

# CH. CI.1 : STRUCTURE DE L'ATOME ET CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES

## ■ CONSEILS A SUIVRE ; ERREURS A NE PAS COMMETTRE

1. Attention, il faut parfaitement savoir énoncer le principe de Pauli ainsi que les règles de Klechkowsky et de Hund.
2. Pour obtenir la configuration électronique d'un ion dans son état fondamental, il faut d'abord écrire celle de l'atome dont il est issu puis enlever ou ajouter le nombre adéquat d'électrons.
3. Ecriture de la configuration électronique d'un cation : de façon à ne pas commettre l'erreur d'oublier à quelle OA on doit enlever les électrons, il est conseillé de toujours écrire les OA de la configuration électronique de l'atome par ordre de  $n$  croissant et non dans l'ordre de remplissage. On enlève alors les électrons de  $np$ , puis ceux de  $ns$ , puis éventuellement ceux de  $(n-1)d$ , etc.
4. Il est souvent possible de prévoir la formule des ions monoatomiques d'un élément. Il faut pour cela :
  - écrire la configuration électronique de l'atome
  - repérer le gaz noble le plus proche
  - l'atome s'ionise généralement de manière à acquérir la structure électronique de ce gaz noble

## ■ APPLICATIONS DE COURS

### Application 1 : Configurations électroniques des ions \*

Etablir les configurations électroniques de l'ion Bromure  $\text{Br}^-$  ( $\text{Br}$ ,  $Z = 35$ ), de l'ion Manganèse (+II)  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\text{Mn}$ ,  $Z = 25$ ) et des ions Fer (+II)  $\text{Fe}^{2+}$  et Fer (+III)  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}$ ,  $Z = 26$ ).

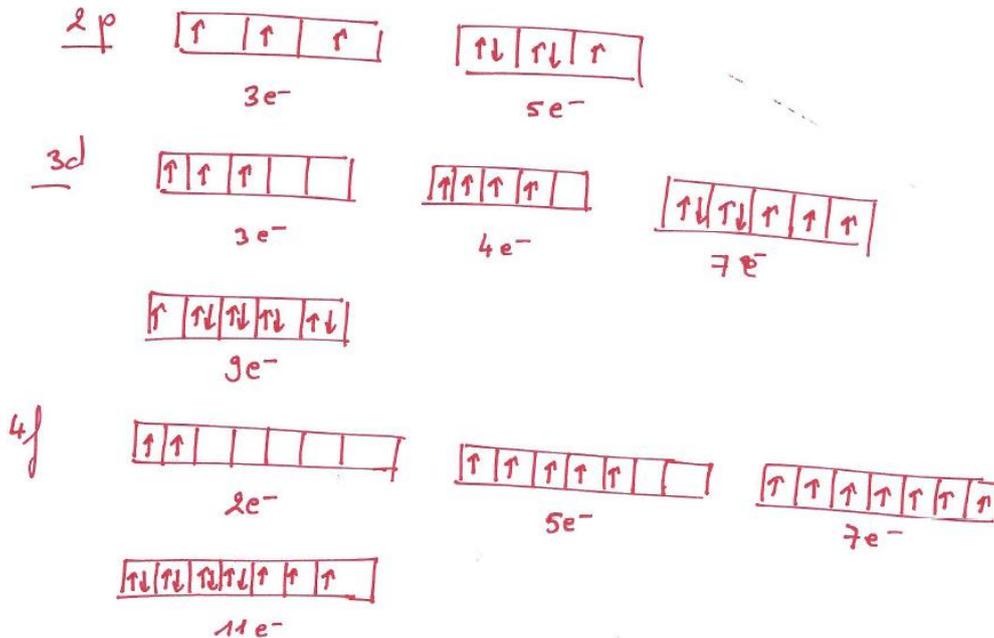
Ion  $\text{Mn}^{2+}$

- La configuration électronique du manganèse ( $Z = 25$ ) est :  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
- Pour obtenir la configuration électronique de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ , il faut enlever deux électrons à la configuration précédente : les électrons de  $n$  le plus grand sont les deux électrons de la sous couche  $4s$ .  
Par conséquent,  $\text{Mn}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$
- $\text{Fe}$  (26) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$  que l'on peut écrire:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
- $\text{Fe}^{2+}$  : on part du fer métal : la couche de plus grand  $n$  :  $n = 4$  : on enlève les 2 électrons de la  $4s$  soit :  
 $\text{Fe}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$
- $\text{Fe}^{3+}$  : on part du fer métal : la couche de plus grand  $n$  :  $n = 4$  : on enlève les 2 électrons de la  $4s$  puis 1 électron dans la  $3d$  :  
 $\text{Fe}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$

## ■ EXERCICES

### I) Règles de Klechkowski, Hund et principe d'exclusion de Pauli \* ou \*\* [C2] ; [C3] ; [C5]

1. Classer les sous-couches suivantes par ordre croissant de remplissage :  $5d$ ,  $2p$ ,  $4s$ ,  $3d$ ,  $1s$ ,  $4f$ ,  $5p$ .
2. Placer dans les orbitales dégénérées suivantes le nombre d'électrons correspondant (en faisant apparaître leur spin) pour avoir l'énergie la plus basse :  $2p$  (3é, 5é),  $3d$  (3é, 4é, 7é, 9é),  $4f$  (2é, 5é, 7é, 9é, 11é, 14é).
3. Sur les configurations précédentes, indiquer si elles correspondent à un atome paramagnétique ou diamagnétique, en supposant que les couches internes soient pleines, et les supérieures, vides.
  - 1) Selon la règle de Klechkowsky, ces sous-couches sont remplies par  $(n + \ell)$  croissant, et en cas d'égalité en commençant par celle de  $n$  le plus faible.  
Ordre de remplissage :  $1s$ ,  $2p$ ,  $4s$ ,  $3d$ ,  $5p$ ,  $4f$ ,  $5d$ .
  - 2) Règle de Hund : pour une sous-couche insaturée, l'état de plus faible énergie est obtenu en remplissant le plus grand nombre d'O.A., les électrons célibataires ayant des spins identiques (nombre total de spin maximal). On a donc :



3) Seul le cas de figure 4f avec 14 électrons correspond à une sous-couche saturée donc des spins tous appariés : atome diamagnétique. Tous les autres atomes ont au moins un électron non apparié donc un nombre total de spin non nul, et sont donc paramagnétiques.

## II) Transitions électroniques \*\* [C7]

### ■ Document : les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

- ✗ Selon Ritz, l'énergie de l'atome d'hydrogène est quantifiée et vaut  $E_n = \frac{-13,6}{n^2}$  (eV) ; le nombre  $n$  entier intervenant dans l'expression quantifiée de l'énergie désigne aussi le **niveau d'énergie**.
- ✗  $n = 1$  correspond au niveau de plus **basse énergie** (état le plus **stable**) aussi appelé **niveau ou état fondamental**.
- ✗ Les niveaux tels que  $n > 1$  sont appelés **niveaux ou états excités**.
- ✗ Quand  $n \rightarrow +\infty$ , il y a **ionisation** de l'atome.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène, calculer :

1. L'énergie d'excitation nécessaire pour passer de l'état fondamental à l'état  $n = 3$ , et la longueur d'onde de l'onde à utiliser pour effectuer une telle transition de manière photochimique ; à quel domaine appartient cette dernière ?
2. L'énergie nécessaire pour ioniser l'atome dans l'état excité  $n = 3$  ;
3. La fréquence de l'onde émise quand l'atome passe de l'état excité  $n = 3$  à l'état  $n = 2$ , puis la longueur d'onde de celle émise pour passer de l'état excité  $n \rightarrow +\infty$  à l'état  $n = 2$ . A quel domaine appartient cette dernière ?
4. **Un atome d'hydrogène est excité à l'état  $n = 4$ . Quelle est son énergie ? Déterminer les longueurs d'onde du ou des photons susceptibles d'être émis lors du retour à l'état fondamental.**

**Données nécessaires :** Constante de Planck :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s ; Electronvolt :  $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19}$  J ;  
Célérité de la lumière :  $c = 3,00 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>

$$1) \Delta E_{1 \rightarrow 3} = E_3 - E_1 = -13,6 \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{1^2} \right) \text{ (eV)} \approx \mathbf{12,09 \text{ eV}} \approx \mathbf{19,3 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = \Delta E_{1 \rightarrow 3}.$$

Il s'agit de passer vers un niveau d'énergie plus élevé (excitation) ; cela nécessite l'absorption d'un photon de longueur d'onde telle que  $\Delta E_{1 \rightarrow 3} = \frac{hc}{\lambda_{31}} \Leftrightarrow \lambda_{31} = \frac{hc}{\Delta E_{1 \rightarrow 3}}$ . A.N. :  $\lambda_{31} = \mathbf{102,8 \text{ nm (UV)}}$

2) L'état ionisé correspond à  $n \rightarrow +\infty$  soit  $E_\infty = 0$ .

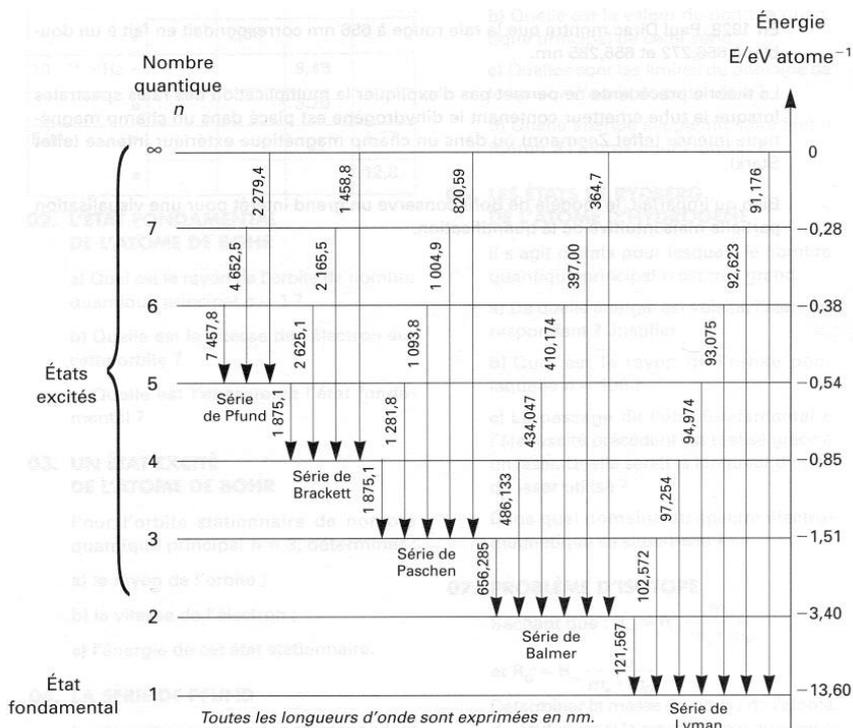
$$\Delta E_{3 \rightarrow \infty} = E_\infty - E_3 = -E_3 = +13,6 \left( \frac{1}{3^2} \right) \text{ (eV)} \approx \mathbf{2,42 \text{ eV}} \approx \mathbf{8,23 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = \Delta E_{3 \rightarrow \infty}.$$

$$3) \Delta E_{3 \rightarrow 2} = |E_2 - E_3| = -13,6 \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2} \right) \text{ (eV)} \approx \mathbf{1,89 \text{ eV}} \approx \mathbf{3,02 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = \Delta E_{3 \rightarrow 2} = h \nu_{3 \rightarrow 2}.$$

$$\text{Soit } \nu_{3 \rightarrow 2} = \frac{\Delta E_{3 \rightarrow 2}}{h}. \text{ A.N. : } \nu_{3 \rightarrow 2} = \mathbf{4,6 \cdot 10^{14} \text{ Hz}}.$$

$$\Delta E_{\infty \rightarrow 3} = |E_{\infty} - E_3| = -E_3 = +13,6 \left(\frac{1}{3^2}\right) (eV) \approx 2,42 eV \approx 8,23 \cdot 10^{-19} C = \Delta E_{3 \rightarrow \infty} = \frac{hc}{\lambda_{\infty \rightarrow 3}} ;$$

$$\Leftrightarrow \lambda_{\infty \rightarrow 3} = \frac{hc}{\Delta E_{3 \rightarrow \infty}} = 248 \text{ nm (UV)}.$$



### III) Configurations électroniques [C3] ; [C4] ; [C5]

Pour chacun des atomes suivants :  
Beryllium (Be, Z = 4), Soufre (S, Z = 16), Manganèse (Mn, Z = 25)

- 1) Indiquer le nombre d'électrons.
- 2) Donner la configuration électronique de l'atome dans son état fondamental.
- 3) Distinguer les électrons de cœur et les électrons de valence.
- 4) Représenter la configuration de valence au moyen des cases quantiques.
- 5) Propriétés magnétiques : il y a paramagnétisme si la matière contient des atomes ou ions avec électrons célibataires, il y a

diamagnétisme sinon. Commenter.

	Atome donc Z = nbre d'e	configuration électronique et e <sup>-</sup> de valence (n le plus grand et n-1 incomplet)			
Be : Z = 4	4	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup>		Dia
S : Z = 16	16	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup> ou [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>		Para: 2 électrons célibataires.
Mn : Z = 25	25	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup> ou [Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>		Para: 5 électrons célibataires.

### IV) Composition et configurations électroniques des atomes [C1], [C3] ; [C5] ;

Remplir le tableau ci-dessous :

Nom	symbole	A	Z	Nombre de protons	Nombre de neutrons	Nombre d'électrons	Configuration électronique
		14	7				
		40			20		
				15	16		
		12		6			
	Ar					18	
Soufre					16		
	Na	23					

	Cl				18		
--	----	--	--	--	----	--	--

Nom	symbole	A	Z	Nombre de protons	Nombre de neutrons	Nombre d'électrons	Configuration électronique
azote	N	14	7	7	7	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
calcium	Ca	40	20	20	20	20	$[\text{Ar}] 4s^2$
phosphore	P	31	15	15	16	15	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$
carbone	C	12	6	6	6	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
argon	Ar	40	18	18	22	18	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$
Soufre	S	31	16	16	16	16	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
sodium	Na	23	11	11	12	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
chlore	Cl	35	17	17	18	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

### V) Configuration électronique d'ions [C3] ; [C6]

- Donner la configuration électronique pour chacun des ions suivants:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ .
- Représenter la configuration de valence au moyen des cases quantiques.
- Que peut-on dire des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ?
- Comment les qualifie-t-on?

a.  $\text{Na} : Z = 11 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ , donc  $\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$   
 $\text{O} : Z = 8 : 1s^2 2s^2 2p^4$ , donc  $\text{O}^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6$   
 $\text{F} : Z = 9 : 1s^2 2s^2 2p^5$ , donc  $\text{F}^- : 1s^2 2s^2 2p^6$   
 $\text{Cu} : Z = 29 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$  mais irrégularité:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ , donc  $\text{Cu}^+ : [\text{Ar}] 4s^0 3d^{10}$

$\text{S} : Z = 16 : [\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ , donc  $\text{S}^{2-} : [\text{Ne}] 3s^2 3p^6$  ou  $[\text{Ar}]$

$\text{Cr} : Z = 24 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$  mais irrégularité:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ , donc  $\text{Cr}^{3+} : [\text{Ar}] 4s^0 3d^3$

$\text{Mn} : Z = 25 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ , donc  $\text{Mn}^{2+} : [\text{Ar}] 4s^0 3d^5$

b. Les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  ont la même configuration électronique. Ils sont isoélectroniques entre eux et avec Ne.

### VI) Electrons célibataires et magnétisme \*\* [C3] ; [C5]

On considère les atomes de nombre de charge  $Z$  inférieur ou égal à 10 dans leur état fondamental.

- Déterminer le nombre d'électrons célibataires qu'ils possèdent.
- Quels sont ceux qui sont diamagnétiques ? Ceux qui sont paramagnétiques ?
- Quels sont ceux qui sont paramagnétiques à l'état fondamental mais peuvent être diamagnétiques dans un état excité ?

Z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
élément	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Configuration électronique	$1s^1$	$1s^2$	$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Nombre d'é célibataires	1	0	1	0	1	2	3	2	1	0
Para ou diamagnétique	para	dia	para	dia	para	para	para	para	para	dia

Dans l'état excité, la règle de Hund n'est pas nécessairement vérifiée ; le C et l'O peuvent donc devenir diamagnétiques en appariant leurs électrons célibataires qui sont en nombre paire.

Exois colle etc.

**VII) Configurations électroniques \* ou \*\* [C3] ; [C5] ; [C6]**

1. Pour les atomes suivants ( $Z$  est mis entre parenthèses), donner la configuration électronique de l'état fondamental en indiquant le spin des électrons sur la sous-couche la plus haute en énergie :

Be (3); O (8), Mg (12), Cl (17), V (23), Fe (26), Zn (30).

3. Déterminer la configuration électronique des atomes ou ions suivants dans leur état fondamental :

$\text{Al}^{3+}$  (13),  $\text{Cl}^-$  (17), K (19), Hg (80).

---