

Atomes et matière

Composition de la matière et modèle atomique

Orbitales atomiques et structure électronique

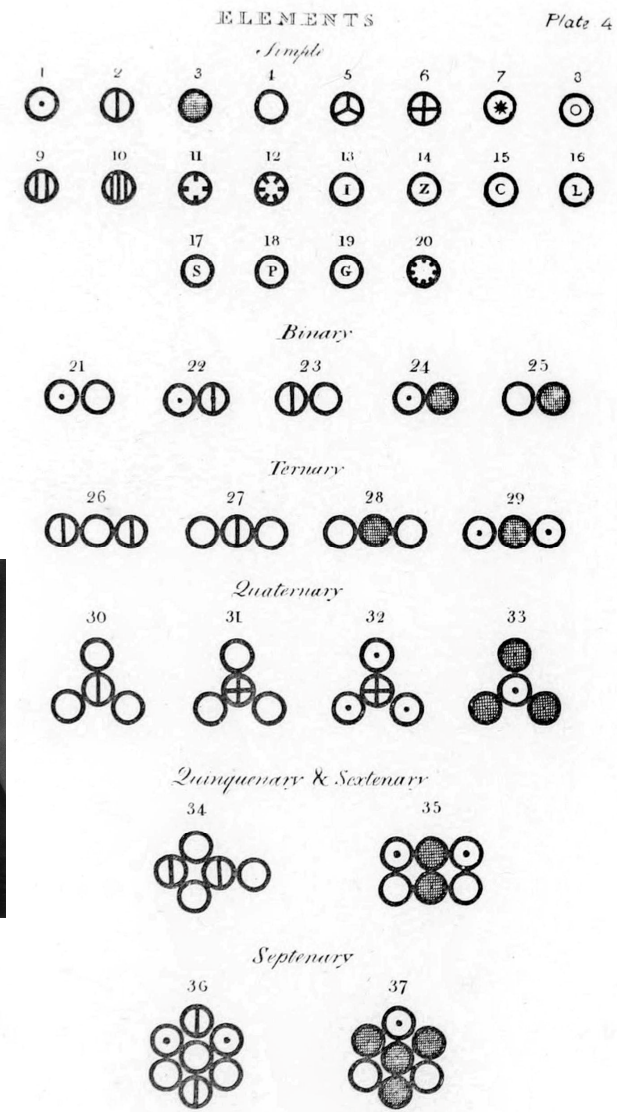
Tableau périodique

Propriétés chimiques et tendances périodiques

Théorie atomique

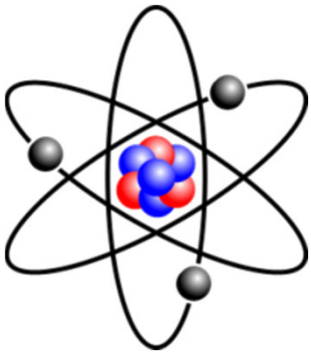
La matière est discontinue et est composée d'éléments insécables appelés atomes.

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



Découvertes des particules subatomiques

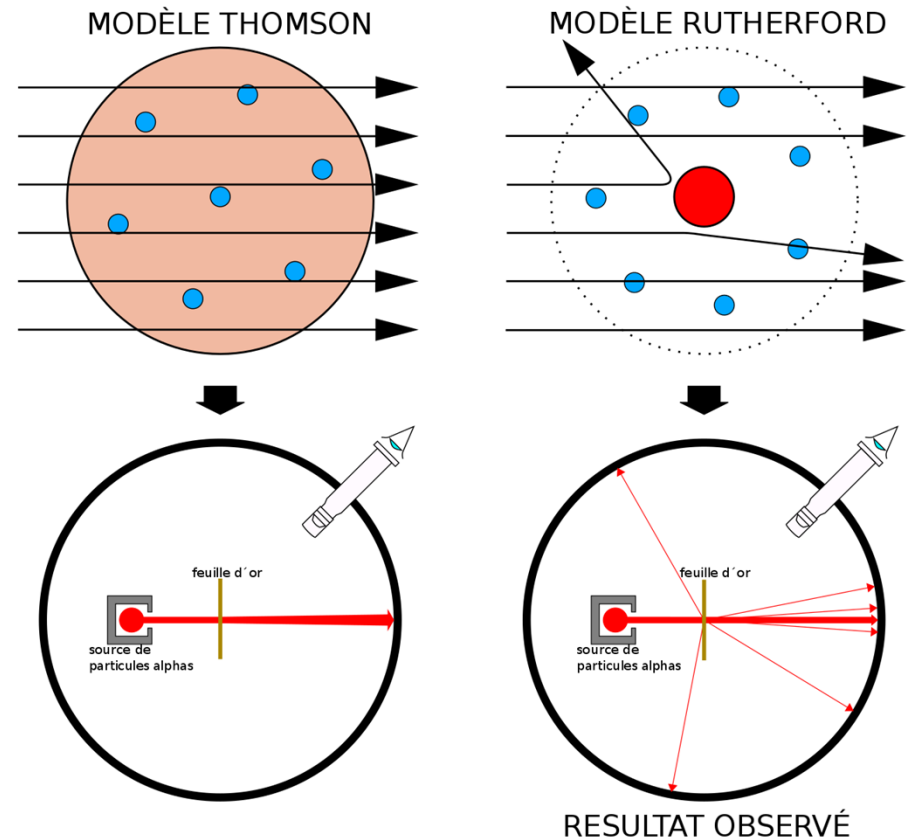
- Electron (Joseph John Thomson, 1897)
- Noyau atomique (Ernest Rutherford, 1911)
- Proton (Ernest Rutherford, 1919)
- Neutron (James Chadwick, 1932)



Modèle de Rutherford

e^- en orbite autour du noyau
Modèle pas stable, car e^- accéléré \rightarrow émission d'onde électromagnétique, perte d'énergie des e^- et orbite décroissante en spirale jusqu'au noyau.

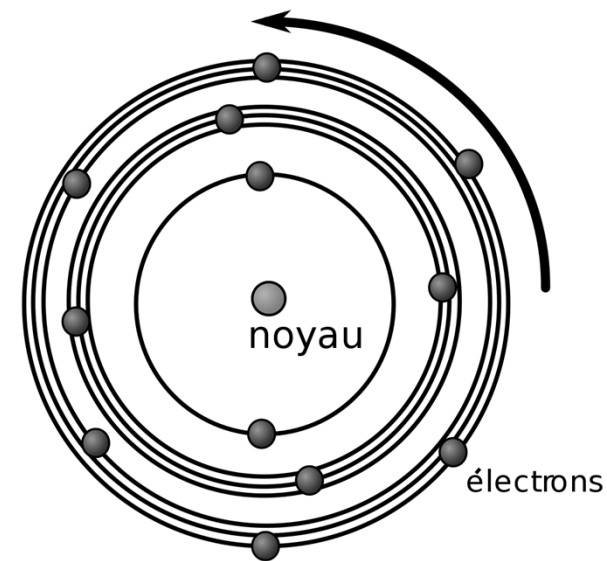
Expérience de Rutherford



Niels Bohr (1913)

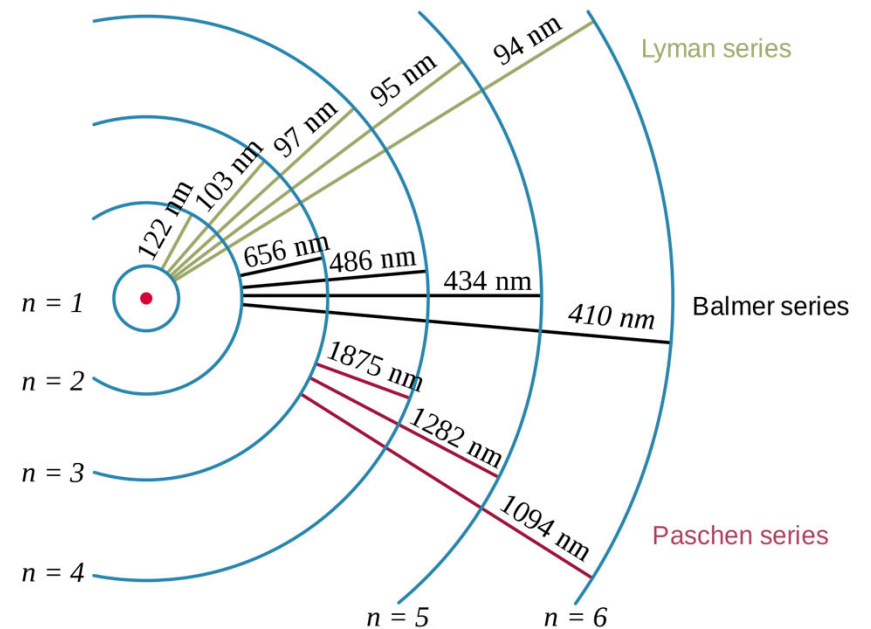
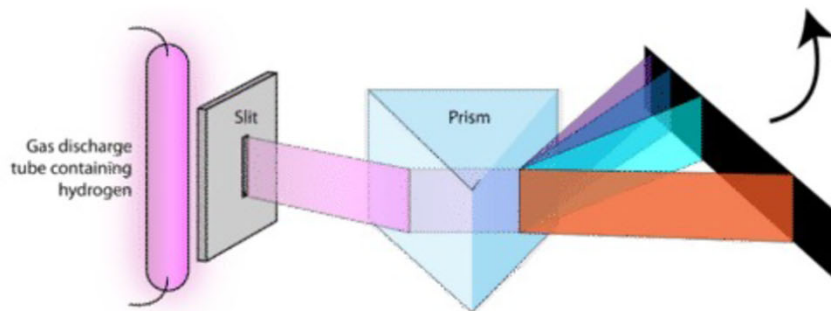
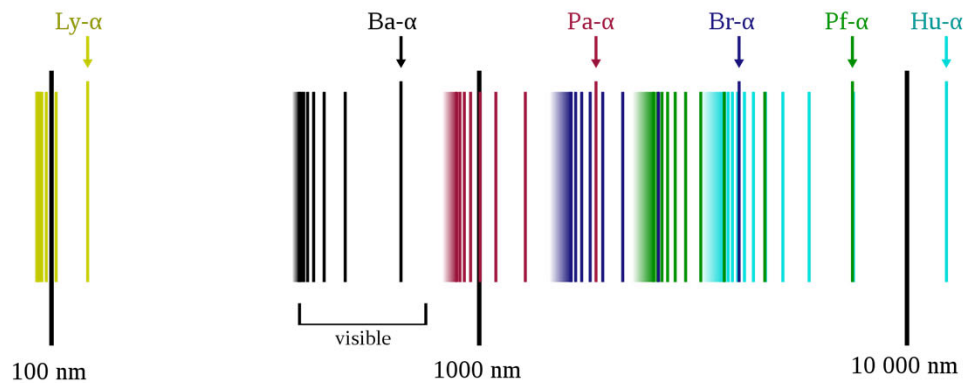
Postulats:

- 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).



Niels Bohr (1913)

Compatible avec les observations du spectre de l'hydrogène



Niels Bohr (1913)

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

Valeurs permises des
niveaux d'énergie

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

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2,179 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,6 \text{ eV}$$

n = nombre entier 1, 2, 3, ...

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

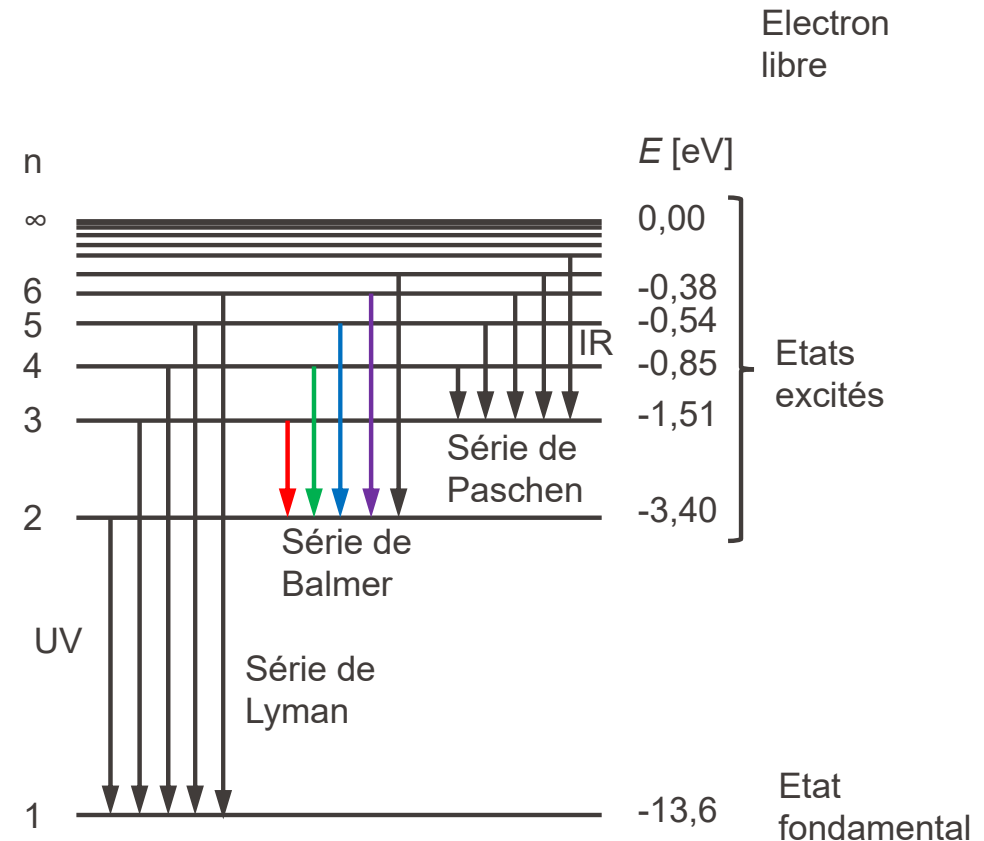
- **Postulat** : tant qu'un électron demeure a un niveau d'énergie donné, il ne peut pas émettre d'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique.
- Chaque valeur possible pour l'énergie correspond à une trajectoire circulaire et à une distance noyau-électron.
- Le plus bas niveau d'énergie correspond 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.

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

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



Niels Bohr (1913)

Pour des atomes à 1 électron
Introduction de la charge nucléaire Z
(H, He⁺, Li²⁺)

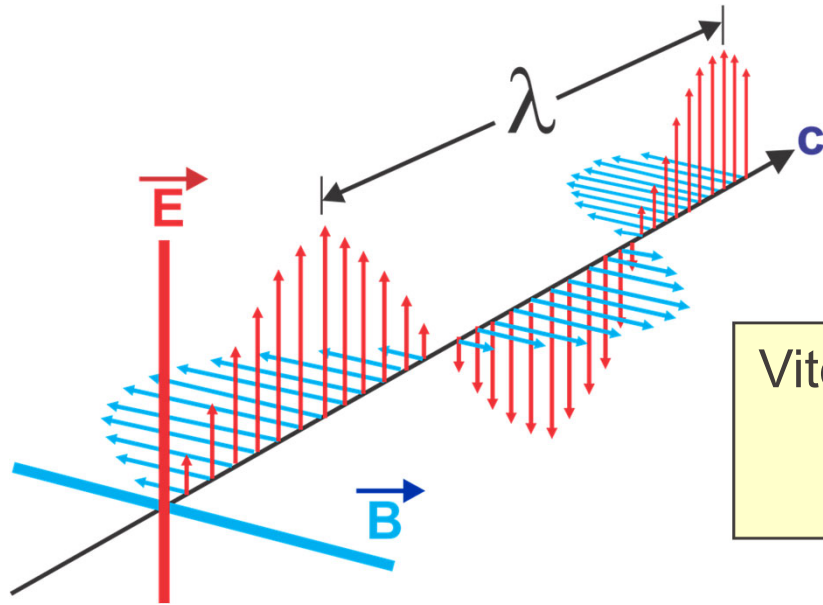
$$E_n = -\frac{Z^2 R_H}{n^2}$$

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

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

N'explique 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



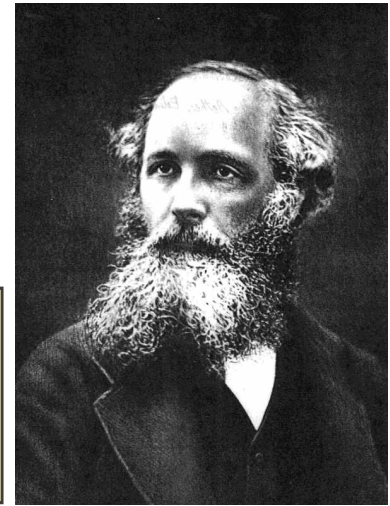
James Clerk Maxwell (1862)

Onde transversale
(propagation \perp perturbation)

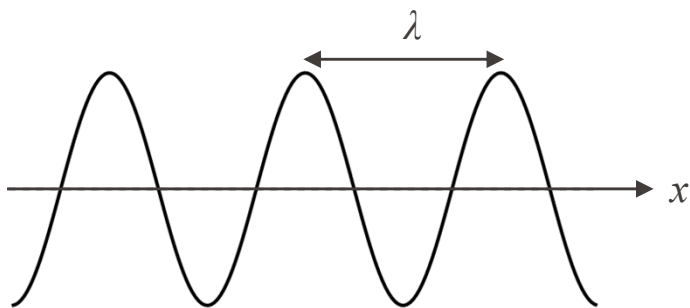
Vitesse de propagation dans le vide

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

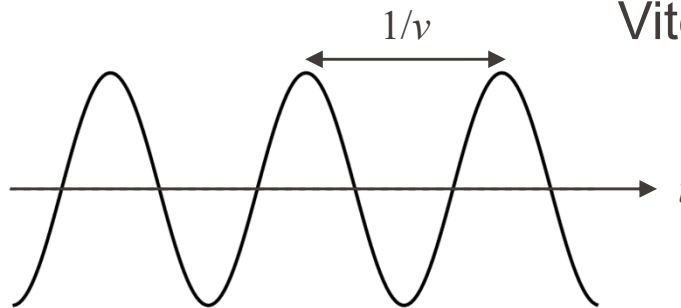
$$c = \lambda \cdot \nu$$



Au temps t

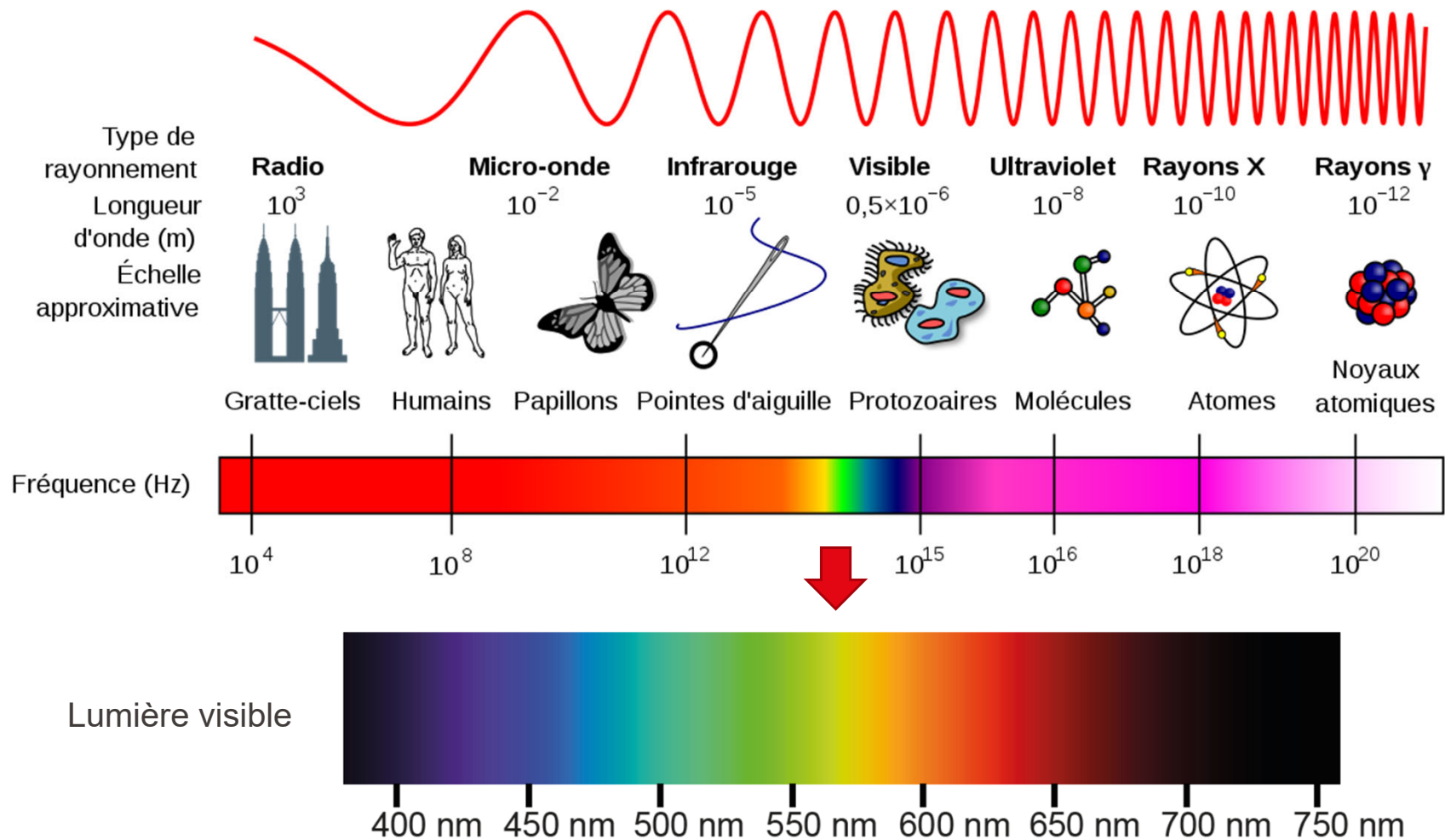


A la position x



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

Lumière : onde électromagnétique



Le photon : Quanta de lumière

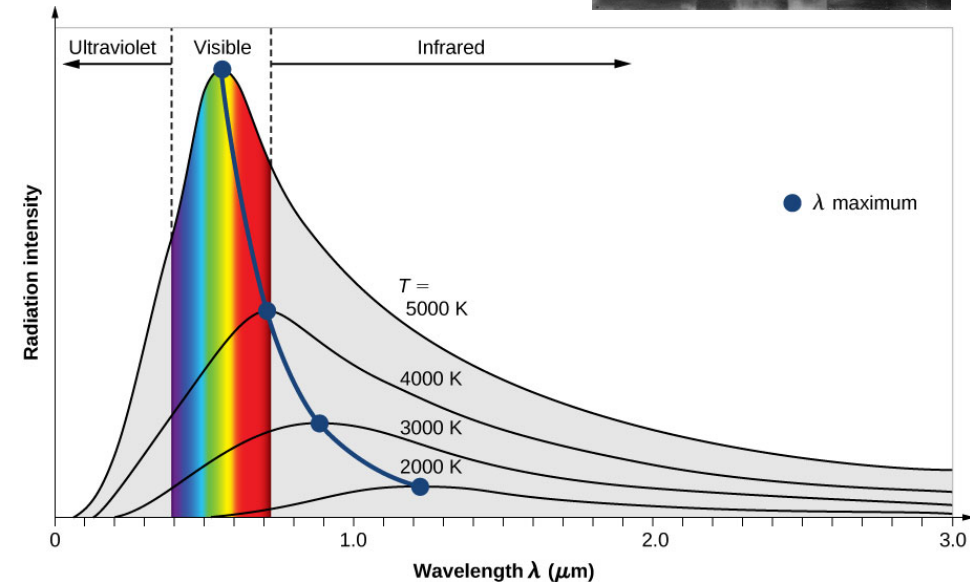
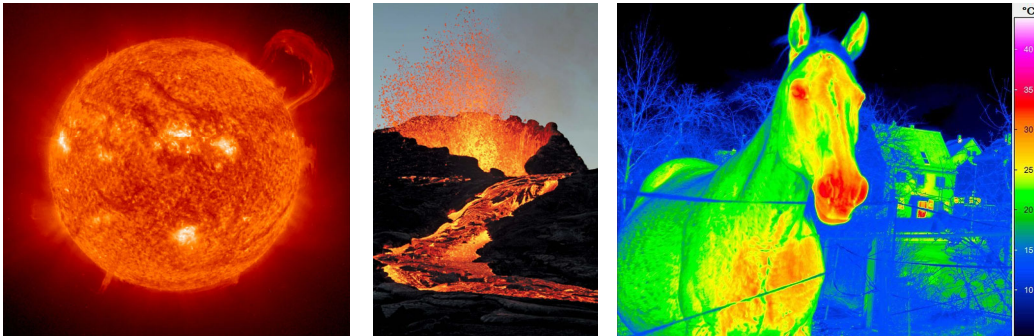
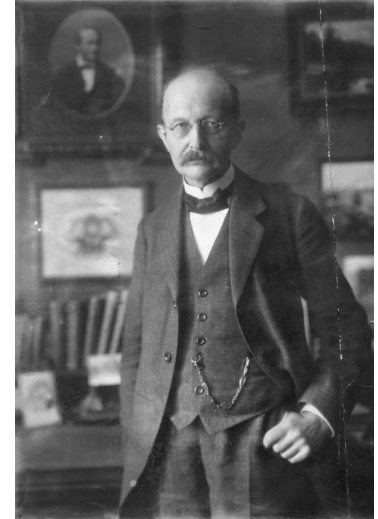
Max Planck (1900)

- 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.

$$|\Delta E| = n \underset{\substack{\uparrow \\ \text{photon}}}{h\nu} \quad U_{\nu}^{\circ}(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

Constante de Planck

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



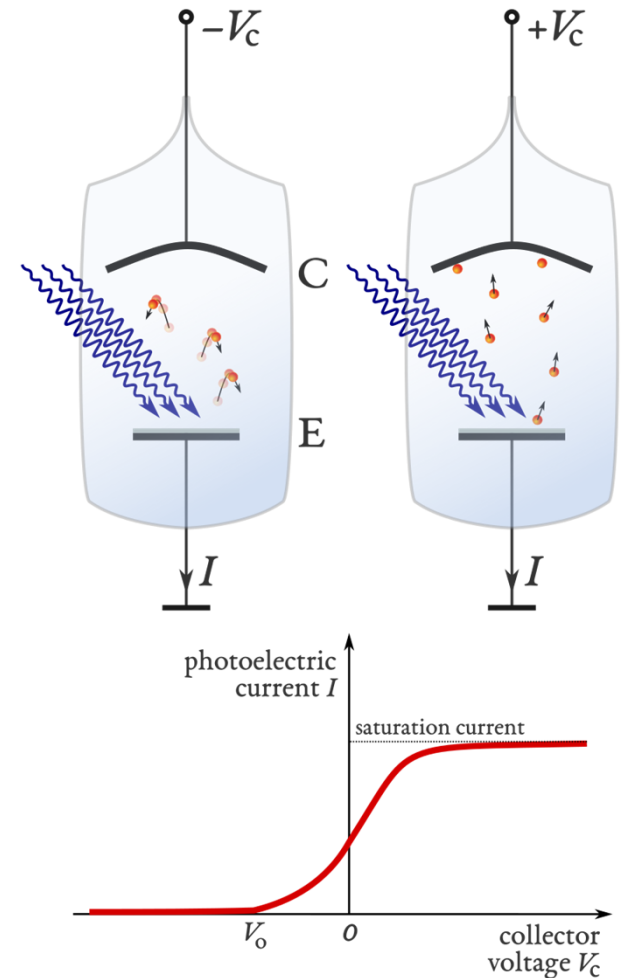
Le photon : Quanta de lumière

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_{sat} mesure le nombre d'électrons émis qui est proportionnel à l'intensité de la lumière

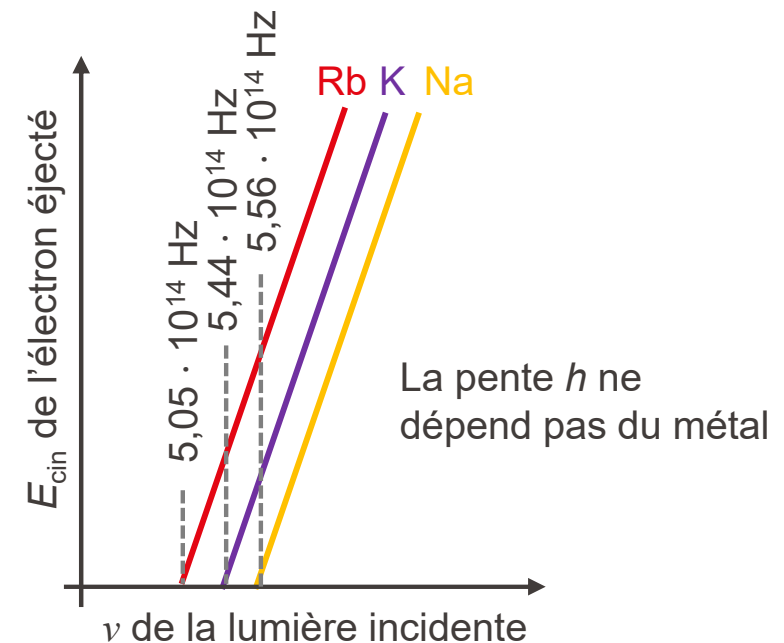
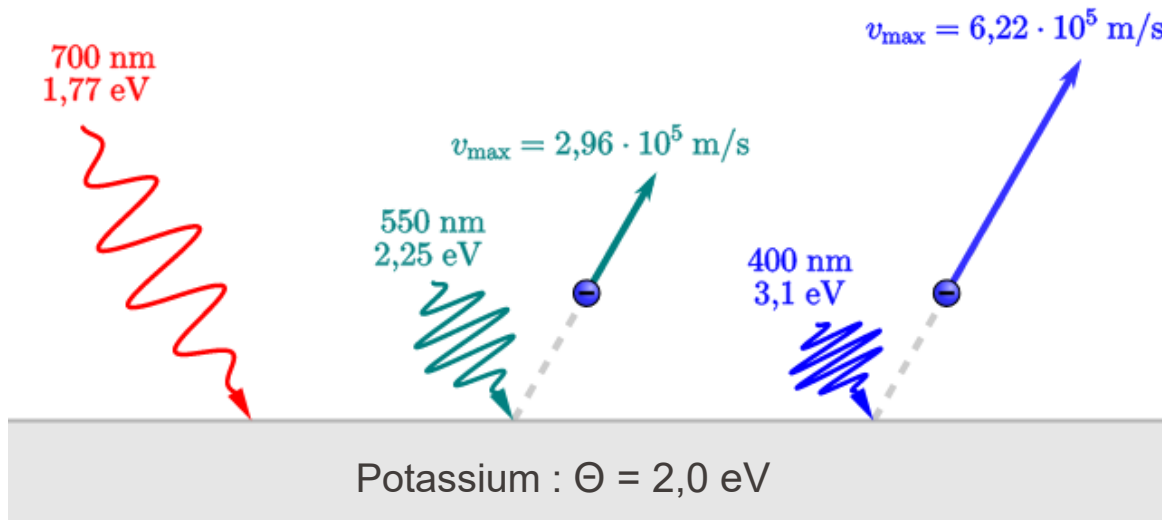


Effet photoélectrique

- Un photon d'un faisceau lumineux transmet son énergie à un électron d'un atome de métal.
- Au-delà d'une énergie seuil Θ (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

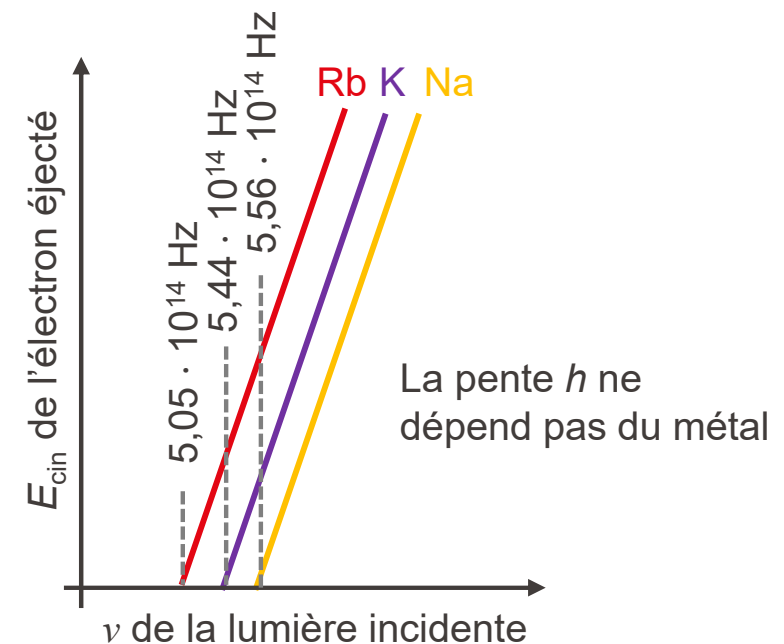
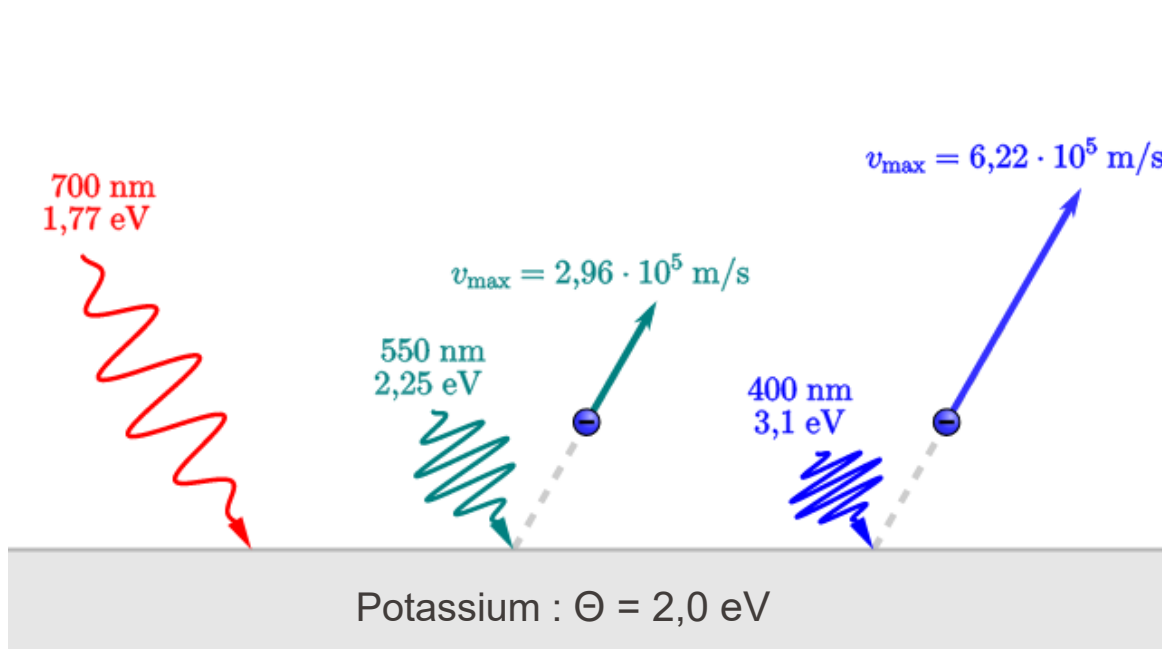
$$E_{\text{cin}} = h\nu - \Theta.$$

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



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.



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

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

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

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

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

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

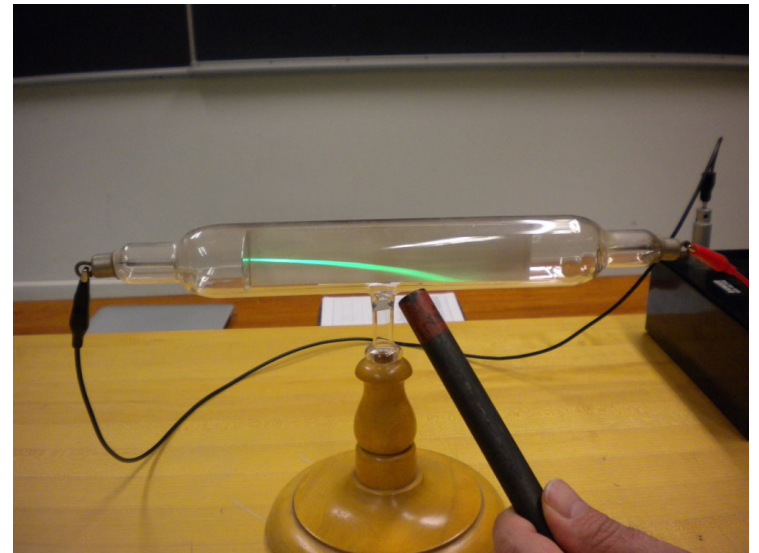
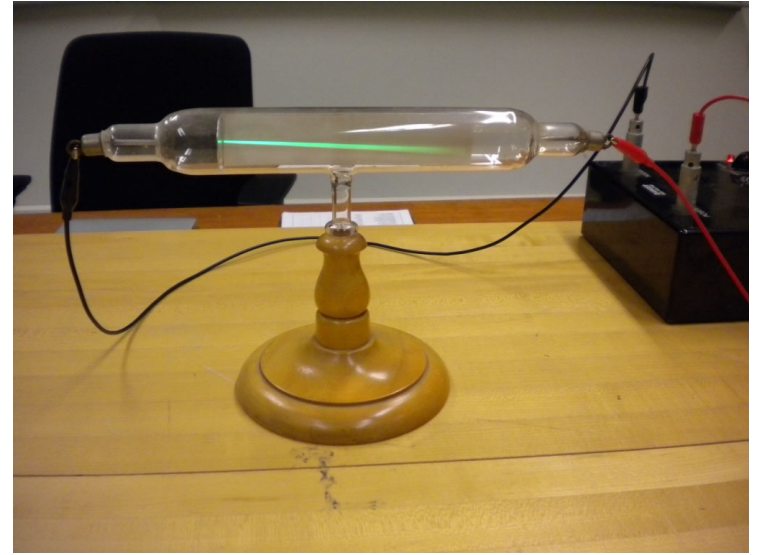
$$\cong 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$$

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

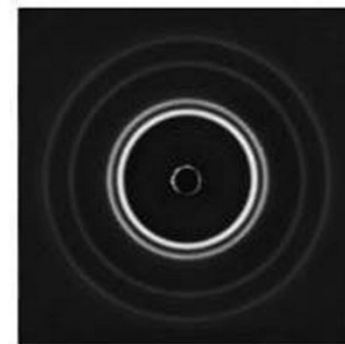
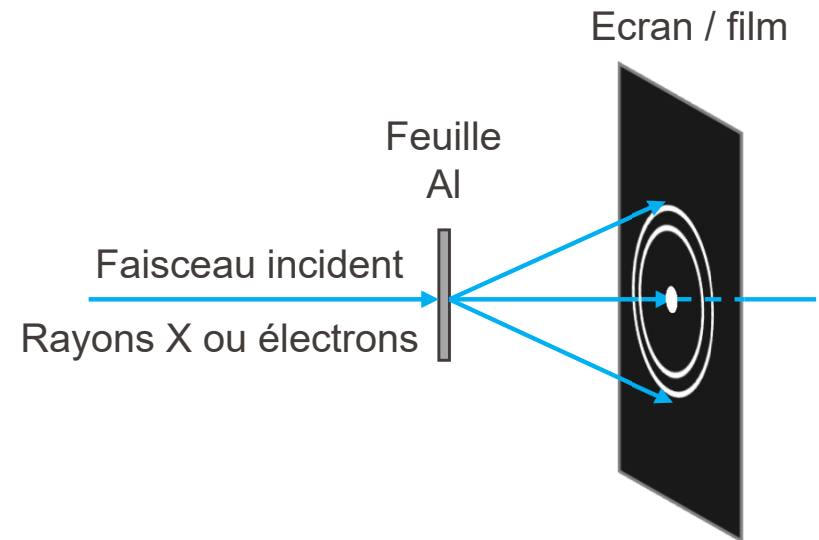


Dualité onde-particule

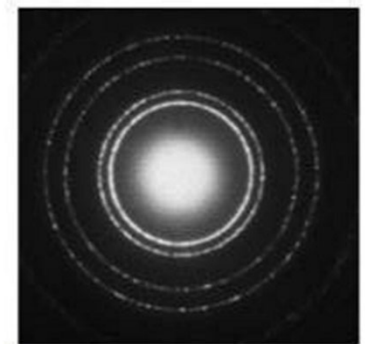
Observation 2 :

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

Nouveauté quantique



Rayons X



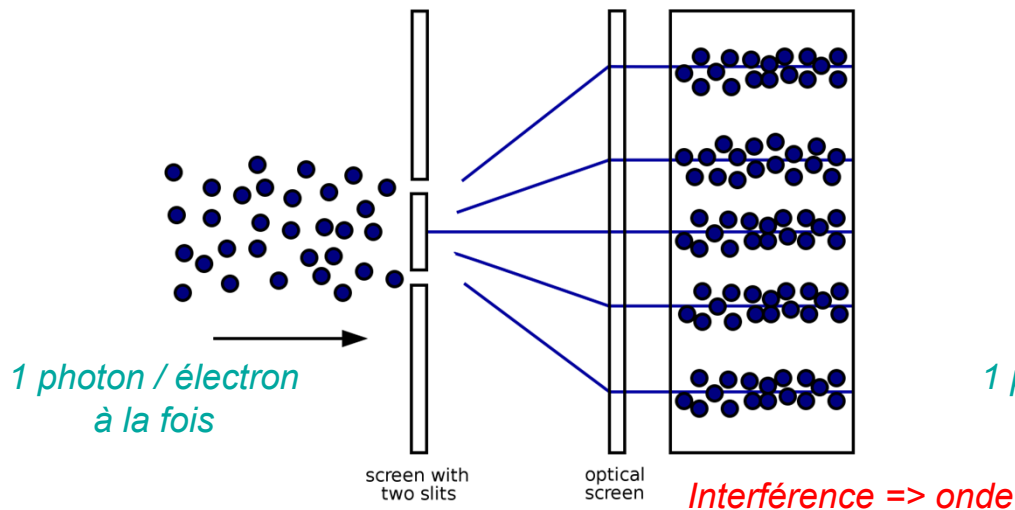
Electrons

Dualité onde-particule

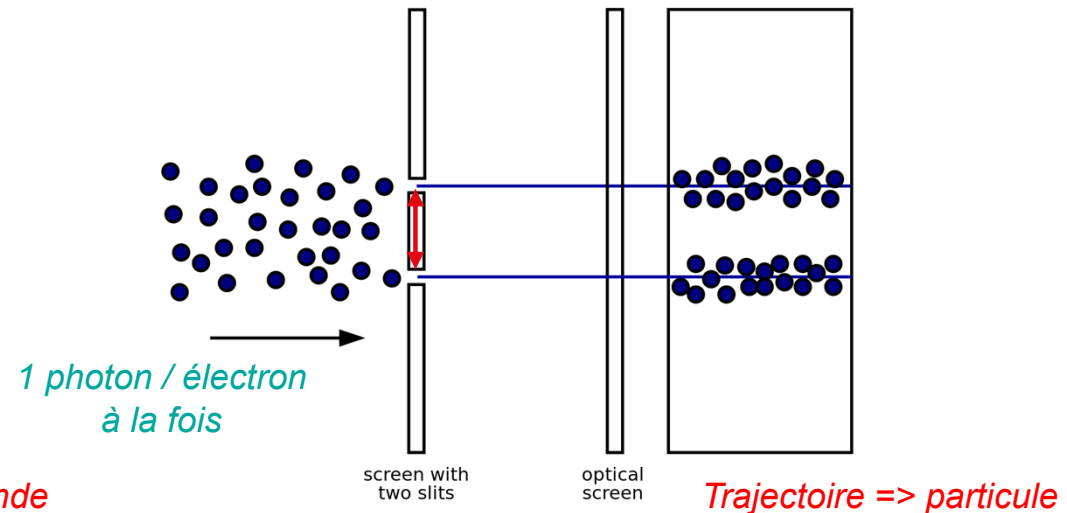
- Les objets quantiques (très petits) ne ressemblent à rien de macroscopique. Suivant comment on les observe ils apparaissent soit plutôt comme une onde, soit plutôt comme une particule. **On ne peut observer simultanément les propriétés d'onde et de particule.**

Double slit experiment

sans détection de la fente



avec détection de la fente



Dualité onde-particule

Louis de Broglie (1924)

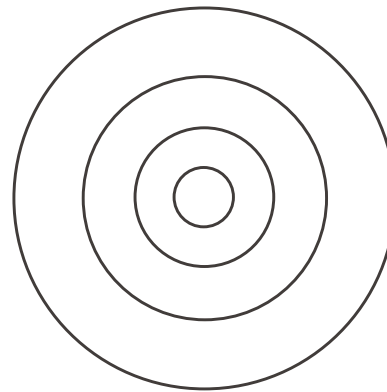
- Fondement de la mécanique quantique
- Toute matière (et pas seulement la lumière) a une nature ondulatoire. La quantité de mouvement p d'une particule est associée à une longueur d'onde λ , appelée longueur d'onde de de Broglie

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

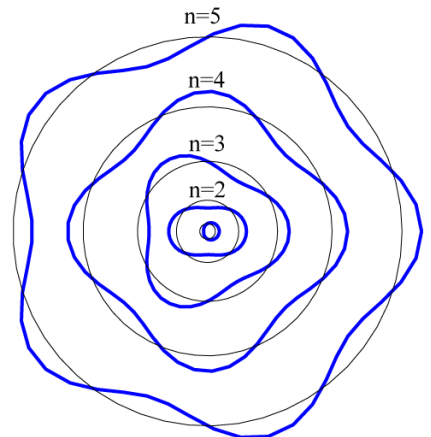
Modèle de l'atome :

Quantification de l'onde associée

Onde stationnaire



Bohr



de Broglie

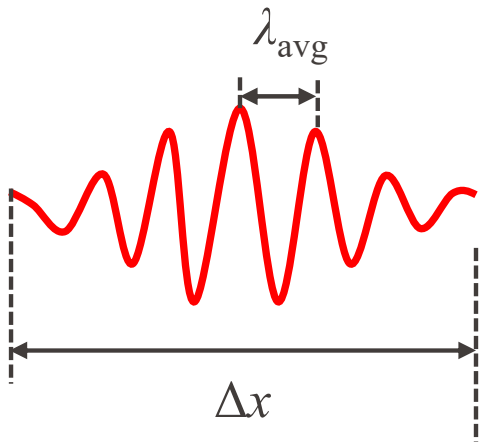


Principe d'incertitude d'Heisenberg

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 λ
 \Rightarrow sur p , suivant Δx

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

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

Incertainitude sur la position x

Constante de Planck

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

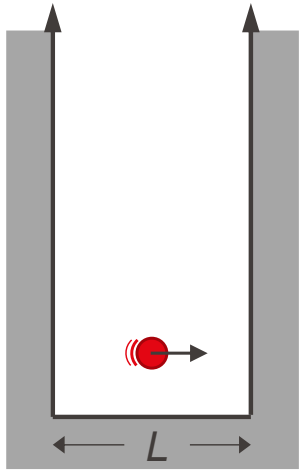
Incertainitude sur la quantité de mouvement
 $p = mv$



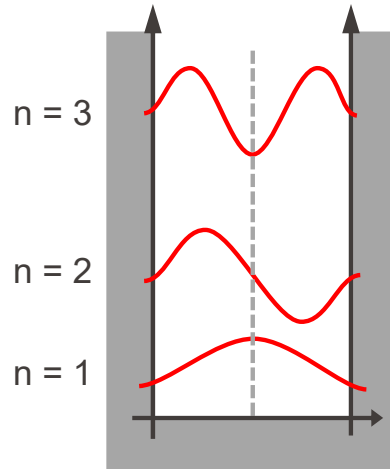
$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{h}{4\pi}$$

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.

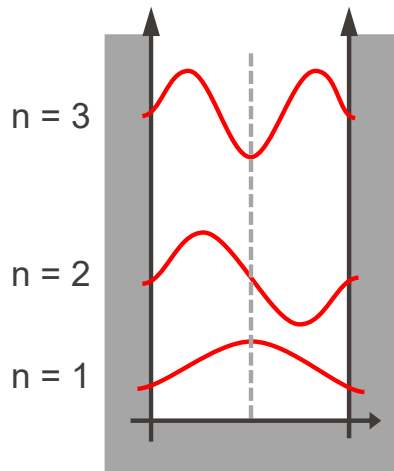


$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}, t) = E\Psi(\mathbf{r}, t)$$

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

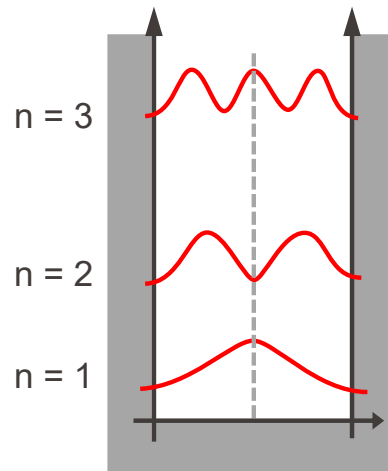
$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ donne la probabilité de trouver une particule au temps t et à la position \mathbf{r} .

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.



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
 $|\Psi(x)|^2$

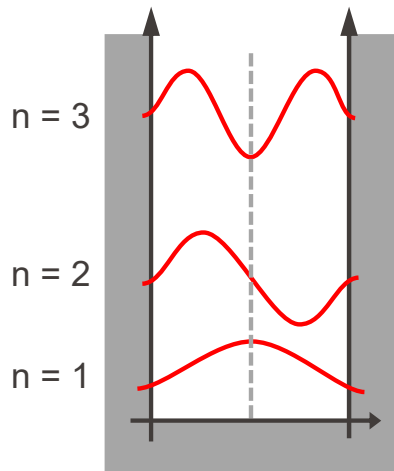
$$\int_0^L \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = 1 - \frac{\sin(2\pi n)}{2\pi n} = 1$$

La particule est forcément dans la boîte. L'intégration de la densité de probabilité sur x est donc de 1.

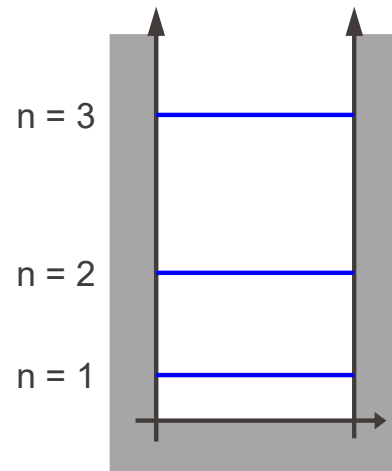
(100% de probabilité de trouver la particule dans la boîte).

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

Particule dans une boîte



Fonction d'onde
 $\Psi(x)$



Energie
de la particule / onde
 E_n

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

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

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

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

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

Résoudre l'équation de Schrödinger veut dire trouver des fonctions d'ondes $\Psi(\mathbf{r})$ inchangées par l'Hamiltonien (vecteurs propres).

$\hat{\mathcal{H}}$ calcule E (valeurs propres) et retourne la même $\Psi(\mathbf{r})$.

Nuage électronique

Erwin Schrödinger (1925)

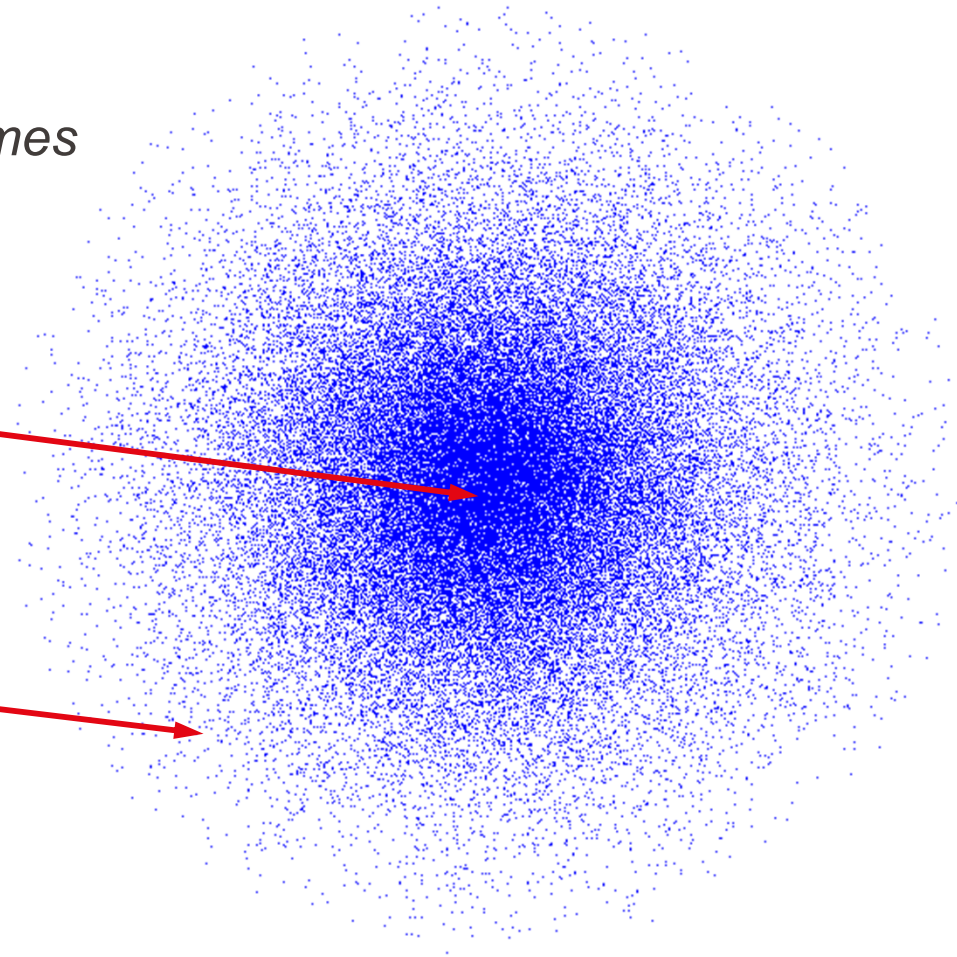
Explique toutes les observations sur les atomes

Modèle probabiliste

Monde quantique non-intuitif

Forte probabilité de
trouver e^-

Faible probabilité de
trouver e^-



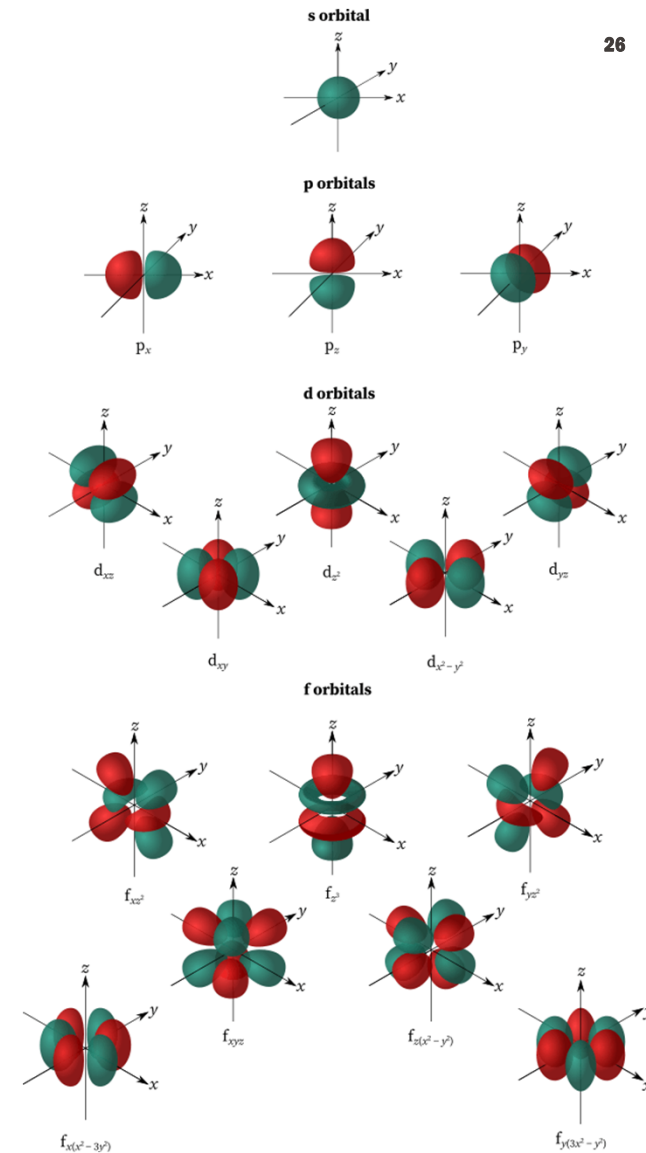
Orbitales atomiques

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

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

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

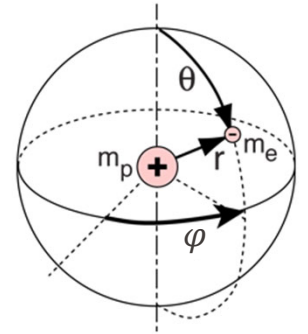
- Les fonctions d'ondes des électrons dans les atomes sont appelés **orbitales atomiques**. Elles sont indépendantes du temps (états stationnaires).
- Calculable analytiquement pour l'atome d'hydrogène (1 p⁺ + 1 e⁻). Approximé pour les systèmes plus complexes à partir des résultats de H (orbitales hydrogénoïdes).



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.

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r,\theta,\varphi) = R_{n,\ell}(r)Y_{\ell,m_\ell}(\theta,\varphi)$$



Un ensemble de **3 nombres quantiques** (n, ℓ, m_ℓ) caractérise chaque orbitale.

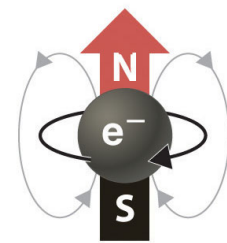
Exemple : $n = 2, \ell = 1, m_\ell = 1$

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

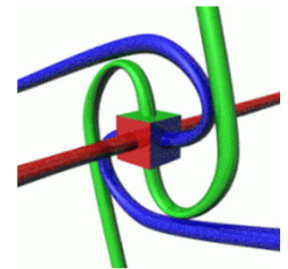
Spin de l'électron

Pour décrire l'électron dans une orbitale, il faut ajouter un 4^{ème} nombre quantique, le nombre quantique de **spin** m_s .

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



Classique



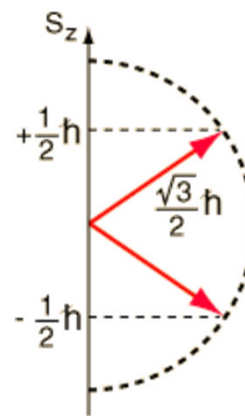
Quantique

Deux valeurs de spin sont observables pour l'électron :

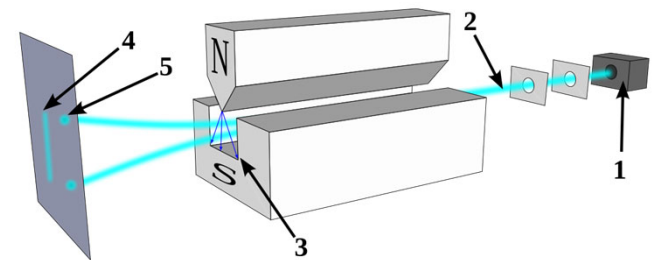
spin up (+1/2) et spin down (-1/2)



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



Expérience de Stern et Gerlach



Atomes d'Ag dans un champ magnétique
(1 électron célibataire)

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	ℓ	m_ℓ	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 ψ</i>	<i>Formes des ψ</i>	<i>Orientations des ψ</i>	<i>Moment magnétique intrinsèque de e^-</i>

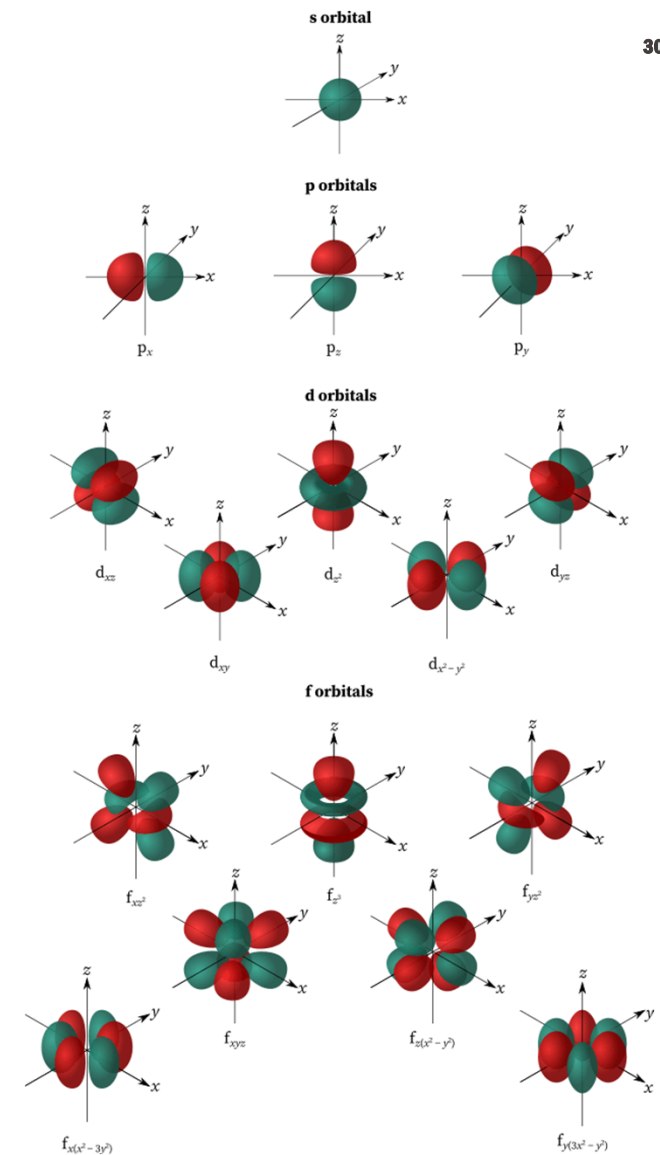
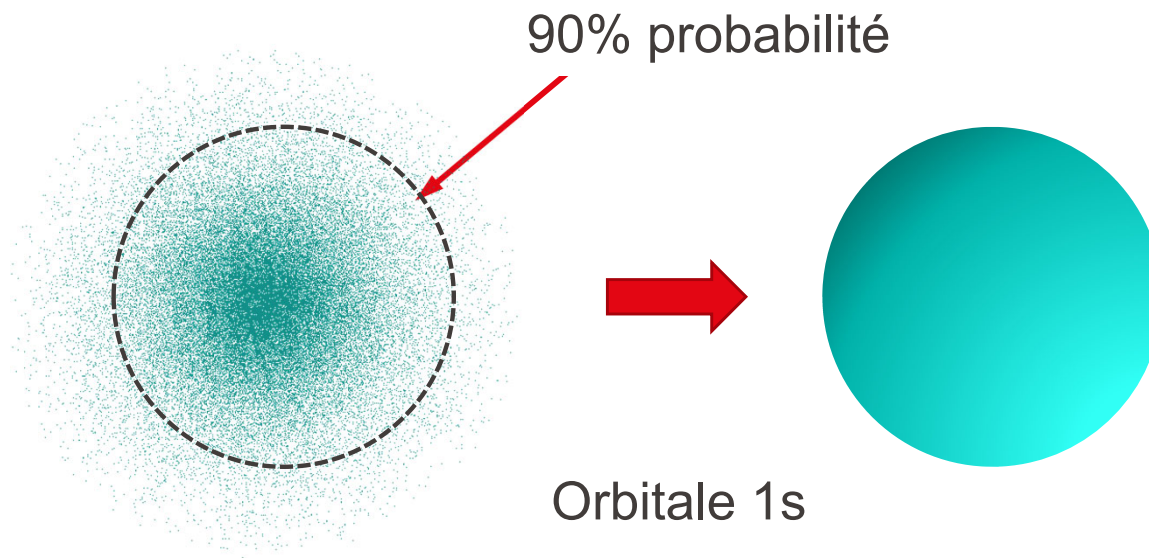
Les nombres quantiques ne peuvent pas avoir n'importe quelles valeurs.

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

Orbitales atomiques

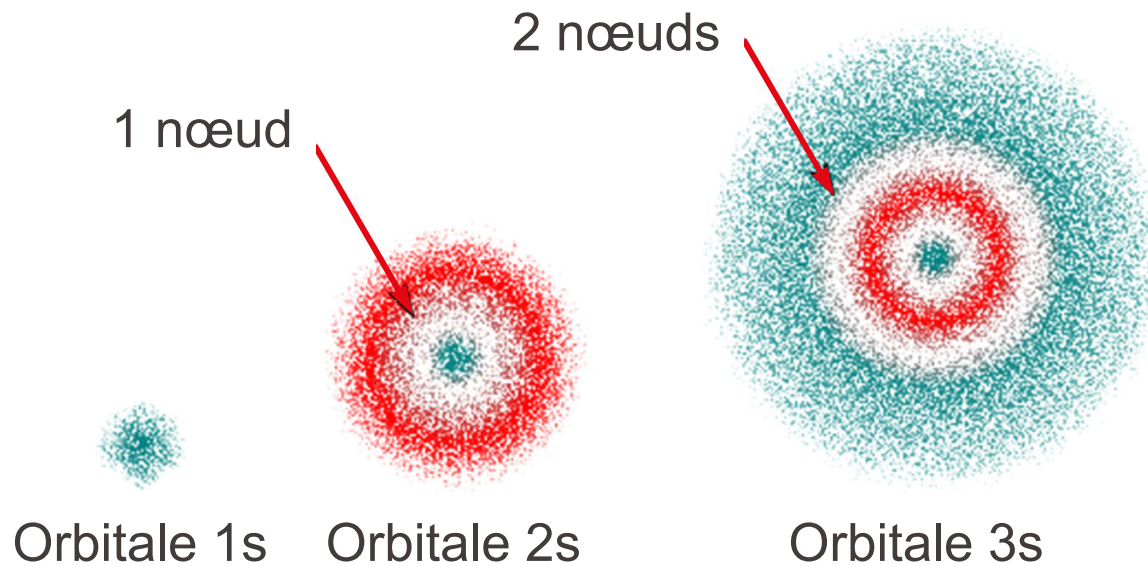
Différentes formes en fonction des nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ).

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

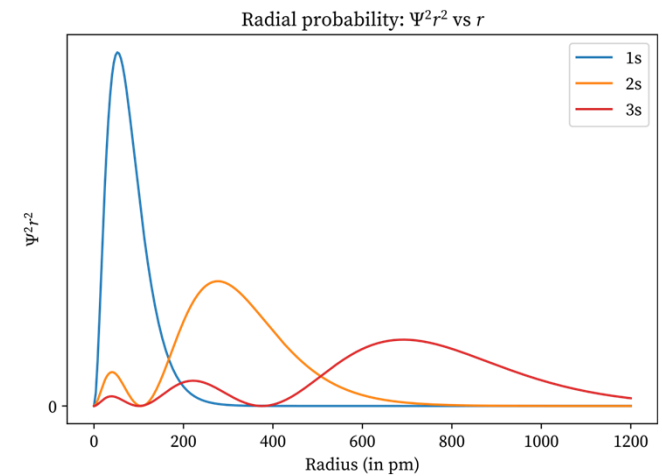


Orbitales atomiques

Nœud : 0% de probabilité de trouver e^-

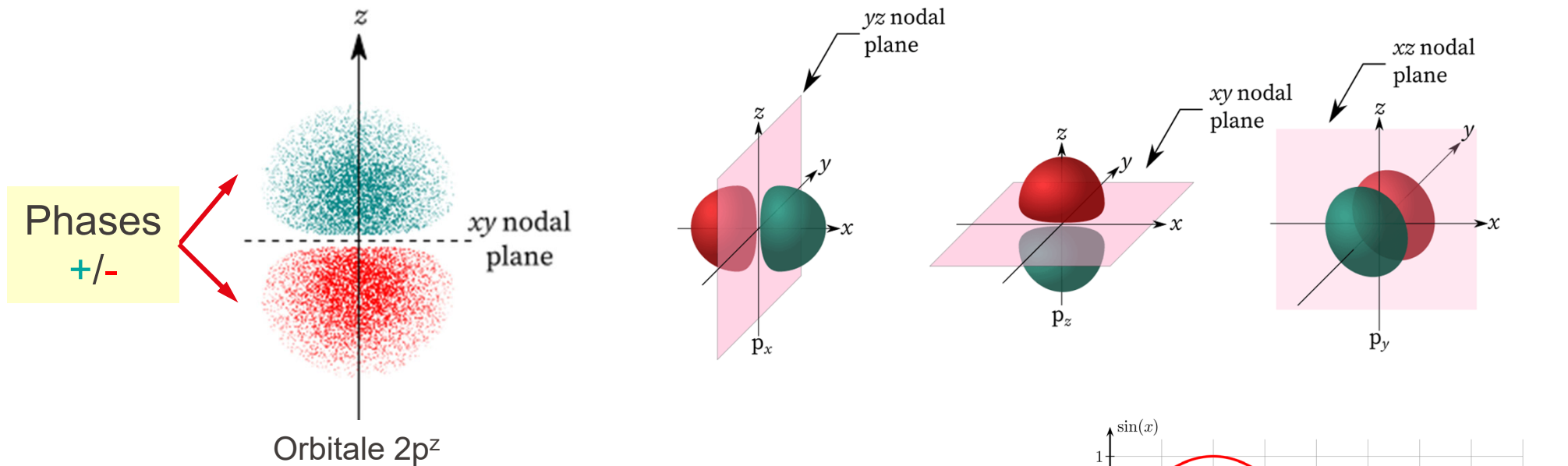


$n \rightarrow$ *Etendues radiales des Ψ*



Orbitales atomiques

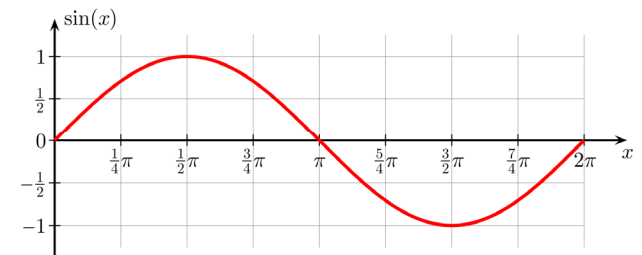
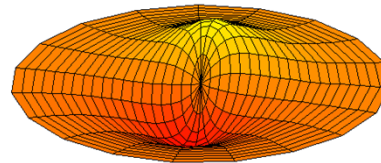
Orbitales = harmoniques sphériques = ondes sphériques stationnaires
(modes vibration en 3D \Rightarrow plusieurs orientations)



La phase change au cours du temps

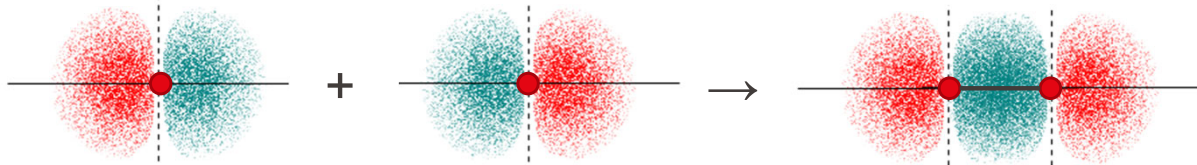
$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) \psi_n(\mathbf{r}).$$

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

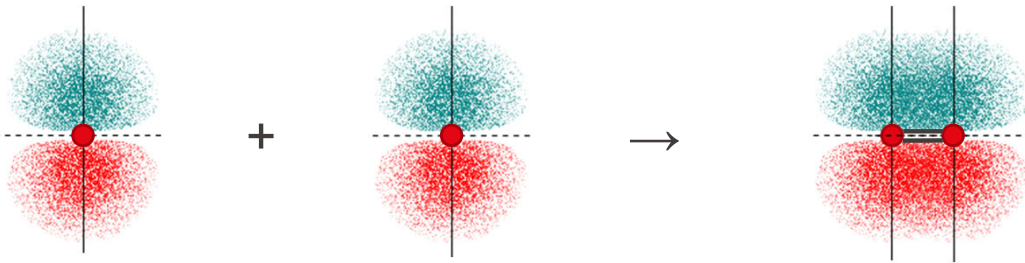


Harmoniques sphériques: <https://youtu.be/Ziz7t1HHwBw>

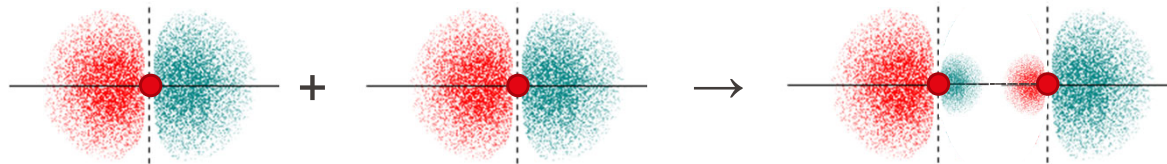
Combinaison d'orbitales atomiques



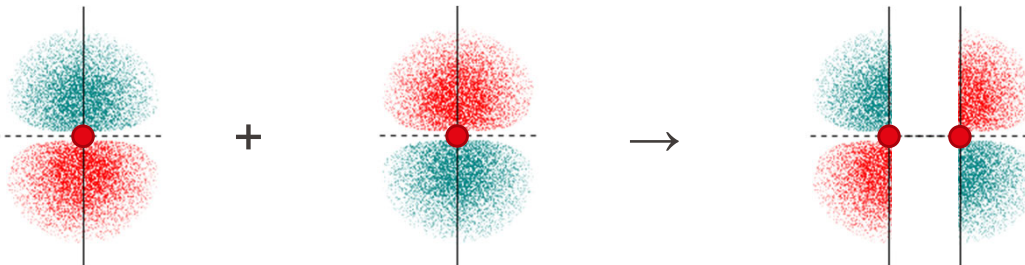
Combinaison liante σ



Combinaison liante π



Combinaison anti-liante σ^*



Combinaison anti-liante π^*

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, ℓ, m_ℓ) , 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 ℓ** .

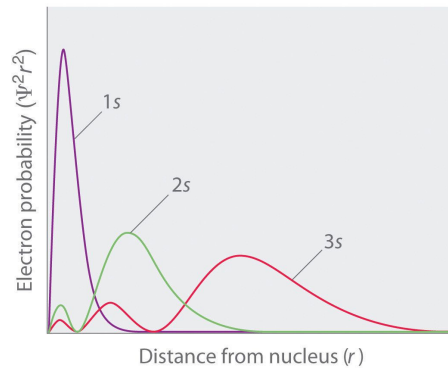
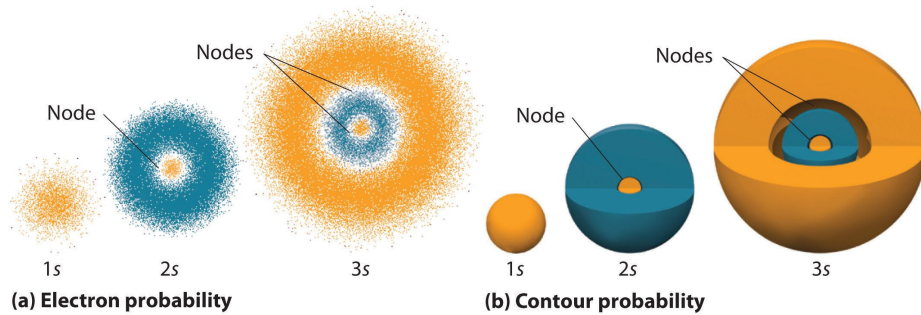
Couches, sous-couches et orbitales

Couches	Sous-couches	Orbitales	Electrons
n = 3	$\ell = 2$ (d)	-2 -1 0 1 2 3d	$2 \times 5 = 10 e^-$
	$\ell = 1$ (p)	-1 0 1 3p	$2 \times 3 = 6 e^-$
	$\ell = 0$ (s)	0 3s	$2 \times 1 = 2 e^-$
			18 e ⁻
n = 2	$\ell = 1$ (p)	-1 0 1 2p	$2 \times 3 = 6 e^-$
	$\ell = 0$ (s)	0 2s	$2 \times 1 = 2 e^-$
			8 e ⁻
n = 1	$\ell = 0$ (s)	0 1s	$2 \times 1 = 2 e^-$
			2 e ⁻

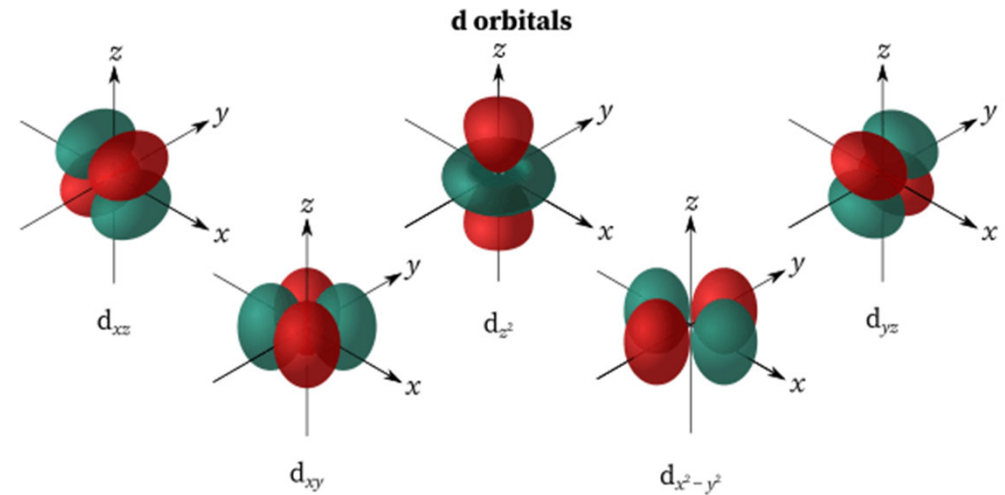
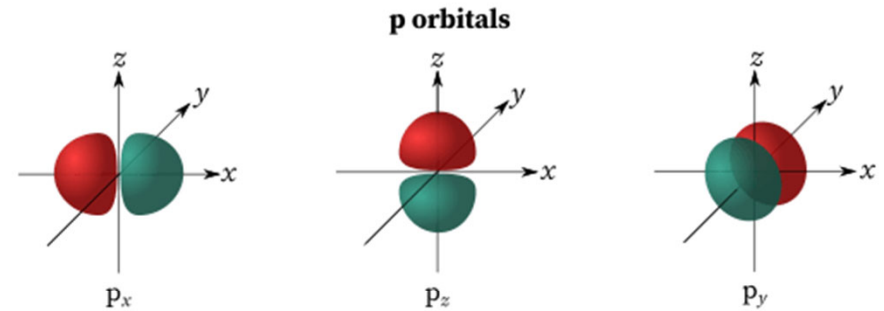
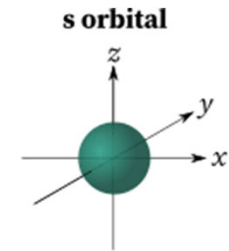
Nb d'orbitales \rightarrow sous-couche
 $2 e^- / \text{orbitale (spin } \pm 1/2)$ \rightarrow couche

Orbitales s, p, d

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

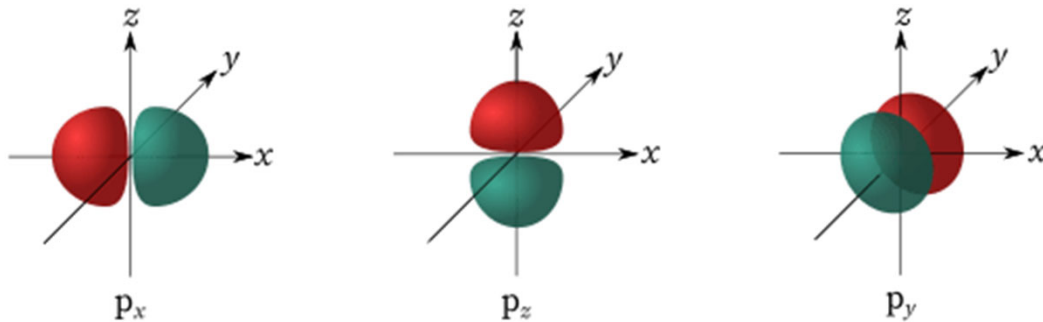


(c) Radial probability



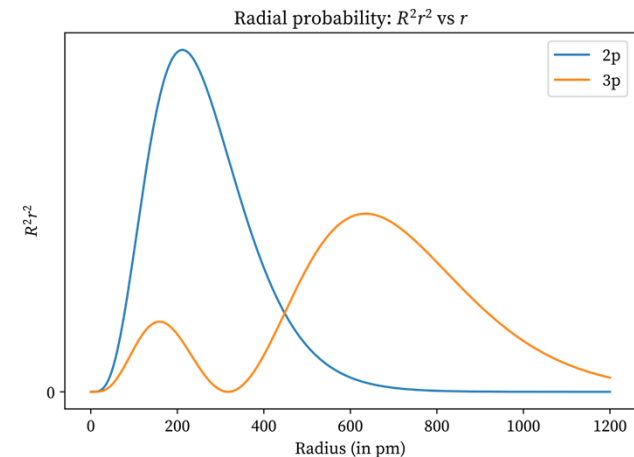
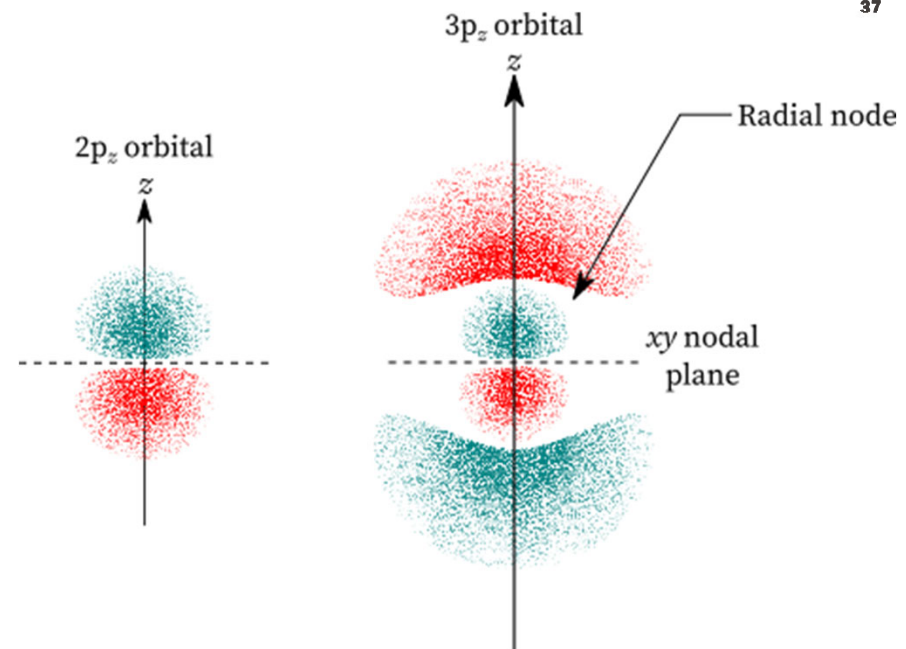
Orbitales s, p, d

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 $m_\ell = -1, 0, +1$



Exemple fonction d'onde

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

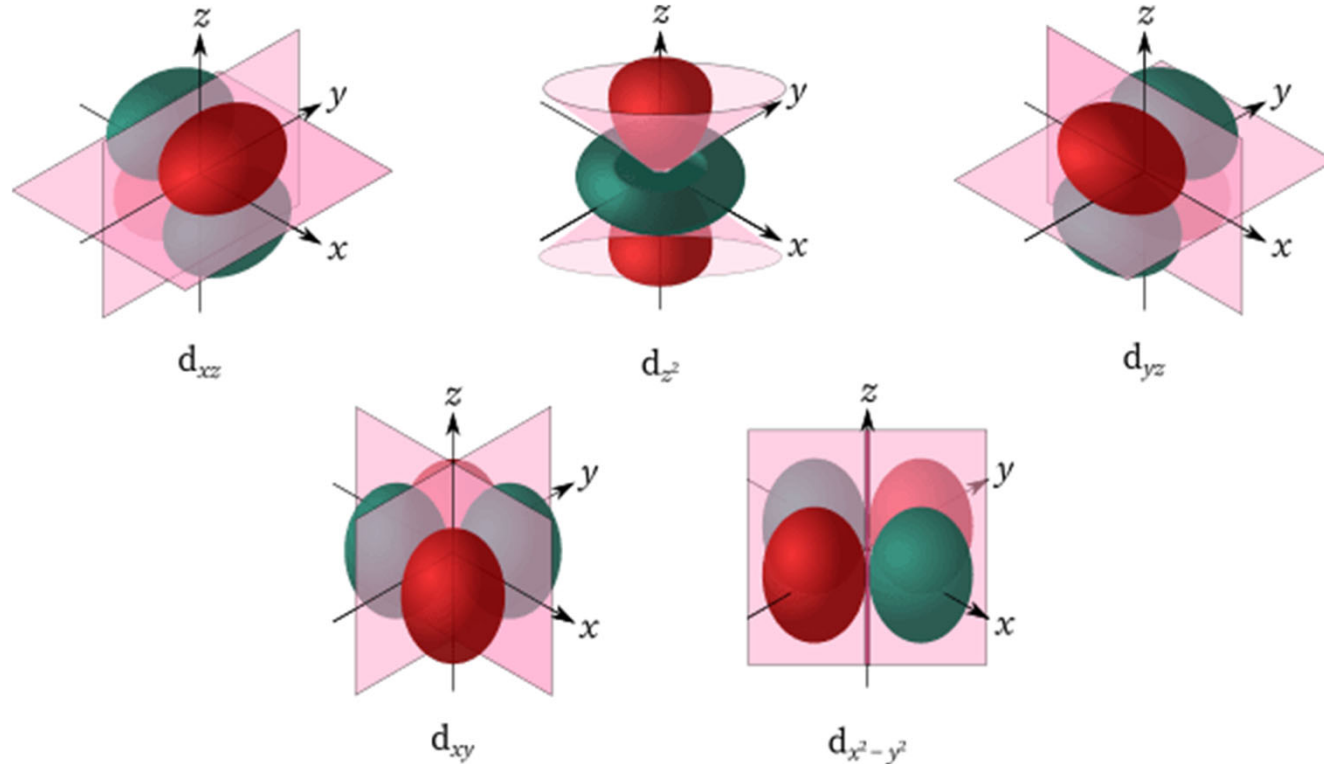


Orbitales s, p, d

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 $l \rightarrow$ désigné par une lettre (s, p, d, f)

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

$1s^2 2s^2 2p^3$ $\begin{cases} \rightarrow 2 \text{ électrons dans l'orbitale } 1s \\ \rightarrow 2 \text{ électrons dans l'orbitale } 2s \\ \rightarrow 3 \text{ électrons dans les orbitales } 2p \end{cases}$

$Z = Nb(p^+)$

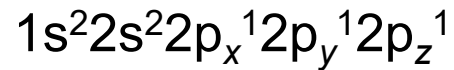
14.0067	7	
1402.3	3.04	
N		+5
		+4
		+3
		+2
		+1
		-1
		-2
azote		-3
$1s^2 2s^2 2p^3$		

Atome neutre : $Nb(e^-) = Z$

Configuration électronique

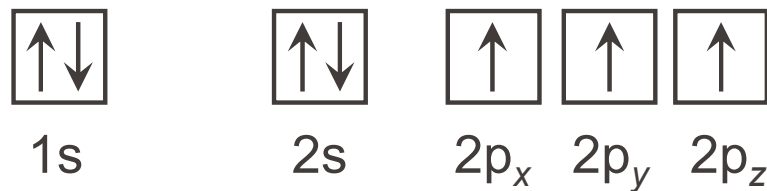
Notation spdf étendue

Distribution des électrons dans les orbitales




- Représentation des «**cases quantiques**» :


Orbitales d'un même type représentées par des carrés



e⁻ appariés (up + down, orbitale pleine)
e⁻ célibataires (up, orbitale demi-remplie)

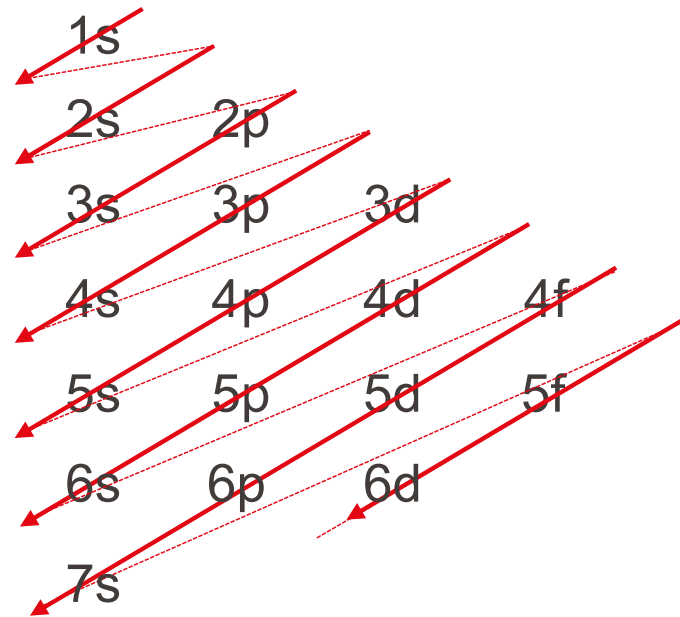
- Electrons représentés par des flèches


Spin up (+1/2)


Spin down (-1/2)

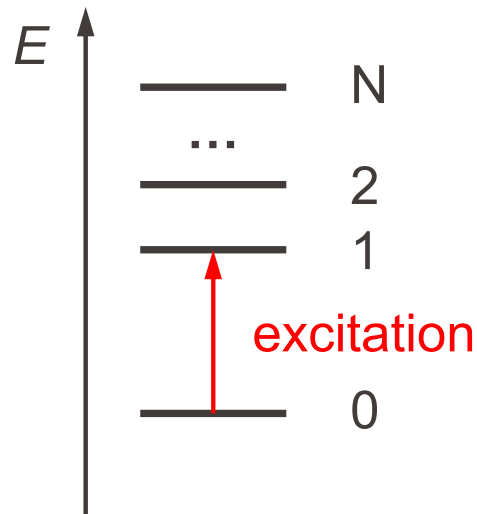
Répartition des électrons autour du noyau

- 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)



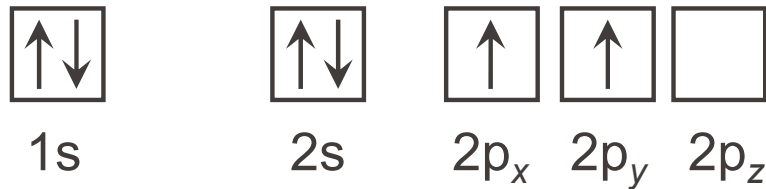
Pour un atome, l'état fondamental s'établit à l'aide de:

- 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

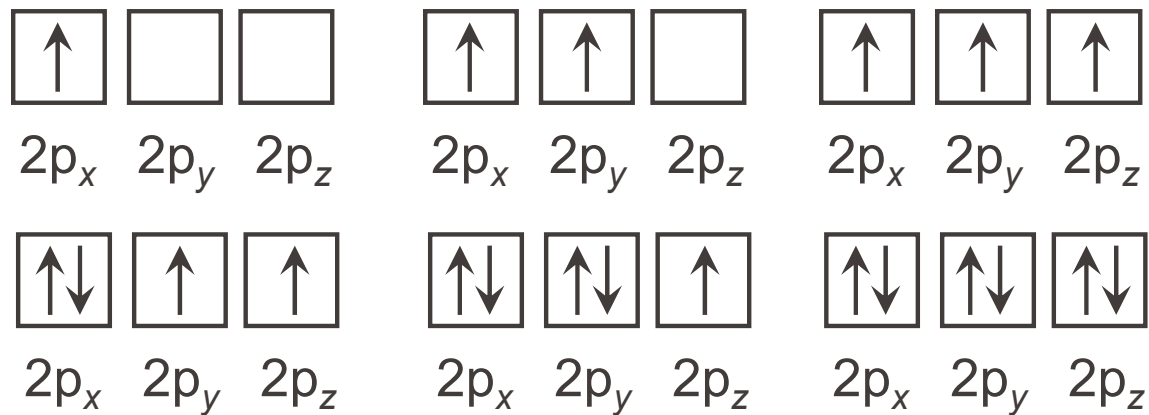
Règle de Hund

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

- Exemples : configuration électronique du carbone (6 électrons)

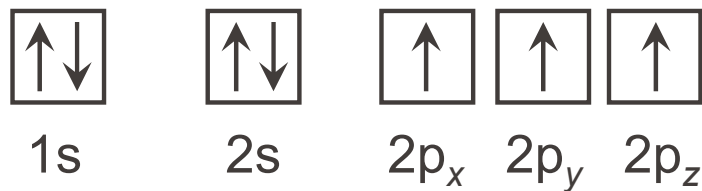


Les 3 orbitales atomiques p ($\ell = 1$) se remplissent donc ainsi :



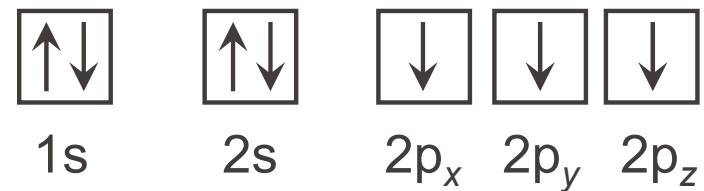
Règle de Hund

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



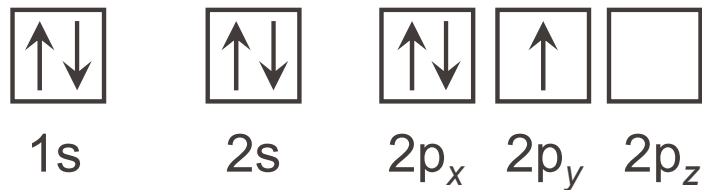
Correct

=

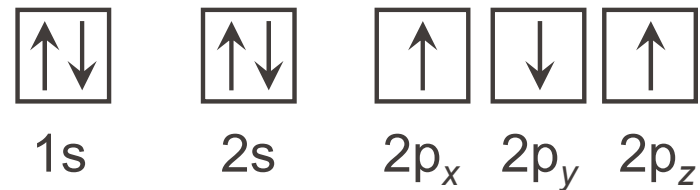


Correct

≠



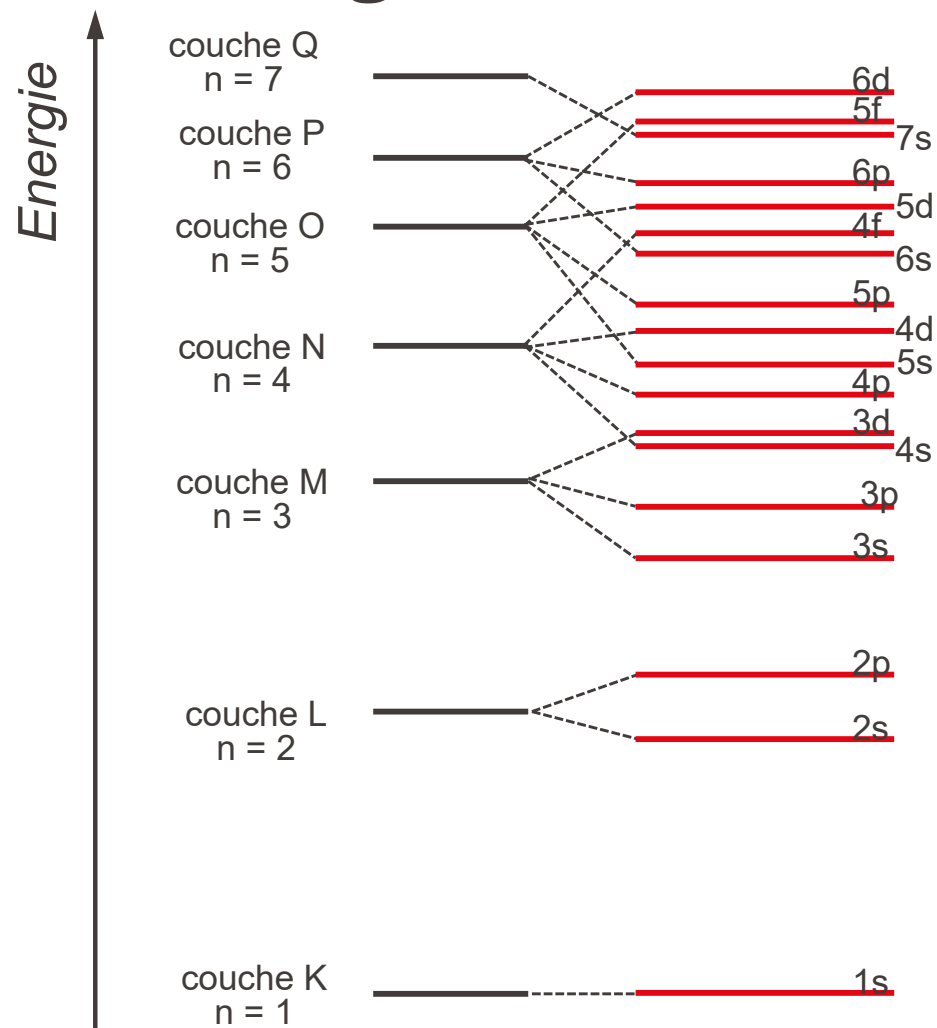
Incorrect



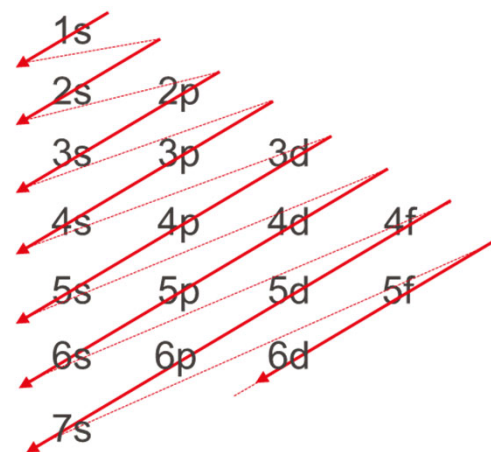
Incorrect

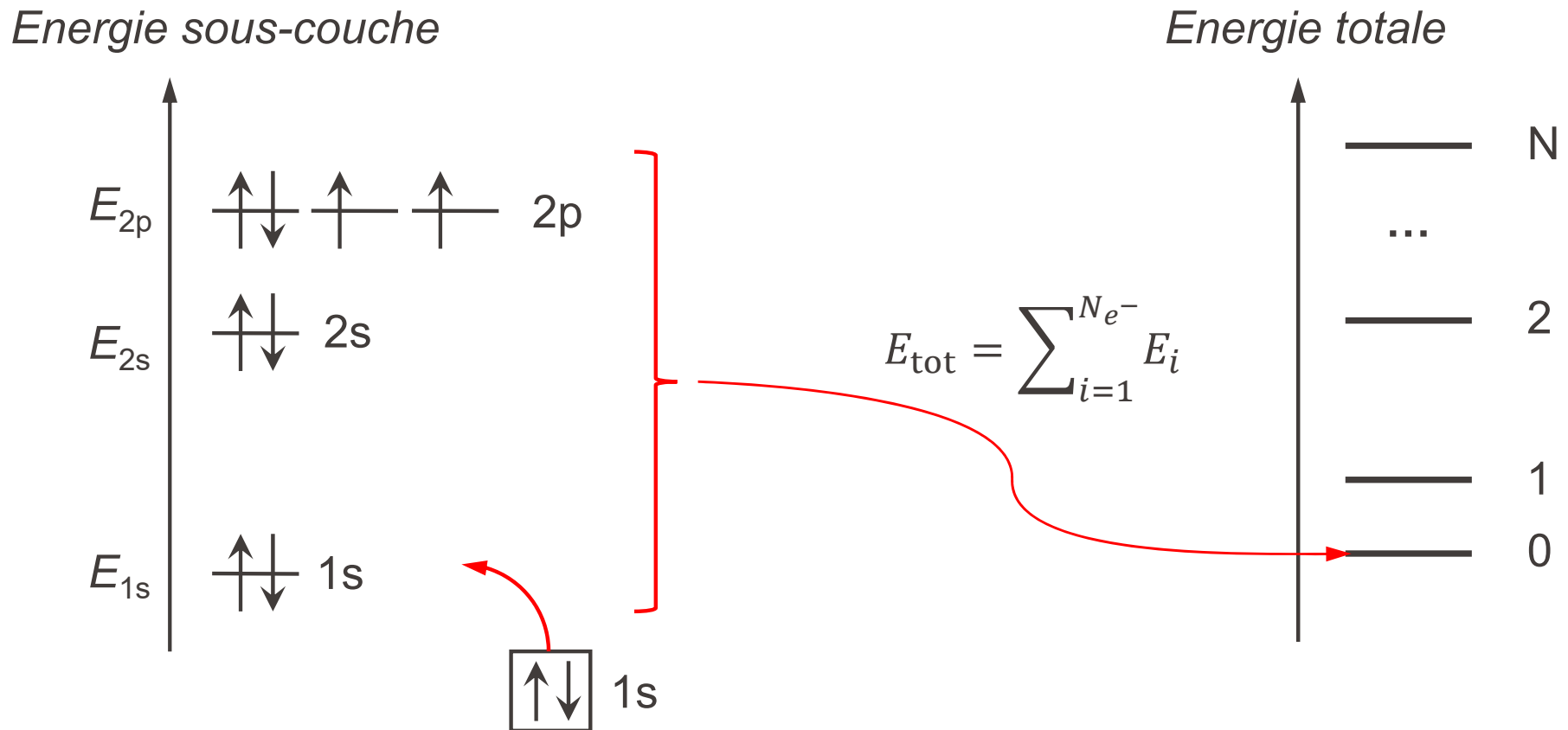
← Spins 2p pas max // →

Energie des couches et des orbitales



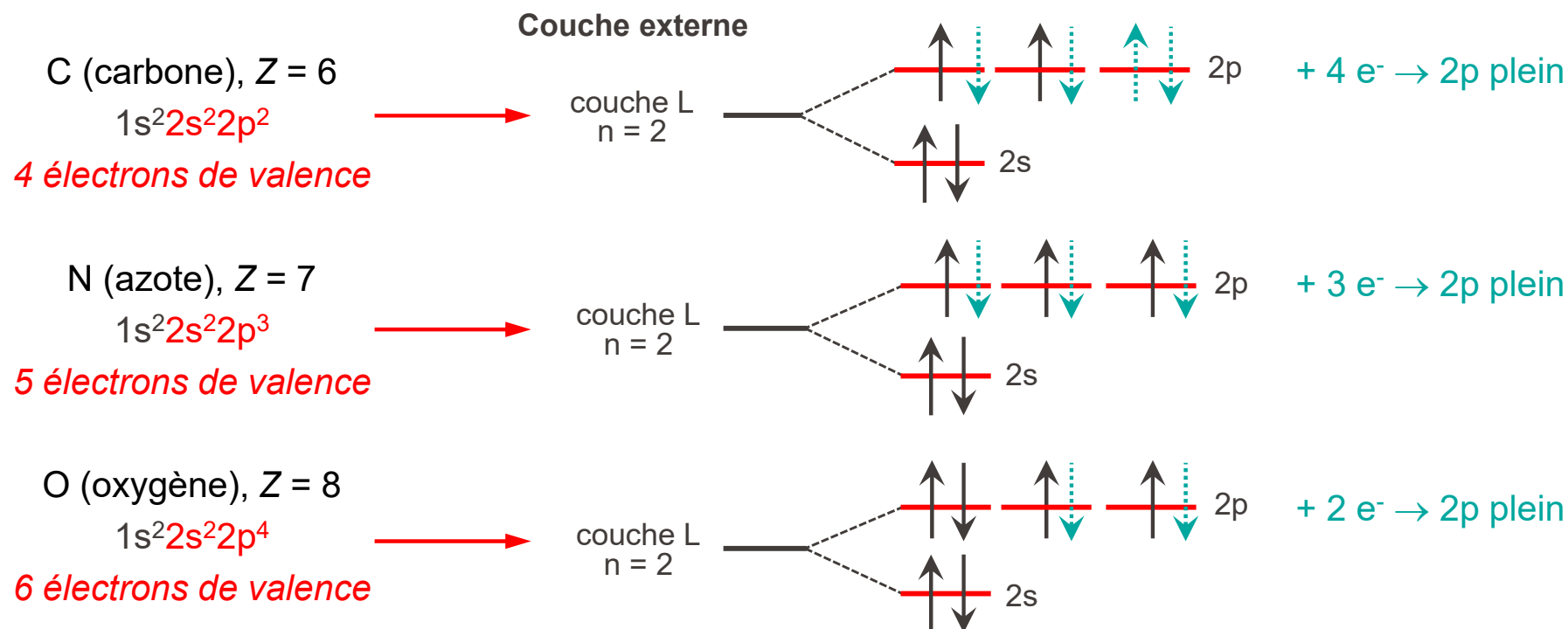
- Atomes à 1 e⁻ : Energie sous-couches = énergie couche.
- Atomes à plusieurs e⁻ : Séparation des énergies des sous-couches à l'intérieur d'une couche.
 - 1) Effets d'écran \Rightarrow diminution charge nucléaire effective ressentie par les e⁻ les plus externes.
 - 2) Répulsions électronique \Rightarrow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





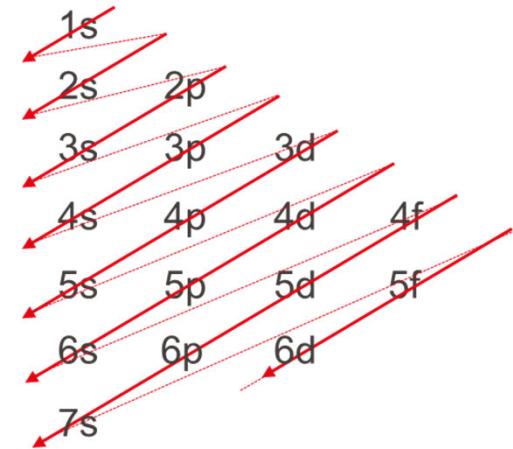
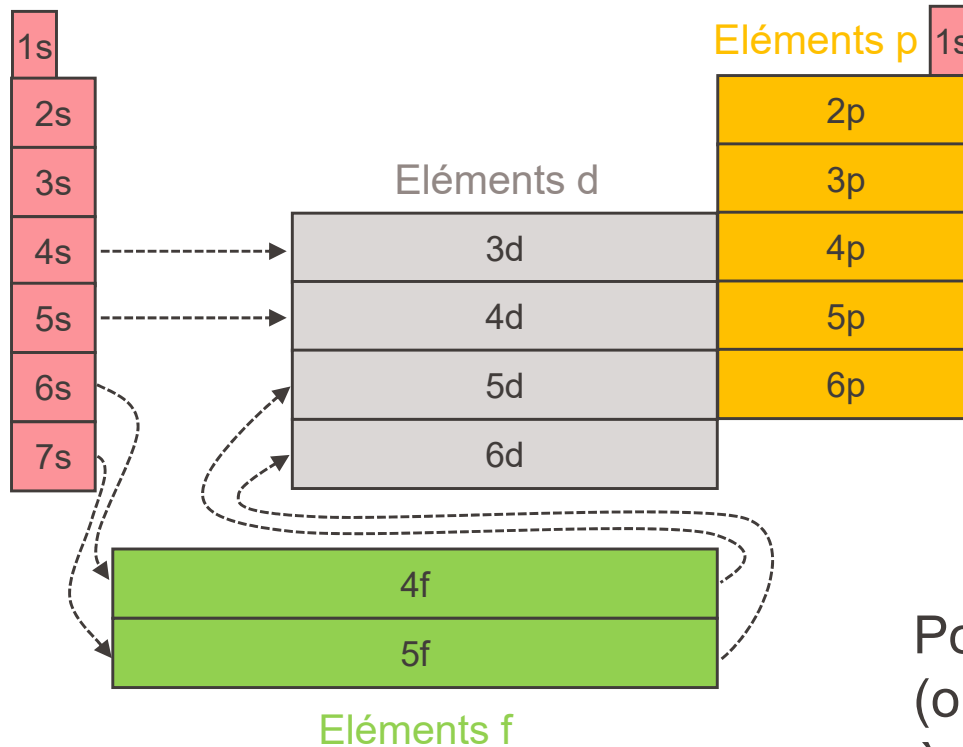
Electrons de valence

- 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

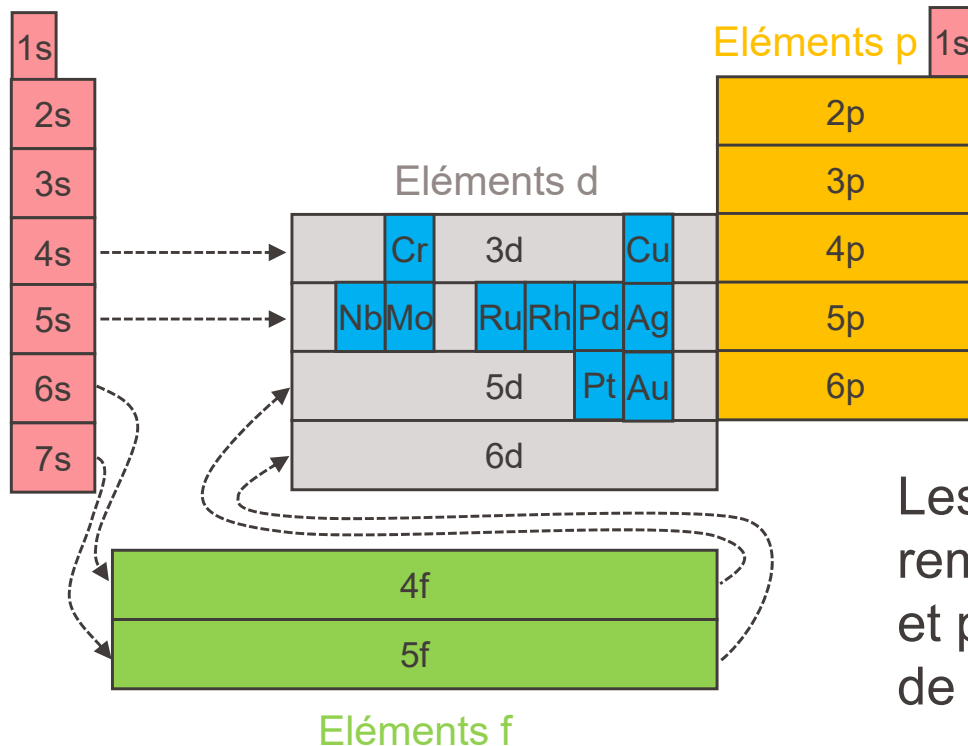
Eléments s



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 : $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ (au lieu de $4s^2 3d^4$)
- Cu : $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ (au lieu de $4s^2 3d^9$)

- **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 Na^+)
- **Anion** : Ion chargé négativement (par ex. Cl^-).

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

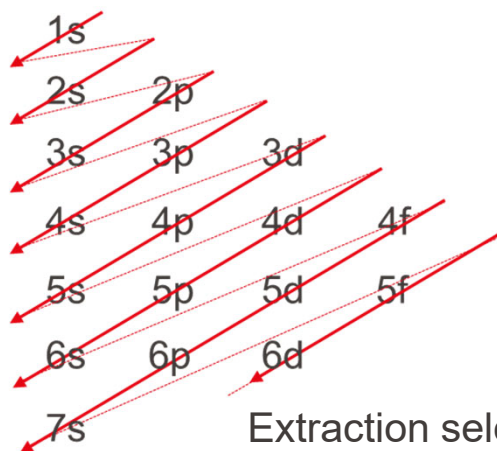
La charge la plus stable dépend de la configuration électronique et de l'énergie qu'il faut pour enlever ou ajouter les e^- .

Exceptions au principe de l'Aufbau

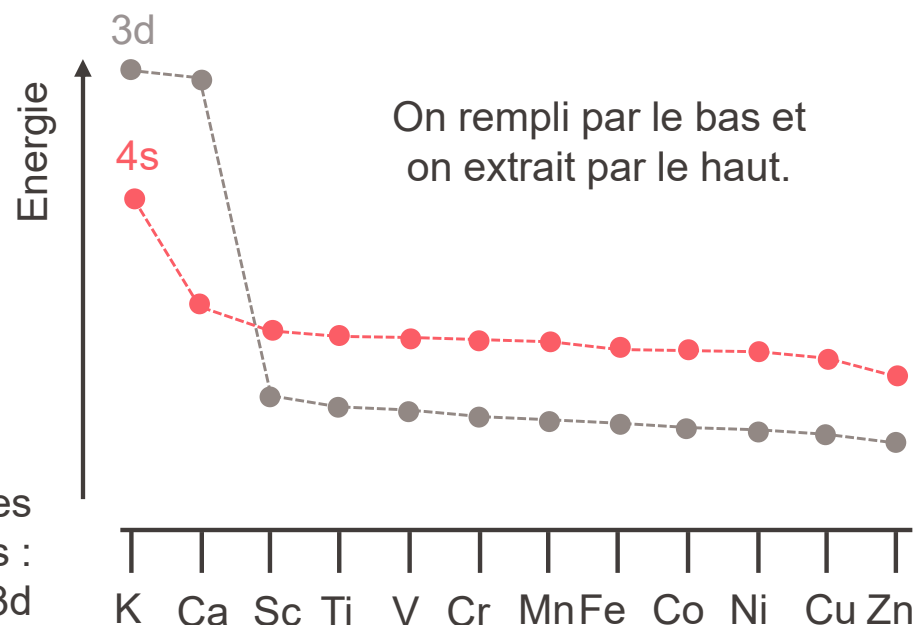
Cations des éléments d (cations des métaux de transition)

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



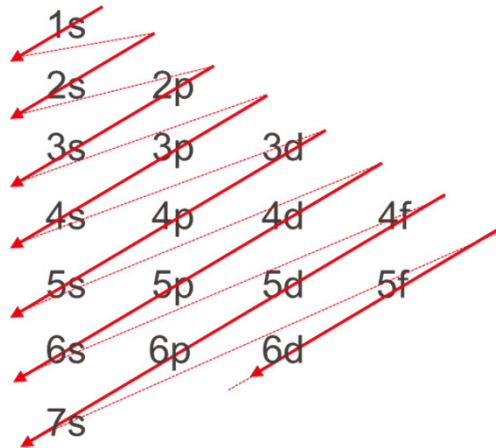
Extraction selon énergie des sous-couches remplies :
4s puis 3d



Question

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

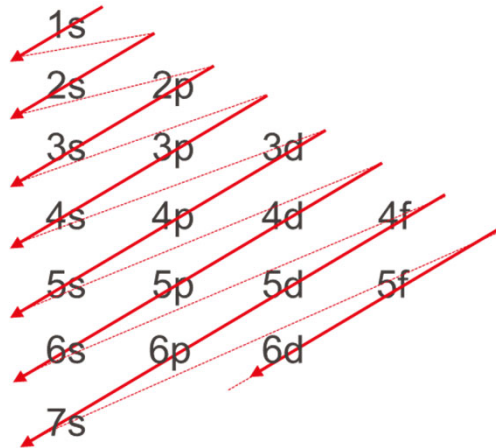
Info : Fe: 26 électrons



La configuration électronique de l'ion 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 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 H hydrogen 1.0080 ± 0.0002												18 He helium 4.0026 ± 0.0001																							
2		Key: <div>atomic number Symbol name abridged standard atomic weight</div>										13		14		15		16		17		18													
3 Li lithium 6.94 ± 0.06		4 Be beryllium 9.0122 ± 0.0001												5 B boron 10.81 ± 0.02		6 C carbon 12.011 ± 0.002		7 N nitrogen 14.007 ± 0.001		8 O oxygen 15.999 ± 0.001		9 F fluorine 18.998 ± 0.001		10 Ne neon 20.180 ± 0.001											
11 Na sodium 22.990 ± 0.001		12 Mg magnesium 24.305 ± 0.002		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al aluminum 26.982 ± 0.001		14 Si silicon 28.085 ± 0.001		15 P phosphorus 30.974 ± 0.001		16 S sulfur 32.06 ± 0.02		17 Cl chlorine 35.45 ± 0.01		18 Ar argon 39.95 ± 0.16	
19 K potassium 39.098 ± 0.001		20 Ca calcium 40.078 ± 0.004		21 Sc scandium 44.956 ± 0.001		22 Ti titanium 47.867 ± 0.001		23 V vanadium 50.942 ± 0.001		24 Cr chromium 51.996 ± 0.001		25 Mn manganese 54.938 ± 0.001		26 Fe iron 55.845 ± 0.002		27 Co cobalt 58.933 ± 0.001		28 Ni nickel 58.693 ± 0.001		29 Cu copper 63.546 ± 0.003		30 Zn zinc 65.38 ± 0.02		31 Ga gallium 69.723 ± 0.001		32 Ge germanium 72.630 ± 0.008		33 As arsenic 74.922 ± 0.001		34 Se selenium 78.971 ± 0.008		35 Br bromine 79.904 ± 0.003		36 Kr krypton 83.798 ± 0.002	
37 Rb rubidium 85.468 ± 0.001		38 Sr strontium 87.62 ± 0.01		39 Y yttrium 88.906 ± 0.001		40 Zr zirconium 91.224 ± 0.002		41 Nb niobium 92.906 ± 0.001		42 Mo molybdenum 95.95 ± 0.01		43 Tc technetium [97]		44 Ru ruthenium 101.07 ± 0.02		45 Rh rhodium 102.91 ± 0.01		46 Pd palladium 106.42 ± 0.01		47 Ag silver 107.87 ± 0.01		48 Cd cadmium 112.41 ± 0.01		49 In indium 114.82 ± 0.01		50 Sn tin 118.71 ± 0.01		51 Sb antimony 121.76 ± 0.01		52 Te tellurium 127.60 ± 0.03		53 I iodine 126.90 ± 0.01		54 Xe xenon 131.29 ± 0.01	
55 Cs caesium 132.91 ± 0.01		56 Ba barium 137.33 ± 0.01		57-71 lanthanoids		72 Hf hafnium 178.49 ± 0.01		73 Ta tantalum 180.95 ± 0.01		74 W tungsten 183.84 ± 0.01		75 Re rhenium 186.21 ± 0.01		76 Os osmium 190.23 ± 0.03		77 Ir iridium 192.22 ± 0.01		78 Pt platinum 195.08 ± 0.02		79 Au gold 196.97 ± 0.01		80 Hg mercury 200.59 ± 0.01		81 Tl thallium 204.38 ± 0.01		82 Pb lead 207.2 ± 1.1		83 Bi bismuth 208.98 ± 0.01		84 Po polonium [209]		85 At astatine [210]		86 Rn radon [222]	
87 Fr francium [223]		88 Ra radium [226]		89-103 actinoids		104 Rf rutherfordium [267]		105 Db dubnium [268]		106 Sg seaborgium [269]		107 Bh bohrium [270]		108 Hs hassium [281]		109 Mt meitnerium [277]		110 Ds darmstadtium [281]		111 Rg roentgenium [282]		112 Cn copernicium [285]		113 Nh nihonium [286]		114 Fl flerovium [290]		115 Mc moscovium [290]		116 Lv livermorium [293]		117 Ts tennessine [294]		118 Og oganesesson [294]	

57 La lanthanum 138.91 ± 0.01	58 Ce cerium 140.12 ± 0.01	59 Pr praseodymium 140.91 ± 0.01	60 Nd neodymium 144.24 ± 0.01	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36 ± 0.02	63 Eu europium 151.96 ± 0.01	64 Gd gadolinium 157.25 ± 0.03	65 Tb terbium 158.93 ± 0.01	66 Dy dysprosium 162.50 ± 0.01	67 Ho holmium 164.93 ± 0.01	68 Er erbium 167.26 ± 0.01	69 Tm thulium 168.93 ± 0.01	70 Yb ytterbium 173.05 ± 0.02	71 Lu lutetium 174.97 ± 0.01
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.04 ± 0.01	91 Pa protactinium 231.04 ± 0.01	92 U uranium 238.03 ± 0.01	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [253]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]



For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 4 May 2022.
Copyright © 2022 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Masse atomique

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

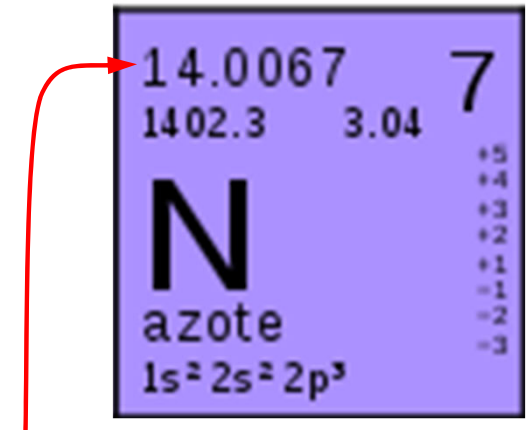
- $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

⇒ La masse d'un atome est concentrée dans le noyau atomique ($Z p^+ + N n^0$).

⇒ 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).

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



14.0067	7
1402.3	3.04
N	
azote	
$1s^2 2s^2 2p^3$	
	+5 +4 +3 +2 +1 -1 -2 -3

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 ?

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 autour 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%

EPFL Masses atomiques et propriétés chimiques

58

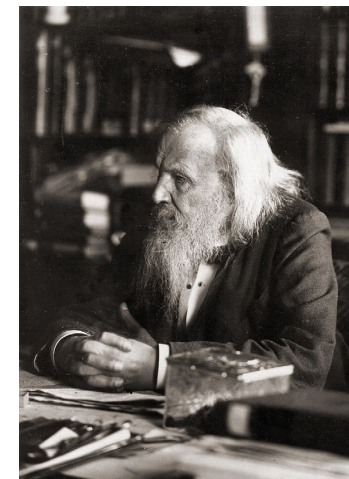
Dimitri Mendeleev (1869)

- 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 ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

	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	Ru = 104,4	Ir = 198.
	Ni = Co = 59	Pd = 106,8	O = 199.
	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2
	B = 11	Al = 27,1	? = 68
	C = 12	Si = 28	? = 70
	N = 14	P = 31	As = 75
	O = 16	S = 32	Se = 79,4
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80
	Li = 7	Na = 23	K = 39
			Rb = 85,4
			Cs = 133
			Tl = 204.
			Ba = 137
			Pb = 207.
			? = 45
			Ce = 92
			?Er = 56
			La = 94
			?Yt = 60
			Di = 95
			?In = 75,6
			Th = 118?

Д. Менделѣевъ



Classification périodique des éléments

- Classification des éléments selon l'ordre croissant du numéro atomique Z
- 92 premiers éléments naturels (exception ${}_{43}^{98}\text{Tc}$).
- 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

																		Gaz rares	
1 H	Métaux alcalins										Non-métaux				Halogènes		2 He		
3 Li	4 Be	Métaux alcalino-terreux										Métalloïdes		5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	Métaux de transition										Métaux pauvres		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
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

Éléments des groupes principaux																			
Bloc s										Bloc p									
IA		VIII B																	
1s		IIA		Éléments de transition										Bloc p				1s	
				Bloc d										IIIB IVB VB VIB VII B					
2s														2p					
3s		IIIA IVA VA VIA VIIA		VIII A		IB IIB						3p							
4s						A		3d						4p					
5s								4d						5p					
6s								5d						6p					
7s								6d											
Éléments de transition internes																			
Bloc f																			

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.

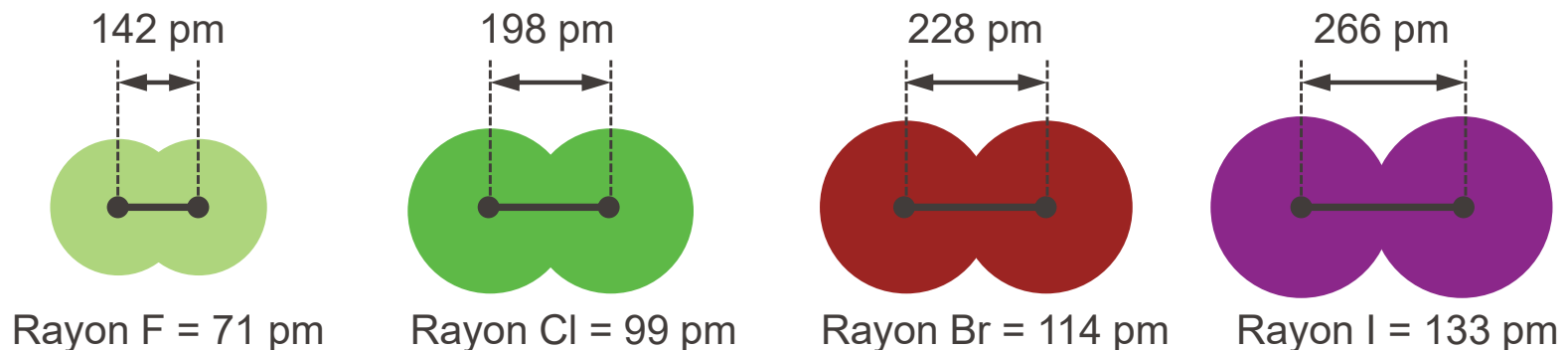
Le tableau périodique est construit selon le principe de l'Aufbau, ajout d'un électron (et d'un proton) à l'atome dont le numéro atomique est immédiatement inférieur.

Tendances périodiques

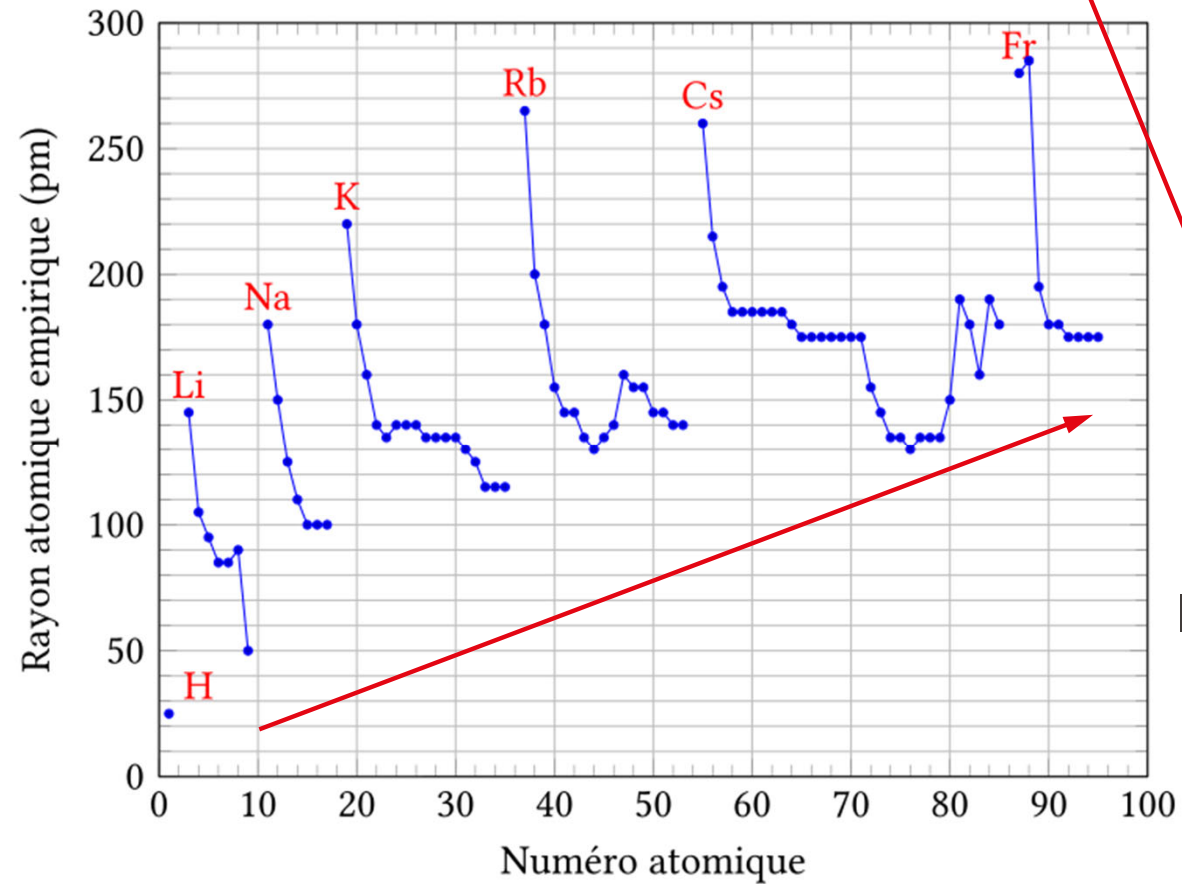
- Rayon atomique
- Energie d'ionisation
- Affinité électronique
- Electronégativité
- Degré d'oxydation
- Caractère métallique
- **Structure atomique**
données expérimentales
obtenues dans un gaz.
- **Liaison chimique**
formation de molécules.

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

Groupe

	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
Période	2 Li 152	Be 113	B 83	C 77	N 75	O 73	F 71	Ne
3	Na 154	Mg 160	Al 143	Si 117	P 115	S 104	Cl 99	Ar
4	K 227	Ca 197	Ga 122	Ge 123	As 125	Se 117	Br 114	Kr
5	Rb 248	Sr 215	In 163	Sn 141	Sb 141	Te 143	I 133	Xe
6	Cs 265	Ba 217	Tl 170	Pb 175	Bi 155	Po 167	At	Rn

Rayon ionique

		Groupe							
		1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
Période	2	<div>Li⁺ 76</div>	<div>Be²⁺ 45</div>	<div>B³⁺ 23</div>	C	<div>N³⁻ 171</div>	<div>O²⁻ 140</div>	<div>F⁻ 133</div>	Ne
	3	<div>Na⁺ 102</div>	<div>Mg²⁺ 72</div>	<div>Al³⁺ 54</div>	Si	<div>P³⁻ 212</div>	<div>S²⁻ 184</div>	<div>Cl⁻ 181</div>	Ar
	4	<div>K⁺ 138</div>	<div>Ca²⁺ 100</div>	<div>Ga³⁺ 62</div>	Ge	<div>As³⁻ 222</div>	<div>Se²⁻ 198</div>	<div>Br⁻ 196</div>	Kr
	5	<div>Rb⁺ 152</div>	<div>Sr²⁺ 118</div>	<div>In³⁺ 80</div>	Sn	<div>Sb</div>	<div>Te²⁻ 221</div>	<div>I⁻ 220</div>	Xe
	6	<div>Cs⁺ 167</div>	<div>Ba²⁺ 135</div>	<div>Tl³⁺ 89</div>	Pb	Bi			Rn

Energie d'ionisation

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



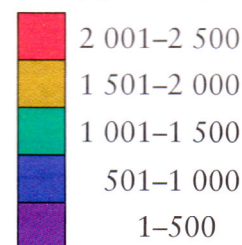
Augmentation le long des colonnes

	Groupe							18/VIII
	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
				H 1 310				He 2 370
2	Li 519	Be 900	B 799	C 1 090	N 1 400	O 1 310	F 1 680	Ne 2 080
3	Na 494	Mg 736	Al 577	Si 786	P 1 011	S 1 000	Cl 1 255	Ar 1 520
4	K 418	Ca 590	Ga 577	Ge 784	As 947	Se 941	Br 1 140	Kr 1 350
5	Rb 402	Sr 548	In 556	Sn 707	Sb 834	Te 870	I 1 008	Xe 1 170
6	Cs 376	Ba 502	Tl 590	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 1 037	Rn 1 036

Augmente le long des lignes

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

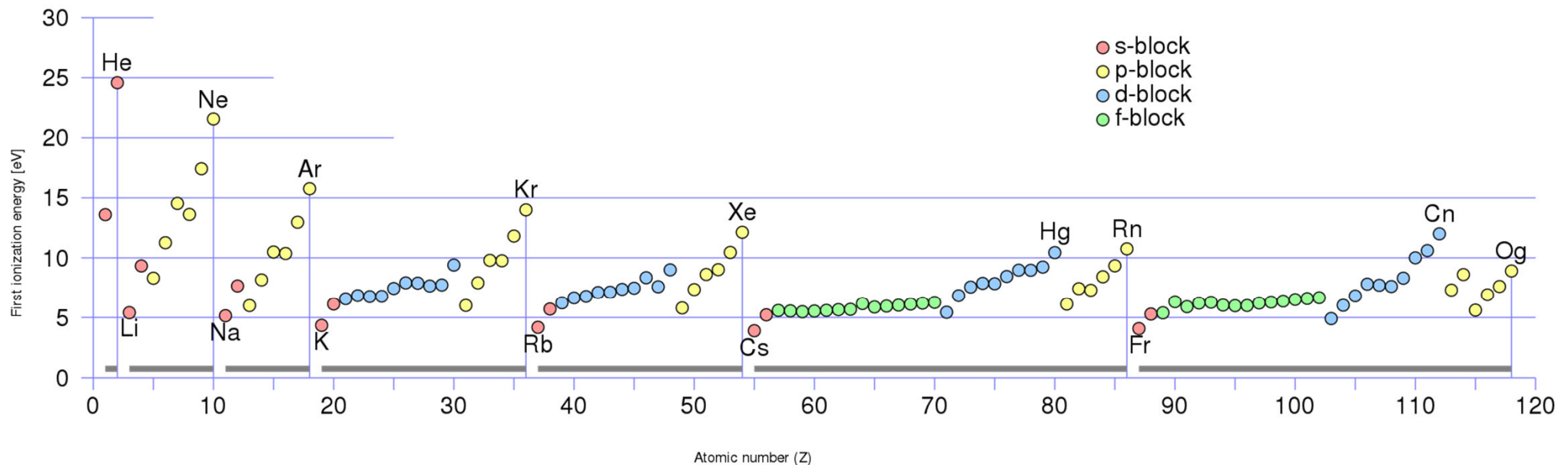
Énergie
d'ionisation
(kJ·mol⁻¹)



Énergie de
1^{ère} ionisation
en kJ / mol

Augmente le long
des lignes

Énergie de **1^{ère} ionisation** \Rightarrow de l'électron le plus haut en énergie (e^- 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. $\text{Na} + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Na}^-$ $\text{AE} = -53 \text{ kJ/mol}$

$\text{Cl} + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ $\text{AE} = -349 \text{ kJ/mol}$

$\text{Ne} + 1 \text{ e}^- \rightarrow \text{Ne}^-$ $\text{AE} > 0$

**Convention de signes
(thermodynamique)**

Négatif : énergie libérée

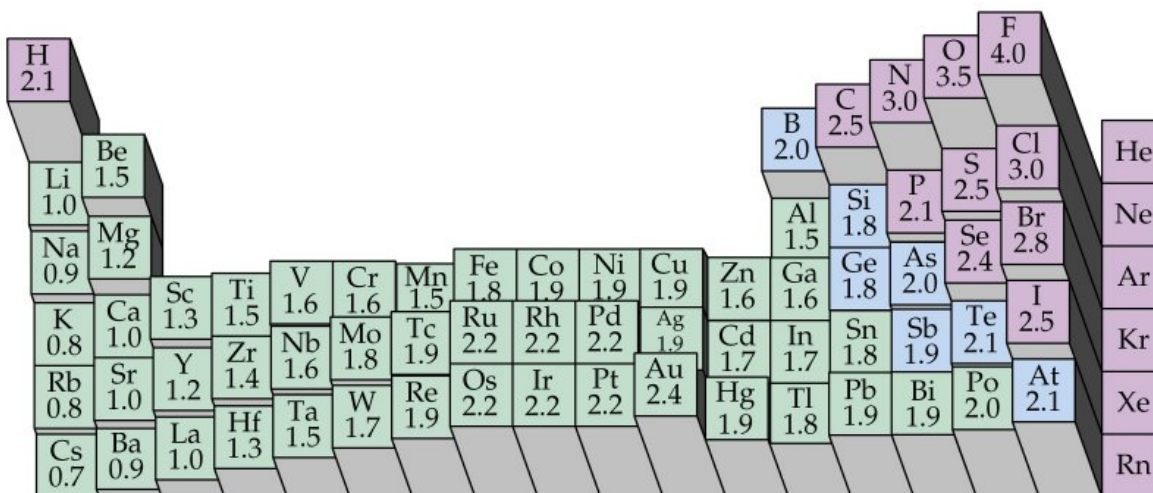
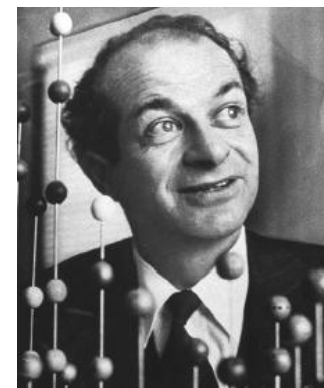
Positif : énergie à fournir

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

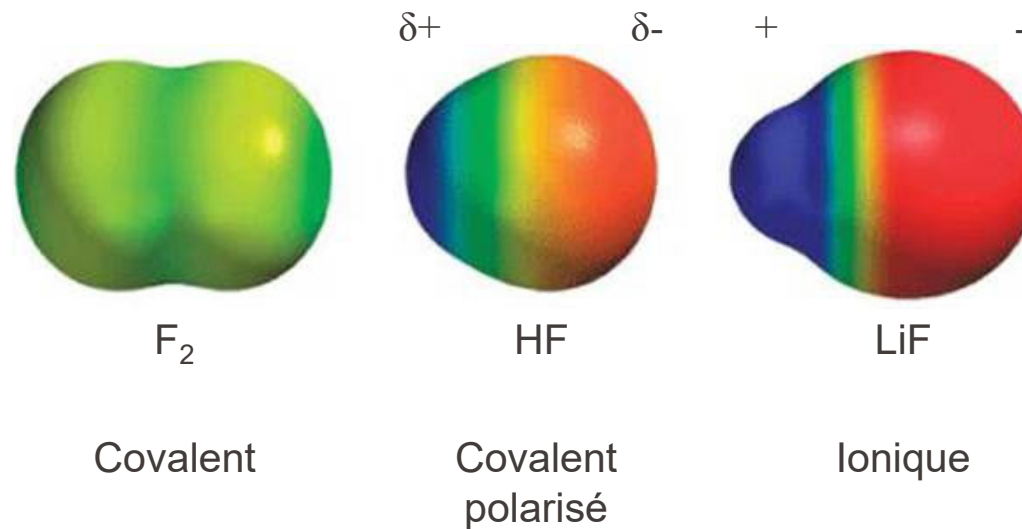
Inversion des signes
dans certaines tables,
(surtout lorsque AE est
en eV).

Electronégativité

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



- 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

Energie d'ionisation
faible

Electronégativité
faible

Caractère métallique
fort (métaux)

Pouvoir oxydant
faible (Réducteur)



Electronégativité: 0,93

Energie d'ionisation: 494 kJ/mol



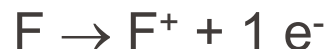
Affinité électronique: -53 kJ/mol

Energie d'ionisation
haute

Electronégativité
haute

Caractère métallique
faible (non-métaux)

Pouvoir oxydant
fort (Oxydant)



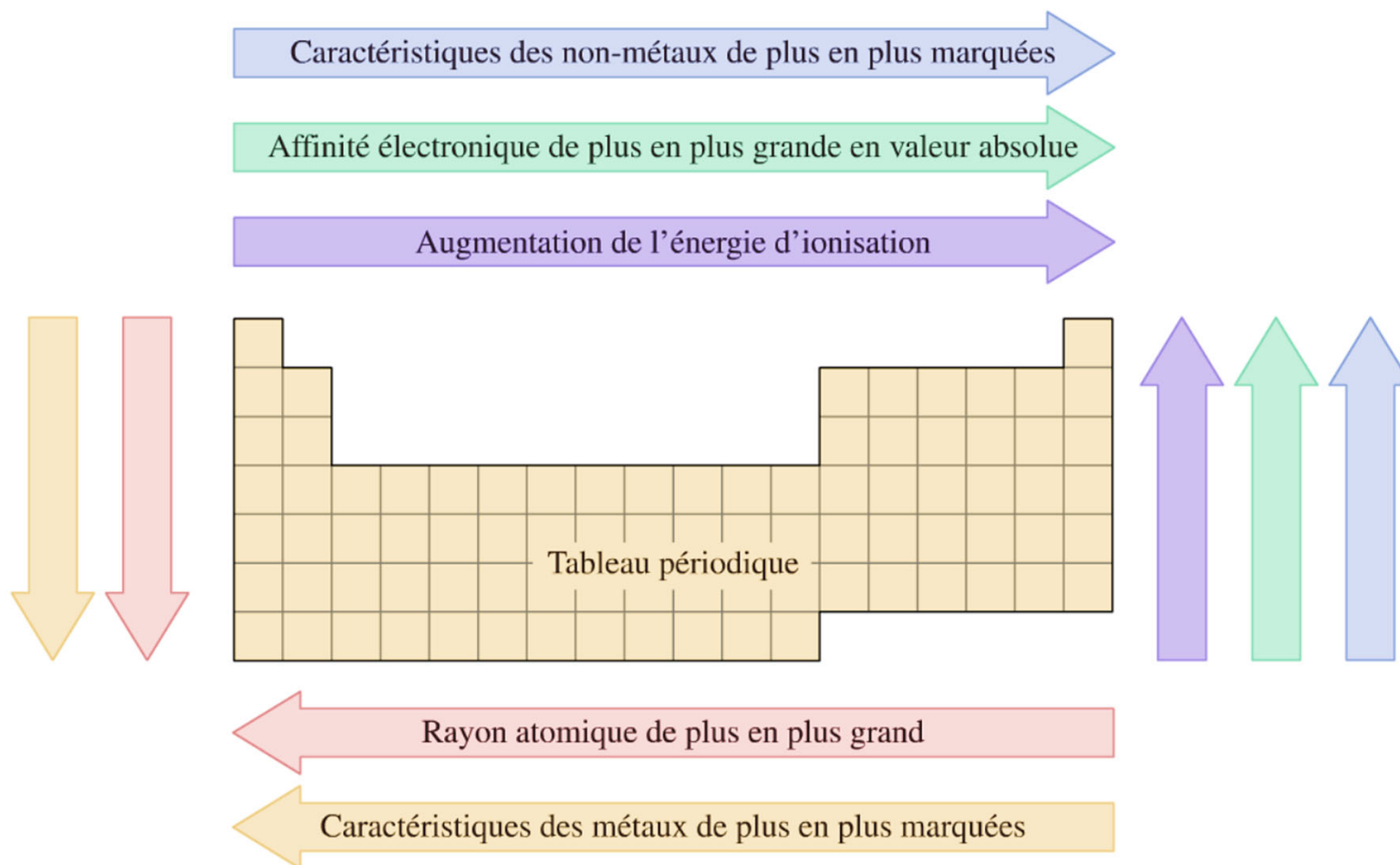
Electronégativité: 4,00

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⁻).

