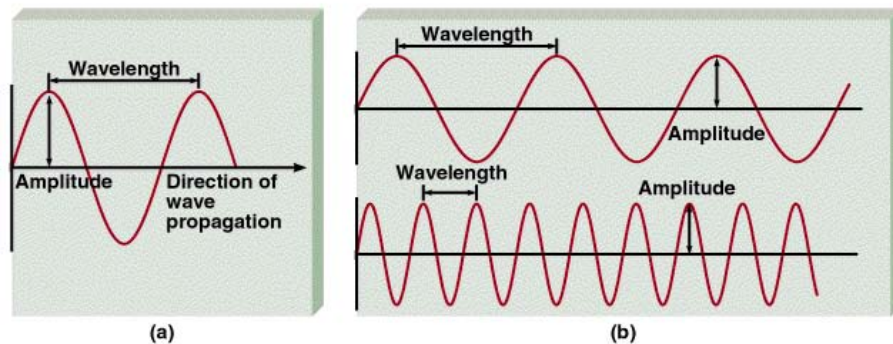


# La structure électronique des atomes

# Le rayonnement électromagnétique

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Wavelength and Amplitude



- une onde est une vibration par laquelle l'énergie est transmise
- la longueur d'onde,  $\lambda$ , est la distance entre deux points identiques situés sur deux ondes successives
- la fréquence,  $\nu$ , est le nombre d'ondes qui passent en un point donné par seconde
- l'amplitude est la hauteur entre la ligne médiane et la crête ou le creux d'une onde

# Le rayonnement électromagnétique

- la vitesse de propagation d'une onde,  $v$ , est donnée par

$$v = \lambda \nu$$

- les rayonnements électromagnétiques voyagent à  $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ , soit la vitesse de la lumière,  $c$ ,

$$c = \lambda \nu$$

- Exemple: Quelle est la longueur (en mètres) d'onde électromagnétique dont la fréquence est de  $3.64 \times 10^7 \text{ Hz}$  ( $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ )

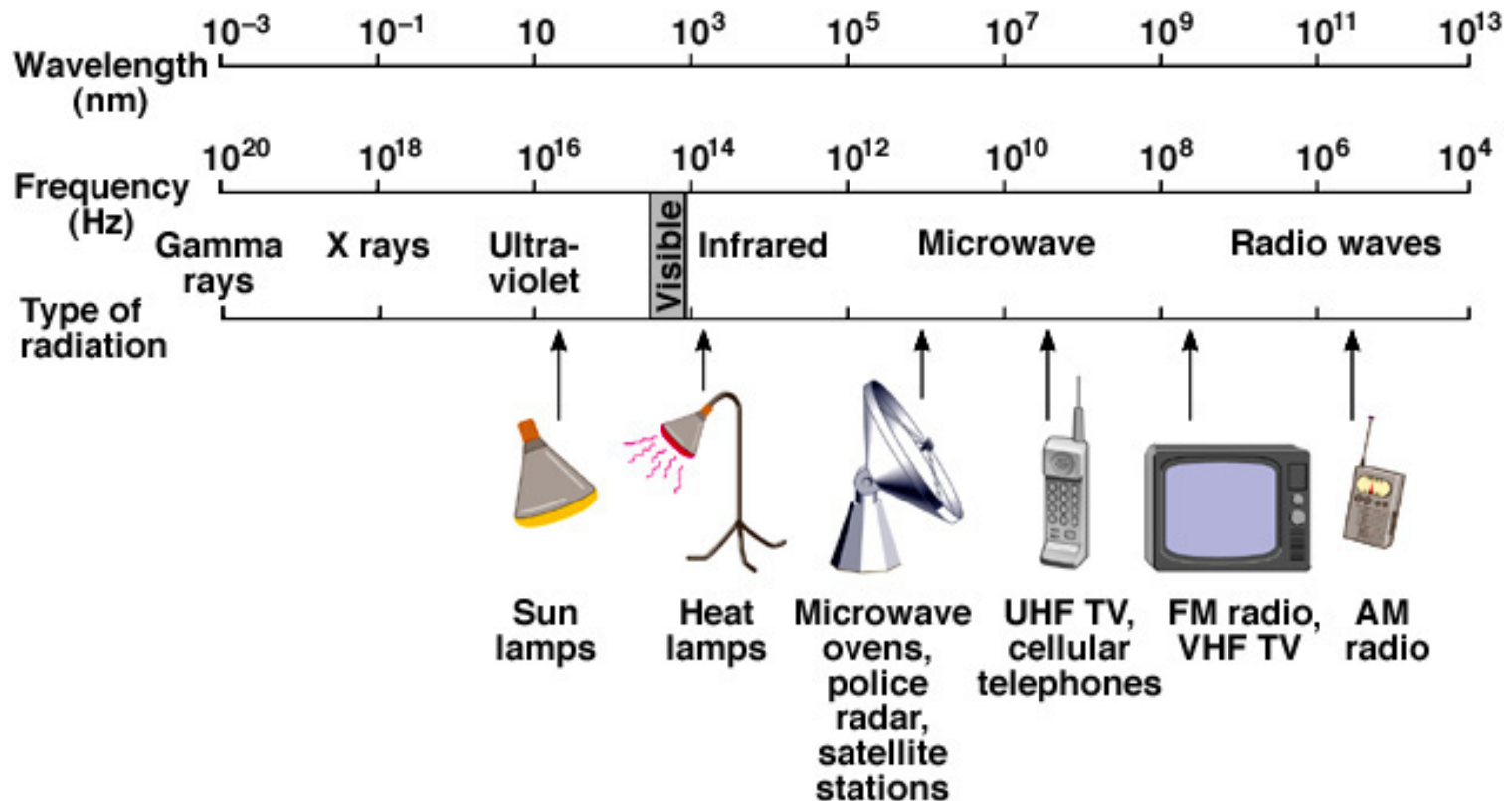
- Solution:  $c = \lambda \nu \quad \therefore \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$

$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{3.64 \times 10^7 \text{ s}^{-1}} = 8.24 \text{ m}$$

# Le rayonnement électromagnétique

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Electromagnetic Radiation



(a)

# La théorie des quanta de Planck

- quand un solide est chauffé, il émet de la radiation
- avec la physique classique, on ne peut pas bien décrire ce phénomène
- l'hypothèse de Planck était que la matière ne pouvait émettre (ou absorber) de l'énergie qu'en des quantités discrètes, i.e., des quanta
- un quantum est la plus petite quantité d'énergie pouvant être émise (ou absorbée) sous forme de rayonnement électromagnétique

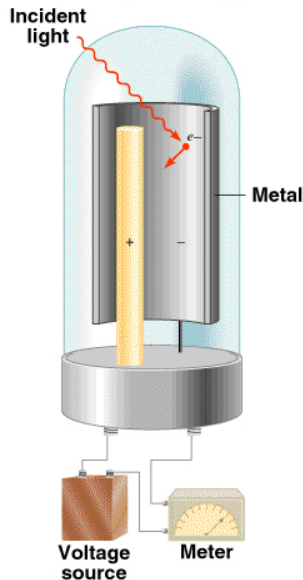
# La théorie des quanta de Planck

- l'énergie d'un quantum,  $E$ , est donnée par  $E = h\nu$
- $h$  est la constante de Planck et sa valeur est  $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
- selon la théorie de Planck, l'énergie émise (ou absorbée) est un multiple entier de  $h\nu$  ( $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$ ) et jamais une fraction de  $h\nu$
- Planck ne pouvait pas expliquer pourquoi l'énergie est quantisée, mais sa théorie a réussi à bien décrire le rayonnement émis par un objet chaud
- prix Nobel 1918

# L'effet photoélectrique

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Apparatus for Studying the Photoelectric Effect



- la physique classique ne pouvait pas décrire l'effet photoélectrique, i.e., une certaine fréquence minimale (seuil de fréquence) est nécessaire pour éjecter un électron d'un métal et l'énergie des électrons éjectés ne dépend pas de l'intensité de la lumière
  - pas possible si la lumière est tout simplement une onde
- Einstein a proposé que la lumière est un flux de particules, appelées photons, et l'énergie d'un photon,  $E$ , est donnée par

$$E = h\nu$$

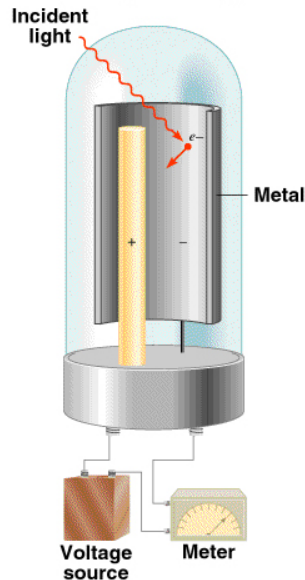
- N.B. même formule que l'équation de Planck

# L'effet photoélectrique

- pour éjecter un électron d'un métal, un photon avec assez d'énergie (avec une assez haute fréquence) doit frapper le métal
  - si on irradie le métal avec la lumière d'une fréquence trop basse (même si la lumière est intense), les photons n'ont pas assez d'énergie pour éjecter l'électron
- l'énergie de l'électron éjecté est égale à l'énergie de "surplus" que le photon possédait
- si la lumière est intense, plus de photons frappent le métal, et plus d'électrons sont éjectés (si la fréquence est assez haute), mais leur énergie demeurent la-même
- prix Nobel 1921

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

**Apparatus for Studying the Photoelectric Effect**



# L'effet photoélectrique

- le travail de Einstein a forcé les scientifiques de son temps à accepter le fait que la lumière
  - agit parfois comme une onde
  - agit parfois comme un faisceau de particules
- on verra que la dualité onde/particule n'est pas unique à la lumière car la matière la possède aussi

- Exemple: L'énergie d'un photon est de  $5.87 \times 10^{-20}$  J. Quelle est sa longueur d'onde (en nanomètres)?

- Solution:

$$E = h\nu \quad \text{et} \quad c = \lambda\nu$$

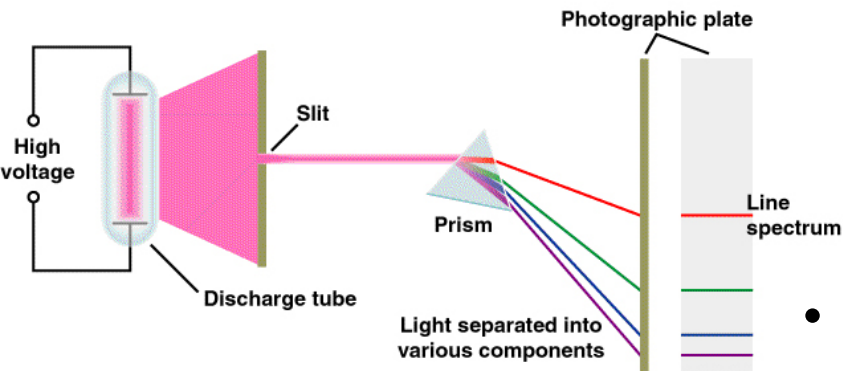
$$\nu = \frac{E}{h} \quad \therefore \quad \frac{c}{\lambda} = \frac{E}{h} \quad \therefore \quad \lambda = \frac{ch}{E}$$

$$\lambda = \frac{(3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})}{5.87 \times 10^{-20} \text{ J}} = 3.39 \times 10^{-6} \text{ m} = 3390 \text{ nm}$$

# Le modèle de l'atome de Bohr

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Experimental Arrangement Used to Study Emission Spectra

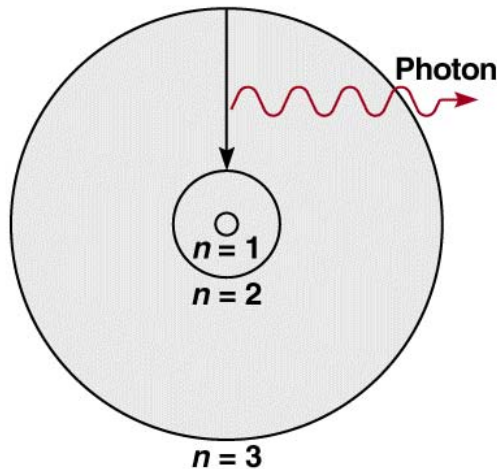


- le spectre d'émission d'une substance est un spectre, continu ou discontinu, des rayonnements émis par cette substance
- on peut observer le spectre d'émission soit en chauffant la substance à très haute température ou en la frappant avec un faisceau d'électrons énergétiques
- une phase condensée va typiquement avoir un spectre d'émission continu
- cependant, des atomes à l'état gazeux émettent plutôt la lumière à des longueurs d'onde spécifiques (un spectre de raies)

# Le modèle de l'atome de Bohr

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Emission Process in an Excited Hydrogen Atom



- dans le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène, Bohr a supposé que l'électron tourne autour du proton dans une orbite circulaire, comme une planète autour du Soleil
- cependant, dans le modèle de Bohr, l'orbite circulaire de l'électron peut juste se faire à des rayons bien définis
- le rayonnement émis par un atome d'hydrogène est attribué à la libération d'un quantum d'énergie lorsque l'électron saute d'une orbite supérieure à une orbite inférieure (et vice versa pour l'absorption de la lumière)

# Le modèle de l'atome de Bohr

- chaque orbite est associée avec un nombre quantique principal,  $n$ , qui doit être un nombre entier positif ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )
- l'énergie d'un électron dans l'orbite avec le nombre quantique principal  $n$  est donnée par

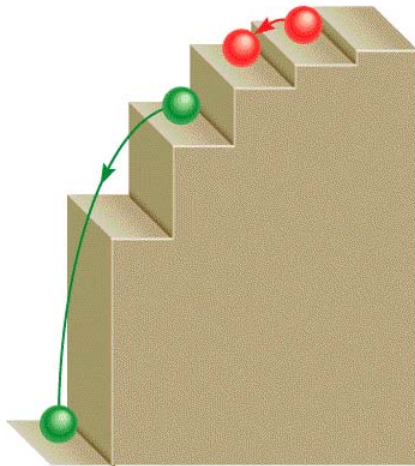
$$E_n = \frac{-R_H}{n^2}$$

où  $R_H$  est la constante de Rydberg ( $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ )

- le niveau le plus bas en énergie ( $n = 1$ ) est le niveau (ou état) fondamental
  - tous les autres niveaux sont des niveaux (ou états) excités
  - l'énergie de l'électron augmente car il est plus loin du noyau et donc plus faiblement retenu par le noyau

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Mechanical Analogy for the Emission Process

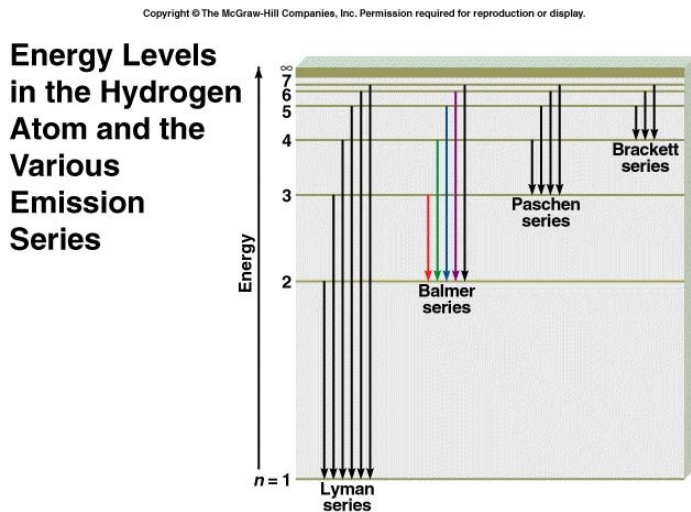


# Le modèle de l'atome de Bohr

- chaque fois qu'on absorbe (ou émet) de l'énergie, l'électron doit sauter d'un niveau ( $n_i$ ) à un autre ( $n_f$ )

$$\Delta E = E_f - E_i = \left( \frac{-R_H}{n_f^2} \right) - \left( \frac{R_H}{n_i^2} \right)$$

$$\Delta E = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$



- parce que l'énergie du photon émis (ou absorbé) est  $h\nu$

$$\Delta E = h\nu = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

- cette seule formule de Bohr explique les séries de Lyman, Balmer, Paschen, et Brackett

# Le modèle de l'atome de Bohr

- prix Nobel 1922
- le modèle de Bohr a failli pour expliquer les spectres d'émission des autres atomes
  - N.B. ceci n'est pas surprenant car son modèle ne permet pas les orbitales p, d, f, etc.
- Exemple: Quelle est la longueur d'onde (en nanomètres) d'un photon émis durant une transition entre  $n_i = 6$  et  $n_f = 4$  dans un atome d'hydrogène?
- Solution:

$$\Delta E = R_H \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = (2.18 \times 10^{-18} \text{ J}) \left( \frac{1}{36} - \frac{1}{16} \right)$$

$$\Delta E = -7.57 \times 10^{-20} \text{ J} \quad (\text{négatif car une émission})$$

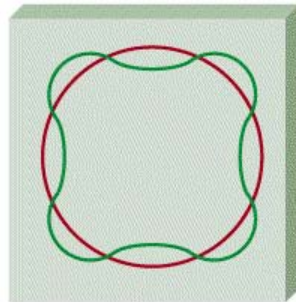
$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \therefore \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

$$\lambda = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js})(3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})}{7.57 \times 10^{-20} \text{ J}} = 2.63 \times 10^{-6} \text{ m} = 2630 \text{ nm}$$

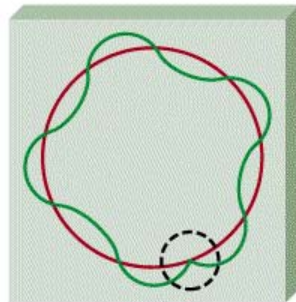
# La nature dualiste de l'électron

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Allowed and Nonallowed Orbits



(a)



(b)

- en 1924, de Broglie a proposé que si la lumière avait une dualité onde/particule, pourquoi pas aussi la matière
- selon de Broglie, l'électron de l'atome d'hydrogène se comporte comme une onde stationnaire, i.e., les positions des noeuds sont fixes
- afin que l'onde soit stationnaire
$$2 \pi r = n \lambda$$
où  $r$  est le rayon de l'orbite et  $n$  est un nombre entier positif ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

# La nature dualiste de l'électron

- le travail de Bohr a trouvé que

$$2 \pi r = n \left( \frac{h}{m_e v} \right)$$

où  $m_e$  et  $v$  sont la masse et la vitesse de l'électron et  $n$  est le nombre quantique principal ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

- de Broglie a donc proposé que

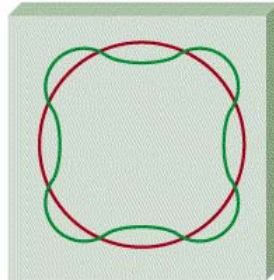
$$\lambda = \frac{h}{m_e v}$$

pour l'électron, et en général, pour n'importe quelle particule

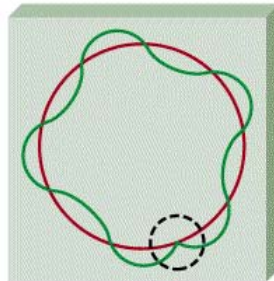
$$\lambda = \frac{h}{m v}$$

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Allowed and Nonallowed Orbits



(a)



(b)

# La nature dualiste de l'électron

- de Broglie a démontré que n'importe quelle particule en mouvement a des propriétés ondulatoires
- prix Nobel 1929
- Exemple: Calculez la longueur d'onde (a) d'une balle de tennis (60 g) qui voyage à 62 m/s et (b) d'un électron qui voyage à 62 m/s.

• Solution: (a) 
$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(0.060 \text{ kg})(62 \text{ m/s})} = 1.8 \times 10^{-34} \text{ m}$$

(b) 
$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(9.11 \times 10^{-31} \text{ kg})(62 \text{ m/s})} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ m}$$

# La nature dualiste de l'électron

- l'exemple précédent démontre que la longueur d'onde d'un objet macroscopique comme une balle de tennis est incroyablement petite
  - il n'est donc pas surprenant qu'on a jamais pu observer le comportement ondulatoire d'une balle de tennis
- cependant, dans le monde microscopique, la longueur d'onde des particules est énorme comparée à la taille typique d'un atome ( $\approx 10^{-10}$  m)
- le comportement ondulatoire des particules explique pourquoi on peut utiliser des électrons comme source de "lumière" dans un microscope à électrons

# 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

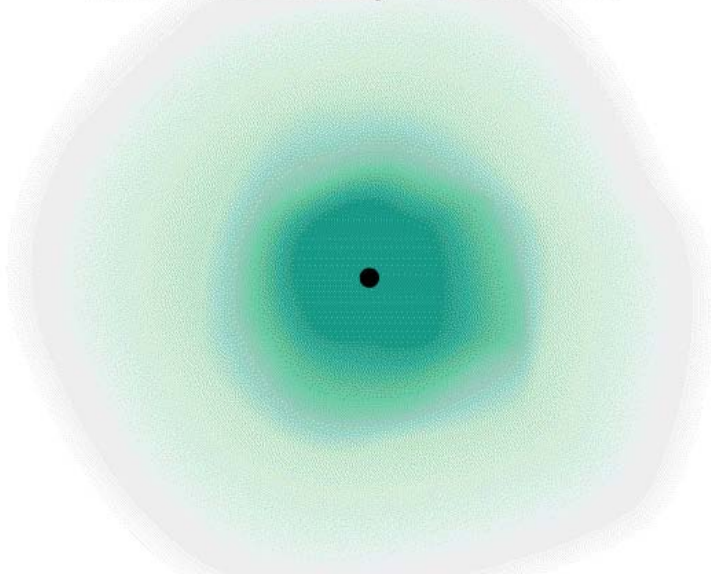
# L'équation de Schrödinger

- 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  $\Psi$  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

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Electron Density Distribution



- l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène donne toutes les énergies et fonctions d'onde possibles
- la densité électronique,  $\Psi^2$ , 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<sup>+</sup>)
  - 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<sup>-</sup>)

# 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, ....
- 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.

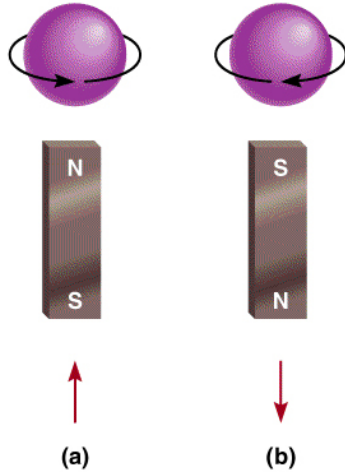
# Le nombre quantique magnétique

- 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

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Counterclockwise and Clockwise Spins of an Electron



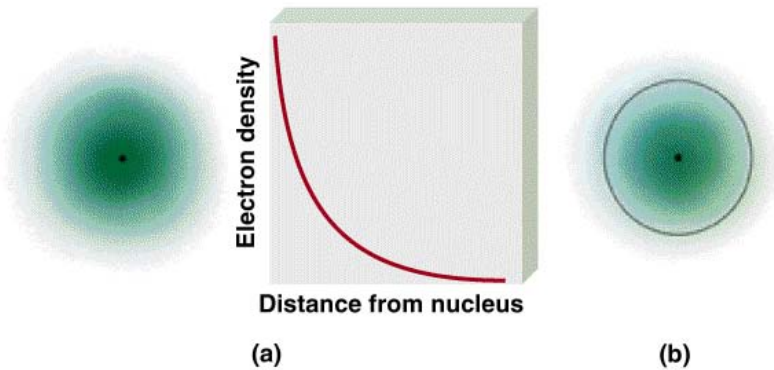
- les trois premiers nombres quantiques définissent l'orbitale que l'électron occupera
- l'expérience indique qu'un quatrième nombre quantique existe, soit le nombre quantique de spin ( $s$ )
- les électrons agissent comme des aimants microscopiques
- le nombre quantique de spin décrit la direction du 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

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Electron Density

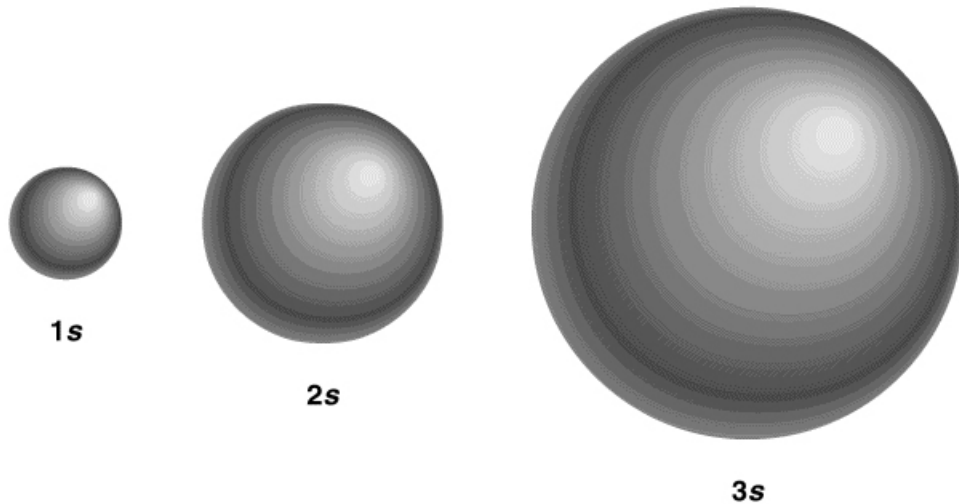


- en principe, chaque orbitale s'étend du noyau à l'infini
- la probabilité de trouver un électron augmente lorsqu'on s'approche du noyau

# Les orbitales s

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Hydrogen 1s, 2s, and 3s Orbitals



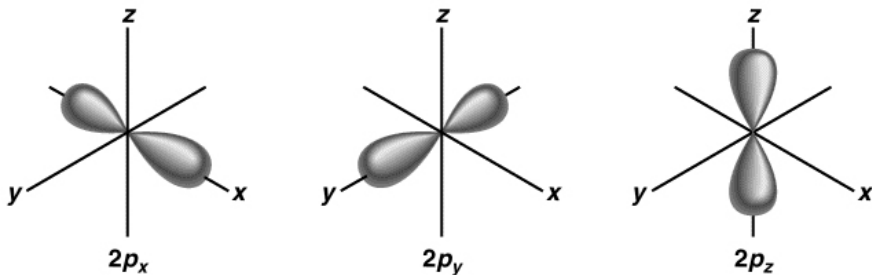
- souvent, on représente une orbitale avec une surface de contour (surface d'isodensité) délimitant une frontière qui englobe environ 90% de la densité électronique pour l'orbitale en question
- toutes les orbitales s sont sphériques
- leurs tailles augmentent lorsque le nombre quantique principal augmente

# Les orbitales p

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

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## The Three 2p Orbitals

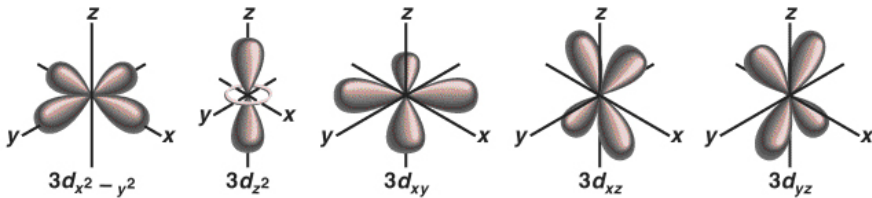


- chaque sous-couche p a trois orbitales:  $p_x$ ,  $p_y$ , et  $p_z$ 
  - l'indice indique l'axe selon lequel chaque orbitale est orientée
  - à part l'orientation, les trois orbitales sont identiques
- chaque orbitale p consiste de deux lobes, le noyau étant la position où les deux lobes se joignent

# Les orbitales d et f

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## The Five 3d Orbitals



- 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

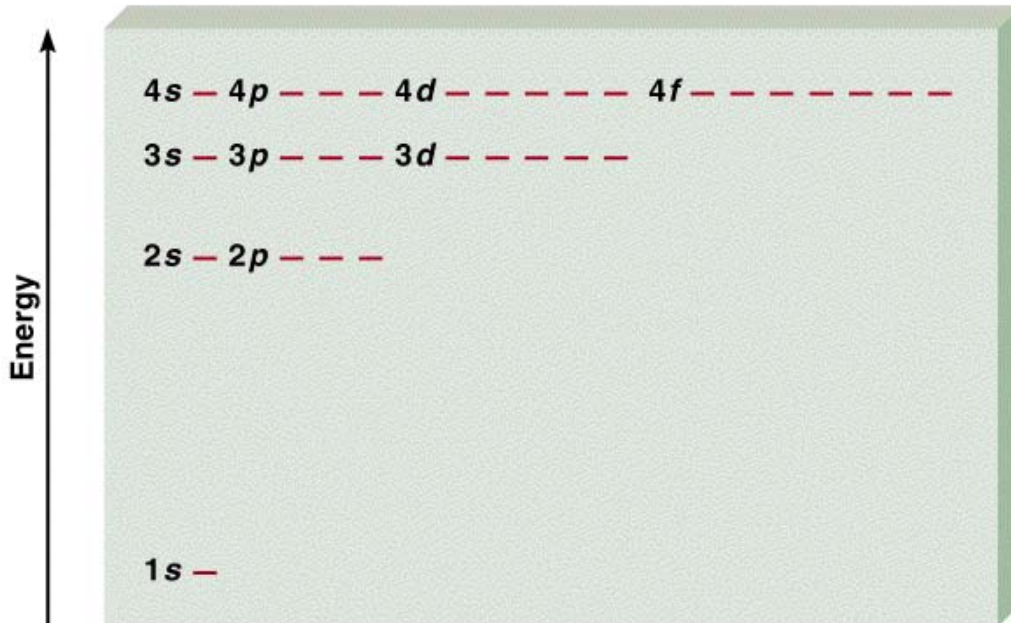
# Les orbitales atomiques

- 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  $n = 4$ ?
- Solution: Il y a une orbitale 4s, trois orbitales 4p, cinq orbitales 4d, et sept orbitales 4f. Il est impossible d'avoir des orbitales 4g, 4h, .... car  $l$  serait égal ou supérieur à  $n$ , ce qui n'est pas permis. Le nombre total d'orbitales associé au nombre quantique principal  $n = 4$  est donc  $1 + 3 + 5 + 7 = 16$ .

# L'énergie des orbitales

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Orbital Energy Levels in the Hydrogen Atom



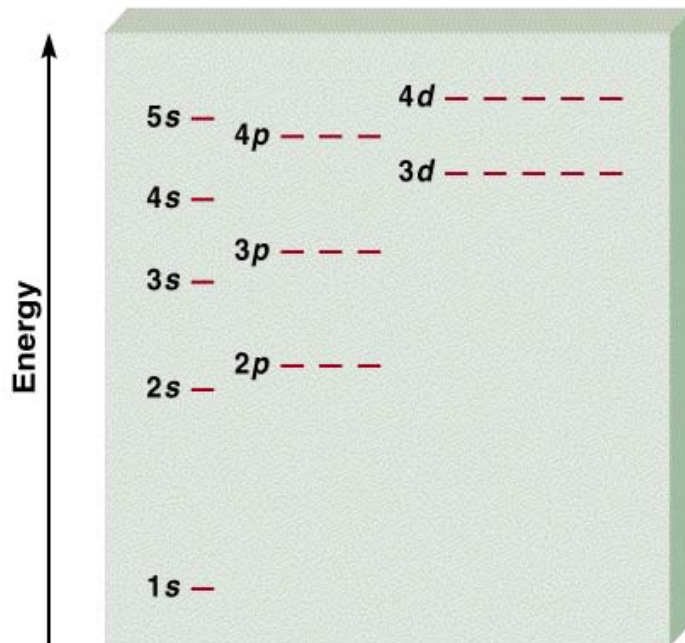
- dans l'atome d'hydrogène, l'énergie d'une orbitale est entièrement déterminée par le nombre quantique principal, même si les formes des orbitales sont différentes

$$1s < 2s = 2p < \\ 3s = 3p = 3d < \\ 4s = \dots$$

# L'énergie des orbitales

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Orbital Energy Levels in a Many-Electron Atom



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

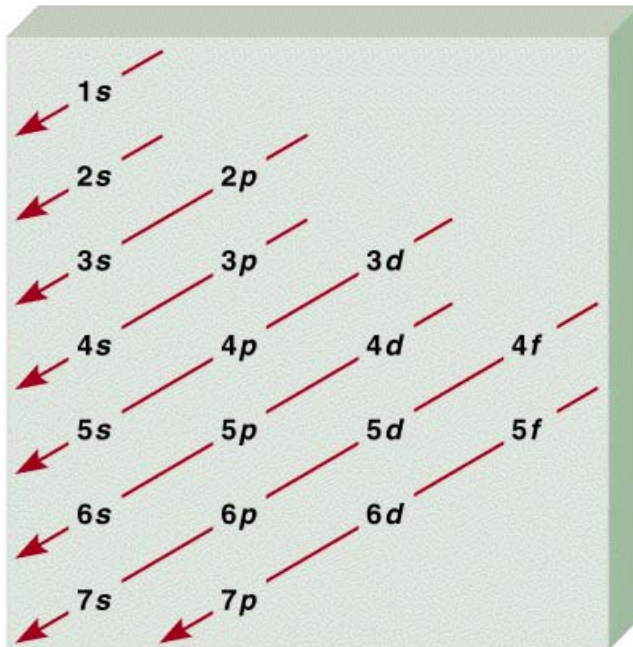
$$s < p < d < f < \dots$$

- 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  $f$  ....

# L'énergie des orbitales

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Order in Which Atomic Subshells are Filled



- l'effet écran devient si important que l'ordre énergétique des orbitales dépend surtout sur la valeur de  $(n + 1)$  plutôt que juste  $n$  tout seul
- règle de Klechkowski:
  - le remplissage des sous-couches dans un atome polyélectronique se fait toujours en ordre de valeur  $(n + 1)$  croissant
  - si deux sous-couches ont la même somme  $(n + 1)$ , celle avec la plus petit valeur de  $n$  est remplie en premier

# 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: 

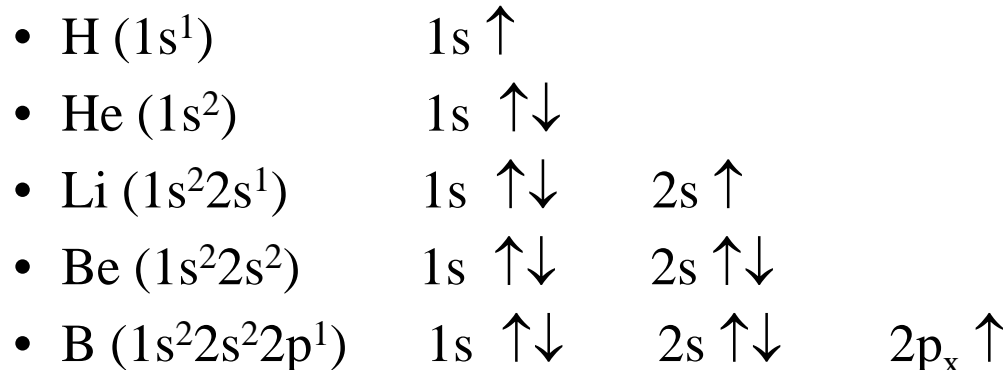
$(5, 1, -1, +\frac{1}{2})$	$(5, 1, -1, -\frac{1}{2})$
$(5, 1, 0, +\frac{1}{2})$	$(5, 1, 0, -\frac{1}{2})$
$(5, 1, +1, +\frac{1}{2})$	$(5, 1, +1, -\frac{1}{2})$

# 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

# 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 deux électrons et 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 deux électrons, et les deux électrons sont de spins opposés, les configurations électroniques des cinq premiers éléments sont



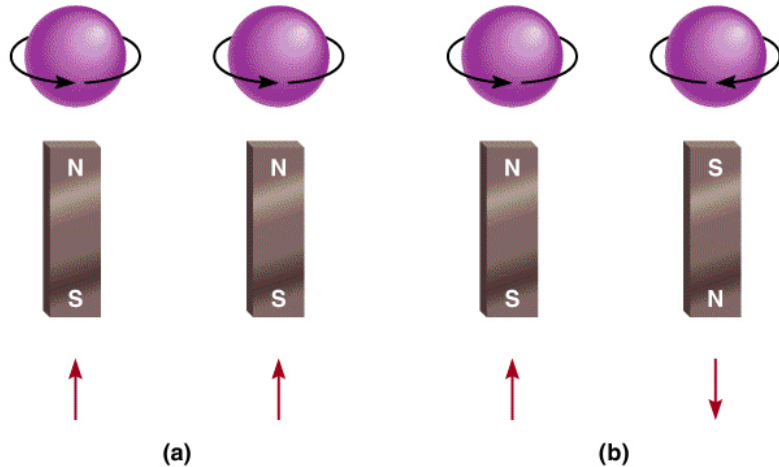
# La règle de Hund

- quand on arrive au carbone, on a trois options
  - C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ )     $1s \uparrow\downarrow$      $2s \uparrow\downarrow$      $2p_x \uparrow\downarrow$
  - C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ )     $1s \uparrow\downarrow$      $2s \uparrow\downarrow$      $2p_x \uparrow$      $2p_y \downarrow$
  - C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ )     $1s \uparrow\downarrow$      $2s \uparrow\downarrow$      $2p_x \uparrow$      $2p_y \uparrow$
- 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
- la troisième option est celle qui respecte la loi de Hund
- les configurations des autres éléments de la deuxième rangée sont
  - C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ )     $1s \uparrow\downarrow$      $2s \uparrow\downarrow$      $2p_x \uparrow$      $2p_y \uparrow$
  - N ( $1s^2 2s^2 2p^3$ )     $1s \uparrow\downarrow$      $2s \uparrow\downarrow$      $2p_x \uparrow$      $2p_y \uparrow$      $2p_z \uparrow$
  - O ( $1s^2 2s^2 2p^4$ )     $1s \uparrow\downarrow$      $2s \uparrow\downarrow$      $2p_x \uparrow\downarrow$      $2p_y \uparrow$      $2p_z \uparrow$
  - F ( $1s^2 2s^2 2p^5$ )     $1s \uparrow\downarrow$      $2s \uparrow\downarrow$      $2p_x \uparrow\downarrow$      $2p_y \uparrow\downarrow$      $2p_z \uparrow$
  - Ne ( $1s^2 2s^2 2p^6$ )     $1s \uparrow\downarrow$      $2s \uparrow\downarrow$      $2p_x \uparrow\downarrow$      $2p_y \uparrow\downarrow$      $2p_z \uparrow\downarrow$

# Le diamagnétisme et le paramagnétisme

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Parallel and Antiparallel Spins of Two Electrons



- un atome ou une molécule est paramagnétique s'il possède un ou plusieurs électrons non-pairés
  - une espèce paramagnétique est attirée par le champ magnétique d'un aimant
- un atome ou une molécule est diamagnétique s'il possède aucun électron non-pairé
  - une espèce diamagnétique est repoussée par le champ magnétique d'un aimant
- H, Li, B, C, N, O, F sont paramagnétiques
- He, Be, Ne sont diamagnétiques

# 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 suivant la règle de Klechkowski
- 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  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$
- 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

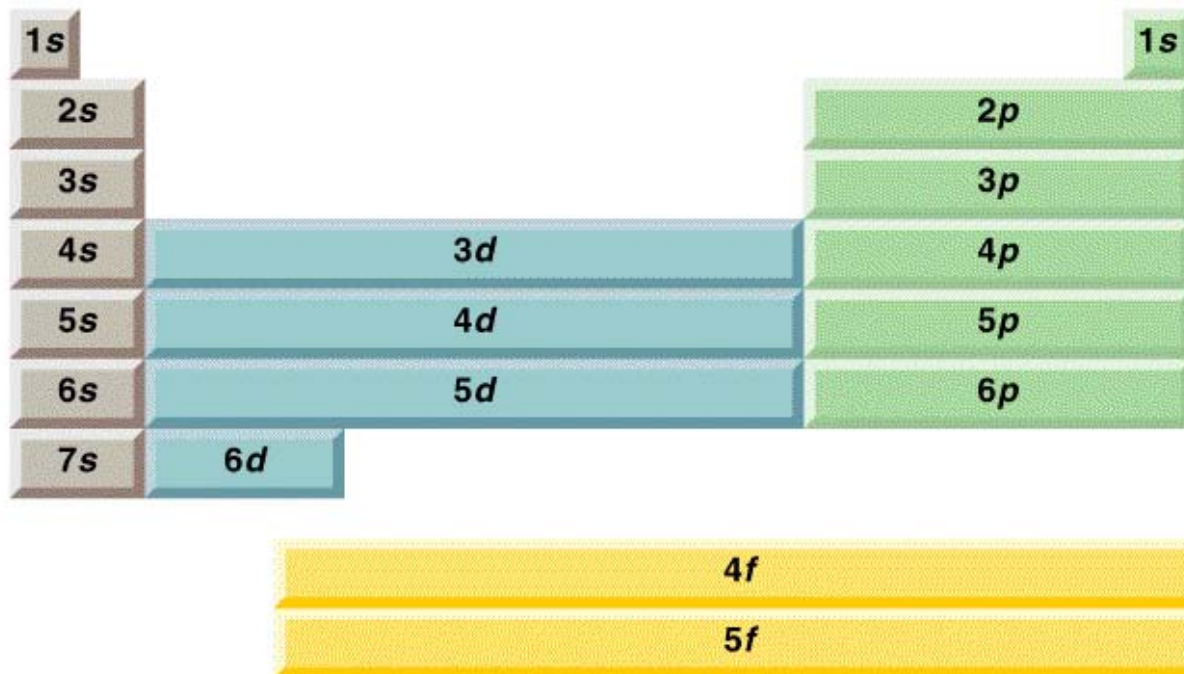
- les métaux de transition présentent des sous-couches d incomplètes ou forment facilement des cations dont les sous-couches d sont incomplètes
- dans la première rangée (Sc à Cu), le principe de l'Aufbau et la règle de Hund sont respectés sauf dans deux cas:
  - Cr devrait être  $[\text{Ar}]4s^23d^4$  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

# Les lanthanides et les actinides

- les lanthanides sont les éléments qui possèdent des sous-couches 4f incomplètes ou forment facilement des cations dont les sous-couches 4f sont incomplètes
  - les actinides sont les éléments où la sous-couche 5f, plutôt que la sous-couche 4f, est incomplète

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Classification of Elements According to the Type of Subshells Being Filled



(14) Parmi Ar, He, Kr, Ne et Xe, lequel a les plus faibles interactions de dispersion?

He

(15) La constante cryoscopique de l'eau est  $1.86 \text{ }^\circ\text{C/m}$ . Quel est le point de congélation d'une solution  $1.00 \text{ m}$  en glucose (le glucose n'est pas un électrolyte)?

$-1.86 \text{ }^\circ\text{C}$

(16) La constante cryoscopique de l'eau est  $1.86 \text{ }^\circ\text{C/m}$ . Quel est le point de congélation d'une solution  $2.00 \text{ m}$  en NaCl?

$-7.44 \text{ }^\circ\text{C}$

(17) Parmi Na, Mg, Al, Si, P, S, et Cl, lequel est diamagnétique?

Mg

(18) Dans l'atome de P (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $m = +1$ ?

3

(19) Dans l'ion de  $\text{Zn}^{2+}$  (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $m = 0$ ?

12

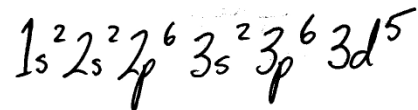
(20) Dans l'atome de Ar (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $l = 1$  et  $m = 0$ ?

4

(14) NaOCl est le hypochlorite de sodium. Quelle est la formule moléculaire de l'acide chlorique?



(15) Donnez la configuration électronique de  $\text{Fe}^{3+}$ .



(16) La constante ébullioscopique de l'eau est  $0.52 \text{ }^\circ\text{C/m}$ . Quel est le point d'ébullition d'une solution  $0.20 \text{ m}$  en  $\text{CaCl}_2$  (un électrolyte fort)?

$$100.31^\circ\text{C}$$

(17) Quelle est la charge effective nucléaire vue par un électron de valence dans le cation  $\text{Al}^{3+}$ ?

$$+11$$

(18) Dans l'atome de Pt (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $l = 0$  et  $m = +1$ ?

$$0$$

(19) Dans l'atome d'As (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $m = -1$ ?

$$7$$

(20) Dans l'atome d'Ar (dans son niveau fondamental), combien d'électrons ont  $m = 0$  et  $s = \frac{1}{2}$ ?

$$5$$