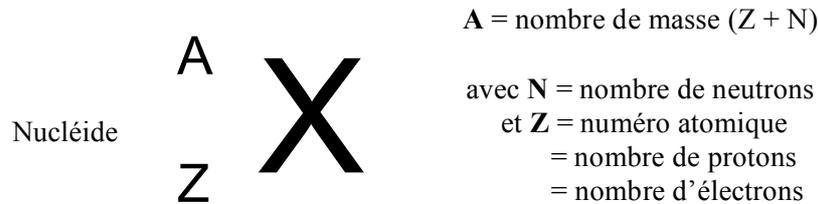


Chapitre 1 - Configuration électronique

I. L'essentiel du cours

Modèle quantique de l'atome (noyau + électrons)

Pour un élément du tableau périodique, également dénommé nucléide, on définit :



Deux éléments qui diffèrent uniquement par leur nombre de neutrons sont appelés des **isotopes**. Exemple : $^{12}_6\text{C}$ (6 protons, 6 électrons et **6 neutrons**) et $^{13}_6\text{C}$ (6 protons, 6 électrons et **7 neutrons**). La proportion de chacun des isotopes est appelée **abondance isotopique**.

Les électrons ne possèdent pas tous la même énergie. Il existe des **électrons de cœur** (proches du noyau) et des **électrons de valence** impliqués dans la formation de liaisons chimiques. Les électrons de l'élément (= du nucléide) vont se répartir sur différents niveaux d'énergie que l'on appelle des orbitales (et qui sont associées à des **cases quantiques**). Pour classer les électrons, on définit trois nombres quantiques orbitaux **n**, **l**, **m** et un nombre quantique de spin **s** selon :

n (nombre quantique principal) : $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ (entier positif) que l'on associe à des niveaux d'énergie notés K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), N ($n = 4$)...

Les niveaux d'énergie K, L, M... (ou couches) se composent en sous-niveaux (sous-couches) s, p, d... décrits par le nombre quantique secondaire (ou azimutal) noté **l**.

l (nombre quantique secondaire) : $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, n-1$

Le **nombre quantique secondaire** est un entier positif qui peut prendre **n** valeurs de 0 à ($n - 1$).

Il définit une forme géométrique liée à la fonction d'onde (c'est-à-dire à l'orbitale).

m (nombre quantique magnétique) : $m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, +l$

Le **nombre quantique magnétique** est un entier qui peut prendre $2l + 1$ valeurs de $-l$ à $+l$.

Il est lié à l'orientation spatiale des orbitales.

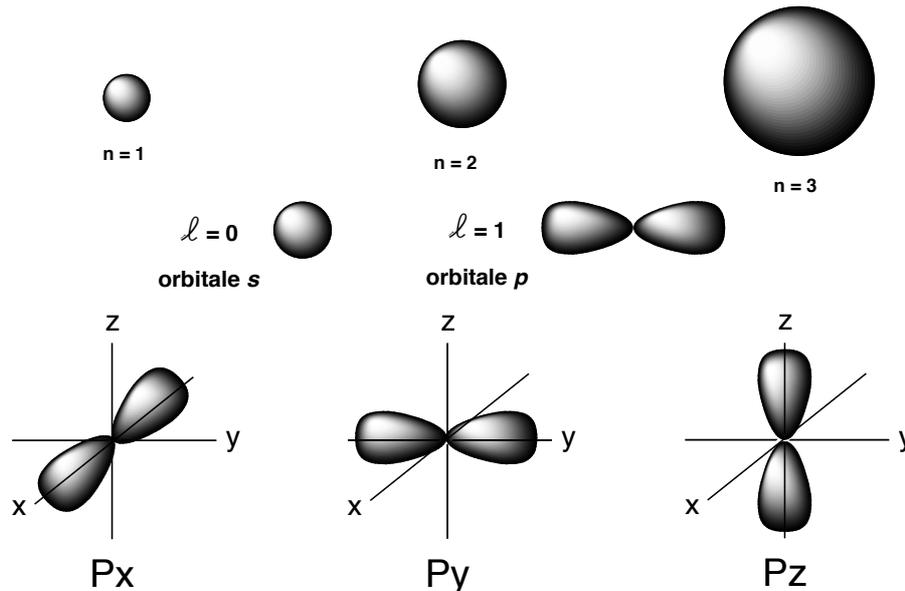
s (nombre de spin) : $+1/2$ ou $-1/2$

Le **nombre quantique de spin électronique** traduit la quantification du moment cinétique intrinsèque de l'électron.



Le « mouvement » d'un électron est décrit par une fonction d'onde $\Psi(r)$, appelée également orbitale, dont le carré (Ψ^2) définit la densité de probabilité de trouver l'électron dans la proximité immédiate d'un point de l'espace. La résolution de Ψ (Ψ est fonction de (n, ℓ, m)) permet de déterminer la géométrie des volumes appelés orbitales dans lesquels l'électron a le plus de chance de se trouver.

Remarque : **n , nombre quantique principal**, caractérise la taille et l'énergie de l'orbitale considérée (couche) pour un atome donné.
 ℓ , nombre quantique secondaire (azimutal), caractérise la géométrie de l'orbitale (sous-couche).



si $\ell = 0$: **orbitale s** (s pour « *sharp* »), l'orbitale est de géométrie sphérique centrée sur le noyau (l'orbitale s peut accueillir 2 e- au maximum).

si $\ell = 1$: **orbitale p** (p pour « *principal* »), constituée par 2 lobes accolés (les 3 orbitales p (p_x , p_y et p_z) peuvent accueillir 6 e- au maximum).

si $\ell = 2$: **orbitale d** (d pour « *diffuse* »), 5 géométries possibles qui ne seront pas détaillées ici (les 5 orbitales d peuvent accueillir 10 e- au maximum).

ℓ	0	1	2	3	4
Sous-couche	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

Il existe 3 orbitales p, orientées selon les axes x, y et z (d'un trièdre de référence).

Pour $n = 1$, $\ell = 0$ (orbitale s uniquement),

Pour $n = 2$, $\ell = 0$ ou 1 (orbitales s (2 e-) et p (6 e-)),

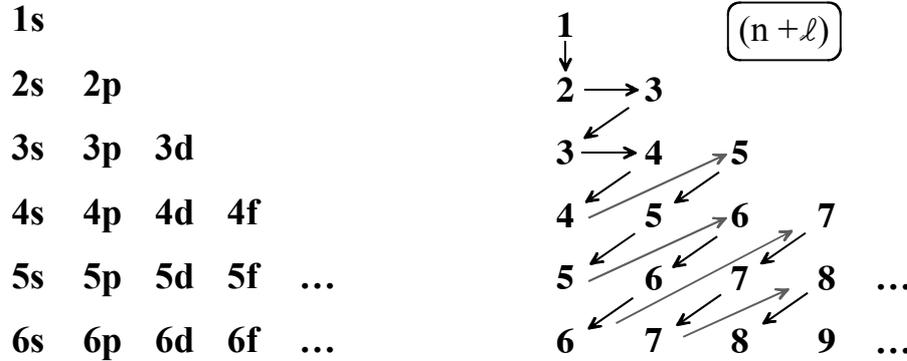
Pour $n = 3$, $\ell = 0, 1$ ou 2 (orbitales s (2 e-), p (6 e-) et d (10 e-)),

Pour $n = 4$, $\ell = 0, 1, 2$ ou 3 (orbitales s (2 e-), p (6 e-), d (10 e-) et f (14 e-)).

Diagramme de Klechkowski

Le diagramme de Klechkowski est un moyen mnémotechnique, permettant de retrouver l'ordre de remplissage des couches électroniques d'un élément chimique. Sa construction est relativement simple :

- toutes les couches s sont mises en colonne,
- puis on rajoute les couches suivantes (p, d, f, etc...) sur la ligne.



- l'ordre de remplissage suit les $(n + l)$ croissants.
- en cas d'égalité, c'est la sous-couche ayant le n le plus petit qui sera complétée en premier.
- ainsi, l'ordre ne suit pas :

1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 5s 5p 5d 6s

mais :

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 5d



- * Pour l'atome de carbone ($Z = 6$, donc 6 électrons à placer) : $1s^2 2s^2 2p^2$
- * Pour l'atome d'oxygène ($Z = 8$, donc 8 électrons à placer) : $1s^2 2s^2 2p^4$

Quelques éléments et leur configuration électronique :

H	(Z = 1)	1s ¹			
He	(Z = 2)	1s ²			
Li	(Z = 3)	1s ² 2s ¹	Na	(Z = 11)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹
Be	(Z = 4)	1s ² 2s ²	Mg	(Z = 12)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²
B	(Z = 5)	1s ² 2s ² 2p ¹	Al	(Z = 13)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ¹
C	(Z = 6)	1s ² 2s ² 2p ²	Si	(Z = 14)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²
N	(Z = 7)	1s ² 2s ² 2p ³	P	(Z = 15)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³
O	(Z = 8)	1s ² 2s ² 2p ⁴	S	(Z = 16)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴
F	(Z = 9)	1s ² 2s ² 2p ⁵	Cl	(Z = 17)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵
Ne	(Z = 10)	1s ² 2s ² 2p ⁶	Ar	(Z = 18)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶

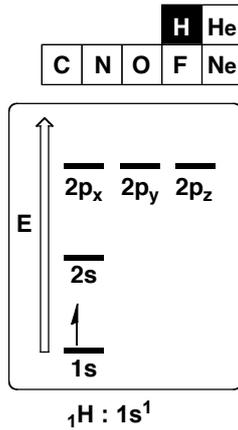
Elément	Symbol	Z	Nbe de protons	Nbe de neutrons	Nbe d'électrons	MW	Abondance nat. (%)
Hydrogène	¹ H	1	1	0	1	1	99,98
Deutérium	² H (D)	1	1	1	1	2	0,02
Tritium	³ H (T)	1	1	2	1	2	
Hélium	³ He	2	2	1	2	3	1,3.10 ⁻⁴
	⁴ He	2	2	2	2	4	99,99
Lithium	⁶ Li	3	3	3	3	6	7,3
	⁷ Li	3	3	4	3	7	92,7
Carbone	¹² C	6	6	6	6	12	98,9
	¹³ C	6	6	7	6	13	1,1
	¹⁴ C	6	6	8	6	14	2.10 ⁻¹⁰
Azote	¹⁴ N	7	7	7	7	14	99,6
	¹⁵ N	7	7	8	7	15	0,4
Oxygène	¹⁶ O	8	8	8	8	16	99,76
	¹⁷ O	8	8	9	8	17	0,04
	¹⁸ O	8	8	10	8	18	0,2
Fluor	¹⁹ F	9	9	10	9	19	100
Sodium	²³ Na	11	11	12	11	23	100
Chlore	³⁵ Cl	17	17	18	17	35	75,4
	³⁷ Cl	17	17	20	17	37	24,6
Brome	⁷⁹ Br	35	35	44	35	79	50,5
	⁸¹ Br	35	35	46	35	81	49,5

MW = « *Molecular Weight* » (masse molaire)

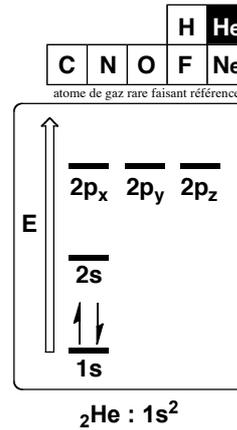
Il est généralement possible, à partir du remplissage électronique, de connaître la valence des éléments (c'est-à-dire le nombre de liaisons que peut présenter un atome donné).

Les éléments du tableau périodique ont en modèle (en « référence ») l'atome de gaz rare le plus proche qui a sa dernière couche électronique totalement remplie en électrons.

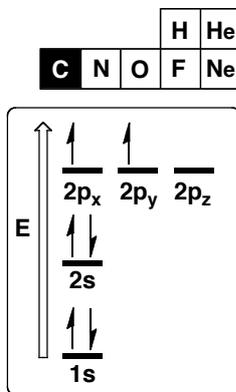
Nous vous proposons ci-après quelques exemples pour les éléments principaux qui constituent les composés organiques.



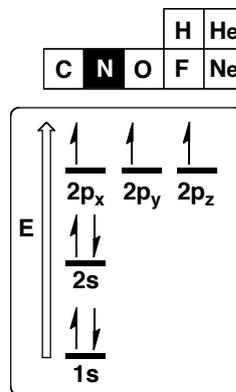
Il manque 1 e- pour remplir l'orbitale 1s : **l'hydrogène est monovalent**



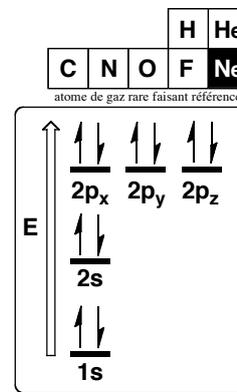
Hélium : atome de gaz rare le plus proche (dernière couche électronique remplie en e-)



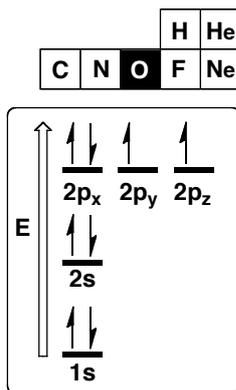
Il manque 4 e- pour remplir l'orbitale 2p : **le carbone est tétravalent**



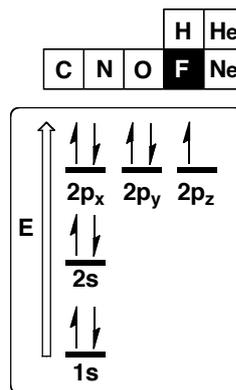
Il manque 3 e- pour remplir l'orbitale 2p : **l'azote est trivalent**



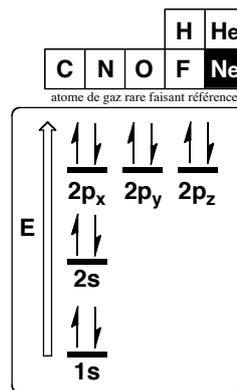
Néon : atome de gaz rare le plus proche



Il manque 2 e- pour remplir l'orbitale 2p : **l'oxygène est divalent**



Il manque 1 e- pour remplir l'orbitale 2p : **le fluor est monovalent**



Néon : atome de gaz rare le plus proche



A l'intérieur des sous-couches, le remplissage électronique suit les règles suivantes :

- 1) la règle de HUND,
- 2) le principe d'exclusion de PAULI.

On définit :

- la « Règle de HUND » : dans une sous-couche d'énergie donnée le nombre d'électrons non appariés doit être maximum.

- le « Principe d'exclusion de PAULI » : 2 électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques identiques. Une orbitale ne peut décrire que 2 e- de spin opposé.



Le nombre quantique principal n définit le nombre de niveaux d'énergie (couches).

Pour une valeur de n donné, il existe au maximum $2n^2$ électrons dans la couche correspondante.

- **Si n = 1, la 1^{ère} couche K comporte au maximum 2 électrons**

Exemple : Hélium He $1s^2$

- **Si n = 2, la 2^{ème} couche L comporte au maximum 8 électrons**

Exemple : Néon Ne $1s^2 2s^2 2p^6$

- **Si n = 3, la 3^{ème} couche M comporte au maximum 18 électrons**

Ces valeurs de remplissage sont plus connues sous la dénomination de « Règle des 8 électrons (Règle de l'Octet), Règle des 18 électrons... » qui sont très utiles pour établir les représentations de Lewis (représentation de la structure électronique des molécules).

L'atome de carbone qui possède 6 électrons présente un remplissage électronique en $1s^2 2s^2 2p^2$. Seuls les électrons de la couche externe (niveau 2) peuvent participer à la formation de liaisons.

Dans le cas de l'atome de carbone, 4 électrons se trouvent au niveau de la couche externe. Ainsi l'atome de carbone peut accepter 4 électrons « extérieurs » pour compléter sa dernière couche électronique (et respecter la Règle de l'Octet). Toutefois, la répartition des 4 électrons externes du carbone dans des orbitales s et p de formes différentes ne permet pas d'expliquer, par exemple, la formation de la molécule de méthane (CH_4) qui possède 4 liaisons parfaitement identiques pointant

vers les sommets d'un tétraèdre. **La théorie de l'hybridation** des orbitales atomiques a été développée pour répondre à ce problème.

Ainsi, l'hybridation sp^3 de l'atome de carbone conduit à 4 orbitales hybrides équivalentes situées à des mêmes niveaux d'énergie et pouvant accueillir chacune un électron (e^-). L'atome de carbone est **tétravalent** (il est engagé dans **4 liaisons**).

L'hybridation sp^3 de l'atome d'azote conduit à 4 orbitales hybrides équivalentes situées à des mêmes niveaux d'énergie. Une orbitale hybride est remplie par deux électrons et trois électrons peuvent être accueillis dans les trois orbitales sp^3 restantes. L'atome d'azote est **trivalent** (il est engagé dans **3 liaisons**).

L'hybridation sp^3 de l'atome d'oxygène conduit à 4 orbitales hybrides équivalentes situées à des mêmes niveaux d'énergie. Deux orbitales hybrides sont remplies et deux électrons peuvent être accueillis dans les deux orbitales sp^3 restantes. L'atome d'oxygène est **divalent** (il est engagé dans **2 liaisons**).

Notes / remarques :