L1 - CHIM 110 - "ATOMES ET MOLECULES"



Cours de Thierry BRIERE

PREMIERE PARTIES: LES ATOMES

Chapitre 3 : Le cortège électronique

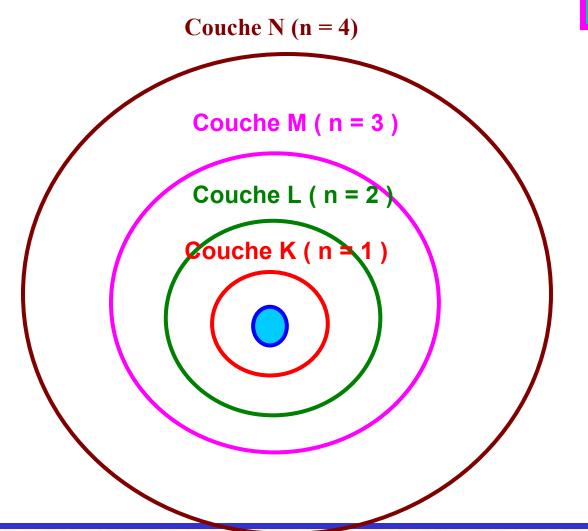


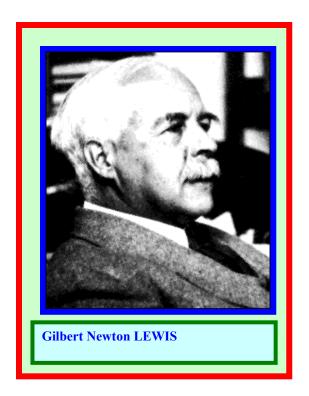
Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un contrat Creative Commons.

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse http://www2.univ-reunion/~briere de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder.

Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

CHAPITRE 3





Le cortège électronique des atomes

Modèle en couches concentriques

Un modèle simple consiste à considérer le cortège électronique des atomes polyélectronique comme étant constitué de couches concentriques caractérisées chacune par un nombre quantique principal n (identique a celui du modèle de Bohr).

Chaque couche est elle même constituée de plusieurs sous-couches caractérisées par un deuxième nombre quantique ℓ .

Enfin chaque sous couche est composée de plusieurs cases quantiques, chaque case étant caractérisée par un troisième nombre quantique m, ou plus simplement m.

Nombre quantique principal: n

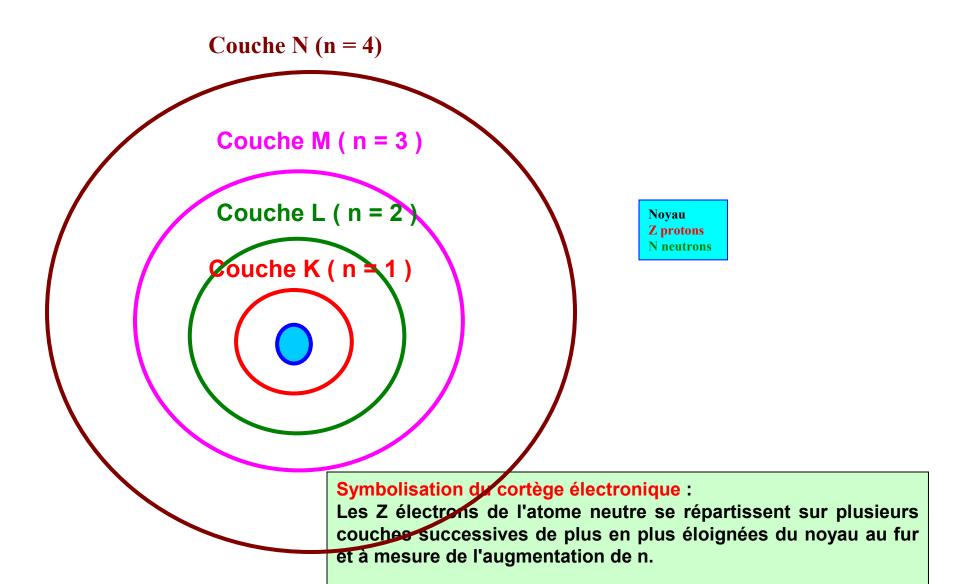
Ce premier nombre quantique provient directement du modèle de Bohr

Il s'agit d'un nombre entier non nul.

Ce nombre caractérise le niveau occupé par l'électron, ou la couche qu'il occupe.

La couche électronique est parfois indiquée par une lettre MAJUSCULE au lieu de la valeur numérique de n.

Valeur de n12345678Symbole de la coucheKLMNOPQR



Nombre quantique secondaire (ou azimutal) : ℓ

Ce deuxième nombre quantique caractérise la sous-couche occupée par l'électron.

Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul.

Sa valeur est fonction de celle du nombre quantique principal n :

$$0 \le \ell \le n - 1$$
 (soit n valeurs différentes)

La sous-couche électronique est généralement désignée par une lettre minuscule au lieu de la valeur numérique de ℓ .

Valeur de ℓ	0	1	2	3	4	5
Symbole		_	_	•	_	
de la sous-couche	S	p	a	T	g	n

T. BRIERE - ATOMES - Chap 3

Nombre quantique magnétique: m, ou m

Ce troisième nombre quantique caractérise la case quantique occupée par l'électron.

Il s'agit d'un nombre entier qui peut être nul.

Sa valeur est fonction de celle $\,$ du nombre quantique $\,$ secondaire ℓ

-
$$\ell$$
 ≤ m ≤ + ℓ (soit 2 ℓ + 1 valeurs différentes)

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique, on utilise un rectangle

On représentera autant de rectangles qu'il y a de valeurs possibles de m.

Nombre quantique de spin : m_s ou s

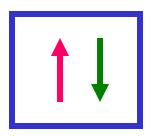
Ce quatrième nombre quantique caractérise le mouvement de l'électron sur lui même et peut prendre seulement deux valeurs différentes.

$$s = \pm 1/2$$

Pour symboliser graphiquement ce nombre quantique de spin, on utilise :

- une flèche vers le haut (↑) pour s = +1/2
- ou vers le bas (↓) pour s=-1/2.

L'habitude veut que l'électron de spin + 1/2 (\uparrow) soit placé a gauche et l'électron de spin -1/2 (\downarrow) à droite.



Le principe d'exclusion de Pauli :

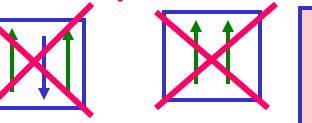
Les quatre nombres quantiques constituent "les papiers d'identité" des électrons.

Un jeu de 4 valeurs (n; ℓ ; m; s) décrit totalement la position d'un électron dans un a tome

Couche (n) / sous-couche (ℓ) / case quantique (m) / spin (s).

Deux électrons du même atome ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques.

Conséquence pratique :



Dans une même case quantique (n, ℓ et m sont donc fixés) on ne peut placer que deux électrons au maximum avec leur nombre de quantique de spin opposés.

T. BRIERE - ATOMES - Chap 3

Les diverses couches successives :

Couche K (n = 1):

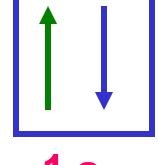
Cette première couche se décompose en 1 seule souscouche 1s puisque ℓ ne peut prendre que la valeur 0.

$$n = 1$$
 $0 \le \ell \le n - 1$ $\ell = 0$ Sous-couche's $\ell = 0$ - $\ell \le m \le + \ell$ $m = 0$ 1 case quantique

Cette sous couche 1s est composée d'une seule case puisque ne peut prendre que la valeur 0.

Cette première couche pourra contenir au maximum deux

électrons a spins anti-parallèles



Sous-couche S

Couche L (n = 2):

T. BRIERE - ATOMES - Chap 3

Couche M (n = 3):

n = 3

18 e⁻ maxi au total

$$\ell = 0 \quad \text{Sous-couche S}$$

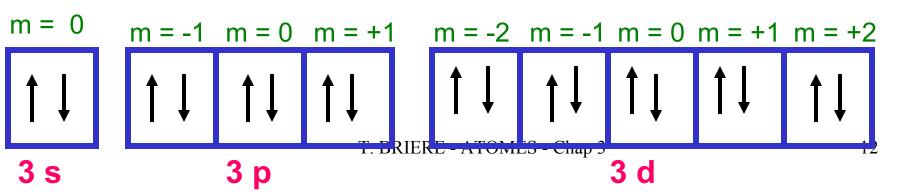
$$\ell = 1 \quad \text{Sous-couche p}$$

$$\ell = 2 \quad \text{Sous-couche d}$$

$$\ell = 0$$
 $-\ell \le m \le + \ell$ $m = 0$ 1 case quantique 2 e⁻ maxi

$$\ell = 1$$
 $-\ell \le m \le + \ell$ $m = -1; 0; +1$ 3 cases quantiques 6 e⁻ maxi

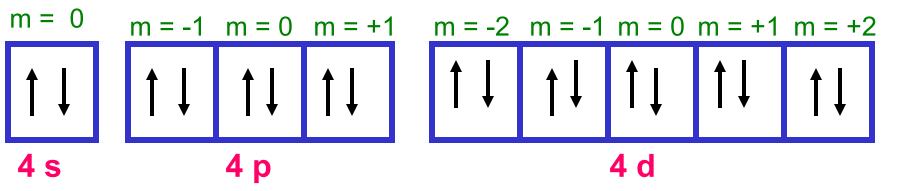
$$\ell = 2$$
 - 2 \le m \le +2 \quad m =-2; -1; 0; +1; +2 \quad 5 cases quantiques 10 e⁻ maxi

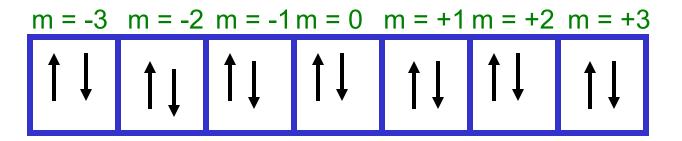


Couche N (n = 4)

32 e maxi au total

$$\ell = 0$$
 $\ell = 1$ $\ell = 2$ $\ell = 3$ $-3 \le m \le +3$ (4 s) (4 f)





4 fT. BRIERE - ATOMES - Chap 3

Généralisation:

Sous-couche

Retenons la règle générale permettant de prévoir le nombre d'électron maximal que peut contenir une couche donnée

$$n_{max} = 2 n^2$$

	5	þ	u		9
Nombre de cases quantiques	1	3	5	7	9
Nombre maxi d'électron	2	6	10	14	18

La configuration électronique des éléments :

Etablir la configuration électronique d'un élément (on dit aussi structure électronique) consiste à décrire le cortège électronique de celui-ci, c'est a dire a attribuer à chaque électron de l'atome une "place" (couche/sous-couche/case/spin), ou plus exactement à déterminer pour chaque électron les valeurs de ses quatre nombres quantiques.

Les électrons vont remplir successivement les diverses couches leur énergie dépend en premier lieu de la valeur de n

(E = $-E_0/n^2$ dans le modèle de Bohr) on devrais suivre l'ordre croissant des valeurs de n.

Cela n'est pas tout à fait exact :

- les diverses sous-couche n'ont pas exactement la même énergie
- l'ordre des niveaux ne suis pas rigouneus ament l'ordre des valeurs croissante de n après l'élément de Z=20.

Il existe une règle simple permettant de connaître l'ordre de remplissage des diverses couches et sous couches :

Règle de Klechkowski:

L'ordre de remplissage des diverses couches et sous-couches se fait par valeurs croissantes du couple $(n + \ell)$.

Si deux ou plusieurs couples (n + ℓ) conduisent à la même somme, ils seront classés par ordre de n croissant.

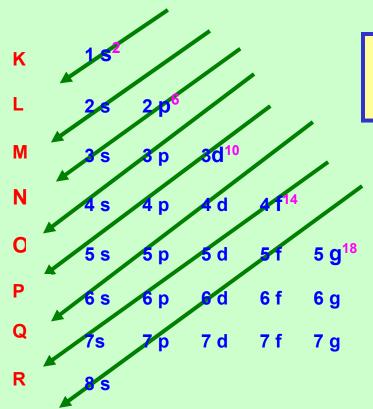
Ordre de remplissage des niveaux : Règle de Klechkowski

Sous-couche	n	ℓ	n + ℓ	
1 s	1	0	1	ordre
2 s	2	0	2	1
2 p	2	1	3	2
3 s	3	0	3	3
3 p	3	1	4	4
4 s	4	0	4	5
3 d	3	2	5	6
4 p	4	1	5	7
5 s	5	0	5	8
	_	2	6	9
4 d	4	_		10
5 p	5	1	6	11
6 s	6	0	6	12
4 f	4	3	7	13
5 d	5	2	7	14
6 p	6	1	7	15
7 s	7	0	7	16
5 f	5	3	8	
6 d	6	2	8	17
				18

Il existe une façon plus simple (mnémotechnique) de se rappeler cet ordre de remplissage.

Règle de Klechkowski

(représentation mnémotechnique)



On écrit les diverses couches et sous-couches dans un tableau, chaque ligne correspondant à une valeur de n.

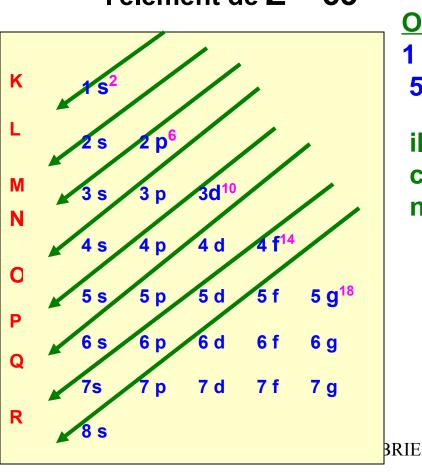
Le remplissage se fait selon les diagonales.

Le nombre placé en exposant est le nombre maximal d'électrons que peut contenir la sous-couche correspondante : soit 2 $_*$ (2 ℓ +1) = 4 ℓ + 2

Etablissement de la configuration électronique d'un élément.

Dans la très grande majorité des cas, il suffit de suivre la règle de Klechkowski pour obtenir cette configuration. Il existe toutefois des exceptions.

Exemple 1 : Soit à établir la configuration électronique de l'élément de Z = 53



Ordre de remplissage selon Klechkowski : $1 s^2$, $2 s^2$, $2 p^6$, $3 s^2$, $3 p^6$, $4 s^2$, $3 d^{10}$, $4 p^6$, $5 s^2$, $4 d^{10}$, $5 p^5$

il est nécessaire de remettre les diverses couches et sous-couches dans leur ordre naturel par valeur croissantes de n :

 $1 \, s^2 \, , \, 2 \, s^2 \, , \, 2 \, p^6 \, , \, 3 s^2 , \, 3 \, p^6 \, , \, 3 \, d^{10} \, , \, 4 \, s^2 , \, 4 p^6 \, , \, 4 \, d^{10} \, , \, 5 \, s^2 \, , \, 5 \, p^5$

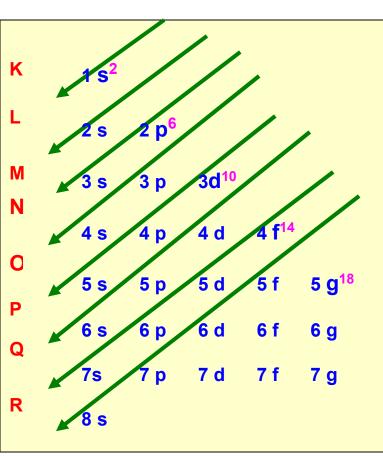
Ecriture simplifiée :

 K^2 , L^8 , M^{18} , N^{18} , O^7

Exemple 2 : Soit à établir la configuration électronique de l'élément de Z = 37

Ordre de remplissage selon Klechkowski:

$$1 \, s^2$$
, $2 \, s^2$, $2 \, p^6$, $3 s^2$, $3 \, p^6$, $4 \, s^2$, $3 \, d^{10}$, $4 p^6$, $5 \, s^1$



Soit une fois remis dans I 'ordre

1 s^2 , 2 s^2 , 2 p^6 , 3 s^2 , 3 p^6 , 3 d^{10} , 4 s^2 , 4 p^6 , 5 s^1

Ecriture simplifiée:

 K^2 , L^8 , M^{18} , N^8 , O^1

Electrons de cœur et électrons de valence

La configuration électronique d'un élément constitue une description complète du cortège électronique de celui-ci.

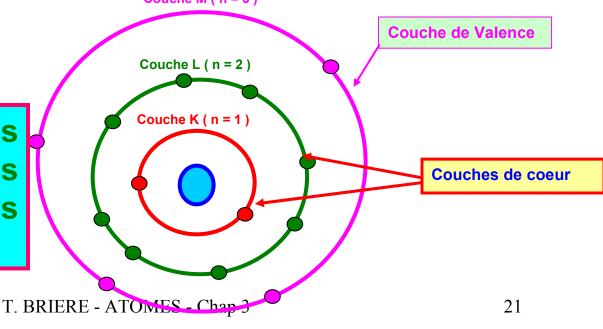
En fait, il n'est pas nécessaire de l'écrire entièrement.

Si on prend un atome simple Z = 14 par exemple, on trouve :

 $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^2$ ou K^2 , L^8 , M^4

On peut représenter symboliquement l'atome correspondant en utilisant le modèle simple des couches concentriques de la manière suivante :

Les trois couches occupées par des électrons ne jouent pas un rôle équivalent.



D'un point de vue purement chimique, la dernière couche occupée est primordiale car c'est elle qui va fixer en priorité les propriétés chimiques de l'atome.

- les électrons de cette couche sont les plus éloignés du noyau de l'atome et donc plus facile à arracher pour obtenir un cation par exemple.
- les réactions chimiques se font par interactions entre les nuages électroniques de deux atomes différents, ces interactions se produiront entre les couches les plus externes de ceux-ci et les couches internes y participerons beaucoup moins.

La couche la plus externe de l'atome fixe les propriétés chimiques, pour cette raison cette couche est la plus importante et est appelée la couche de valence de l'atome.

Les autres couches plus internes sont appelées des couches de cœur et n'ont généralement pas besoin d'être détaillées.

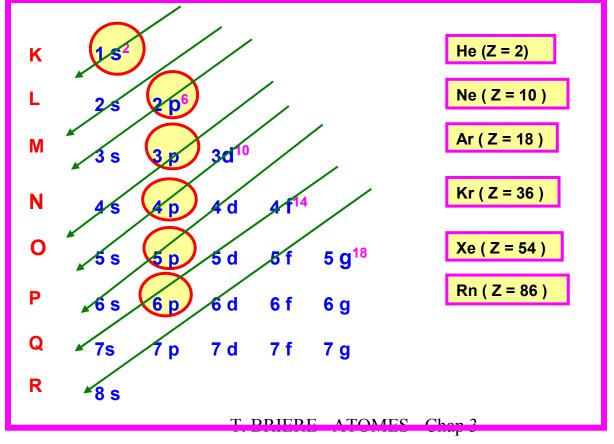
Configurations électroniques simplifiées :

Pour tenir compte de la remarque précédante nous allons adopter une écriture simplifiée des configurations électroniques mettant en évidence la couche de valence. Pour cela nous allons utiliser des atomes particuliers appelés gaz rares (ou nobles ou inertes), ces gaz rares ont la particularité d'être chimiquement très stables.

Cette stabilité particulière les distinguent nettement des autres éléments mais nous verrons pourquoi ultérieurement.

Pour l'instant retenons seulement leur noms, leurs numéros atomiques et faisons les apparaître dans la règle de Klechkowski.

Symbole	Numéro atomique
He	2
Ne	10
Ar	18
Kr	36
Xe	54
Rn	86
	He Ne Ar Kr Xe



Pour décrire rapidement la configuration électronique d'un élément quelconque sans avoir à écrire toutes les couches et sous-couches internes, on va écrire cette configuration sous la forme condensée :

[configuration du gaz rare] + couches externes.

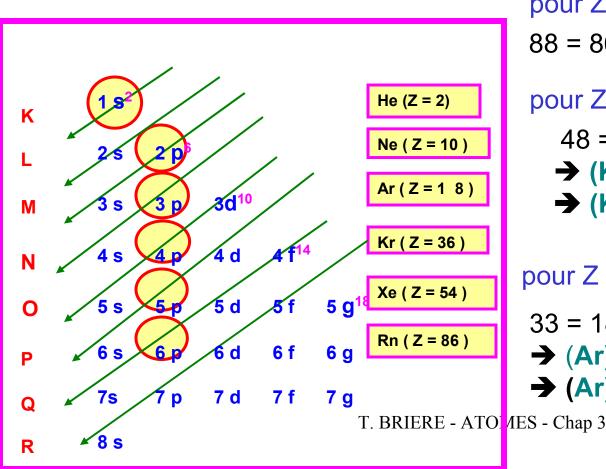
Le gaz rare sera celui dont le numéro atomique est le plus près possible du numéro atomique de l'élément considéré tout en lui restant inférieur :

He pour 2 < Z < 10
Ne pour 10 < Z < 18
Ar pour 18 < Z < 36
Kr pour 36 < Z < 54
Xe pour 54 < Z < 86
Rn pour Z > 86

Exemples:

pour Z = 53 dont la configuration complète a été établie précédemment

1 s^2 , 2 s^2 , 2 p^6 , 3 s^2 , 3 p^6 , 3 d^{10} , 4 s^2 , 4 p^6 , 4 d^{10} , 5 s^2 , 5 p^5 on écrira plus simplement : (Kr) 4 d^{10} , 5 s^2 , 5 p^5



pour Z = 88 on écrira : $88 = 86 + 2 \rightarrow (Rn) 7s^2$ pour Z = 48 on écrira : 48 = 36 + 12 $\rightarrow (Kr) 5s^2, 4d^{10}$ $\rightarrow (Kr) 4d^{10}, 5s^2$ pour Z = 33 on écrira :

33 = 18 + 15 $\rightarrow (Ar) 4s^{2}, 3d^{10}, 4p^{3}$ $\rightarrow (Ar) 3d^{10}, 4s^{2}, 4p^{3}$

Mise en évidence de la couche de valence :

La couche de valence étant la plus importante au point de vue propriétés chimiques on la met souvent en évidence dans la configuration électronique.

Cela est en partie fait dans les configurations simplifiées ou le terme entre parenthèse correspondant à la configuration d'un gaz rare désigne forcément des électrons de cœur.

La couche de valence est normalement la couche la plus externe occupée par des électrons. Couche dont n le plus élevé

(Néanmoins si une sous-couche interne n'est pas totalement remplie, on considera cette sous-couche comme faisant partie de la couche de valence.)

Exemples:

$$Z = 32$$
: $32 = 18 + 14 \rightarrow (Ar) 4s^2, 3 d^{10}, 4 p^2$

(Ar)
$$3 d^{10}$$
, $4s^2$, $4p^2$

$$4s^2$$
, $4p^2$: n = 4 => Valence

3 d¹⁰: Sous-couche complète = coeur

$$Z = 26$$
: $26 = 18 + 8 \rightarrow (Ar) 4s^2, 3 d^6$

$$(Ar) 3 d^6, 4s^2$$

$$4 s^2 : n = 4 => Valence$$

3 d⁶: Sous-couche incomplète = Valence

$$Z = 23$$

$$23 = 18 + 5 \rightarrow (Ar) 4s^2, 3 d^3$$

 $(Ar) 3 d^3, 4s^2$

$$4 s^2 : n = 4 => Valence$$

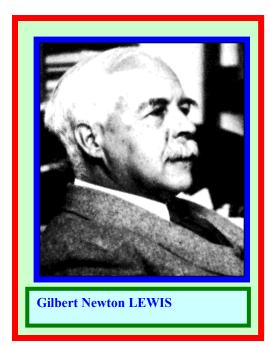
3 d³: Sous-couche imcomplète = Valence

Schéma de Lewis atomique :

Le schéma de Lewis atomique précise la nature de la couche de valence des atomes.

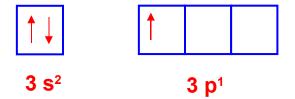
On représente simplement la couche de valence sous forme de schéma figurant les diverses cases quantiques de celle-ci et leur occupation ou non par des électrons.

Ce schéma est très utile pour prévoir ou décrire simplement certaines propriétés atomiques.



Exemples:

$$Z = 13 : 13 = 10 + 3$$
 (Ne) $3s^2, 3p^1$



$$Z = 23$$
 $23 = 18 + 5$ (Ar) $4s^2$, $3d^3$ \rightarrow (Ar) $3d^3$, $4s^2$



<u>Distinction entre Etat Fondamental et Etat Excité</u>: <u>La Règle de Hund</u>

Le remplissage des sous-couche incomplètes peut parfois se faire de plusieurs manières différentes.

La règle de Hund, permet de choisir entre ces divers remplissage quel est celui qui correspond à l'énergie la plus basse c'est a dire à l'état fondamental de l'atome étudié.

Les autres états seront alors des états excités.

Règle de Hund : On commence par mettre un électron dans chaque case quantique d'une sous-couche avant de faire des paires d'électrons. Le nombre d'électrons célibataires et a spins parallèles est ainsi maximal

Il n'existera de paires d'électrons que si le nombre d'électrons présents dans la sous-couche est supérieur aux nombre de cases quantiques qui la composent.

L'habitude veut que l'on remplisse les cases d'une même souscouche de la gauche vers la droite. On métra donc un électron spin vers le haut 1 dans chaque case de la sous-couche avant de commencer à faire des paires d'électrons à spins anti-parrallèles (1) dans une même case quantique.

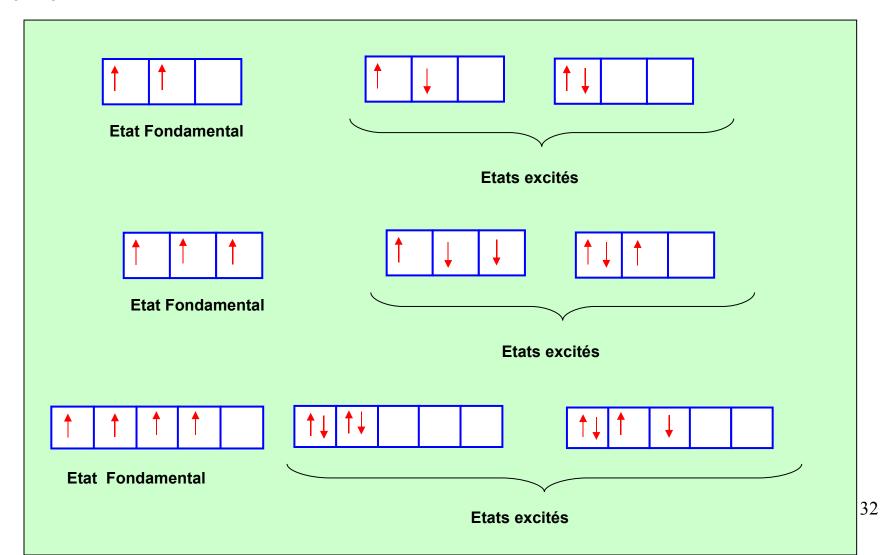


Schéma de Lewis simplifié

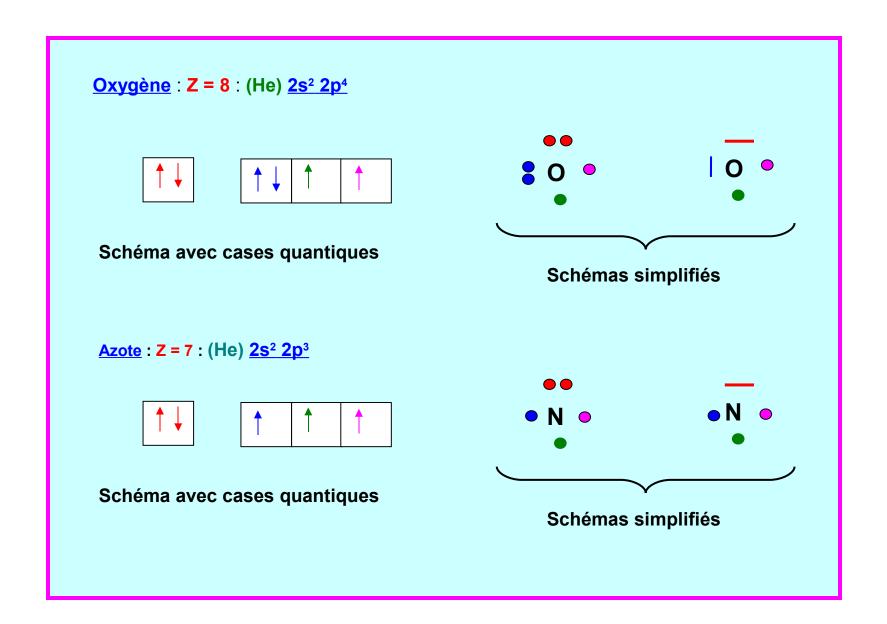
On utilise parfois des schémas de Lewis simplifiés dans lesquels les cases quantiques ne sont pas représentées.

On figure alors les électrons par des points et les doublets d'électrons appariés par des tirets.

Il est de toute manière indispensable d'écrire d'abord le schéma sous forme de cases quantiques pour pouvoir écrire le schéma simplifié.

Les schémas simplifiés ne sont utilisés que pour les éléments ne comportant que des sous-couche s ou p sur leur couche de valence.

Les sous-couche d ou f ne sont jamais représentées dans ce type de schémas simplifiés.



Exceptions à la Règle de Klechkowski :

Z	Nom	Symbole	Configuration selon Klechkowski	Configuration réelle
24	Chrome	Cr	$(Ar) 3d^4 4s^2$	(Ar) 3d ⁵ 4s ¹
29	Cuivre	Cu	(Ar) 3d ⁹ 4s ²	(Ar) 3d ¹⁰ 4s ¹
41	Niobium	Nb	(Kr) 4d ³ 5s ²	(Kr) 4d ⁴ 5s ¹
42	Molybdène	Mo	(Kr) 4d ⁴ 5s ²	(Kr) 4d ⁵ 5s ¹
44	Ruthénium	Ru	$(Kr) 4d_7^6 5s_2^2$	(Kr) 4d ⁷ 5s ¹
45	Rhodium	Rh	(Kr) 4d' 5s ²	(Kr) 4d° 5s¹
46	Palladium	Pd	(Kr) 4d ⁸ 5s ²	(Kr) 4d ¹⁰
47	Argent	Ag	(Kr) 4d ⁹ 5s ²	(Kr) 4d ¹⁰ 5s ¹
57	Lanthane	La	(Xe) 4 f ¹ 6s ²	(Xe) 5d ¹ 6s ²
58	Cérium	Ce	(Xe) $4 f^2 6s^2$	(Xe) $4 f^1 5 d^1 6 s^2$
64	Gadolinium	Gd	(Xe) 4 f ¹ 6s ²	(Xe) 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
78	Platine	Pt	(Xe) 4 f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ²	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
79	Or	Au	(Xe) 4 f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ²	(Xe) 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
89	Actinium	Ac	(Rn) $5 f^{1} 6d^{0} 7s^{2}$	(Rn) 6d ¹ 7s ²
90	Thorium	Th	(Rn) 5 f ² 6d ⁰ 7s ²	(Rn) 6d ² 7s ²
91	Protactinium	Pa	(Rn) 5 f ³ 6d ⁰ 7s ²	(Rn) 4f ² 6d ¹ 7s ²
92	Uranium	U	(Rn) 5 f ⁴ 6d ⁰ 7s ²	(Rn) 4f ³ 6d ¹ 7s ²
93	Neptunium	Np	(Rn) 5 f ⁵ 6d ⁰ 7s ²	(Rn) 4f ⁴ 6d ¹ 7s ²
96	Curium	Cm	(Rn) 5 f ⁸ 6d ⁰ 7s ²	(Rn) 4f ⁷ 6d ¹ 7s ²

Toutes ces exceptions concernent des éléments possédant une sous-couche d ou f incomplète.

Toutes ces exceptions ne sont pas à connaître. Mais certaines peuvent être "justifiées" à l'aide d'une règle simple qui s'appliquera aussi dans d'autres domaines que nous aborderons ultérieurement.

Cette règle que nous admettrons est la suivante :

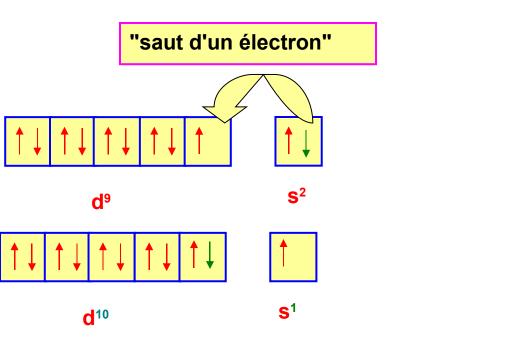
Une sous-couche totalement remplie ou à 1/2 remplie confère une plus grande stabilité aux atomes.

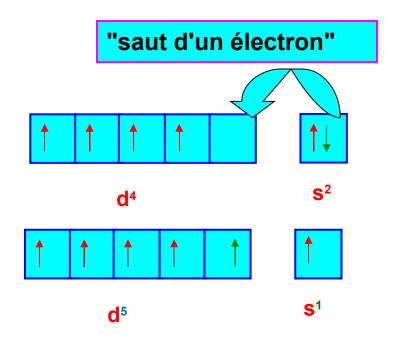
Cette règle s'applique particulièrement aux configurations du type d⁹ s² (Cu, Ag et Au) et d⁴ s² (Cr, Mo) qui se transformeront respectivement en d¹⁰ s¹ et d⁵ s¹.

On peut considérer qu'un électron de la sous-couche s "saute" sur la sous-couche d pour la compléter à 5 ou 10 électrons.

La configuration obtenue est alors plus stable que la configuration initiale.

La même règle s'applique au Palladium dont la configuration réelle est en d¹⁰ (au lieu de d⁸ s²)





d¹º sous-couche totalement remplie Plus grande stabilité

d⁵ sous-couche a 1/2 remplie Plus grande stabilité

Enfin signalons le cas des éléments de type f appelés aussi terres-rares. Normalement le niveau f devrait se remplir avant le niveau d suivant, pour beaucoup d'entre eux, le niveau d reçoit d'abord un électron avant que le niveau f ne commence à se remplir.

Résumé et Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit simplement le cortège électronique des atomes. Un électron est caractérisé par ses 4 nombres quantiques : n, l, m et s.

Les électrons se placent sur des couches successives caractérisées par le nombre quantique principal n.

Chaque couche est composées de sous-couches caractérisées par le nombre quantique secondaire l.

Chaque sous-couche se décompose en cases quantiques caractérisées par le nombre quantique magnétique m.

Une case quantique ne peut contenir au maximum deux électrons de spin s opposés.

Les règles de Klechkowski et de Hund permettent de déterminer la configuration électronique d'un atome et sa description.

Ce modèle simple va nous conduire à la notion de Classification Périodique et sera ensuite utilisé pour la description des principales propriétés atomiques.