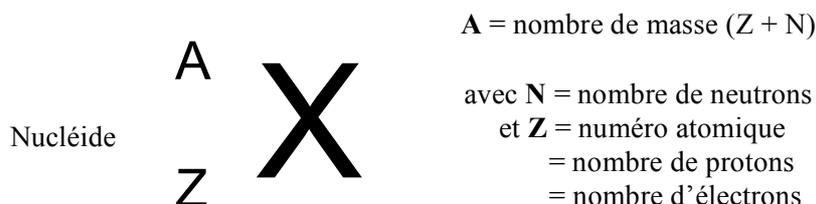


Chapitre 1 - Configuration électronique

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.

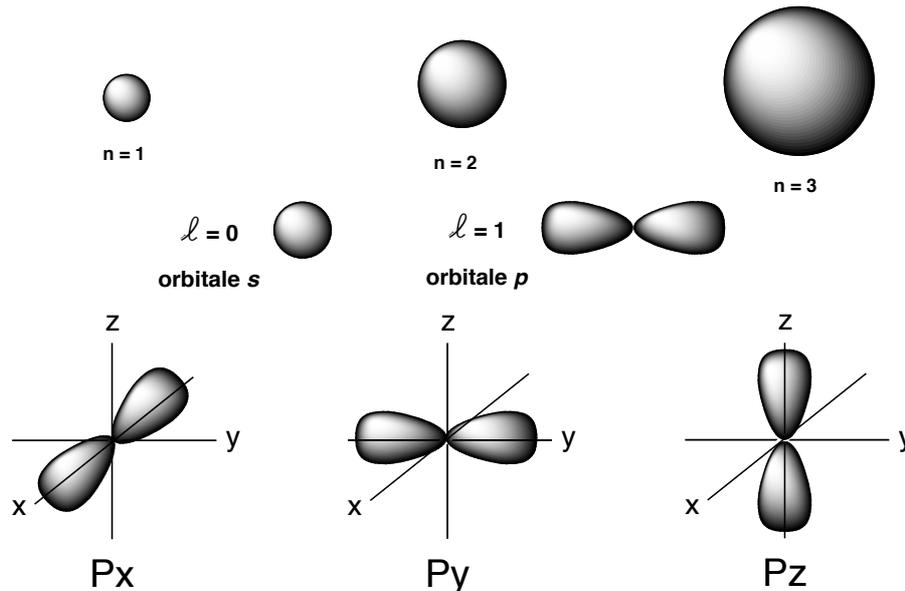
s (nombre de spin) : $+1/2$ ou $-1/2$

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-)),

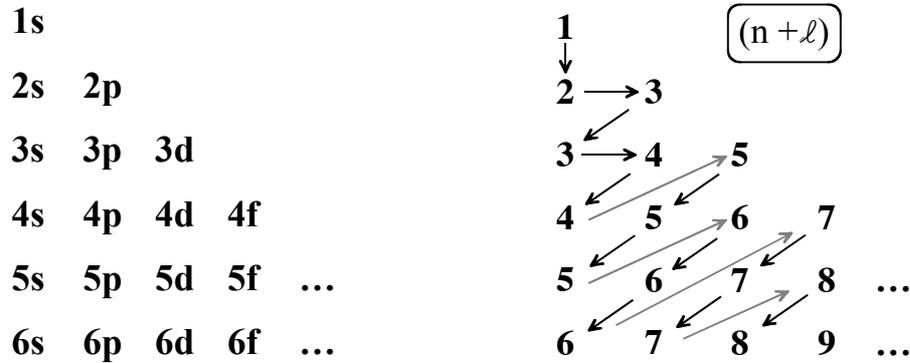
Pour $n = 3$, $\ell = 0, 1$ ou 2 (orbitales s (2 e-), p (6 e-) et d (10 e-)),

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 4f 5d



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

Quelques éléments et leur configuration électronique :

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

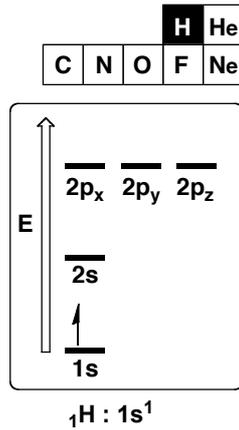
| Elément | Symbol | Z | Nbe de protons | Nbe de neutrons | Nbe d'électrons | MW | Abondance nat. (%) |
|-----------|--------------------|----|----------------|-----------------|-----------------|----|----------------------|
| Hydrogène | ¹ H | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 99,98 |
| Deutérium | ² H (D) | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 0,02 |
| Tritium | ³ H (T) | 1 | 1 | 2 | 1 | 3 | |
| 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)

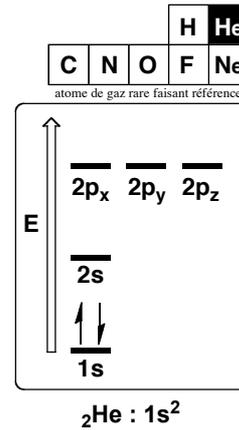
Il est généralement possible, à partir du remplissage électronique, de connaître la valence des éléments (c'est-à-dire le nombre de liaisons que peut présenter un atome donné).

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.

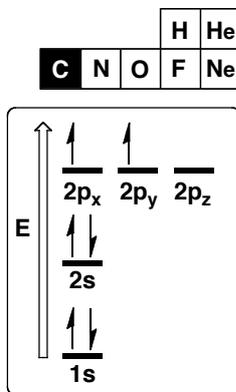
Nous vous proposons ci-après quelques exemples pour les éléments principaux qui constituent les composés organiques.



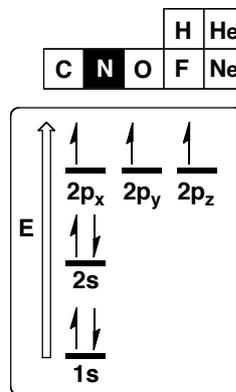
Il manque 1 e- pour compléter l'orbitale
1s : **l'hydrogène est monovalent**



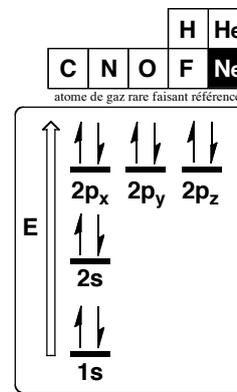
Hélium : atome de gaz rare le plus
proche (dernière couche électronique
remplie en e-)



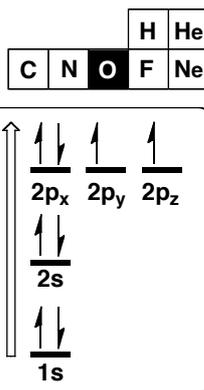
Il manque 4 e- pour
compléter l'orbitale 2p :
le carbone est tétravalent



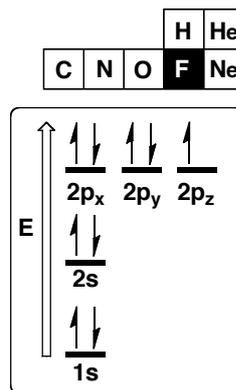
Il manque 3 e- pour
compléter l'orbitale 2p :
l'azote est trivalent



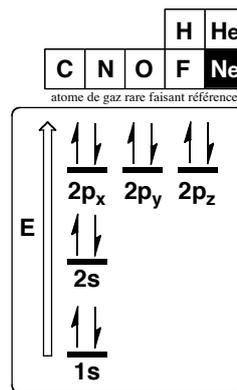
Néon : atome de gaz
rare le plus proche



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



Il manque 1 e- pour
compléter 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 :