

Chapitre 2
Configuration électronique

Dr. Pierre-Alexis GAUCHARD

Chapitre 2.

Configuration électronique

Écrire une configuration électronique d'un atome

=

Répartir les électrons de l' atome sur les différents niveaux énergétiques =
« *Remplir* » les électrons dans les différentes orbitales atomiques

I. Règle de stabilité

II. Règles de remplissage

III. Inversion de sous-couches

IV. Exceptions aux règles de remplissage

I) Règle de stabilité

Les électrons sont répartis de manière à obtenir la configuration de minimum d'énergie.

Les configurations électroniques ne sont établies que pour l'atome dans son état fondamental !

Les électrons sont répartis par ordre croissant d'énergie en commençant par la sous-couche de plus basse énergie.

➤ordre croissant d'énergie des sous-couches donné par la règle de Klechkovski (cf. paragraphe règles de remplissage)

II) Règles de remplissage

- II.1) Règle de Klechkovski
- II.2) Principe d'exclusion de Pauli
- II.3) Les 3 types de représentation de la configuration électronique
- II.4) Règle de Hund

II.1) Règle de Klechkovski

Règle trouvée de manière empirique dès 1936 par Madelung et justifiée théoriquement en 1962 par Klechkovski.

II1.i) Règle de Klechkovski : énoncé

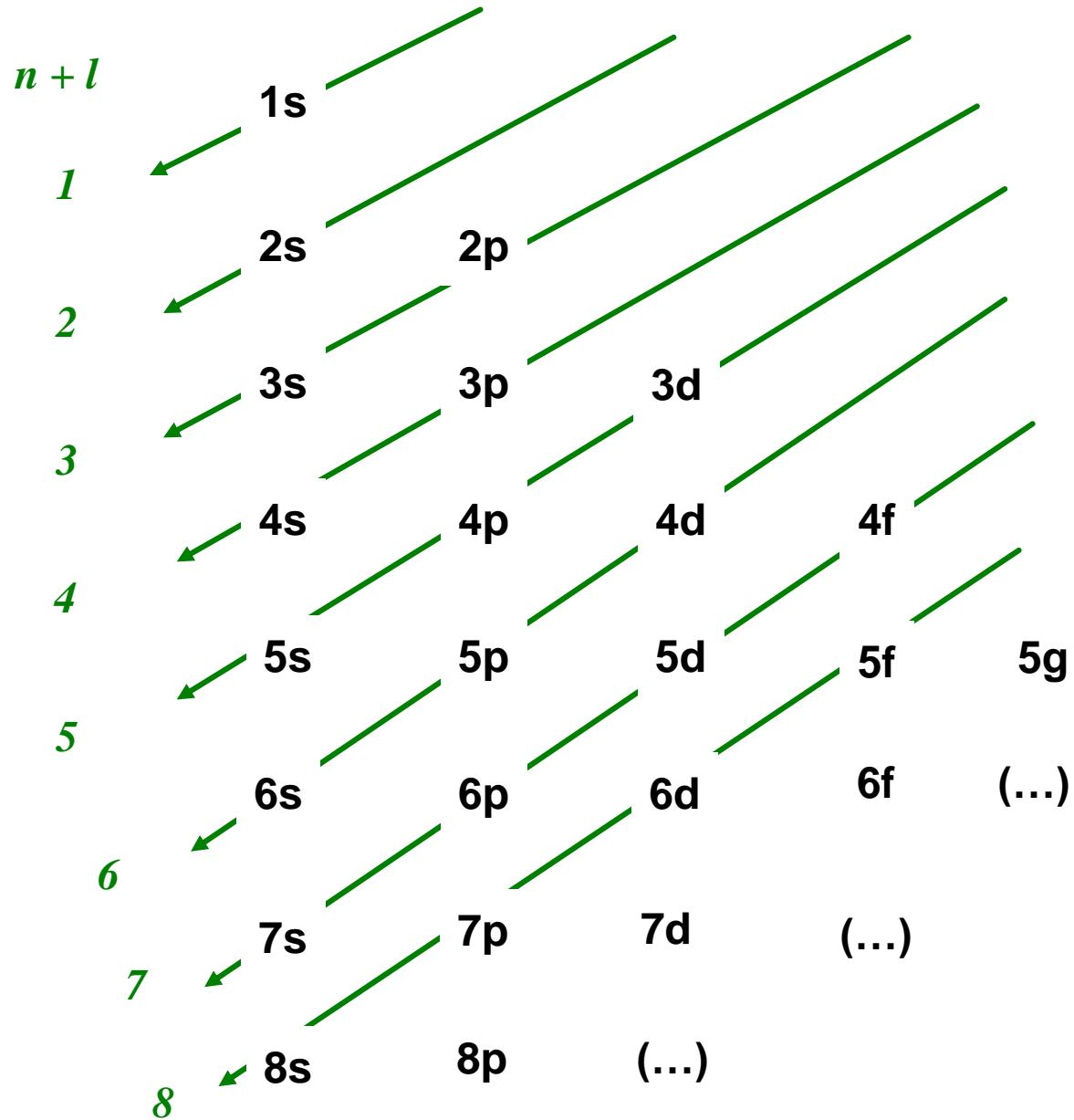
Règle de Klechkovski

L'énergie des sous-couches augmente quand la somme $(n + \ell)$ augmente.

Lorsque la somme $(n + \ell)$ est identique pour 2 sous-couches,
la sous-couche de plus basse énergie est celle pour laquelle n est le plus petit.

L'énergie d'une sous-couche donnée change pour chaque élément mais **l'ordre des sous-couches** reste lui le même quelque soit l'élément considéré (aux inversions près.....)

II 1 ii) Règle de Klechkovski : moyen mnémotechnique



D'où l'ordre:

1s
2s
2p
3s
3p
4s
3d
4p
5s
4d
5p
6s
4f
etc.

↓ Energie

II.2) Principe d'exclusion de Pauli

II.2.i) Principe d'exclusion de Pauli : énoncé



prix Nobel de
physique 1945

Dans le même atome, il ne peut pas y avoir 2 électrons
dont les 4 nombres quantiques sont identiques

II.2) Principe d'exclusion de Pauli : conséquences

Une OA donnée → un triplet (n, ℓ, m) donné.

La quadruplet de nombres quantiques associé à un électron décrit par une OA donnée ne peut être que

$$(n, \ell, m, m_s = + \frac{1}{2}) \text{ ou } (n, \ell, m, m_s = - \frac{1}{2})$$

Conséquence → Une OA donnée (n, ℓ et m donnés) ne peut décrire que 2 électrons

Et donc....

2 électrons maximum au niveau énergétique d'une sous-couche s

6 électrons maximum au niveau énergétique d'une sous-couche p

10 électrons maximum au niveau énergétique d'une sous-couche d

14 électrons maximum au niveau énergétique d'une sous-couche f

II.3) Les 3 types de représentation de la configuration électronique

- Représentation dans le diagramme énergétique
- Représentation en cases quantiques
- Ecriture simplifiée de la configuration électronique

Illustration des 3 types de représentation sur l'exemple de l'atome de Bore (${}^5\text{B}$) (dans son état fondamental)

II.3) Les 3 types de représentation de la configuration électronique

Représentation dans le diagramme énergétique

les électrons sont représentés par des flèches verticales.

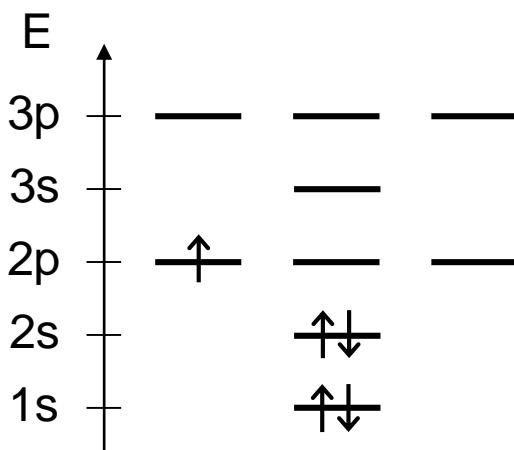
↑ : électron de $m_s = +1/2$

↓ : électron de $m_s = -1/2$

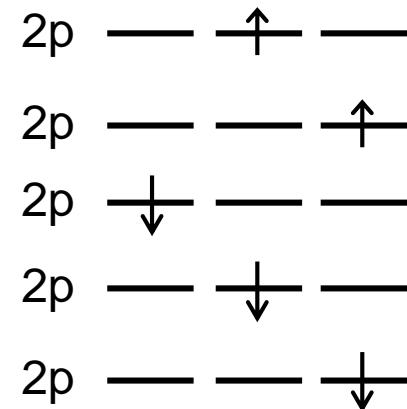
↑↓ : deux électrons décrits par la même OA : doublet d'électrons appariés.

Deux électrons appariés ont nécessairement des nombres quantiques de spin opposés (« spins anti-parallèles ») pour respecter le principe d'exclusion de Pauli

Une représentation possible



Les 5 autres représentations équivalentes (les niveaux 1s et 2s étant les mêmes)



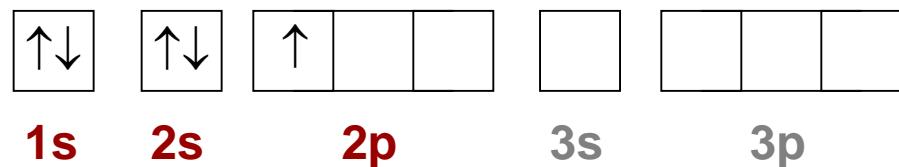
Atome de bore : 2 doublets d'électrons appariés et un électron célibataire.

II.3) Les 3 types de représentation de la configuration électronique

Représentation en cases quantiques :

les OA sont représentées par des cases appelées « *cases quantiques* ».

Les cases sont placées de gauche à droite par ordre croissant d'énergie,
les cases accolées représentent des OA dégénérées.



Idem : 5 autres représentations équivalentes

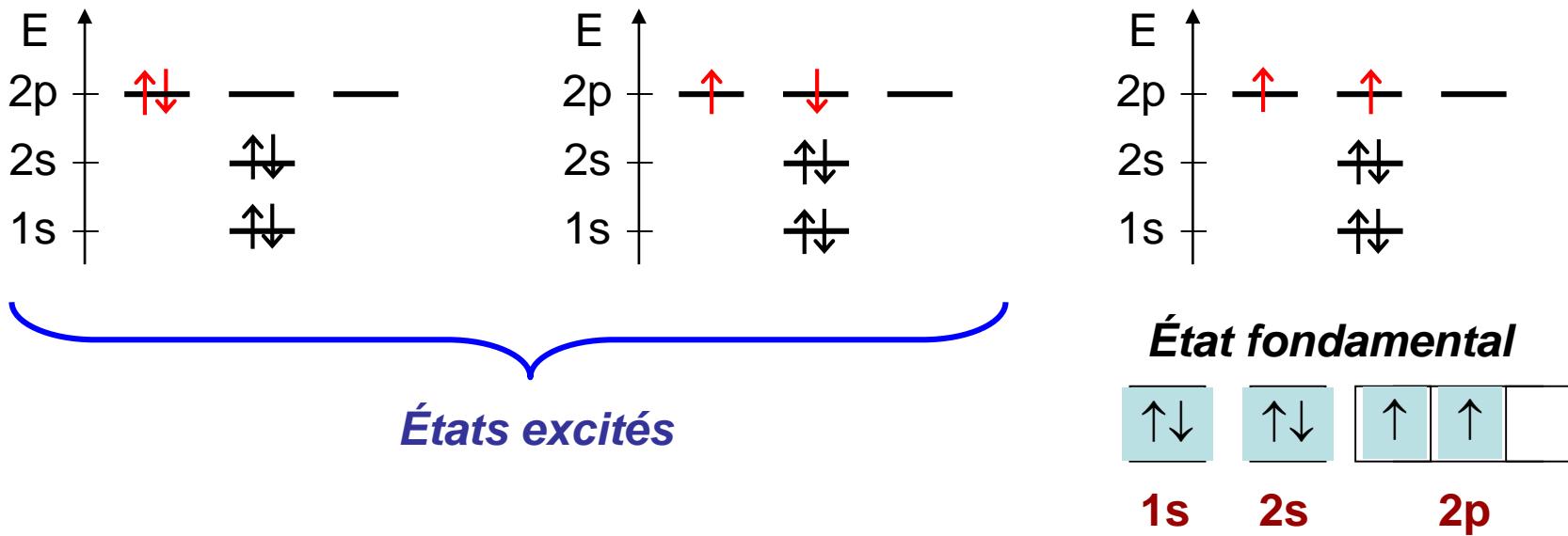
Ecriture simplifiée de la configuration électronique:

Les sous-couches sont placées de gauche à droite par ordre croissant d'énergie,
le nombre d'électrons peuplant chaque sous-couche étant indiqué en exposant.

${}_{\text{5}}\text{B} : \ 1\text{s}^2 \ 2\text{s}^2 \ 2\text{p}^1$

II.4) Règle de Hund

Configuration électronique de l'atome de carbone (${}_6C$) dans son état fondamental ?

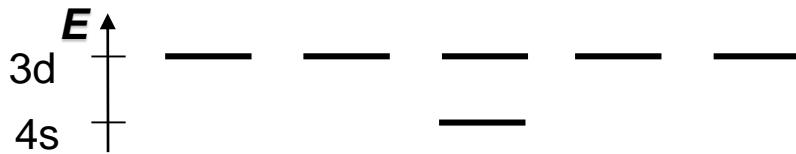


Règle de Hund :
pour des orbitales atomiques **dégénérées**, l'état de stabilité maximum est obtenu lorsque les électrons occupent le maximum de ces OA dégénérées, leurs nombres magnétiques de spin étant de même signe (« spins parallèles »)

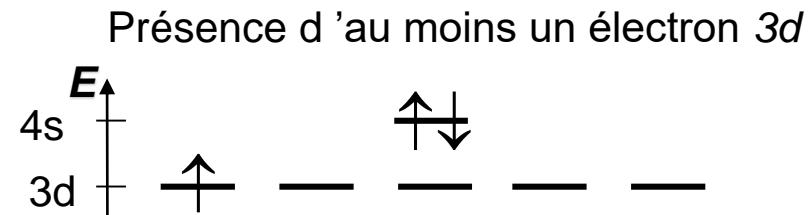
Attention : l'écriture simplifiée de la configuration électronique (ici $1s^2 2s^2 2p^2$) ne fait pas apparaître cet état de stabilité maximum selon la règle de Hund.

III. Inversion de sous-couches

inversion des sous-couches 4s et 3d



OA 3d « vides » : *règle de Klechkovski vérifiée*



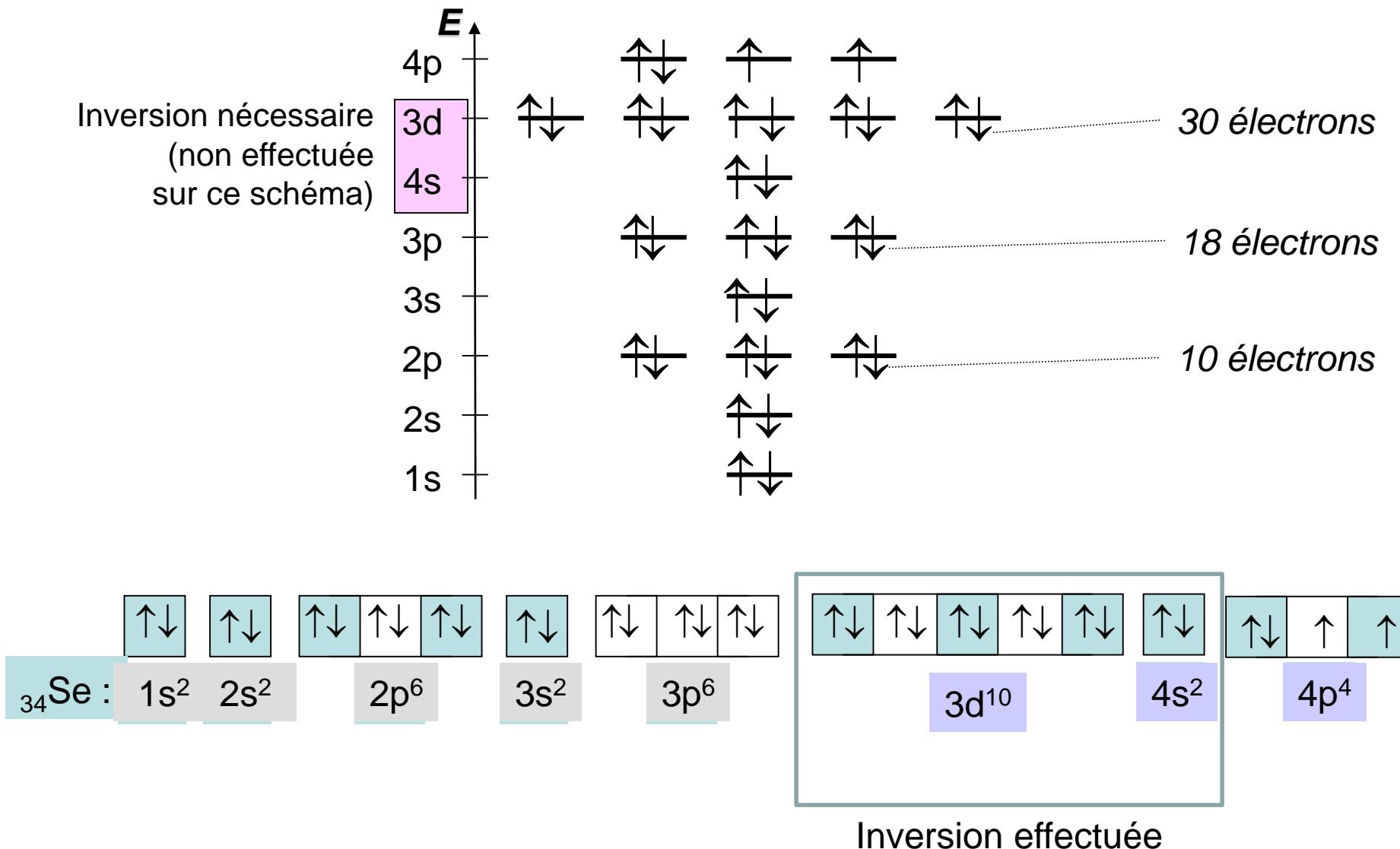
Présence d'au moins un électron 3d
Attention : la sous-couche 4s possède bien ses 2 électrons même si la sous-couche 3d n'est pas complète



L'inversion est identique pour les sous-couches 5s et 4d,
(puis 6s et 4f, 6s et 5d, 7s et 5f, etc.)

III) Inversions de sous-couches

Configuration électronique de l'atome de sélénium (${}_{34}Se$) dans les 3 représentations.



IV) Exceptions aux règles de remplissage

A titre informatif ; aucune exception n'est exigible

Une dizaine d'atomes à l'état fondamental ne satisfont pas aux règles de remplissage.

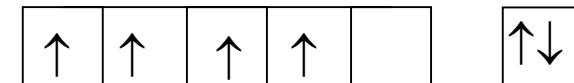
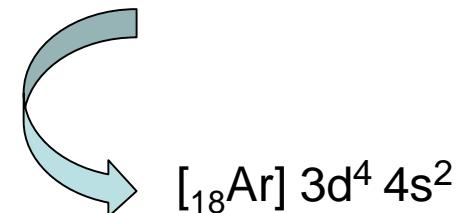
De plus, les atomes les vérifiant pour l'état fondamental peuvent posséder des configurations excitées qui ne satisfont pas à l'ensemble des règles.

- **cas du chrome $_{24}Cr$**

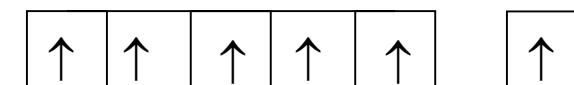
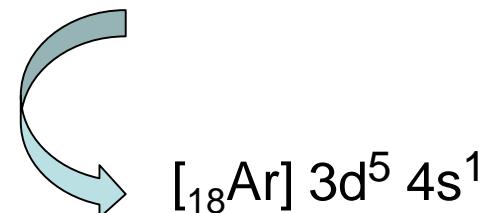
Inversion effectuée

$$Z=24 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \boxed{3d^4 4s^2}$$

Simplification de
la notation



expérimentalement



L'essentiel

Chapitre très important.

Les configurations électroniques d'un atome dans son état fondamental découlent du principe d'exclusion de Pauli, de la règle de Klechkovski et de la règle de Hund (en effectuant le cas échéant les inversions nécessaires).

Il faut « savoir faire »...

... savoir, pour un élément chimique dont le numéro atomique est donné, écrire la configuration électronique (de l'atome dans son état fondamental)

EXERCICES

Exercices

Exercice 1. Quelle(s) proposition(s) est(sont) vraies ?

- A. Le nombre d'électrons qu'une sous-couche peut contenir est 2^{n+2}
- B. D'après la règle de Klechkowski, l'ordre énergétique des sous-couches énergétiques est 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 6s...
- C. Dans la configuration électronique des atomes, la sous-couche 4s se remplit avant la sous-couche 3d
- D. Le nombre d'électrons célibataires d'un atome d'oxygène est égal à 2 (donnée : le numéro atomique de l'élément oxygène est 8).

Exercice 2. Donner la configuration électronique des atomes de :

phosphore $_{15}\text{P}$

soufre $_{16}\text{S}$

chlore $_{17}\text{Cl}$

calcium $_{20}\text{Ca}$

scandium $_{21}\text{Sc}$

cobalt $_{27}\text{Co}$

germanium $_{32}\text{Ge}$

rubidium $_{37}\text{Rb}$

ruthénium $_{44}\text{Ru}$

iode $_{53}\text{I}$

néodyme $_{60}\text{Nd}$

bismuth $_{83}\text{Bi}$

Exercices (correction)

Exercice 1. C et D

Correction de l'item A :

sous-couche : couple (n, ℓ) donné

nombre quantique secondaire ℓ donné $\rightarrow (2\ell + 1)$ valeurs de m possibles définissant $(2\ell + 1)$ OA dégénérées pour la sous-couche donnée (et ceci quelques soit la valeur de n)

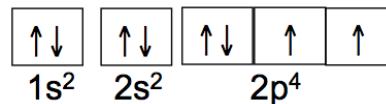
Principe de Pauli (conséquence) : pas plus de 2 électrons par OA

Le nombre d'électrons qu'une sous-couche peut contenir est donc de $2 \times (2\ell + 1)$

Correction de l'item D :

${}^8\text{O}$: $1s^2 \ 2s^2 \ 2p^4$

On trouve bien deux électrons célibataires en développant la configuration en case quantique en respectant la règle de Hund :



Exercices (correction)

Exercice 2.

$_{15}P$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ (autre notation possible (cf. ch 3 et 4) : $[_{10}Ne] 3s^2 3p^3$)

$_{16}S$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ (ou $[_{10}Ne] 3s^2 3p^4$)

$_{17}Cl$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (ou $[_{10}Ne] 3s^2 3p^5$)

$_{20}Ca$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ (ou $[_{18}Ar] 4s^2$)

$_{21}Sc$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ (ou $[_{18}Ar] 3d^1 4s^2$)

$_{27}Co$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ (ou $[_{18}Ar] 3d^7 4s^2$)

$_{32}Ge$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ (ou $[_{18}Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$)

$_{37}Rb$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$ (ou $[_{36}Kr] 5s^1$)

$_{44}Ru$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^6 5s^2$ (ou $[_{36}Kr] 4d^6 5s^2$)

$_{53}I$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$ (ou $[_{36}Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^5$)

Exercices (correction)

Exercice 2 (suite).

Ces deux derniers cas vous font manipuler les sous-couches de type f que vous n'utiliserez que rarement

$_{60}\text{Nd}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^4 6s^2$ (ou $[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$)

$_{83}\text{Bi}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ (ou $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$)

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.