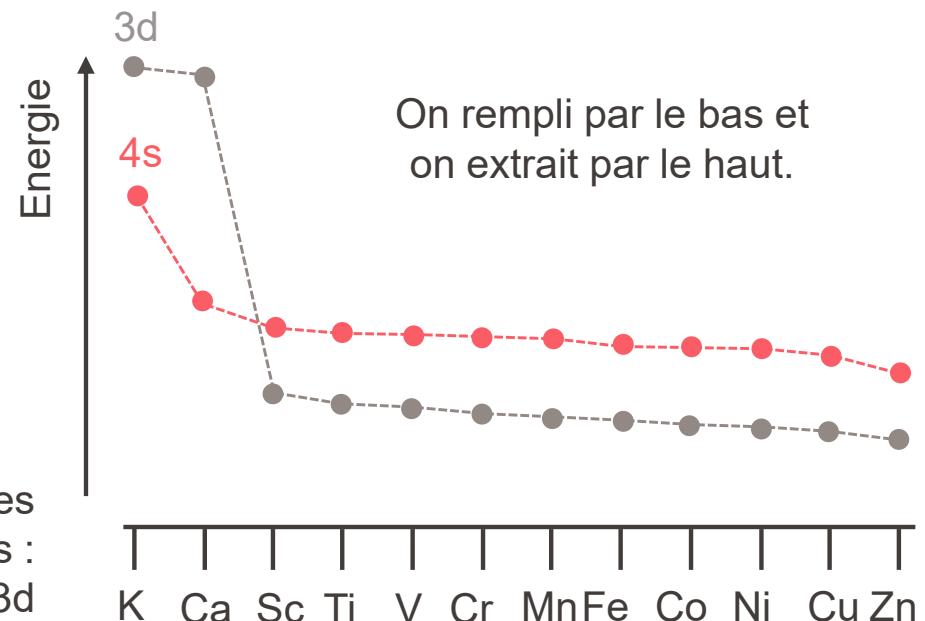
## Cations des éléments d (cations des métaux de transition)

L'énergie de l'orbitale 3d occupée est plus faible que 4s (contrairement aux orbitales vides où 4s est plus stable que 3d).

Remplissage selon Aufbau : 4s puis 3d



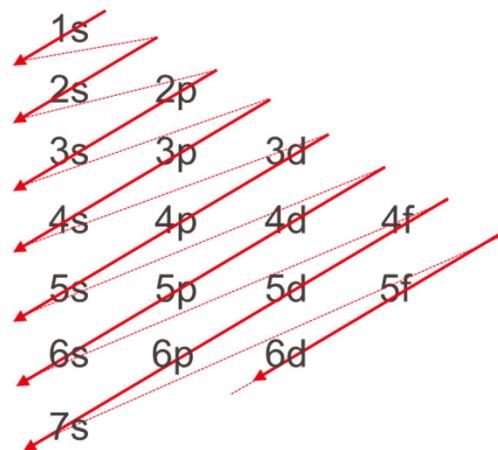
Extraction selon énergie des sous-couches remplies :  
4s puis 3d



# Question

La configuration électronique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$   
juste ou faux?

Info : Fe: 26 électrons

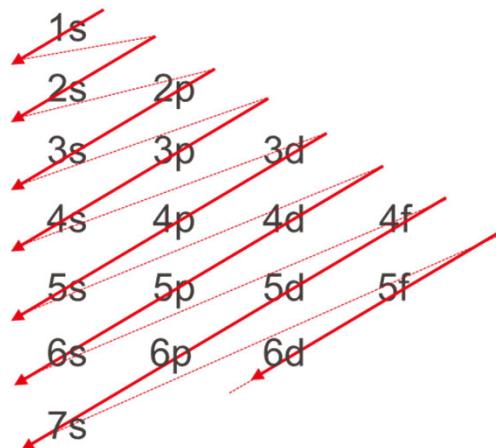


# Question

La configuration électronique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$   
juste ou faux?

**FAUX !**

Info : Fe: 26 électrons



La configuration électronique de l'atome Fe est  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

La configuration électronique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

On enlève les 2 électrons de l'orbitale 4s

# Tableau périodique des éléments

1 1 <b>H</b> hydrogen 1.0080 ± 0.0002	2													18 2 <b>He</b> helium 4.0026 ± 0.0001			
3 3 <b>Li</b> lithium 6.94 ± 0.06	4 4 <b>Be</b> beryllium 9.012 ± 0.0001	5	6	7	8	9	10	11	12	13 5 <b>B</b> boron 10.81 ± 0.02	14 6 <b>C</b> carbon 12.011 ± 0.002	15 7 <b>N</b> nitrogen 14.007 ± 0.001	16 8 <b>O</b> oxygen 15.999 ± 0.001	17 9 <b>F</b> fluorine 18.998 ± 0.001			
11 11 <b>Na</b> sodium 22.990 ± 0.001	12 12 <b>Mg</b> magnesium 24.305 ± 0.002	3	4	5	6	7	8	9	10	13 13 <b>Al</b> aluminum 26.982 ± 0.001	14 14 <b>Si</b> silicon 28.085 ± 0.001	15 15 <b>P</b> phosphorus 30.974 ± 0.001	16 16 <b>S</b> sulfur 32.06 ± 0.02	17 17 <b>Cl</b> chlorine 35.45 ± 0.01	18 18 <b>Ar</b> argon 39.95 ± 0.16		
19 19 <b>K</b> potassium 39.098 ± 0.001	20 20 <b>Ca</b> calcium 40.078 ± 0.004	21 21 <b>Sc</b> scandium 44.956 ± 0.001	22 22 <b>Ti</b> titanium 47.867 ± 0.001	23 23 <b>V</b> vanadium 50.942 ± 0.001	24 24 <b>Cr</b> chromium 51.996 ± 0.001	25 25 <b>Mn</b> manganese 54.938 ± 0.001	26 26 <b>Fe</b> iron 55.845 ± 0.002	27 27 <b>Co</b> cobalt 58.933 ± 0.001	28 28 <b>Ni</b> nickel 58.693 ± 0.003	29 29 <b>Cu</b> copper 63.546 ± 0.003	30 30 <b>Zn</b> zinc 65.38 ± 0.02	31 31 <b>Ga</b> gallium 69.723 ± 0.008	32 32 <b>Ge</b> germanium 72.630 ± 0.008	33 33 <b>As</b> arsenic 74.922 ± 0.001	34 34 <b>Se</b> selenium 78.971 ± 0.008	35 35 <b>Br</b> bromine 79.904 ± 0.003	36 36 <b>Kr</b> krypton 83.798 ± 0.002
37 37 <b>Rb</b> rubidium 85.468 ± 0.001	38 38 <b>Sr</b> strontium 87.62 ± 0.01	39 39 <b>Y</b> yttrium 88.906 ± 0.001	40 40 <b>Zr</b> zirconium 91.224 ± 0.002	41 41 <b>Nb</b> niobium 95.95 ± 0.01	42 42 <b>Mo</b> molybdenum 95.95 ± 0.01	43 43 <b>Tc</b> technetium [97]	44 44 <b>Ru</b> ruthenium 101.07 ± 0.02	45 45 <b>Rh</b> rhodium 102.91 ± 0.01	46 46 <b>Pd</b> palladium 106.42 ± 0.01	47 47 <b>Ag</b> silver 107.87 ± 0.01	48 48 <b>Cd</b> cadmium 112.41 ± 0.01	49 49 <b>In</b> indium 114.82 ± 0.01	50 50 <b>Sn</b> tin 118.71 ± 0.01	51 51 <b>Te</b> antimony 121.76 ± 0.01	52 52 <b>I</b> tellurium 127.80 ± 0.03	53 53 <b>Xe</b> iodine 126.90 ± 0.01	54 54 <b>Xe</b> xenon 131.29 ± 0.01
55 55 <b>Cs</b> caesium 132.91 ± 0.01	56 56 <b>Ba</b> barium 137.33 ± 0.01	57-71 lanthanoids [57-71]	72 72 <b>Hf</b> hafnium 178.49 ± 0.01	73 73 <b>Ta</b> tantalum 180.95 ± 0.01	74 74 <b>W</b> tungsten 183.84 ± 0.01	75 75 <b>Re</b> rhenium 186.21 ± 0.01	76 76 <b>Os</b> osmium 190.23 ± 0.03	77 77 <b>Ir</b> iridium 192.22 ± 0.01	78 78 <b>Pt</b> platinum 195.08 ± 0.02	79 79 <b>Au</b> gold 196.97 ± 0.01	80 80 <b>Hg</b> mercury 200.59 ± 0.01	81 81 <b>Tl</b> thallium 204.38 ± 0.01	82 82 <b>Pb</b> lead 207.2 ± 1.1	83 83 <b>Bi</b> bismuth 208.98 ± 0.01	84 84 <b>Po</b> polonium [209]	85 85 <b>At</b> astatine [210]	86 86 <b>Rn</b> radon [222]
87 87 <b>Fr</b> francium [223]	88 88 <b>Ra</b> radium [226]	89-103 actinoids [89-103]	104 104 <b>Rf</b> rutherfordium [267]	105 105 <b>Db</b> dubnium [268]	106 106 <b>Sg</b> seaborgium [269]	107 107 <b>Bh</b> bohrium [270]	108 108 <b>Hs</b> hassium [269]	109 109 <b>Mt</b> meitnerium [277]	110 110 <b>Ds</b> damstadtium [281]	111 111 <b>Rg</b> roentgenium [282]	112 112 <b>Cn</b> copernicium [285]	113 113 <b>Nh</b> nihonium [286]	114 114 <b>Fl</b> ferrovium [290]	115 115 <b>Mc</b> moscovium [290]	116 116 <b>Lv</b> livermorium [293]	117 117 <b>Ts</b> tennessine [294]	118 118 <b>Og</b> oganesson [294]



INTERNATIONAL UNION OF  
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

57 57 <b>La</b> lanthanum 138.91 ± 0.01	58 58 <b>Ce</b> cerium 140.12 ± 0.01	59 59 <b>Pr</b> praseodymium 140.91 ± 0.01	60 60 <b>Nd</b> neodymium 144.24 ± 0.01	61 61 <b>Pm</b> promethium [145]	62 62 <b>Sm</b> samarium 150.36 ± 0.02	63 63 <b>Eu</b> europium 151.96 ± 0.01	64 64 <b>Gd</b> gadolinium 157.25 ± 0.03	65 65 <b>Tb</b> terbium 158.93 ± 0.01	66 66 <b>Dy</b> dysprosium 162.50 ± 0.01	67 67 <b>Ho</b> holmium 164.93 ± 0.01	68 68 <b>Er</b> erbium 167.26 ± 0.01	69 69 <b>Tm</b> thulium 168.93 ± 0.01	70 70 <b>Yb</b> ytterbium 173.05 ± 0.02	71 71 <b>Lu</b> lutetium 174.97 ± 0.01
89 89 <b>Ac</b> actinium [227]	90 90 <b>Th</b> thorium 232.04 ± 0.01	91 91 <b>Pa</b> protactinium 231.04 ± 0.01	92 92 <b>U</b> uranium 238.03 ± 0.01	93 93 <b>Np</b> neptunium [237]	94 94 <b>Pu</b> plutonium [244]	95 95 <b>Am</b> americium [243]	96 96 <b>Cm</b> curium [247]	97 97 <b>Bk</b> berkelium [247]	98 98 <b>Cf</b> californium [251]	99 99 <b>Es</b> einsteinium [252]	100 100 <b>Fm</b> fermium [257]	101 101 <b>Md</b> mendelevium [258]	102 102 <b>No</b> nobelium [259]	103 103 <b>Lr</b> lawrencium [262]

For notes and updates to this table, see [www.iupac.org](http://www.iupac.org). This version is dated 4 May 2022.

Copyright © 2022 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

# masse atomique

$$\text{Atome} = Z \text{ p}^+ + N \text{ n}^0 + Z \text{ e}^-$$

- $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

→ La masse d'un atome est concentrée dans le noyau atomique ( $Z \text{ p}^+ + N \text{ n}^0$ ).

→ Le nombre de masse  $A = Z + N$

→ La masse atomique  $M$  est la masse d'un atome en **unité de masse atomique ( $m_u$ )**. La valeur de  $m_u$  est définie par la valeur SI du nombre d'Avogadro ( $N_A$ ).

$$m_u = \frac{1}{N_A \cdot 10^3} \cong 1,660\,539 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

The image shows the periodic table entry for Nitrogen (N). It includes the atomic number 7, the symbol N, the name azote, the mass number 14.0067, the relative atomic mass 14.023, the ionization energy 3.04, and the electron configuration 1s² 2s² 2p³. A red arrow points from the text "Pourquoi les masses atomiques ne sont-elles pas des nombres entiers ?" to the decimal point in the mass number.

Pourquoi les masses atomiques ne sont-elles pas des nombres entiers ?

- **Isotopes** : Atome de même  $Z$  mais ayant plusieurs  $N$  différents (par ex.  $^{12}_6\text{C}$  et  $^{14}_6\text{C}$ ).
- **Défaut de masse** dû à l'énergie de liaison des nucléons dans le noyau ( $E = mc^2$ , une partie de la masse des nucléons est convertie en énergie nucléaire).

# Mole et masse molaire des gaz

**Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, comte de Quaregna et de Cerreto (1811)**

- Dans n'importe quel gaz, si on fixe la température et la pression, le même volume de deux gaz aura toujours le même nombre de molécule. Pour un corps pur, on peut donc obtenir la masse atomique ou molaire par comparaison avec un gaz de masse molaire connue.



Exercice: Comment calculer la masse molaire inconnue d'un gaz à partir de la masse molaire d'un gaz de référence ? Quelle(s) mesure(s) devons-nous faire ?

# masse molaire des solides

## Dulong et Petit (1819)

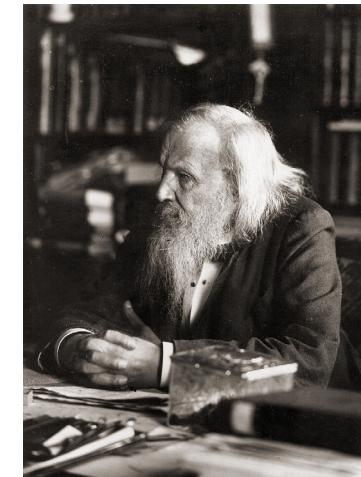
- Pour les solides, la chaleur massique ( $c_p$ , chaleur qu'il faut pour augmenter la température d'1 kg de matière d'1 K) multiplié par la masse molaire du solide donne toujours une valeur autours de  $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ( $\pm \sim 1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).
- Il est donc possible de calculer les masses molaires des solides à partir des chaleurs massiques.
- Exemple :  $c_p(\text{Fe}) = 444 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$   
 $\Rightarrow M_{\text{calc}}(\text{Fe}) \cong 25 / 0,444 = 56,3 \text{ g mol}^{-1}$   
 $M_{\text{réf}}(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g mol}^{-1}$   
Erreur de 0,8%

# **Masses atomiques et propriétés chimiques**

## Dimitri Mendeleev (1869)

- Classification périodique des éléments reliant la masse atomique et les propriétés chimiques.
  - Postule l'existence d'éléments manquants encore à découvrir
  - Triomphe après la découverte de certains de ces éléments manquants

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.			
ОСНОВАННОЙ НА ИМЪ АТОМНОМЪ ВЪСЪ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВЪ.			
Ti = 50	Zr = 90	? = 180.	
V = 51	Nb = 94	Ta = 182.	
Cr = 52	Mo = 96	W = 186.	
Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,1.	
Fe = 56	Rn = 104,4	Ir = 198.	
Ni = Co = 59	Pt = 106,8	O = 199.	
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112
B = 11	Al = 27,1	? = 68	Ur = 116
C = 12	Si = 28	? = 70	Au = 197?
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?
F = 19	Cl = 35,6	Br = 80	I = 127
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4
		Ca = 40	Sr = 87,6
		? = 45	Ce = 92
		Er = 56	La = 94
		?YI = 60	Di = 95
		?In = 75,6	Th = 118?



# Classification périodique des éléments

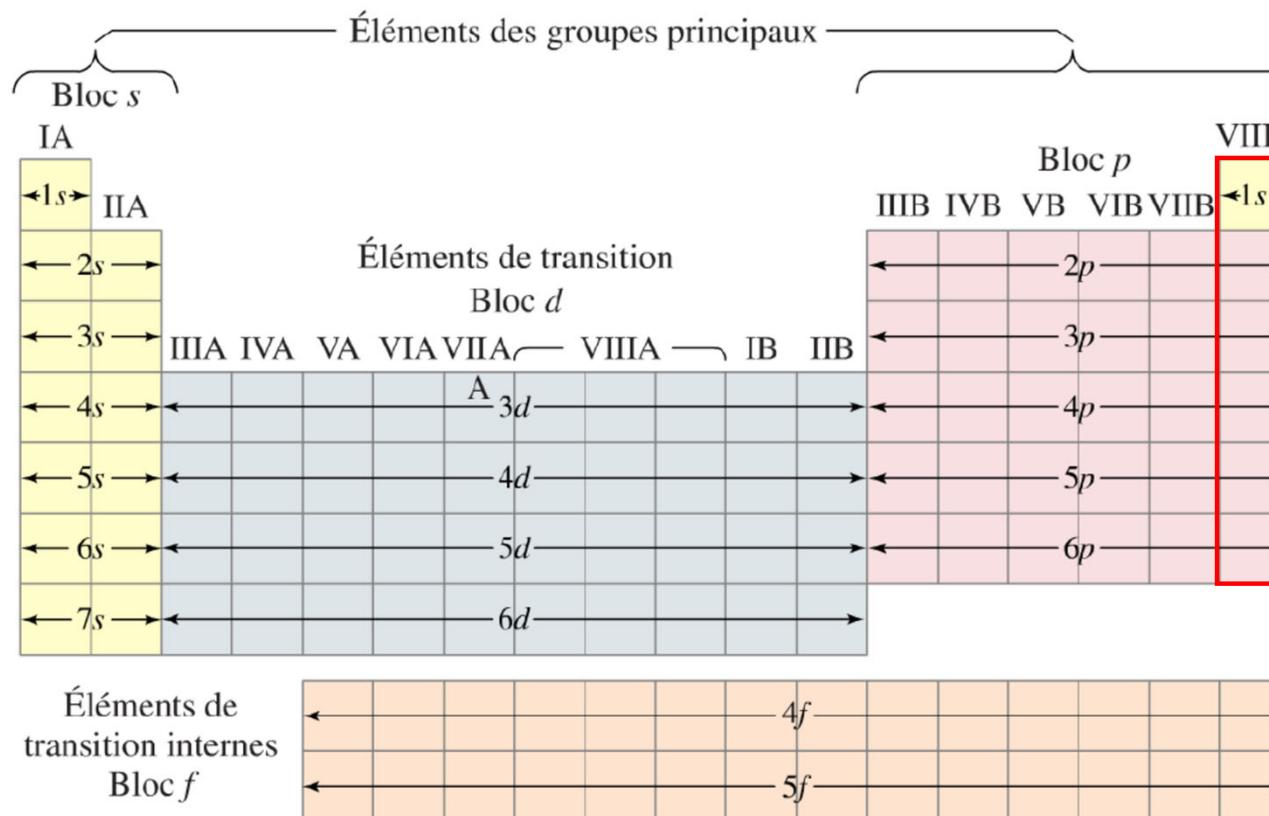
- Classification des éléments selon l'ordre croissant du numéro atomique Z
- 92 premiers éléments naturels (exception  $^{98}_{43}\text{Tc}$ ).
- Les autres éléments (93 - 118, et 43) ont été préparés artificiellement.
- Les colonnes sont désignées par un numéro de 1 à 18 ou par des symboles (IA, IIA, IIB...).
- Les éléments d'une même colonne constituent un groupe et certains portent un nom particulier (métaux alcalins, gaz rares, halogènes, alcalino-terreux...).
- Les lignes sont appelées périodes. Elles sont numérotées de 1 à 7.
- Quatre blocs d'éléments (s, p, d, f) en fonction de la nature du niveau électronique en cours de remplissage.

Les membres d'une même colonne ont tous le même nombre d'électrons de valence (électrons sur la dernière couche électronique de l'atome). Ils ont des propriétés semblables.

# Les grandes familles d'éléments

1 H	Métaux alcalins											Gaz rares										
3 Li	4 Be	Métaux alcalino-terreux																				
11 Na	12 Mg	Métaux de transition																				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	Métalloïdes										
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar					
55 Cs	56 Ba	*	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	*	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og				
Lanthanides		*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb						
Actinides		*	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No						

# Le tableau périodique et le principe d'Aufbau



Permet une lecture rapide de la configuration électronique d'un atome à partir de la configuration électronique du **gaz rare** précédent et de la position de l'élément dans le tableau.

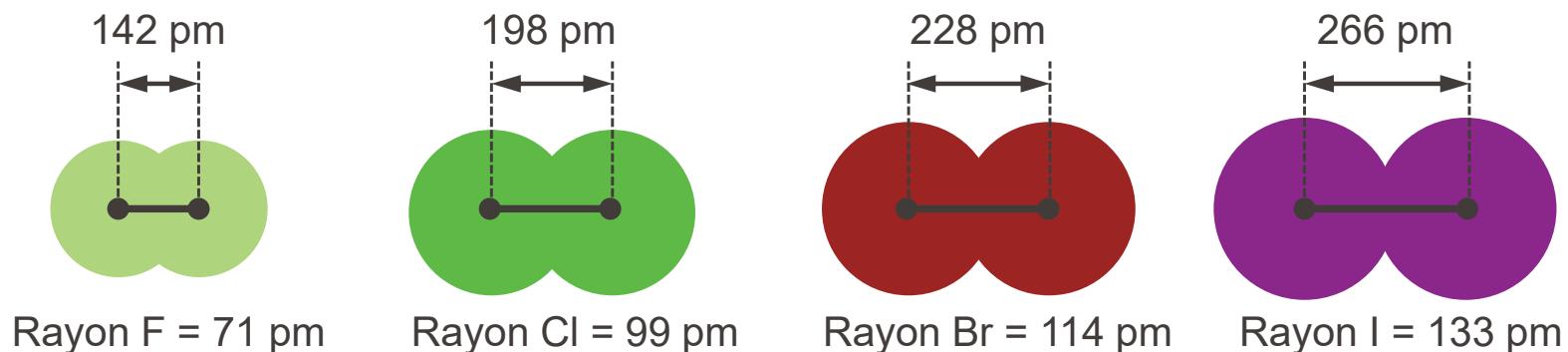
Le tableau périodique est construit selon le principe de l'Aufbau, ajout d'un électron (et d'un proton) à l'atome dont le numéro atomique est immédiatement inférieur.

# Tendances périodiques

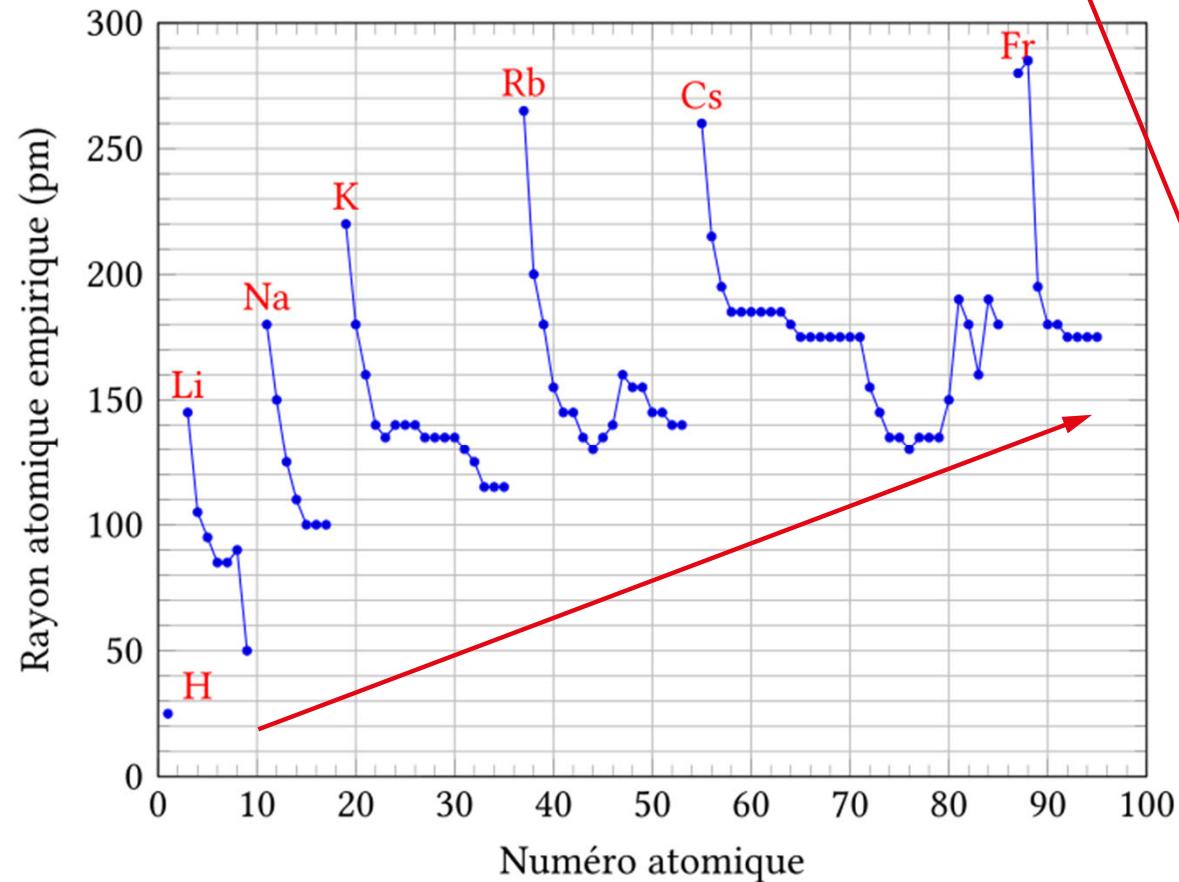
- Rayon atomique
- Energie d'ionisation
- Affinité électronique
- Electronégativité
- Degré d'oxydation
- Caractère métallique
- **Structure atomique**  
données expérimentales obtenues dans un gaz.
- **Liaison chimique**  
formation de molécules.

## Définitions

- Calculés / théorique : 90 % de probabilité de trouver tous les électrons.
- Données expérimentales : demi-distance entre les centres d'atomes voisins.
- Rayon covalent : Rayon mesuré entre 2 atomes reliés par une liaison covalente (voir chapitre liaison chimique).
- Rayon ionique : Rayon mesuré entre 2 atomes reliés par une liaison ionique.
- Rayon métallique : Rayon mesuré dans un solide métallique.
- Rayon de van der Waals : Rayon mesuré lors d'un contact de 2 atomes



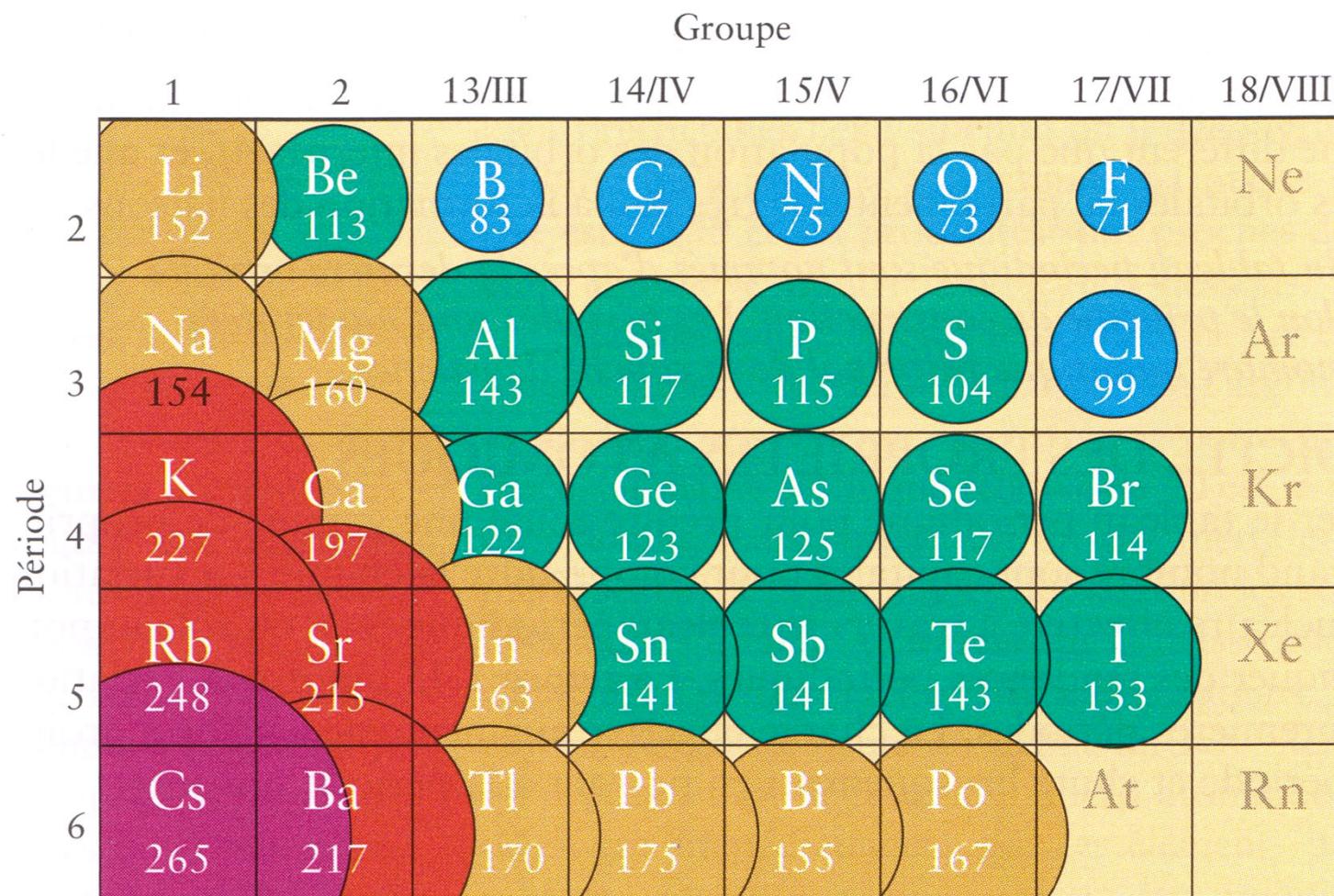
# Rayon atomique



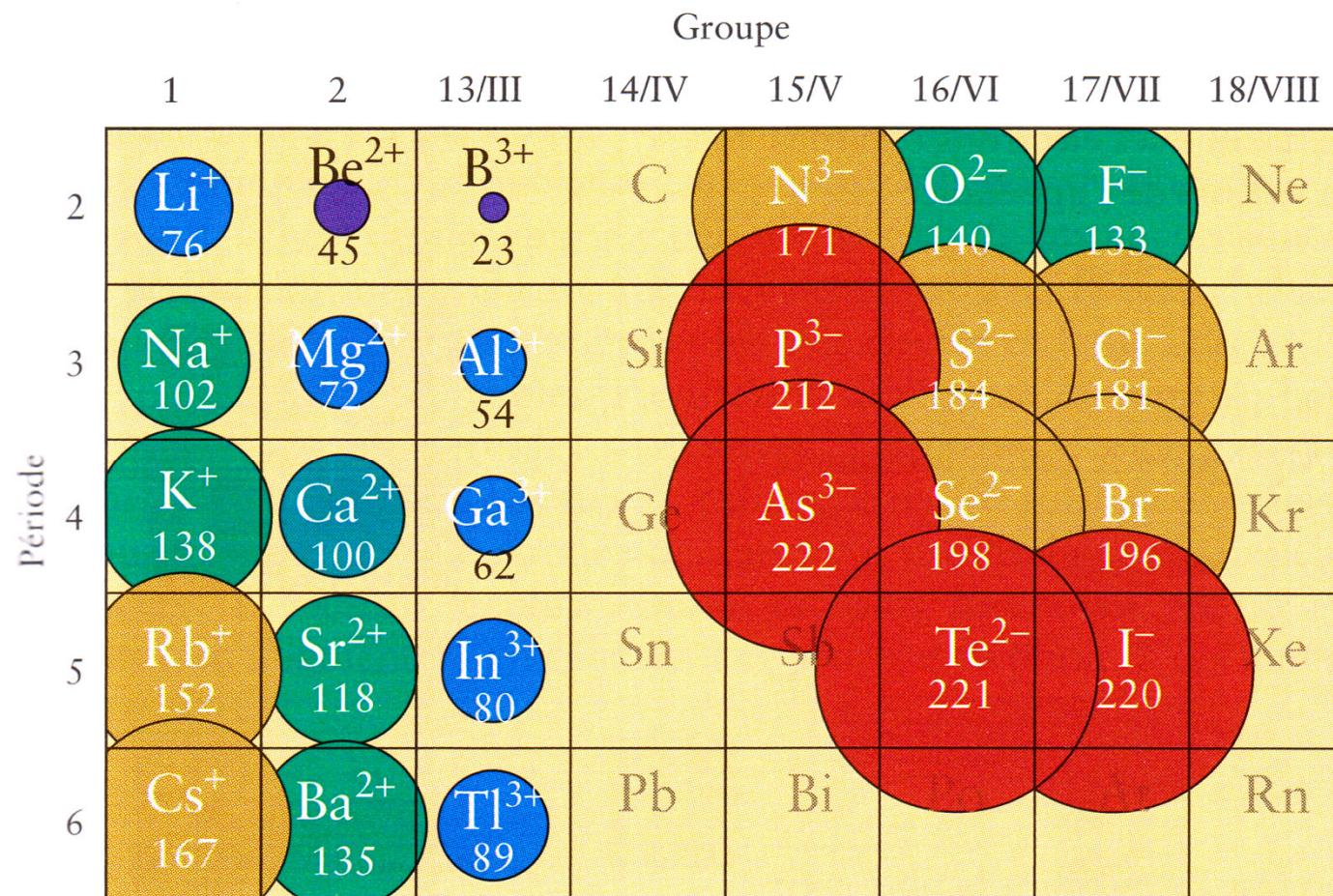
Diminution le long  
des lignes  
(contraction)

Augmentation le  
long des colonnes  
(expansion)

# Rayon atomique



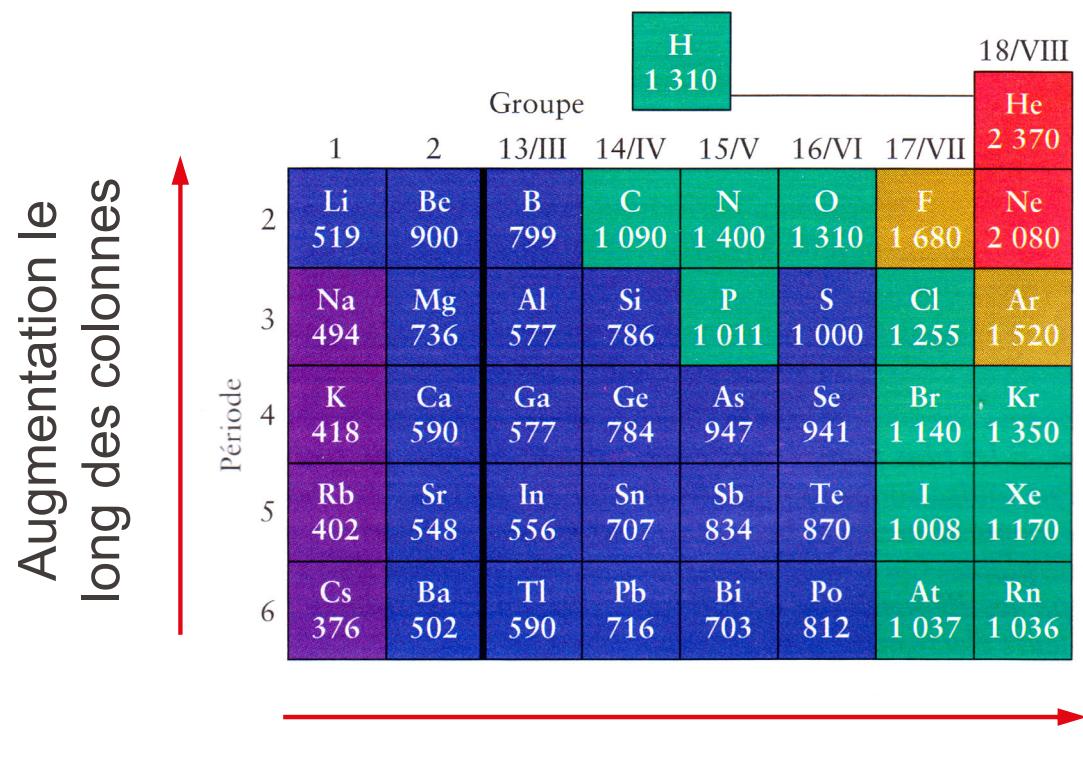
# Rayon ionique



# Energie d'ionisation

- Energie nécessaire pour arracher un électron et former un ion positif.

Par ex.  $K \rightarrow K^+ + 1 e^-$

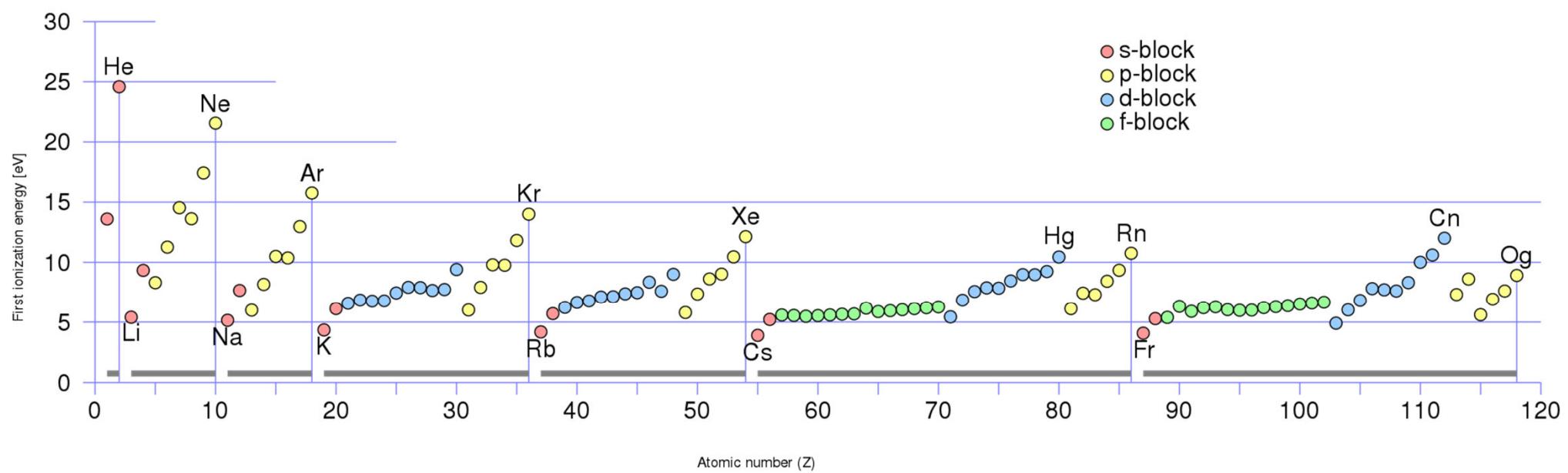


*Diminue de haut en bas d'un groupe et augmente le long d'une période.*

**Énergie de 1ère ionisation en kJ / mol**

# Energie d'ionisation

Énergie de **1<sup>ère</sup> ionisation**  $\Rightarrow$  de l'électron le plus haut en énergie (e<sup>-</sup> de valence)  
*Anomalies : sous-couches remplies et demi-remplies plus stables, exceptions principe Aufbau*



# Affinité électronique

- Energie associée à la fixation d'un électron par un atome en phase gazeuse. (Stabilité relative de l'anion par rapport à l'atome neutre).

Par ex.



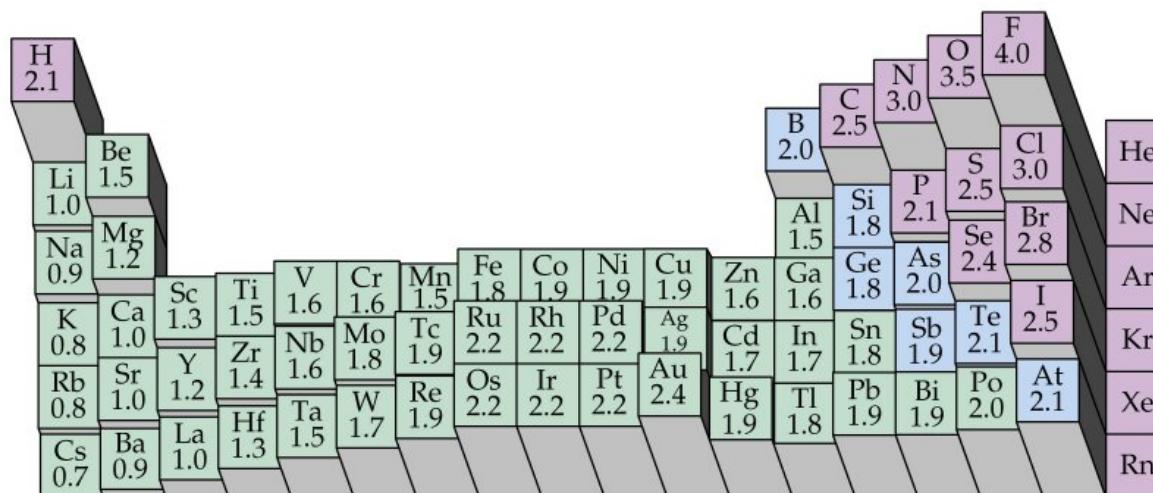
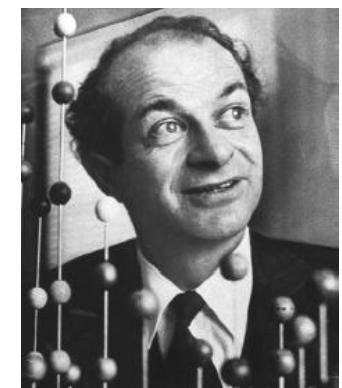
**Convention de signes  
(thermodynamique)**  
Négatif : énergie libérée  
Positif : énergie à fournir

- Tendance analogue à celle de l'énergie d'ionisation
- Gaz nobles : exceptions (affinité électronique positive)

Inversion des signes  
dans certaines tables,  
(surtout lorsque AE est  
en eV).

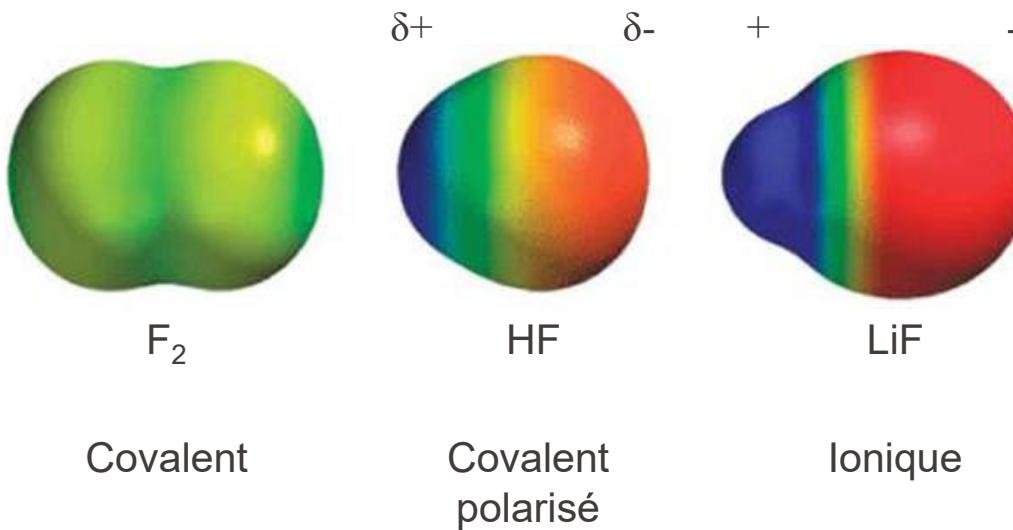
# Electronégativité

- Traduit le pouvoir **électroattracteur** d'un atome lorsqu'il est engagé dans une liaison.
- **Echelle arbitraire** proposée par **Linus Pauling** allant de 0 a 4 en utilisant les énergies de liaison des molécules diatomiques.
- Echelle de **Mulliken**: electronégativité proportionnelle à la moyenne de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique.

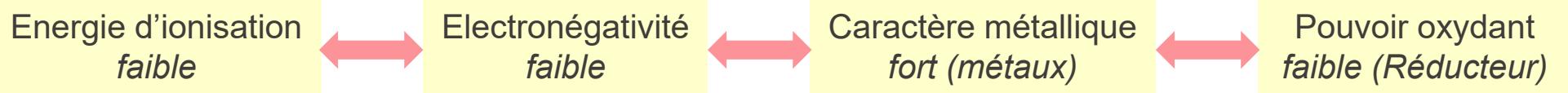


# Electronégativité

- Deux atomes d'électronégativités semblables partagent les  $e^-$  de façon égale dans la liaison.
- Lorsque les électronégativités sont très différentes, les  $e^-$  sont délocalisés sur l'atome le plus électronégatif de la liaison.
- Important pour la **liaison chimique**, la **polarité** et les **degrés d'oxydation**.



# Caractère métallique et pouvoir oxydant

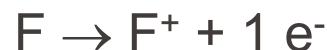
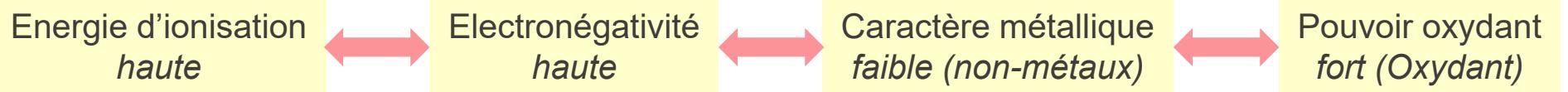


Electronégativité: 0,93

Energie d'ionisation: 494 kJ/mol



Affinité électronique: -53 kJ/mol



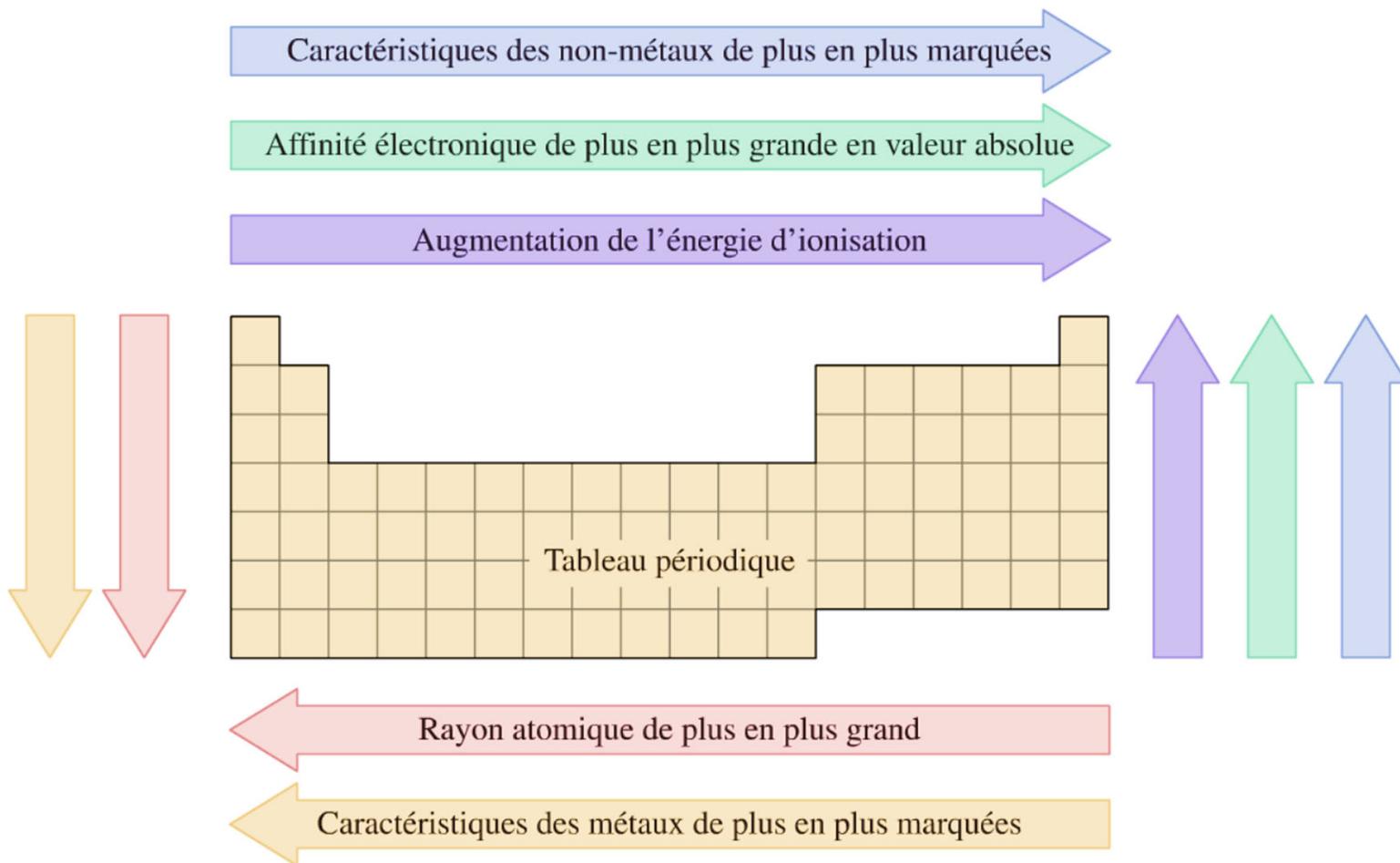
Electronégativité: 4,00

Energie d'ionisation: 1680 kJ/mol



Affinité électronique: -328 kJ/mol

# Récapitulatif des tendances périodiques



# Ce qu'il faut savoir... (atome)

- Savoir qu'un atome est décrit par la physique quantique (probabiliste).
- Caractériser la lumière (fréquence, longueur d'onde, énergie) émise ou absorbée lors d'une transition électronique.
- Calculer les niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène selon la formule de Bohr.
- Connaitre les combinaisons possibles des nombres quantiques et faire le lien avec les orbitales ou les électrons correspondants.
- Etablir les configurations électroniques des atomes et des ions dans leur état fondamental.
- Distinguer entre un état fondamental, activé / excité ou impossible d'un atome.
- Connaitre les tendances périodiques (rayon atomique/ionique, énergie d'ionisation, électronégativité) du tableau des éléments pour les espèces chimiques neutres ou isoélectroniques (même nb d' $e^-$ ).

