

4-La configuration électronique

4. a Cases quantiques

La **configuration électronique** des atomes consiste en la **répartition des électrons** au sein des différentes orbitales atomiques. Il existe certaines règles à respecter lors de la distribution des électrons dans les orbitales des atomes poly électroniques. De plus, un système codé a été établi pour représenter, de façon schématisée et plus visuelle, les orbitales atomiques. En effet, il serait fort complexe et très lourd de décrire la position des électrons en utilisant leurs états quantiques. C'est pour cette raison que les **cases quantiques** ont été élaborées afin de mettre en évidence la disposition des électrons sans avoir à dessiner toutes les orbitales atomiques. D'autres notations (**notation *spdf***, **notation abrégée**) sont aussi employées pour décrire les configurations électroniques des éléments chimiques (voir la section 1.d).

Éléments illustrant les cases quantiques :

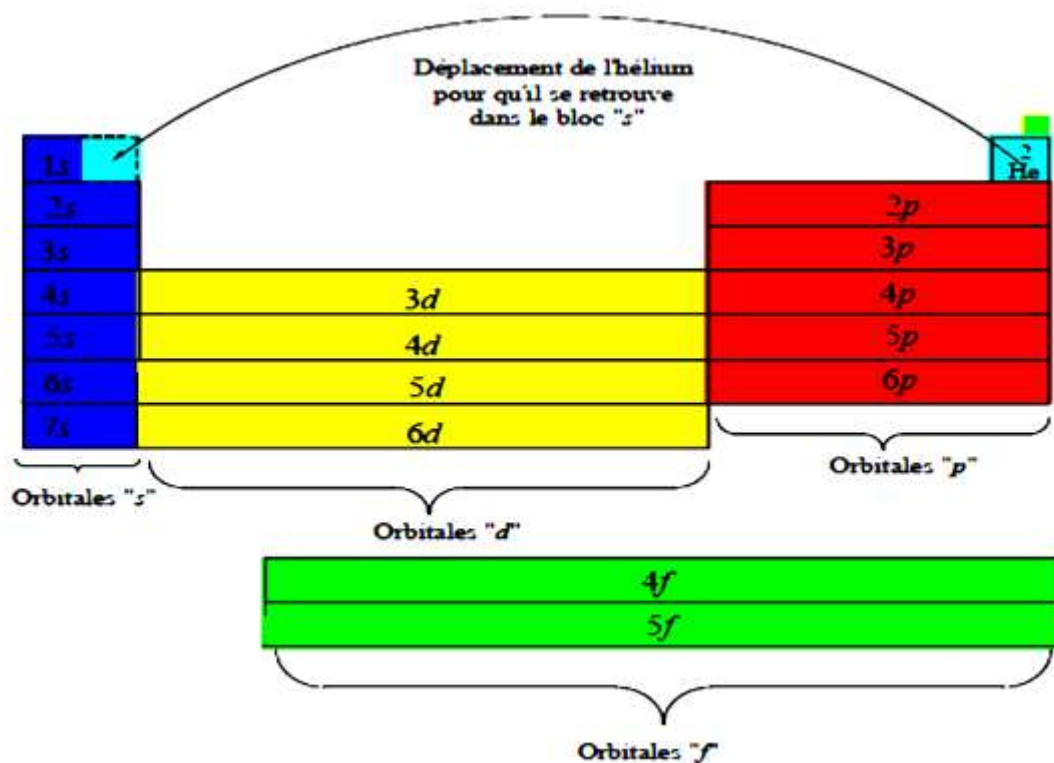
- Chiffre (niveau d'énergie = n = nombre quantique principal)
- Lettre (forme de l'orbitale, s , p ou d = l = nombre quantique secondaire)
- Cases quantiques pour représenter les orbitales 
- Demi-flèches vers le haut et vers le bas pour représenter les électrons selon leur spin.
- Pour l'hydrogène, on aura donc : 

4. b Utilité du tableau périodique pour le remplissage des orbitales atomiques

Il existe plusieurs moyens mnémotechniques pour classer les orbitales atomiques selon leur niveau énergétique chez les atomes poly électroniques. Toutefois, le tableau périodique est constitué de manière à reconnaître facilement l'ordre énergétique des orbitales atomiques et par le fait même leur ordre de remplissage, ce qui constitue un outil fort avantageux, sachant qu'on le retrouve affiché dans la plupart des classes et des laboratoires ou présent dans les ouvrages de référence. À la figure 1.a, quatre couleurs permettent de distinguer quatre regroupements dans le tableau. Les deux premières familles (groupes 1 et 2), en bleu, représentent les orbitales du bloc « s » ; les familles de droite (groupes 13 à 18), en rouge, sont associées aux orbitales du bloc « p » ; les métaux de transition (groupes 3 à 12), en jaune, correspondent aux orbitales du bloc « d » ; et finalement les lanthanides et les actinides, en vert, font partie du regroupement des orbitales du bloc « f ». Bien que l'hélium

appartienne à la famille des gaz rares (groupe 18 ou VIIIA), il ne possède que deux électrons, il sera donc « déplacé » vers la deuxième famille (groupe 2 ou IIA) du tableau périodique pour qu'il soit situé dans le bloc « s ».

Figure 1.a Tableau périodique des éléments et blocs d'orbitales atomiques



Dans le tableau périodique, chaque période correspond à un niveau énergétique distinct (pour les éléments de transition d'une période donnée, ils appartiennent au niveau énergétique (n-1)). De plus, pour une période donnée, on remarque la présence de 2 éléments dans le bloc « s », de 6 éléments dans le bloc « p », de 10 éléments dans le bloc « d » et de 14 éléments dans le bloc « f ». Sachant qu'en se déplaçant de gauche à droite le long d'une période, le numéro atomique augmente graduellement, on peut donc dire qu'en se déplaçant d'un élément à un autre, on ajoute également un électron. Ainsi, chacune des cases du tableau représente un électron additionnel par rapport à la case précédente. Selon le principe d'exclusion de Pauli (voir section 1.c), chaque orbitale peut contenir deux électrons, il devient clair que le tableau périodique concorde avec la théorie quantique décrivant les orbitales atomiques. Il existe alors, pour un même niveau énergétique, une seule orbitale « s », sphérique (2 éléments / 2 é par orbitale), 3 orbitales « p » ayant 3 orientations différentes p_x , p_y et p_z (6 éléments / 2 é par orbitale), 5 orbitales « d », soit d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} (10 éléments / 2 é par orbitale) et 7 orbitales « f » d'orientations différentes (14 éléments / 2 é par orbitale) !

4. c Configurations électroniques des atomes et règles de remplissage des orbitales atomiques

Les règles de remplissage pour déterminer les configurations électroniques des atomes à l'état fondamental sont les suivantes :

A. Le **principe d'exclusion de Pauli** (Wolfgang Pauli, 1900-1958) stipule qu'il est impossible que deux électrons aient le même état quantique à l'état fondamental, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent posséder les quatre mêmes nombres quantiques (n , l et m , pour décrire l'orbitale et s pour le spin de l'électron). Ainsi, si deux électrons se trouvent dans la même orbitale et que l'un des électrons possède un moment magnétique (un spin), le second aura systématiquement un moment magnétique opposé. Pour bien mettre en évidence cette différence dans le système codé des cases quantiques, l'une des flèches pointe vers le haut et l'autre vers le bas (le sens de la flèche représente les moments magnétiques distincts de l'électron ou plus simplement le sens de rotation de l'électron sur lui-même).

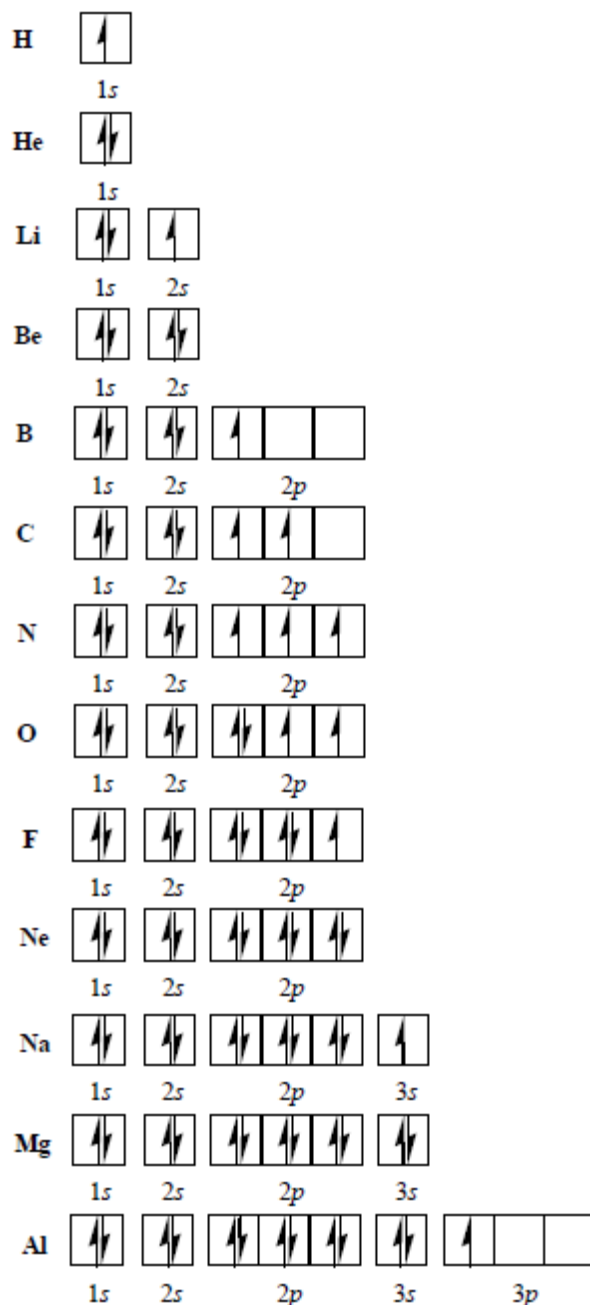
B. La **règle de Klechkowski**, également appelée **règle de Madelung** (notamment chez les Anglo-saxons), est une méthode empirique qui décrit l'ordre de remplissage des électrons dans les sous-couches d'un atome. Avec la règle de Hund et le principe d'exclusion de Pauli, elle constitue l'un des outils de base permettant de prévoir le remplissage des orbitales atomiques dans le modèle de Bohr. Cette règle porte le nom du chimiste russe Vsevolod Kletchkovski. Un autre nom employé est le **principe d'Aufbau**, (mot allemand signifiant construction par empilement) précise que les orbitales de plus faible énergie doivent être remplies en premier. Cela est fort logique d'un point de vue énergétique puisque si l'on place des électrons sur le premier niveau énergétique, ils seront plus près du noyau et subiront une plus forte attraction. Les électrons dans une orbitale $1s$ sont donc plus stables que ceux disposés dans une orbitale $2s$. Le principe d'aufbau indique qu'il faut absolument remplir l'orbitale $1s$ avant de placer des électrons dans l'orbitale $2s$ et ainsi de suite c'est-à-dire la règle de Klechkowski énonce que : « Les sous-couches sont remplies de sorte que $n + l$ soit croissant ; » où n est le nombre quantique principal et l le secondaire. C'est-à-dire que les sous-couches sont remplies de façon que $n + l$ soit strictement croissant, selon l'ordination usuelle des nombres entiers. D'abord 1, puis 2, puis 3 etc. De plus, « En cas d'égalité, la sous-couche ayant le plus petit n est remplie en premier. »

C. La **règle de Hund** (Friedrich Hund, 1896-1997) stipule que lorsqu'il y a dégénérescence des orbitales atomiques, les électrons doivent être logés successivement, avec le même spin par convention, dans chacune des orbitales jusqu'à ce que toutes les orbitales possèdent un électron avant de placer un deuxième électron, de spin opposé, dans une même orbitale. Cette règle tient compte du fait qu'il est plus favorable énergétiquement de localiser deux électrons dans deux orbitales dégénérées, ce qui évite ainsi la répulsion électronique.

Plusieurs exemples sont présentés à la figure 1.b.

Figure 1.b Configurations électroniques des éléments chimiques de numéro atomique 1 à 13 à l'état fondamental

Lorsque les orbitales sont de même énergie, mais d'orientations différentes, on dit que ce sont des **orbitales dégénérées**. Celles-ci sont représentées par des cases quantiques juxtaposées.



En débutant la lecture par la première période (premier niveau énergétique), l'orbitale 1s existe et non pas les orbitales 1p, 1d, etc. Par conséquent, lorsque le niveau $n = 1$ est complété, il faut lire ensuite la deuxième période

correspondant au deuxième niveau énergétique. Pour le **béryllium**, quatre électrons doivent être placés dans les cases quantiques ; les deux premiers électrons seront logés dans l'orbitale 1s, puis les deux autres dans l'orbitale 2s. Prenons maintenant le cas de l'**oxygène** ($Z = 8$). Ce dernier se retrouve sur le deuxième niveau énergétique (2e période) dans le bloc « *p* ». Le remplissage débute donc par celui de l'orbitale 1s, suivi de l'orbitale 2s. Il reste alors 4 électrons à loger dans les orbitales 2p en respectant la règle de Hund. En effet, remarquez bien la représentation des 3 orbitales 2p à la figure **1.b**. Il ne s'agit pas de trois cases indépendantes, mais bien de trois cases juxtaposées. Pourquoi cette représentation ? Simplement pour démontrer que les trois orbitales *p* ont la même énergie, ce n'est que leur orientation dans l'espace qui diffère. Ce sont des **orbitales dégénérées**.

Remarque : Les éléments les plus couramment rencontrés en chimie organique se situent dans les 3 premières périodes. Ainsi, nous n'entrerons pas dans les détails et dans les exceptions quant aux configurations électroniques des éléments de transition impliquant les orbitales « *d* » et « *f* ».

Exercice 1.a

La règle de Hund spécifie qu'il faut placer un électron dans chacune des orbitales dégénérées avant de placer un deuxième électron dans une orbitale. Expliquez.

Exercice 1.b

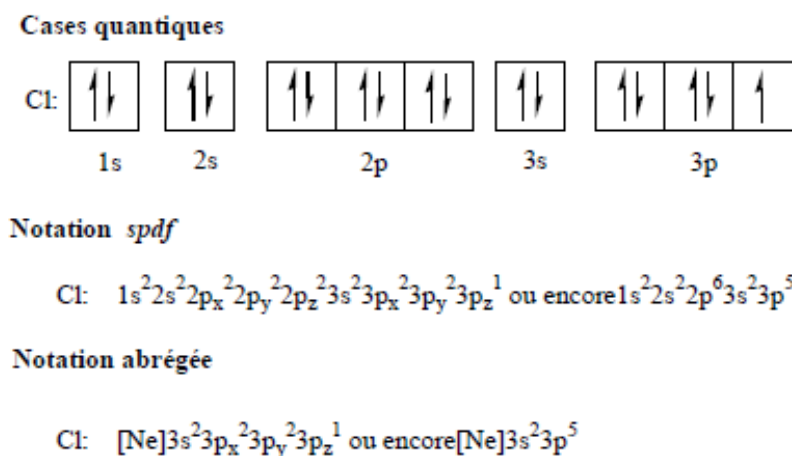
Quelle est la configuration électronique représentée à l'aide des cases quantiques des éléments de numéro atomique 14 à 20 ?

4. d Notations *spdf* et abrégée

Pour simplifier l'écriture des cases quantiques, on utilise la **notation *spdf***. Elle indique le nombre d'électrons dans chacune des orbitales par un chiffre en exposant au-dessus de l'orbitale. Cette dernière est représentée par le nombre quantique principal, *n*, et la lettre (*s*, *p*, *d* ou *f*) indiquant la forme de l'orbitale. Des exemples sont montrés à la figure **1.c**. Pour que la dégénérescence soit toujours visible, les orientations des orbitales doivent être spécifiées de la manière suivante : p_x , p_y et p_z . Toutefois, vous verrez régulièrement des versions condensées où tous les électrons des orbitales dégénérées seront cumulés (par exemple : $2p^6$).

La **méthode abrégée** est souvent utilisée pour les configurations électroniques des éléments ayant un numéro atomique élevé. Dans cette écriture, le gaz rare qui précède l'élément à décrire est inscrit entre crochets et suivi de la configuration électronique de la couche de valence.

Figure 1.c Représentation des diverses méthodes d'écriture de la configuration électronique d'un élément (cases quantiques, notation *spdf* et notation abrégée)



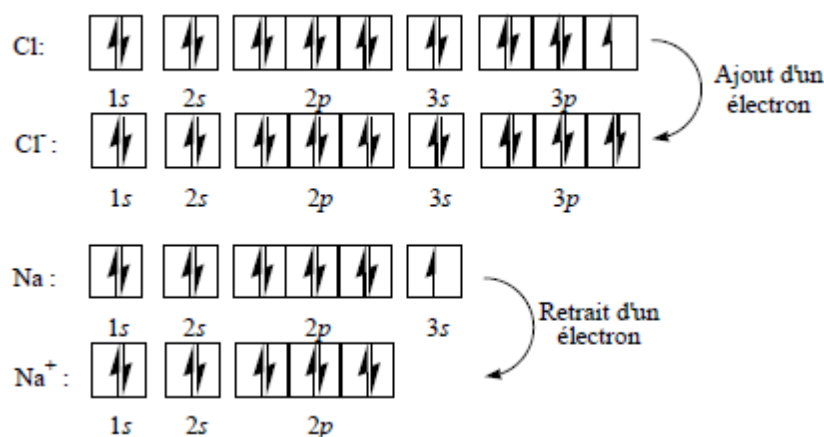
Exercice 1. c

Pour chacun des éléments présentés à la figure 1.b, écrivez la configuration électronique en utilisant les notations *spdf* et abrégée.

4. e Configurations électroniques des ions polyélectroniques

Pour illustrer les configurations électroniques au moyen des cases quantiques d'un ion, il faudra simplement ajouter, s'il s'agit d'un anion, ou soustraire, s'il s'agit d'un cation, le nombre d'électrons correspondant à la charge. Les exemples des ions chlorure et sodium sont illustrés à la figure 1.d.

Figure 1.d configurations électroniques de l'ion chlorure Cl^- et de l'ion sodium Na^+



Exercice 1.d

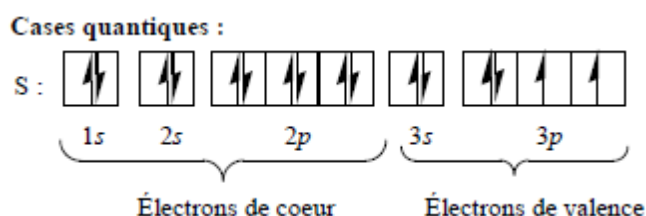
Déterminez les configurations électroniques à l'aide des cases quantiques des ions suivants :

O^{2-} , Mg^{2+} , K^+ et S^{2-} .

4. f Electrons de cœur (ou électrons internes) et les électrons de valence (ou électrons périphériques)

Dans la notation abrégée des configurations électroniques (voir la section 1.d), les seuls électrons à être inscrits sont ceux du dernier niveau énergétique (le n le plus élevé). Ces électrons sont les **électrons de valence** appelés aussi **périphériques** ou **externes**. Ils sont responsables des propriétés chimiques des éléments, en particulier de la réactivité chimique. Ils sont plus aptes à participer aux réactions, étant plus éloignés du noyau et donc moins bien retenus par celui-ci. Tous les éléments d'une même famille possèdent le même nombre d'électrons de valence, inscrit en chiffre romain au-dessus de chaque famille dans le tableau périodique. Dans cette catégorie d'électrons, on distingue les **électrons célibataires** des **électrons appariés** (ou **doublets d'électrons**). Les électrons célibataires sont seuls dans une orbitale atomique et ils chercheront à effectuer des liaisons chimiques pour générer des composés. Quant aux électrons logés sur les couches inférieures, ce sont les **électrons de cœur** ou **internes** qui ne participent nullement à la réactivité chimique. L'exemple du soufre est montré à la figure 1.e.

Figure 1.e Illustration des électrons de cœur et des électrons de valence dans la configuration électronique du soufre (S) représentée par les cases quantiques et la notation abrégée



Notation abrégée : S [Ne] 3s² 3p⁴

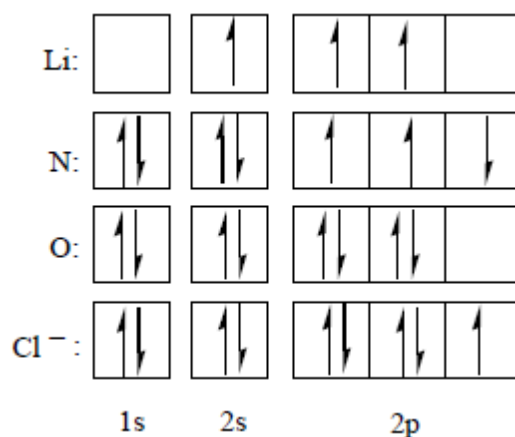
Exercice 1.e

Déterminez le nombre d'électrons de cœur et d'électrons de valence des atomes suivants :

Hydrogène, lithium, azote et silicium.

Exercice 1.f

Les configurations électroniques de divers atomes ou ions à l'état fondamental sont présentées ci-dessous. Expliquez les erreurs commises pour chacune d'elle. Quelle serait la bonne configuration électronique ? Donnez la notation spdf et la notation abrégée correctes de chaque atome ou ion.



Exercice 1.g

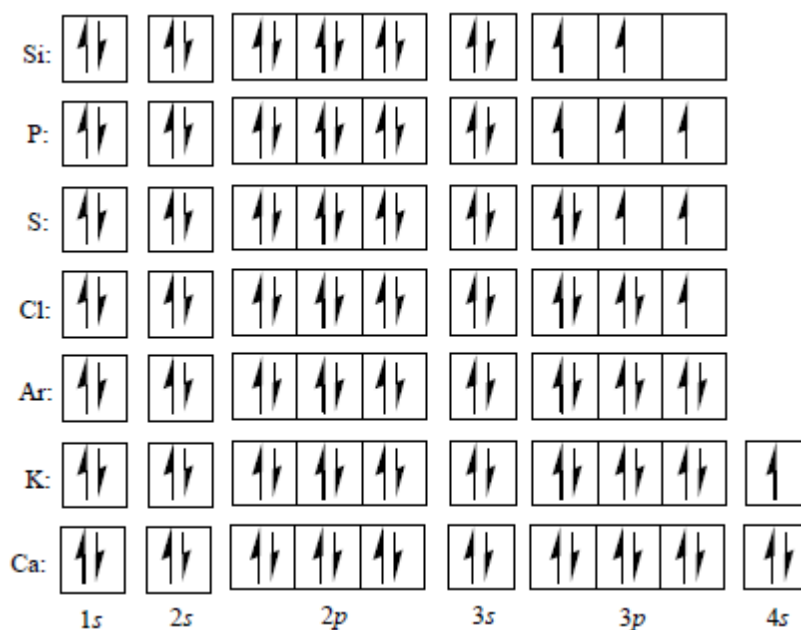
Déterminez le nombre d'électrons de valence des atomes ou ions suivants :

Cl⁻, B, Mg²⁺, Br, Na⁺.

Solutionnaire des exercices du complément

1. a Il est plus stable d'avoir deux orbitales à moitié remplies qu'une orbitale vide et une orbitale pleine ; puisque si l'orbitale est complètement remplie, elle possède alors deux électrons, ce qui occasionne de la répulsion électronique.

1.b



1. c H : $1s^1$

Aucune notation abrégée

He : $1s^2$

Aucune notation abrégée

Li : $1s^2 2s^1$

Notation abrégée : [He] $2s^1$

Be : $1s^2 2s^2$

Notation abrégée : [He] $2s^2$

B : $1s^2 2s^2 2p^1$

Notation abrégée : [He] $2s^2 2p^1$

C : $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$

Notation abrégée : [He] $2s^2 2p^2$

N : $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$

Notation abrégée : [He] $2s^2 2p^3$

O : $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$

Notation abrégée : [He] $2s^2 2p^4$

F : $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$

Notation abrégée : [He] $2s^2 2p^5$

Ne : $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$

Notation abrégée : [He] $2s^2 2p^6$

Na : $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1 3s^1$

Notation abrégée : [Ne] $3s^1$

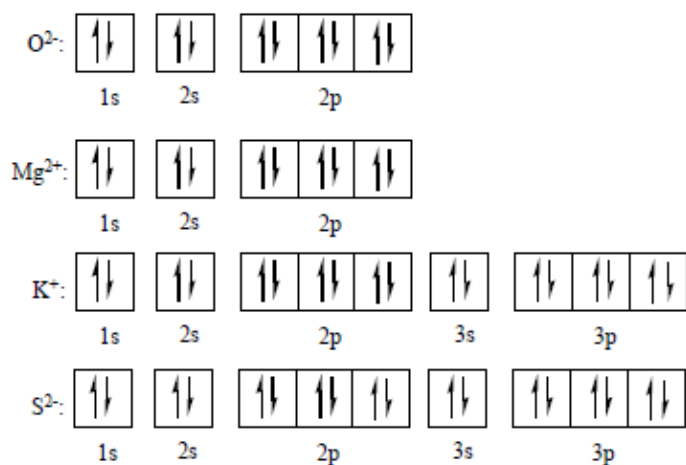
Mg : $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1 3s^2$

Notation abrégée : [Ne] $3s^2$

Al : $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1 3s^2 3p^1$

Notation abrégée : [Ne] $3s^2 3p^1$

1. d



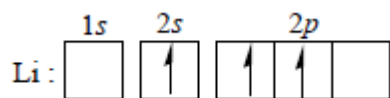
1. e Hydrogène : 1 électron de valence.

Lithium : 2 électrons de cœur et 1 électron de valence.

Azote : 2 électrons de cœur et 5 électrons de valence.

Silicium : 10 électrons de cœur et 4 électrons de valence.

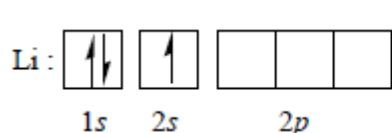
1.f



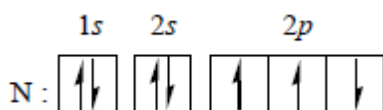
Cette représentation comporte deux erreurs :

- 1- Les orbitales (cases quantiques) de plus basses énergies n'ont pas été remplies en premier (non respect du principe de *aufbau*).
- 2- Deux électrons doivent occuper la même orbitale (la même case), si celles-ci ne sont pas dégénérées (principe d'exclusion de Pauli).

La bonne réponse est :

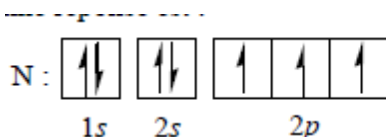


Notation *spdf* : $1s^2 2s^1$
Notation abrégée : $1s^2 2s^1$

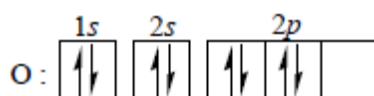


La règle de Hund définit que lorsqu'il y a dégénérescence des orbitales, le spin des électrons remplissant les orbitales à moitié remplies doit être le même, par convention, ce qui n'a pas été respecté ici.

La bonne réponse est :

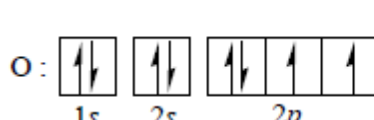


Notation *spdf* : $1s^2 2s^2 2p^3$
Notation abrégée : $[\text{He}] 2s^2 2p^3$

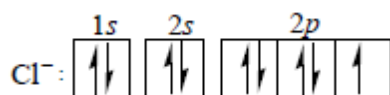


La règle de Hund précise que lorsqu'il y a dégénérescence des orbitales, un électron doit être placé dans chaque orbitale dégénérée avant d'en remplir une complètement (avec deux électrons).

La bonne réponse est :

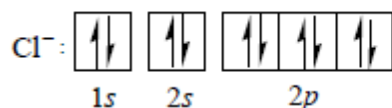


Notation *spdf* : $1s^2 2s^2 2p^4$
Notation abrégée : $[\text{He}] 2s^2 2p^4$



Puisque le Cl est négatif, il faut ajouter un électron de plus que le nombre d'électrons du Cl à l'état fondamental. Le nombre d'électrons de valence du chlore sera donc de 8 et non égal à 7.

La bonne réponse est :



Notation *spdf* : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Notation abrégée : [Ne] $3s^2 3p^6$

- 1. g** Cl⁻ : 8 électrons de valence.
 B : 3 électrons de valence.
 Mg²⁺ : 8 électrons de valence.
 Br : 7 électrons de valence.
 Na⁺ : 8 électrons de valence.