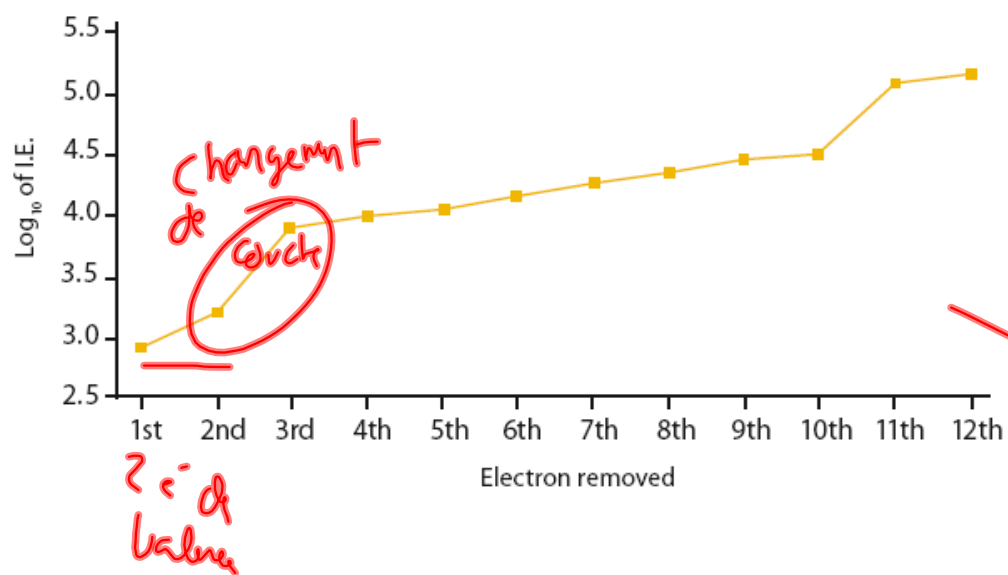


La structure électronique des atomes



Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Group	1	2	13	14	15	16	17	0
Electronic structure	2.8.1	2.8.2	2.8.3	2.8.4	2.8.5	2.8.6	2.8.7	2.8.8
1st IE	496	738	578	789	1,010	1,000	1,251	1,520
<i>change</i> 2nd IE	4,560	1,450	1,820	1,580	1,900	2,250	2,300	2,670
<i>level</i> 3rd IE	6,910	7,730	2,750	3,230	2,910	3,360	3,820	3,930
4th IE	9,540	10,500	1,600	4,360	4,960	4,560	5,160	5,770
5th IE	13,400	13,600	14,800	16,100	6,270	7,010	6,540	7,240
6th IE	16,600	18,000	18,400	19,800	21,269	8,500	9,360	8,780
7th IE	20,100	21,700	23,300	23,800	25,400	27,100	11,000	12,000
8th IE	25,500	25,700	27,500	29,300	29,900	31,700	33,600	13,800
<i>change</i> 9th IE	28,900	31,600	31,900	33,900	35,900	36,600	38,600	40,800
<i>level</i> 10th IE	141,000	35,400	38,500	38,700	41,000	43,100	44,000	46,200

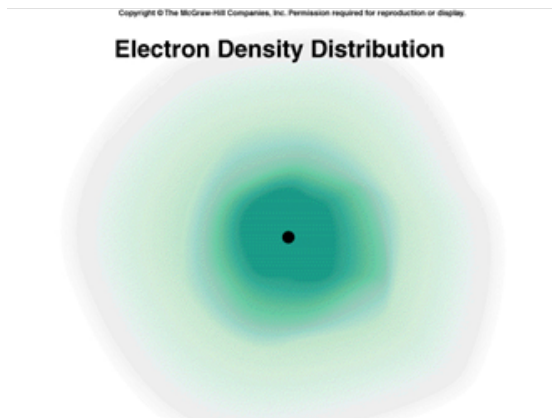
Le principe d'incertitude de Heisenberg

- si une particule, comme un électron, a un comportement ondulatoire important, comment est-ce qu'on peut décrire son mouvement?
- Heisenberg a proposé le principe d'incertitude:
- il est impossible de connaître simultanément et avec certitude le moment de vitesse (masse x vitesse) et la position d'une particule
- le principe d'incertitude de Heisenberg dit que le plus qu'on sait sur la position, le moins qu'on sait sur le moment, et vice versa
- N.B. le principe d'incertitude de Heisenberg n'est pas dû à des limitations expérimentales mais plutôt à une loi de la nature
- prix Nobel 1932

L'équation de Schrödinger

- en 1926, Schrödinger a proposé une méthode générale pour décrire le comportement des particules microscopiques
- l'équation de Schrödinger est $H\Psi = E\Psi$ où Ψ est la fonction d'onde, E est l'énergie du système, et H est l'Hamiltonien du système (au-delà de ce cours)
- $|\Psi|^2$ nous donne la probabilité de trouver un électron à un point dans l'espace
- on peut seulement parler de probabilité à cause du principe d'incertitude de Heisenberg
- N.B. la mécanique classique de Newton peut décrire le mouvement d'une particule avec précision parfaite mais la mécanique quantique de Schrödinger peut seulement parler de probabilité
- prix Nobel 1933

La mécanique quantique appliquée à l'atome d'hydrogène



- l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène donne toutes les énergies et fonctions d'onde possibles
- la densité électronique, Ψ^2 , est la densité de probabilité de présence d'un électron par unité de volume
- plutôt que de parler de l'orbite d'un électron, on parle d'une orbitale atomique
- une orbitale atomique est comme la fonction d'onde d'un électron dans un atome

Les atomes polyélectroniques

- aucune solution exacte à l'équation de Schrödinger est connue pour des systèmes avec deux électrons ou plus
- on fait l'approximation que les électrons dans un atome polyélectronique se trouvent dans des orbitales atomiques qui ressemblent à celles de l'atome d'hydrogène
- N.B. les orbitales 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, ..., existent seulement dans l'atome d'hydrogène (ou un atome avec seulement un électron, comme He^+)
- c'est seulement une approximation lorsqu'on parle de telles orbitales dans un atome polyélectronique (même pour quelque chose d'aussi simple que He ou H)

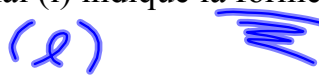
Les nombres quantiques

- dans les solutions à l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène, on trouve des nombres entiers qui définissent la solution
- ce sont les nombres quantiques
- si on connaît la valeur des trois nombres quantiques d'une orbitale, on peut décrire la structure/forme/orientation de l'orbitale
- les nombres quantiques obéissent à des relations très précises (on les verra bientôt)
- si on essaie de placer un nombre fractionnaire à la place d'un nombre entier ou on n'obéit pas une telle relation, on obtient une "orbitale" qui n'est plus une solution de l'équation de Schrödinger et n'est donc pas vraiment une orbitale

Le nombre quantique principal

- le nombre quantique principal (n) ne peut prendre que des valeurs entières 1, 2, 3,
(niveau électronique)
- pour l'atome d'hydrogène, la valeur de n détermine l'énergie de l'orbitale
- ceci n'est pas strictement le cas dans un atome polyélectronique
- le nombre quantique principal détermine la distance moyenne entre un électron dans une orbitale donnée et le noyau
- plus la valeur de n est élevée, plus la distance moyenne d'un électron par rapport au noyau est grande

Le nombre quantique secondaire ou azimuthal

- le nombre quantique secondaire ou azimuthal (l) indique la forme de l'orbitale 
- les valeurs possibles de l dépendent de la valeur du nombre quantique principal (n)
- l est n'importe quel nombre entier entre 0 et $n-1$
- si $n = 1$, $l = 0$
- si $n = 2$, $l = 0, 1$
- si $n = 3$, $l = 0, 1, 2$
- etc.

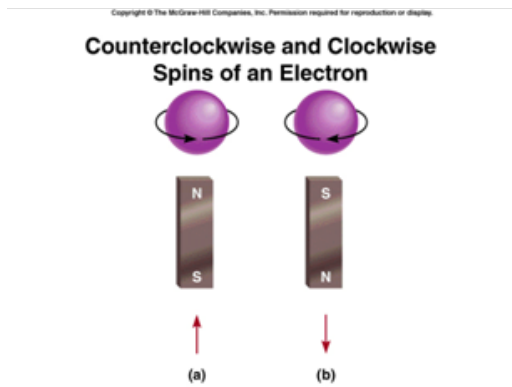
Le nombre quantique secondaire ou azimuthal

- la valeur de l est souvent désignée par une lettre, soit
 - $l = 0$ est une orbitale s
 - $l = 1$ est une orbitale p
 - $l = 2$ est une orbitale d
 - $l = 3$ est une orbitale f
 - $l = 4$ est une orbitale g
 - etc.
-
- un ensemble d'orbitales ayant la même valeur de n est une couche
 - un ensemble d'orbitales ayant les mêmes valeurs de n et l est une sous-couche
-
- le fait que $l < n$ explique pourquoi on ne trouve pas des orbitales 1p, 1d, 2d, 3f, etc.

Le nombre quantique magnétique

- le nombre quantique magnétique (m) décrit l'orientation de l'orbitale dans l'espace (eg.; m distinguera les orbitales p_x , p_y , et p_z)
- les valeurs possibles de m dépendent de la valeur du nombre quantique azimuthal (l)
- m est n'importe quel nombre entier entre $-l$ et $+l$
- si $l = 0$, $m = 0$
- si $l = 1$, $m = -1, 0, +1$
- si $l = 2$, $m = -2, -1, 0, +1, +2$
- si $l = 3$, $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$
- etc.
- ceci explique pourquoi une sous-couche a seulement 1 orbital s, ou 3 orbitales p, ou 5 orbitales d, ou 7 orbitales f, etc.

Le nombre quantique de spin



- les trois premiers nombres quantiques définissent l'orbitale que l'électron occupera

- l'expérience indique qu'un quatrième nombre quantique existe, soit le nombre quantique de spin (s)

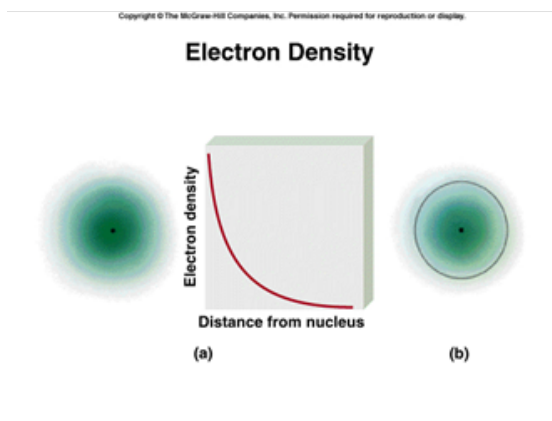
- les électrons agissent comme des aimants microscopiques

- le nombre quantique de spin décrit la direction du spin de l'électron

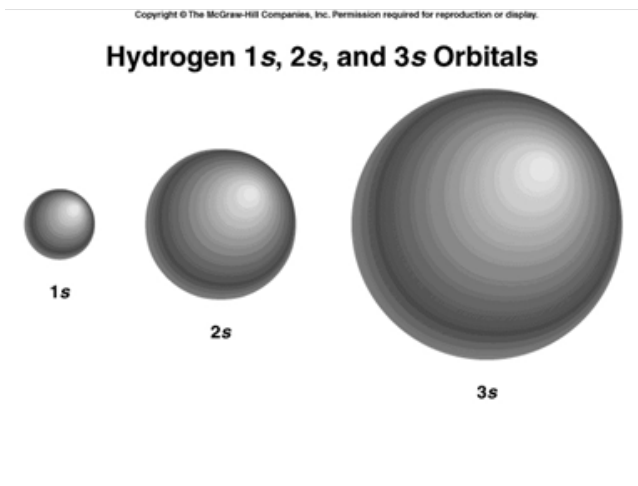
- les valeurs permises sont $+1/2$ et $-1/2$

Les orbitales s

- une orbitale s a une structure sphérique
- car on parle de probabilités, il est difficile de décrire une orbitale et de lui donner une forme spécifique
- en principe, chaque orbitale s'étend du noyau à l'infini
- la probabilité de trouver un électron augmente lorsqu'on s'approche du noyau



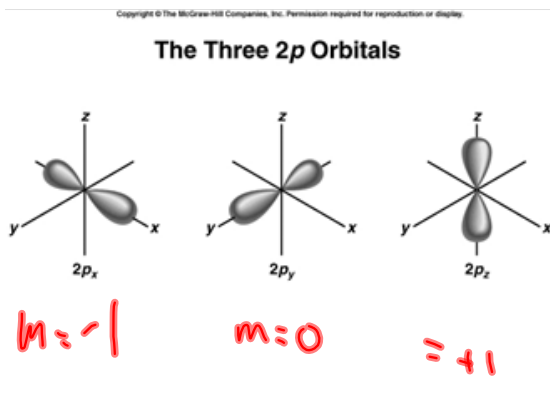
Les orbitales s ($l = 0$)



- souvent, on représente une orbitale avec une surface de contour (surface d'isodensité) délimitant une frontière qui englobe environ 90% de la densité électronique pour l'orbitale en question
- toutes les orbitales s sont sphériques
- leurs tailles augmentent lorsque le nombre quantique principal augmente

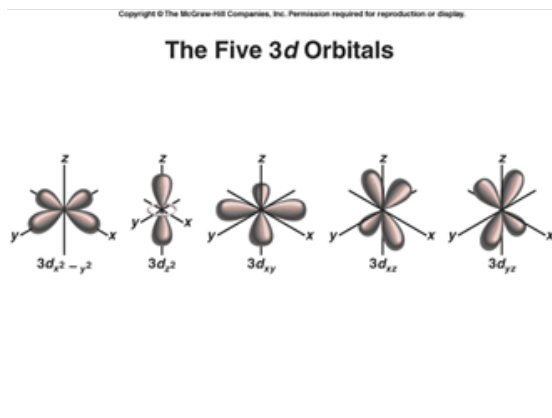
Les orbitales p ($l = 1$)

- les orbitales p existent seulement si le nombre quantique principal est égal ou supérieur à 2



- chaque sous-couche p a trois orbitales: p_x , p_y , et p_z
- l'indice indique l'axe selon lequel chaque orbitale est orientée
- à part l'orientation, les trois orbitales sont identiques
- chaque orbitale p consiste de deux lobes, le noyau étant la position où les deux lobes se rejoignent

Les orbitales d et f



- les orbitales d existent seulement si le nombre quantique principal est égal ou supérieur à 3
- chaque sous-couche d a cinq orbitales:
 - $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}
- chaque sous-couche f a sept orbitales
- leur structure est difficile à représenter
- les électrons dans les orbitales f jouent un rôle important dans les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 57

Pour voir la forme des différentes orbitales:
<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/1s/index.html>

Les orbitales atomiques

• Exemple: Donnez les valeurs des nombres quantiques associés aux orbitales de la sous-couche 3p.

- Solution: pour une orbitale: $n = 3, l = 1, m = -1$
 pour une orbitale: $n = 3, l = 1, m = 0$
 pour une orbitale: $n = 3, l = 1, m = +1$

• Exemple: Quel est le nombre total d'orbitales associées au nombre quantique principal $n = 4$?

$$\begin{array}{l}
 n = 4 \\
 l = 0, 1, 2, 3 \\
 \begin{array}{l}
 l = 0 \\
 m = 0 \downarrow \\
 s
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 l = 1 \\
 m = -1 \quad 0 \quad 1 \\
 p_x \quad p_y \quad p_z
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 l = 2 \\
 m = -2, -1, 0, 1, 2
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 l = 3 \\
 m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3
 \end{array} \\
 1 + 3 + 5 + 7 \\
 = 16 \Rightarrow n^2 = \text{nb total d'orbitales}
 \end{array}$$

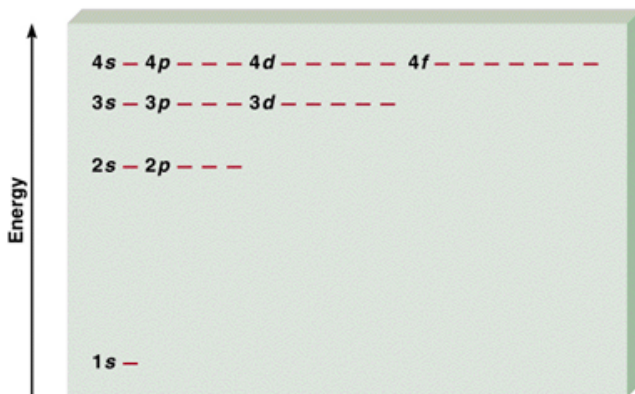
$$\begin{array}{l}
 \text{nb max d'e}^- \\
 \text{par niveau (n)} = 2n^2
 \end{array}$$



Il y a 2 e⁻ par orbitale

L'énergie des orbitales

énergie des orbitales d'un atome d'hydrogène

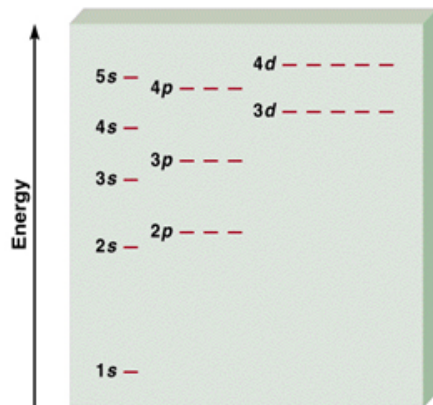


- dans l'atome d'hydrogène, l'énergie d'une orbitale est entièrement déterminée par le nombre quantique principal, même si les formes des orbitales sont différentes

$$\begin{aligned} 1s < 2s = 2p < \\ 3s = 3p = 3d < \\ 4s = \dots \end{aligned}$$

L'énergie des orbitales

énergie des orbitales d'un atome polyélectronique



- dans un atome polyélectronique, les énergies des orbitales avec la même valeur de n mais différentes valeurs de l ne sont plus identiques

$$s < p < d < f < \dots$$

- cet ordre est observé car les autres électrons cachent le noyau et cet "effet écran" devient plus importante lorsqu'on va de s à p à d à f

Simulation des niveaux d'énergie

http://www.media.pearson.com.au/schools/cw/au_sch_derry_ibchl_1/int/orbitalEnergy/0801.html

Pour se souvenir de l'ordre, on peut utiliser le tableau périodique ou ce petit truc

ordre de remplissage des orbitales

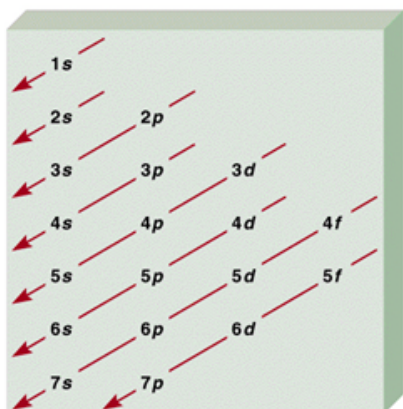
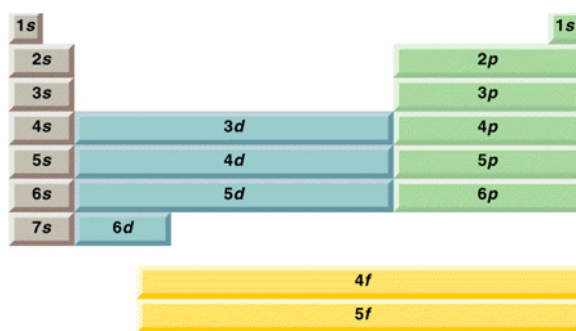


Tableau périodique montrant les orbitales



Donc l'ordre est :

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p

La configuration électronique

- chaque orbitale atomique a trois nombres quantiques: n, l, m
- chaque électron a quatre nombres quantiques: n, l, m, s
- une notation compacte pour spécifier les quatre nombres quantiques d'un électron est la suivante: (n, l, m, s)
- Exemple: Donnez les différents ensembles de nombres quantiques qui caractérisent un électron situé dans une orbitale 5p.

- Solution:

$(5, 1, -1, +\frac{1}{2})$	$(5, 1, -1, -\frac{1}{2})$
$(5, 1, 0, +\frac{1}{2})$	$(5, 1, 0, -\frac{1}{2})$
$(5, 1, +1, +\frac{1}{2})$	$(5, 1, +1, -\frac{1}{2})$

La configuration électronique

la configuration électronique d'un atome indique comment les électrons sont distribués dans les différentes orbitales atomiques

le niveau fondamental est la configuration électronique qui mène à la plus basse énergie possible

N.B. pour un atome, le nombre d'électrons qu'il contient est égal à son numéro atomique

N.B. pour indiquer le spin d'un électron, on utilisera \uparrow et \downarrow plutôt que $+1/2$ et $-1/2$

N.B. si on a un électron non-pairé, \uparrow et \downarrow sont équivalents énergétiquement

N.B. si on a un électron et trois orbitales p vides, ou 5 orbitales d vides, ou 7 orbitales f vides, ..., on peut choisir n'importe quelle orbitale dans la sous-couche pour remplir en premier, i.e., chaque orbitale dans une sous-couche mène à la même énergie

Voici 2 façons de présenter l'organisation électronique d'un atome

1. Configuration électronique

ex. : sodium, Na

$2, 8, 1$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ou $[\text{Ne}]3s^1$

le «coefficient» représente le niveau principal (n)

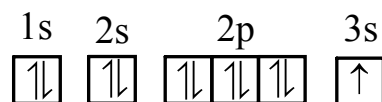
la lettre représente le type d'orbitale (l) le

nombre en exposant représente le

nombre d'électrons dans cette sous-couche

2. diagramme d'orbitales

ex. : sodium, Na



Le principe d'exclusion de Pauli

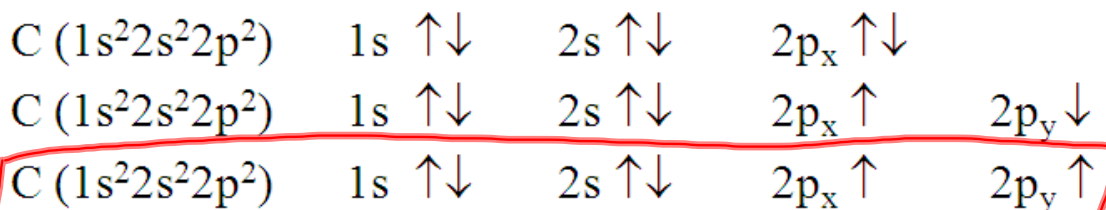
le principe de Pauli dit que deux électrons dans un atome ne peuvent être représentés par le même ensemble de nombres quantiques.

une conséquence du principe de Pauli est qu'une orbitale atomique peut seulement contenir 0, 1 ou 2 électrons. Si l'orbitale contient deux électrons, un électron est nécessairement de spin $+1/2$ et l'autre est nécessairement de spin $-1/2$

parce qu'une orbitale atomique peut seulement avoir un maximum de deux électrons, et les deux électrons sont de spins opposés, les configurations électroniques des cinq premiers éléments sont

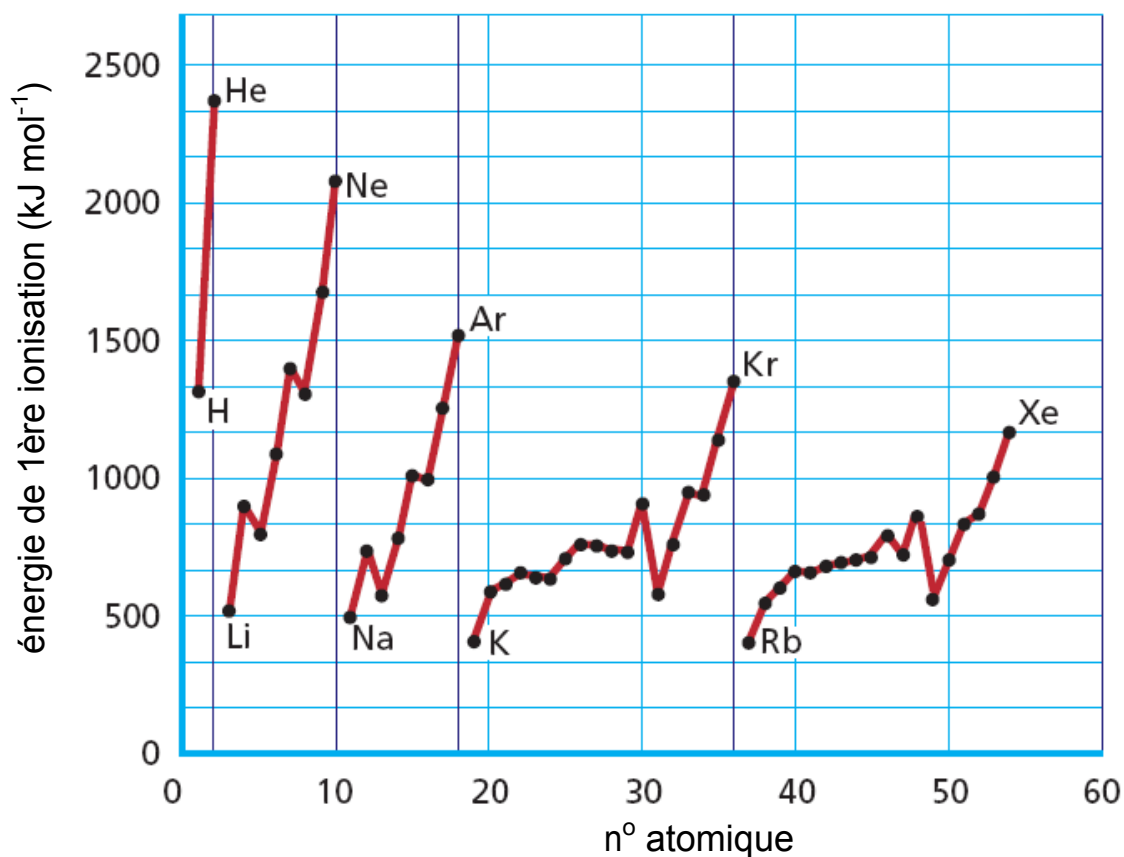
configuration électronique	diagramme d'orbitales			
H ($1s^1$)	1s	↑		
He ($1s^2$)	1s	↑↓		
Li ($1s^2 2s^1$)	1s	↑↓	2s	↑
Be ($1s^2 2s^2$)	1s	↑↓	2s	↑↓
B ($1s^2 2s^2 2p^1$)	1s	↑↓	2s	↑↓
				$2p_x$ ↑

Pour le carbone, on a trois options en théorie...



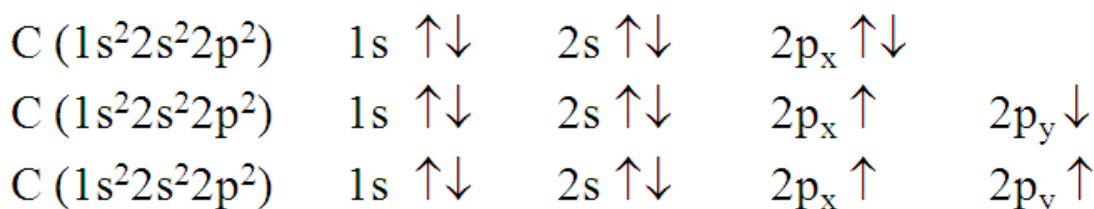
À l'aide du graphique suivant, trouve laquelle des options est la plus favorable au niveau énergétique pour le carbone. Donne aussi la configuration électronique et le diagramme d'orbitale des 4 éléments suivants (N, O, F et Ne).

Énergie de 1^{ère} ionisation des éléments par période (1 à 5)



La règle de Hund

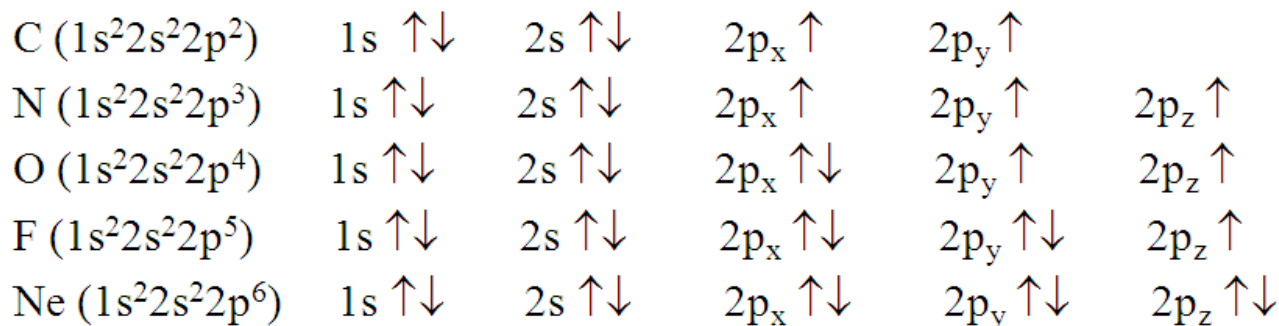
quand on arrive au carbone, on a trois options



la règle de Hund dit que l'arrangement électronique le plus stable d'une sous-couche est celui qui présente le plus grand nombre de spins parallèles, donc une sous-couche à moitié remplie est assez stable.

la troisième option est celle qui respecte la loi de Hund

les configurations des autres éléments de la deuxième rangée sont



Le principe d'Aufbau

le principe d'Aufbau (allemand pour "construction par empilement") veut que la configuration électronique d'un élément soit obtenu en remplissant les sous-couches une après l'autre en ordre croissant d'énergie.

pour rendre la configuration électronique plus compacte, on utilise la carcasse de gaz inerte, en plaçant entre crochets le gaz rare qui précède l'élément en question comme exemple, la configuration du Al est transformée de $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ à $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$

$2s^2 2p^6$

dans le tableau périodique, chaque élément d'un groupe (une colonne) partage la même configuration pour les sous-couches périphériques
par exemple, pour la première colonne (les métaux alcalins)

Li: $[\text{He}]2s^1$ Na: $[\text{Ne}]3s^1$ K: $[\text{Ar}]4s^1$ Rb: $[\text{Kr}]5s^1$ Cs: $[\text{Xe}]6s^1$

Les métaux de transition

- les métaux de transition présentent des sous-couches d incomplètes ou forment facilement des cations dont les sous-couches d sont incomplètes
- dans la première rangée (Sc à Cu), le principe de l'Aufbau et la règle de Hund sont respectés sauf dans deux cas:
 - Cr devrait être $[\text{Ar}]4s^23d^4$ mais est plutôt $[\text{Ar}]4s^13d^5$
 - Cu devrait être $[\text{Ar}]4s^23d^9$ mais est plutôt $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$
- ces déviations dans le Cr et le Cu sont attribuées à la stabilité particulière d'une sous-couche d demi-remplie (les électrons étant tous de même spin) ou remplie
- les trois autres rangées des métaux de transition ont de telles particularités aussi



Simulation configuration électronique et diagramme d'orbitales:

http://www.media.pearson.com.au/schools/cw/au_sch_derry_ibchl_1/int/electronConfig/0804.html

Configuration électronique et diagramme d'orbitales

Ex : Donne la configuration électronique de ...

a) ${}_{31}^{70}\text{Ga}$

configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^1$ ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$																									
configuration électronique abrégée	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2p^1$ ou $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^1$																									
diagramme d'orbitales	<table style="border-collapse: collapse; margin: auto;"> <tr> <td style="padding: 0 10px;">1s</td> <td style="padding: 0 10px;">2s</td> <td style="padding: 0 10px;">2p</td> <td style="padding: 0 10px;">3s</td> <td style="padding: 0 10px;">3p</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↓</td> <td style="text-align: center;">↑↓</td> <td style="text-align: center;">↑↓ ↑↓ ↑↓</td> <td style="text-align: center;">↑↓</td> <td style="text-align: center;">↑↓ ↑↓ ↑↓</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: center;">3d</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">4s</td> <td colspan="3"></td> <td style="text-align: center;">4p</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↑↓</td> <td style="text-align: center;">↑↓</td> <td style="text-align: center;">↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓</td> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;">□ □</td> </tr> </table>	1s	2s	2p	3s	3p	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓			3d			4s				4p	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	□ □
1s	2s	2p	3s	3p																						
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓																						
		3d																								
4s				4p																						
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	□ □																						

concepts clés

- Énergie d'ionisation
- Nombres quantiques
- orbitales (spdf, formes, énergie, ...)
- configuration électronique et diagramme d'orbitales

Exemples

1. Les 6 premières énergies d'ionisation (EI_1 à EI_6) d'un élément, en kJ mol^{-1} sont :
1060 ; 1890 ; 2905 ; 4950 ; 6270 ; 21 200

De quel groupe fait partie cet élément ? Combien a-t-il d'électrons de valence ?

Groupe 5/V A/groupe de l'azote;
 $5e^-$ de valence

2. Question choix multiples examen BI

Les valeurs de l'énergie de première ionisation de 5 éléments consécutifs est donné ci-dessous. Basé sur ces valeurs lequel des énoncés est correct ?

élément	K	L	M	N	O	P
ÉI (kJ/mol)	1060	1000	1260	1520	418	?

A. L'électron le plus éloigné du noyau de l'élément K est dans un niveau d'énergie supérieur que celui de l'élément L

B. L'élément M est probablement un métal

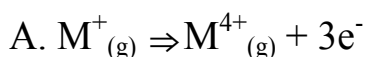
C

C. L'élément N est probablement un non-métal

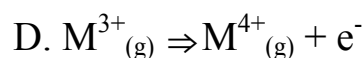
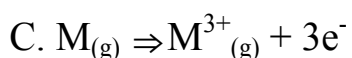
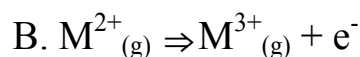
D. L'élément P a une plus faible énergie de première ionisation que l'élément O.

3. Question choix multiples examen BI

Quelle équation représente la 3^e énergie d'ionisation de l'élément M ?

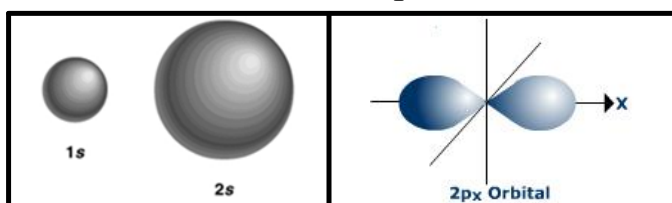


B



Exemples

4. Dessine une orbitale $1s$, $2s$ et $2p_x$.



5. Classe les sous-niveaux suivants en ordre croissant d'énergie :
 $4s$; $3d$; $2p$; $1s$; $3p$

$1s, 2p, 3p, 4s, 3d$

6. Question choix multiples examen BI

Quel est le nombre total d'électrons dans les orbitales p d'un atome d'iode.

A. 5

B. 7

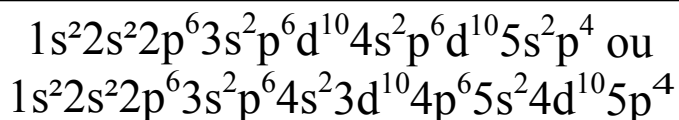
D

C. 17

D. 23

Exemples

7. Donne la configuration électronique complète du Tellure.



8. a) Donne la configuration électronique complète de Na^+ , F^- et Ne .

b) Donne aussi le diagramme d'orbitale de F et F^-

$\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$	$\text{F}^- : 1s^2 2s^2 2p^6$	$\text{Ne} : 1s^2 2s^2 2p^6$
--------------------------------	-------------------------------	------------------------------

F			F^-		
1s	2s	2p	1s	2s	2p
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

9. Question choix multiples examen BI

L'ion d'un métal de transition X^{2+} a la configuration électronique suivante : $[\text{Ar}]3d^9$. Quel est le numéro atomique de cet élément?

A. 27

B. 28

C

C. 29

D. 30

10. Question choix multiples examen BI

Quel atome ou ion a la configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$

A. Co

B. Mn

C

C. Co^{2+}

D. Fe^{3+}

Liens Internet pour simulation

Pour voir la forme des différentes orbitales:
<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/AOs/1s/index.html>

Pour comprendre les niveaux d'énergie des sous-niveaux :
http://www.media.pearson.com.au/schools/cw/au_sch_derry_ibchl_1/int/orbitalEnergy/0801.html

Pour comprendre la configuration électronique:
http://www.media.pearson.com.au/schools/cw/au_sch_derry_ibchl_1/int/electronConfig/0804.html

Liens pour toutes les simulations et animation :

<http://www.pearsonhotlinks.co.uk/9780435994402.aspx>

<http://wps.pearsoned.com.au/ibchl/>