

**Chapitre 3. Quantification de l'énergie et configuration électronique d'un atome****INTRO :**

Dans ce chapitre, nous allons approfondir ce qui a été vu en 2<sup>nd</sup>e : structure de l'atome et répartition de ses électrons en différentes couches. L'origine de la répartition des électrons étant purement quantique, on décrira donc le cortège électronique en utilisant des notions de mécanique quantique (cf Ch.P8). On s'appuiera notamment sur la dualité onde-corpuscule de la lumière pour discuter des spectres d'émission et d'absorption des atomes et sur la notion de fonction d'onde pour décrire l'état quantique d'un électron du cortège électronique.

Buts de ce chapitre : rappeler la structure d'un atome en utilisant un vocabulaire précis, interpréter les spectres de raies d'émission des atomes en termes de transitions électroniques et détailler la configuration électronique des atomes.

**Plan du chapitre :**

A) Description de la matière à l'échelle atomique .....	1
1) Structure de l'atome – Ordres de grandeur.....	1
2) Vocabulaire.....	2
3) Masse molaire d'un élément – Abondance isotopique .....	3
B) Spectres des atomes – Quantification de l'énergie.....	4
1) Observation du spectre d'émission de l'Hydrogène .....	4
2) Interprétation des raies d'un spectre d'émission d'un atome .....	5
3) Niveaux d'énergie de l'Hydrogène.....	6
C) Nombres quantiques et orbitales atomiques.....	7
1) Onde correspondant à un électron.....	7
2) Nombres quantiques – Valeurs possibles .....	7
3) Energie d'un électron décrit par le quadruplet ( <i>n, l, ml, ms</i> ) - Dégénérescence .....	8
4) Bilan.....	9
D) Configuration électronique d'une entité monoatomique polyélectronique .....	10
1) Configurations – Définitions .....	10
2) Principe d'exclusion de Pauli .....	11
3) Règle de Klechkowski : ordre de remplissage des différentes sous-couches.....	11
4) Règle de Hund : répartition et spins des électrons au sein d'une même sous-couche .....	12
5) Représentation « graphique » de la configuration électronique .....	12
6) Propriétés des atomes.....	13

**A) Description de la matière à l'échelle atomique****1) Structure de l'atome – Ordres de grandeur**

♦ Un **ATOME** est un édifice électriquement neutre, constitué d'un cortège (ou « nuage ») électronique (Z **électrons** chargés négativement) et d'un noyau, lui-même formé de nucléons (A **nucléons** dont Z **protons** chargés positivement et (A-Z) **neutrons**).

Le noyau de l'atome est noté :  ${}^A_ZX$  avec A le nombre de masse et Z le nombre de charge.

♦ Comparaisons de la masse et de la charge des électrons et des nucléons :

	Electron	Proton	Neutron
Charge	$-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	0
Masse	$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \approx 2000 \cdot m_e$	$1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \approx 2000 \cdot m_e$

La masse d'un électron est négligeable devant celle d'un nucléon, la masse d'un atome est donc environ égale à celle de son noyau. Connaissant la masse  $m_{\text{nucléon}}$ , la masse de l'atome de noyau  ${}^A_Z\text{X}$  vaut environ :

$$m_{\text{atome}} = A \cdot m_{\text{nucléon}}$$

♦ Tailles

On peut modéliser un atome par une sphère. Mais on ne peut pas connaître précisément le rayon de cette sphère car on ne peut pas déterminer avec certitude la dimension du nuage électronique.

On peut cependant déterminer la distance séparant les noyaux des atomes d'une molécule ou d'un cristal donnés :

- la distance entre deux atomes de cuivre est égale à 256 pm dans  $\text{Cu}_{(s)}$  : on définira le rayon du cuivre (dit *rayon métallique*) comme la moitié de cette distance soit 128 pm.
- la distance entre deux atomes de chlore dans la molécule de dichlore vaut 198 pm : on définira le rayon du chlore (dit *rayon covalent*) comme la moitié de cette distance soit 99 pm.

On retiendra que le **rayon** (métallique ou covalent) d'un atome est de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}$ .

En ce qui concerne les ions, un cation a un rayon inférieur à celui de l'atome correspondant ( $r(\text{Cu}^{2+}) < r(\text{Cu})$ ) et un anion a un rayon supérieur à celui de l'atome correspondant ( $r(\text{Cl}^-) > r(\text{Cl})$ ). En effet, il y a moins (respectivement plus) d'électrons dans le cortège électronique d'un cation (respectivement d'un anion) que dans celui de l'atome.

Enfin, on retiendra que la **taille d'un noyau est de l'ordre de  $10^{-15} \text{ m}$**  : le noyau est donc environ 100 000 fois plus petit que l'atome, on parle de **structure lacunaire**, mais il concentre quasiment toute la masse.

## 2) Vocabulaire

Le nombre de charge Z correspond au numéro atomique de l'élément chimique X de la classification périodique.

♦ Un **ELEMENT CHIMIQUE** regroupe l'ensemble des atomes et des ions monoatomiques dont le noyau est caractérisé par un même nombre Z de protons. Ainsi, chaque élément est caractérisé de manière univoque par son numéro atomique Z. Tous les représentants de cet élément ont le même symbole X : X est donc lié à la valeur de Z.

♦ Deux noyaux possédant le même nombre de protons mais des nombres de neutrons différents sont dits **ISOTOPES**.

Ex : L'ion oxonium  $\text{H}^+$  et les atomes ayant pour noyaux :  ${}^1_1\text{H}$  (Hydrogène 1),  ${}^2_1\text{H}$  (Hydrogène 2 appelé deutérium),  ${}^3_1\text{H}$  (Hydrogène 3 appelé tritium) sont les représentants du même élément chimique de symbole H et de numéro atomique  $Z = 1$ .  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2_1\text{H}$  et  ${}^3_1\text{H}$  sont des noyaux isotopes.

Les propriétés chimiques ne dépendant que du cortège électronique, elles sont donc identiques pour deux atomes isotopes car ils ont le même nombre Z d'électrons.

En revanche, deux isotopes n'ont pas la même masse et ils n'ont pas forcément la même **STABILITE** : un isotope peut être radioactif et l'autre pas (ex :  ${}^{14}_6\text{C}$  et  ${}^{12}_6\text{C}$ ) ou bien les temps de demi-vie de deux isotopes peuvent être très différents.

♦ Une **ENTITE CHIMIQUE** désigne un atome, un ion ou une molécule défini(e) par une formule chimique et pouvant être identifiée individuellement.

Ex : un atome d'hélium, une molécule d'eau...

♦ Une **ESPECE CHIMIQUE** désigne un ensemble d'entités chimiques (atomes, ions, molécules...) identiques et identifiables par une formule chimique.

Ex : Le ballon est rempli avec l'espèce chimique hélium i.e. avec  $N$  atomes d'hélium  $He$  ; le bécher est rempli avec l'espèce chimique eau i.e. avec  $N'$  molécules d'eau  $H_2O$ ...

Un **CORPS PUR** est un système ne comportant qu'une seule espèce chimique. Si un seul symbole chimique intervient dans la formule chimique, on parle de **corps pur simple** et sinon de **corps purs composé**.

Ex :  $Fe$ ,  $O_2$  sont des corps purs simples ;  $H_2O$ ,  $NaCl$  sont des corps purs composés.

☛ Il faut veiller à utiliser un vocabulaire précis. En particulier, il faut distinguer :

- « atome » et « élément » ;
- « espèce chimique » et « entité chimique ».

### 3) Masse molaire d'un élément – Abondance isotopique

A l'état naturel, les éléments sont généralement des mélanges d'isotopes.

**L'ABONDANCE naturelle ISOTOPIQUE**  $x_i$  (exprimée en %) est le rapport entre la quantité de l'isotope  $i$  d'un élément et la quantité de tous les isotopes de cet élément présents à l'état naturel.

La masse molaire  $M$  d'un élément est alors la moyenne pondérée, par les abondances isotopiques  $x_i$ , des masses molaires  $M_i$  de chaque isotope  $i$  :

$$M = \sum_i x_i M_i$$

Ex :

① Élément Chlore :

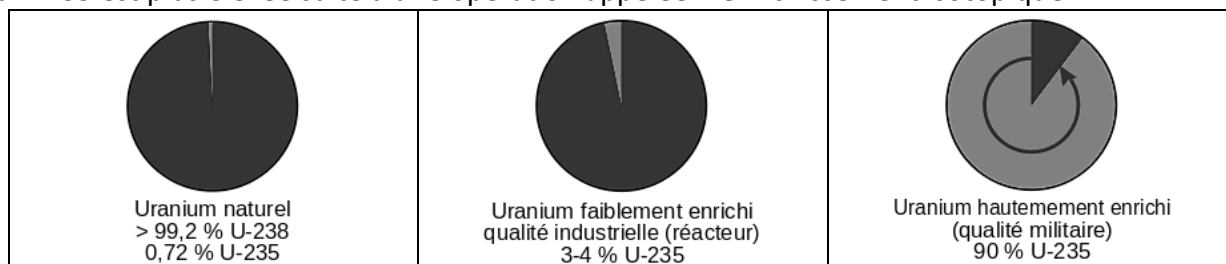
	$^{35}_{17}Cl$	$^{37}_{17}Cl$
Abondance naturelle	75,77 %	24,23 %
Masse molaire	34,97 g.mol <sup>-1</sup>	36,96 g.mol <sup>-1</sup>

➔ Exercice classique : Donner l'expression puis calculer la masse molaire moyenne du Chlore.

② Cas de l'Uranium :

	$^{238}_{92}U$	$^{235}_{92}U$	$^{234}_{92}U$
Abondance naturelle	99,27 %	0,72 %	0,01 %

L'Uranium 235 est utilisé comme ressource fissile dans les centrales nucléaires. Le combustible nucléaire des centrales a des abondances isotopiques différentes des abondances naturelles : l'abondance en Uranium 235 est plus élevée suite à une opération appelée « enrichissement isotopique ».



Abondances isotopiques dans l'Uranium naturel et à différents stades d'enrichissement.

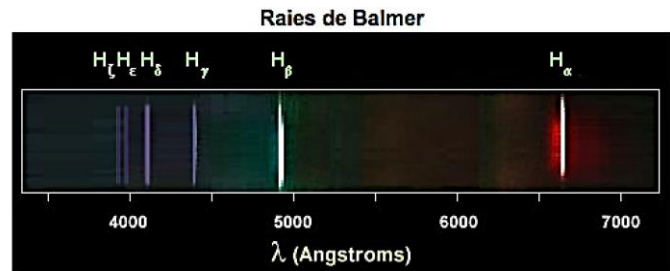
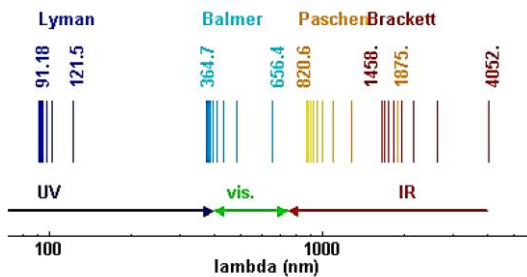
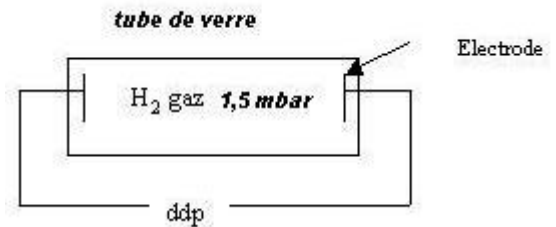
## B) Spectres des atomes – Quantification de l'énergie

Pour un atome donné, on constate expérimentalement que les spectres d'émission et d'absorption sont quantifiés (spectres de raies, cf Ch.P1) : les longueurs d'ondes correspondantes prennent des valeurs bien déterminées, caractéristiques de l'atome considéré. La physique classique ne permet pas d'expliquer cette constatation expérimentale, elle relève de la physique quantique.

### 1) Observation du spectre d'émission de l'Hydrogène

On obtient expérimentalement le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène avec le dispositif suivant : On entretient une décharge électrique dans une ampoule de verre (tube à décharge) contenant  $H_2(g)$  sous faible pression, le dihydrogène est alors dissocié. Excité sous sa forme atomique, les atomes d'hydrogène se déséxcitent en émettant un spectre discontinu constitué de plusieurs séries de raies.

**NB** : Le dispositif correspond à une **lampe spectrale à Hydrogène** (cf Ch.P1).



La 1<sup>e</sup> série de raies a été observée par Balmer en 1885 (les 4 1<sup>e</sup> raies appartiennent au domaine visible). Lyman découvre ensuite une série dans les UV en 1906 puis Paschen localise une 3<sup>e</sup> série dans les IR en 1909. D'autres séries ont été découvertes par la suite.

Au sein d'une même série, l'écart entre les longueurs d'onde des raies n'est pas constant, les raies se rapprochent quand la longueur d'onde diminue et tendent vers une raie limite.

De façon empirique, l'étude spectroscopique montre que la longueur d'onde des raies émises (ou absorbées) **par l'hydrogène** vérifie la relation suivante, appelée **relation de Ritz-Rydberg** :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

Avec  $R_H$  la constante de Rydberg et  $n$  et  $p$  des entiers naturels non nuls tels que  $p > n$ .

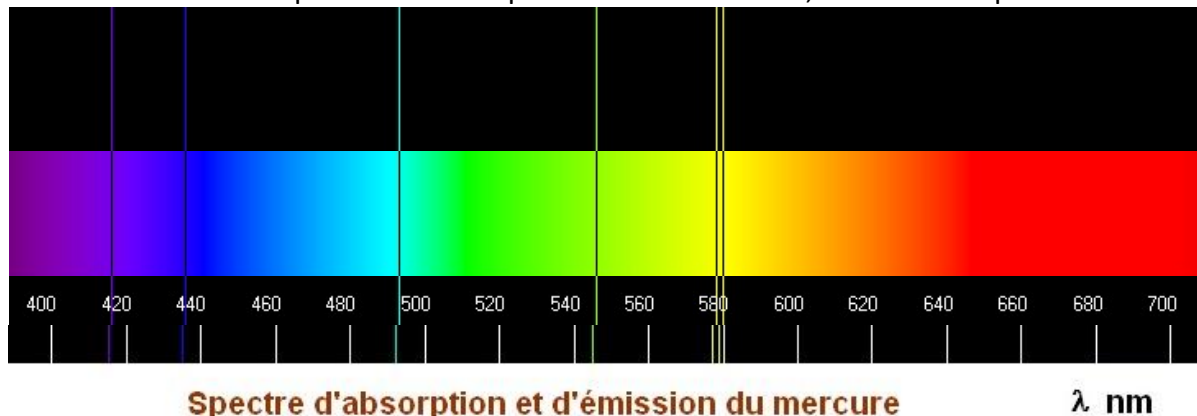
Expérimentalement, on trouve  $R_H = 1,097 \cdot 10^7 m^{-1}$ .

Une série de raies correspond à un entier  $n$  fixé et chaque raie de la série est associée à un entier  $p$  différent. On a :

	série de Lyman	série de Balmer				série de Paschen	série de Brackett
$n$	1	2				3	4
		Notation	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>δ</sub>	
		$p$	3	4	5	6	
		$\lambda$ (nm)	656,3	486,1	434,0	410,2	
		Couleur	Rouge	Bleu	Indigo	Violet	

## 2) Interprétation des raies d'un spectre d'émission d'un atome

On obtient aussi des spectres de raies pour les autres atomes, cf ci-dessous pour le Mercure.



♦ Pour interpréter le spectre d'émission d'un atome, il faut considérer l'interaction entre la lumière, sous son aspect corpusculaire et la matière.

Les **spectres d'émission ou d'absorption des atomes** rendent compte de **l'interaction entre un photon et un électron de l'atome**.

Par conservation de l'énergie, lorsqu'un électron d'un atome passe d'une énergie (mécanique)  $E_i$  à une énergie (mécanique)  $E_f$ , le photon avec lequel il interagit a une énergie :

$$E_\gamma = |E_f - E_i|$$

Autrement dit, la transition énergétique d'un électron s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'un photon : on a émission (resp<sup>t</sup> absorption) d'un photon lorsque l'énergie de l'électron diminue (resp<sup>t</sup> augmente).

D'après la **relation de Planck-Einstein**, la fréquence  $\nu$  et la longueur d'onde  $\lambda$  associées vérifient donc :

$$E_\gamma = |E_f - E_i| = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s la constante de Planck et  $c = 3,00 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> la célérité de la lumière dans le vide.

♦ Si les électrons pouvaient avoir n'importe quelle énergie (mécanique) au sein de l'atome (continuum d'énergie) alors les spectres d'émission et d'absorption des atomes seraient continus.

Mais l'expérience prouve le contraire. En effet, les spectres d'émission et d'absorption des atomes sont discontinus (cf § B.1) : ce sont des **spectres de raies**. Il faut donc conclure que les électrons ne peuvent pas avoir n'importe quelle énergie, i.e. que seules certaines valeurs d'énergie sont accessibles : **l'énergie des électrons au sein d'un atome est QUANTIFIÉE**.

*Rq : On peut rapprocher la situation de l'électron au sein de l'atome à celle de la particule confinée (cf Ch.P8 (§ F)). Même si le puits de potentiel dans lequel se trouve l'électron n'est pas infini, l'électron est tout de même confiné au sein de l'atome, ce qui implique la quantification des énergies qui lui sont accessibles.*

Représentation schématique d'une transition énergétique

Désexcitation d'un électron – émission d'un photon	Absorption d'un photon - Excitation d'un électron
--	---

### 3) Niveaux d'énergie de l'Hydrogène

☛ On donne ici des résultats sur l'atome d'Hydrogène, ces résultats ne sont pas généralisables aux autres atomes. L'atome d'Hydrogène est le seul atome ne possédant qu'un seul électron.

Les énergies accessibles à l'électron de l'atome d'Hydrogène sont données par :

$$E_n = \frac{-E_0}{n^2} \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^* \text{ et } E_0 = 13,6 \text{ eV} \text{ appelée énergie de Rydberg.}$$

Les niveaux d'énergie sont donc quantifiés et dépendent d'un entier naturel non nul  $n$ .

Le niveau  $n = 1$  correspond au niveau **fondamental** : niveau de plus basse énergie :  $E_1 = -E_0$

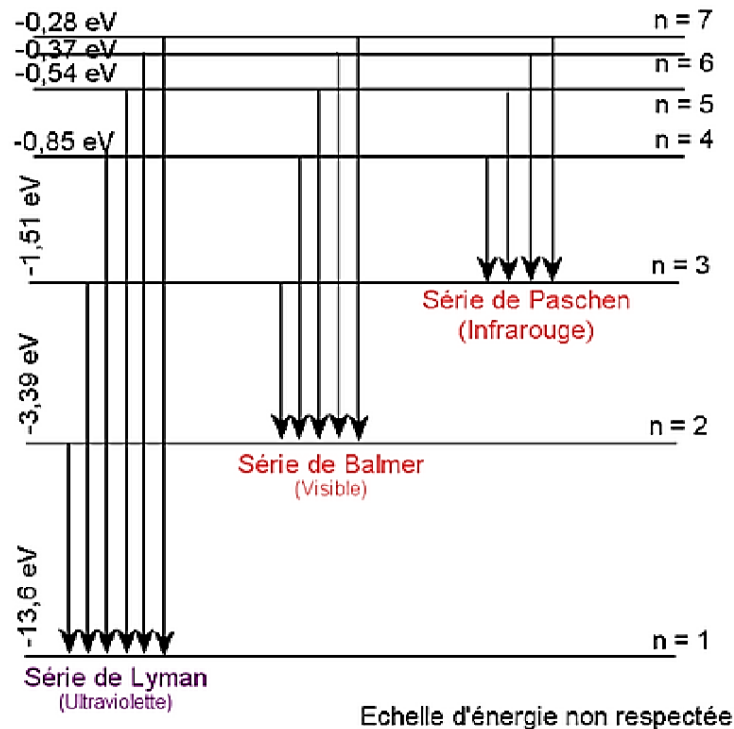
Les niveaux  $n > 1$  correspondent aux niveaux **excités**.

**NB** : Les énergies accessibles sont négatives.

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Rq : On retrouvera dans la suite l'entier  $n$  : « nombre quantique principal » de l'électron.

Diagramme énergétique de l'Hydrogène : niveaux d'énergie placés sur un axe vertical



☛ **Exercice classique à savoir refaire** : Longueurs d'onde et énergie d'ionisation de H

i) Au § B.1 est donnée la relation de Ritz-Rydberg :  $\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde des raies émises par l'hydrogène,  $(n, p) \in \mathbb{N}^{*2}$  tels que  $p > n$  et  $R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$  la constante de Rydberg.

Démontrer cette relation et en déduire le lien entre  $E_0$  et  $R_H$ .

ii) Le niveau d'énergie maximale est :  $E_{n \rightarrow \infty} = 0$ . A ce niveau, la distance électron-noyau tend vers l'infini : l'électron n'est plus lié au noyau et on a un proton  $\text{H}^+$ .

**L'énergie d'ionisation**  $E_i$  est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome dans son état **fondamental** (L'électron se trouve alors rejeté à l'infini sans énergie cinétique). Pour l'atome d'Hydrogène, on a

$$E_i = E_0 = 13,6 \text{ eV.}$$

Justifier l'expression de l'énergie d'ionisation.

## C) Nombres quantiques et orbitales atomiques

### 1) Onde correspondant à un électron

La mécanique classique ne permet pas d'expliquer le spectre d'émission observé. Ainsi quel que soit l'atome ou l'ion monoatomique considéré, il faut donc tenir compte de la nature ondulatoire des électrons.

Connaissant la quantité de mouvement  $\vec{p}$  d'un électron, d'après la **relation de De Broglie**, on a :  $\lambda = \frac{h}{p}$ .

On introduit donc la **fonction d'onde**  $\psi(M, t)$  qui correspond au signal associé à l'onde de matière et qui permet de décrire l'état quantique d'un électron ( $|\psi(M, t)|^2$  représente la densité volumique de **probabilité de présence** de l'électron au point M à l'instant t), cf Ch.P8.

La résolution de l'équation de Schrödinger dont est solution  $\psi(M, t)$  impose d'introduire 3 nombres entiers. Ces entiers sont les trois premiers **nombres quantiques** :  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  (cf détails au § suivant).

L'expression de la fonction d'onde solution dépend de ces trois entiers.

Cependant des résultats expérimentaux ont conduit à l'introduction d'un 4<sup>e</sup> nombre quantique  $m_s$ .

**L'état quantique d'un électron au sein d'un atome est entièrement décrit par la donnée de ces 4 nombres quantiques.**

Le quadruplet  $(n, l, m_l, m_s)$  correspondant à un électron caractérise une **SPIN-ORBITALE ATOMIQUE**.

### 2) Nombres quantiques – Valeurs possibles

#### a) Nombre quantique $n$

$n$  est le **nombre quantique PRINCIPAL**

$$n \in \mathbb{N}^*$$

Il caractérise la **couche électronique** (tous les électrons ayant la même valeur de  $n$  appartiennent à la même couche) : couches K ( $n = 1$ ), L ( $n = 2$ ), M ( $n = 3$ ), N ( $n = 4$ ) (cf cours de 2<sup>nde</sup>).

Quel que soit l'atome considéré,  $n$  est lié à l'énergie de l'électron (cf § suivant) et à la distance entre l'électron et le noyau.

Plus  $n$  est élevé, plus la distance électron-noyau la plus probable est grande.

#### b) Nombre quantique $l$

$l$  est le **nombre quantique SECONDAIRE (ou orbital ou azimutal)**

Pour  $n$  donné,  $l \in \mathbb{N}$  et est compris entre  $[[0, n - 1]]$  (soit  $n$  valeurs permises).

$l$  caractérise la **sous-couche électronique** : tous les électrons caractérisés par un même couple  $(n, l)$  appartiennent à la même sous-couche.

Notation des sous-couches = valeur de  $n$  suivi d'une lettre-code pour la valeur de  $l$  :

$l$	0	1	2	3	4	...
Sous-couche de type	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	...

$l$  caractérise la « forme » générale de l'orbitale atomique i.e. que suivant la valeur de  $l$ , la probabilité de trouver l'électron à une distance  $r$  quelconque du noyau est isotrope ou pas.

Par ailleurs,  $l$  quantifie la norme du « vecteur moment cinétique orbital » (cf Ch.P16).

### c) Nombre quantique $m_l$

$m_l$  est le **nombre quantique MAGNETIQUE**.

Pour un couple  $(n, l)$  fixé,  $m_l \in \mathbb{Z}$  et est compris entre  $[-l, l]$ , soit  $2l + 1$  valeurs permises.

$m_l$  caractérise l'«orientation» de l'orbitale atomique. Par ailleurs,  $m_l$  quantifie la projection du « vecteur moment cinétique\* orbital » selon une direction de référence par exemple celle d'un champ magnétique (\*cf Ch.P16).

Un triplet  $(n, l, m_l)$  caractérise une **ORBITALE ATOMIQUE** abrégée en « OA ».

Une orbitale atomique correspond à une *case quantique*, cf § D.

### d) Nombre quantique $m_s$

En 1922, Stern et Gerlach ont mis au point une expérience\* dont l'interprétation ne peut se faire qu'en introduisant un quatrième nombre quantique introduit par Goudsmit et Uhlenbeck en 1925.

L'expérience montre l'existence pour l'électron d'un vecteur moment magnétique intrinsèque (i.e. propre, inhérent) d'origine purement quantique. La projection de ce vecteur moment magnétique intrinsèque selon une direction de référence est quantifiée par le nombre quantique magnétique de spin,  $m_s$ .

\* [toutestquantique.fr/spin/](http://toutestquantique.fr/spin/)



$m_s$  est le **nombre quantique MAGNETIQUE de SPIN**.

$m_s$  peut prendre 2 valeurs  $\pm \frac{1}{2}$  :

Si  $m_s = +\frac{1}{2}$  on parle de « **spin up** » ; Si  $m_s = -\frac{1}{2}$  on parle de « **spin down** ».

Un quadruplet  $(n, l, m_l, m_s)$  caractérise entièrement l'état quantique d'un électron.

## 3) Energie d'un électron décrit par le quadruplet $(n, l, m_l, m_s)$ - Dégénérescence

### a) Atome d'hydrogène

Dans un atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron décrit par le quadruplet  $(n, l, m_l, m_s)$  ne dépend que de  $n$ , le nombre quantique principal !

$n$  quantifie l'énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène selon la relation (déjà vue au § B.3) :

$$E_n = \frac{-E_0}{n^2} = \frac{-13,6}{n^2} \quad (\text{en eV})$$

Pour l'hydrogène, un niveau d'énergie correspond à une **couche électronique**.

Rq : Ion hydrogénoïde

♦ Un **ion hydrogénoïde** est un ion ne possédant qu'un seul électron (mais dont le noyau est constitué de  $A$  nucléons dont  $Z$  protons). Ex :  $\text{He}^+$  et  $\text{Li}^{2+}$ .

♦ Dans un ion hydrogénoïde, comme dans l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron décrit par le quadruplet  $(n, l, m_l, m_s)$  ne dépend que de  $n$ , le nombre quantique principal :

$$E_n = \frac{-E_0 \cdot Z^2}{n^2} = \frac{-13,6 \cdot Z^2}{n^2} \quad (\text{en eV})$$



## b) Atome ayant $Z (> 1)$ électrons = atome polyélectronique

Dans un atome polyélectronique, l'**énergie** d'un électron décrit par le quadruplet  $(n, l, m_l, m_s)$  dépend\* de  $n$  et de  $l$ .

⇒ Un **niveau d'énergie** d'un atome polyélectronique correspond donc à une **sous-couche électronique**.  
Ce résultat est également valable pour les ions monoatomiques.

\* On précise comment varie l'énergie en fonction de  $n$  et  $l$  dans le § D.3.

## c) Dégénérescence et levée de dégénérescence

### DEFINITION :

La **DEGENERESCENCE** d'un niveau d'énergie est le nombre d'orbitales atomiques correspondant à ce niveau d'énergie.

♦ Pour un **atome d'hydrogène**, l'énergie de l'électron ne dépend que de  $n$ . Ainsi, les orbitales atomiques caractérisées par les triplets :  $(n, l, m_l)$  et  $(n, l', m_l')$  correspondent à un même niveau d'énergie.

Détermination de la dégénérescence du niveau d'énergie  $E_n$  pour l'électron d'un atome d'hydrogène :

⇒ **Ex** : Déterminer la dégénérescence du niveau d'énergie  $E_{n=2}$ .

Cas général :

La dégénérescence d'un niveau d'énergie  $E_n$  vaut :

$$N = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

♦ Pour un **atome polyélectronique**, l'énergie d'un électron dépend de  $n$  et de  $l$ . Ainsi les OA caractérisées par les triplets :  $(n, l, m_l)$  et  $(n, l', m_l')$  correspondent à un même niveau d'énergie ssi  $l = l'$ .

Détermination de la dégénérescence du niveau  $E_{n,l}$  pour l'électron d'un atome polyélectronique :

⇒ **Ex** : Déterminer la dégénérescence du niveau d'énergie  $E_{n=2,l=1} = E_{2p}$ .

Cas général :

La dégénérescence d'un niveau d'énergie  $E_{n,l}$  vaut :

$$N' = (2l + 1)$$

On constate que la dégénérescence d'un niveau d'énergie dans un atome polyélectronique est inférieure à celle obtenue pour un atome d'hydrogène : on parle de **levée partielle de dégénérescence**.

## 4) Bilan

Nombre quantique	Valeurs	Remarques
$n$ : nombre quantique principal		il définit une couche électronique et la taille du rayon
$l$ : nombre quantique azimutal		il définit une sous-couche électronique, la forme et la symétrie des OA
$m_l$ : nombre quantique magnétique		permet de connaître la dégénérescence du niveau et l'orientation de l'OA
$m_s$ : nombre quantique magnétique de spin		

## D) Configuration électronique d'une entité monoatomique polyélectronique

Entité monoatomique : atome / ion monoatomique polyélectronique i.e. avec  $N (> 1)$  électrons.

### 1) Configurations – Définitions

♦ Donner la **CONFIGURATION ELECTRONIQUE** d'une entité monoatomique, ayant  $N (> 1)$  électrons, consiste à indiquer la **répartition des électrons au sein des différentes orbitales atomiques (OA) possibles**. Le nombre d'électrons occupant une OA est indiqué en exposant.

Ex : On considère l'atome de Lithium ( $Z = 3$ ). La configuration électronique  $1s^1 2p^2$  signifie :

- qu'1 des électrons appartient à la sous-couche  $1s$  i.e. qu'il est décrit par l'OA  $(1,0,0)$  : il est dans le niveau d'énergie  $E_{1s}$ ,
- que les 2 autres électrons appartiennent à la sous-couche  $2p$  i.e. que chacun d'eux est décrit par une des OA suivantes  $(2,1,0)$ ,  $(2,1,1)$ ,  $(2,1,-1)$  : ils sont dans le niveau d'énergie  $E_{2p}$ .

♦ La **CONFIGURATION ELECTRONIQUE FONDAMENTALE** d'une entité monoatomique est la configuration électronique de plus basse énergie (i.e. telle que la somme des énergies des  $N$  électrons est la plus faible possible) : on parle d'état fondamental de l'entité monoatomique.

♦ Les **CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES EXCITEES** d'une entité monoatomique sont des configurations électroniques d'énergies supérieures à celle de la configuration fondamentale : on parle d'états excités de l'entité monoatomique.

Rq : Une entité monoatomique peut passer d'une configuration électronique excitée à la configuration fondamentale par émission de photon et peut réaliser la transition inverse par absorption de photon.

#### Méthode



**Quelle est la configuration électronique fondamentale d'une entité monoatomique ?**

- ① Utiliser la **règle de Klechkowski** (§D.3) pour classer les sous-couches par ordre d'énergie croissante.
- ② Identifier le **nombre d'électrons** que possède l'entité (à partir de  $Z$  de l'élément et de la charge de l'entité).
- ③ Remplir les sous-couches par ordre d'énergie croissante, en respectant le **principe d'exclusion de Pauli** (§D.2).
- ④ Si l'on demande de représenter « graphiquement » la configuration électronique (§D.5), utiliser la règle de **Hund** (§D.4).

## 2) Principe d'exclusion de Pauli

Principe d'exclusion de **PAULI** :

**Deux électrons d'une même entité monoatomique ne peuvent avoir le même état quantique i.e. le même quadruplet de nombres quantiques  $(n, l, m_l, m_s)$ .**

♦ Conséquence n°1 : nombre maximal d'électrons dans une OA

Règle de répartition des électrons dans les Orbitales Atomiques :

**Une OA (case quantique) « contient » au plus 2 électrons qui ont des spins opposés : up/down.**

En effet, si 2 électrons sont décrits par la même OA, i.e. par un même triplet  $(n, l, m_l)$ , alors ils doivent avoir des nombres quantiques magnétiques de spin différents :  $m_s = +1/2$  pour l'un et  $m_s = -1/2$  pour l'autre.

DEFINITIONS :

On dit qu'une orbitale atomique est **VIDE** lorsqu'elle ne contient aucun électron.

On dit qu'une orbitale atomique est **SATUREE** lorsqu'elle contient 2 électrons. Ces deux électrons sont alors dits **APPARIES**.

Lorsqu'une orbitale atomique ne contient qu'un électron, on dit que cet électron est **CELIBATAIRE**.

♦ Conséquence n°2 : nombre maximal d'électrons dans une sous-couche

☞ A savoir refaire : Justifier le nombre maximal d'électrons que peut contenir une sous-couche.

**A RETENIR** :

Sous-couche	$ns$	$np$	$nd$	$nf$
Nombre maximal d'électrons	2	6	10	14

Cela correspond au nombre maximal d'électrons dans un niveau d'énergie  $E_{n,l}$  fixé. **On dit que ce niveau ou cette sous-couche est saturé(e) lorsqu'elle contient le nombre maximal d'électrons.**

## 3) Règle de Klechkowski : ordre de remplissage des différentes sous-couches

Règle empirique de KLECHKOWSKI :

Pour obtenir la configuration électronique de l'entité dans son état fondamental, il faut « remplir » les sous-couches électroniques par ordre croissant d'énergie i.e. selon la règle suivante :

**L'énergie  $E_{n,l}$  d'une sous-couche est une fonction croissante de  $(n + l)$  ;**

**et pour deux valeurs égales de  $(n + l)$ , l'énergie  $E_{n,l}$  est une fonction croissante de  $n$ .**

Graphique mnémotechnique (☛ axes à connaître !) pour retrouver facilement la succession des niveaux :

**NB** : La règle de Klechkowski est vérifiée pour la plupart des atomes et on l'utilisera dans les exercices. Mais il faut savoir :

- qu'elle ne permet pas toujours d'identifier les électrons les moins liés au noyau. Selon la règle de Klechkowski, l'énergie d'une sous-couche  $ns$  est inférieure à celle d'une sous-couche  $(n-1)d$ . Or lors d'un processus d'ionisation, les électrons  $ns$  sont arrachés avant les électrons  $(n-1)d$ .
- qu'elle n'est pas vérifiée dans certains cas : on parle d'exceptions à la règle de Klechkowski (cf Annexe p.14). Cependant, ces exceptions ne sont pas à retenir.

#### 4) Règle de Hund : répartition et spins des électrons au sein d'une même sous-couche

Dans le cas où le dernier niveau d'énergie à remplir est un niveau dégénéré ( $np$ ,  $nd$  ou  $nf$ ) : comment répartir les électrons dans les différentes OA d'énergie identique ?

**Règle de HUND** :

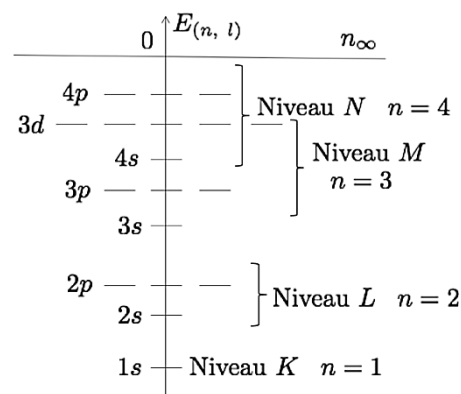
**Quand un niveau d'énergie est dégénéré** (i.e. que la sous-couche correspondante comporte plusieurs orbitales atomiques (OA)), les électrons se répartissent sur le **maximum d'OA** avant de s'apparier dans une même OA. L'état de plus basse énergie correspond alors à un **maximum de spins parallèles** entre eux.

*Rq* : On appliquera la règle de Hund pour représenter « graphiquement » la configuration électronique d'une entité (cf § D.5) ou pour prévoir les propriétés magnétiques d'une entité (cf § D.6.b).

#### 5) Représentation « graphique » de la configuration électronique

Pour une entité monoatomique polyélectronique, on précise le diagramme énergétique vu p.6 pour l'Hydrogène :

- Les orbitales atomiques sont placées sur un axe vertical ascendant d'énergie croissante.
- Une orbitale atomique est schématisée par une **case quantique** ou un **segment horizontal**.
- Pour les niveaux d'énergie dégénérés, les OA sont placées sur la même ligne horizontale
- **L'état de spin** d'un électron est représenté par une **flèche** verticale orientée vers :  
 le haut si  $m_s = +1/2$  (spin up);  
 le bas si  $m_s = -1/2$  (spin down).



#### Exercices classiques :

- Etablir et représenter la configuration électronique fondamentale du Carbone ( $Z = 6$ ).
- Soit 5 électrons à répartir dans la sous-couche 3d
  - représenter les états les plus stables i.e. de plus basse énergie ;
  - représenter des états dont l'énergie est supérieure au précédent.

## 6) Propriétés des atomes

### a) Propriétés chimiques : électrons de cœur et de valence

#### DEFINITIONS :

Connaissant la **configuration électronique fondamentale** d'un atome :

- ♦ Les **ELECTRONS DE VALENCE** sont les électrons de la **couche de nombre quantique principal  $n$  le plus élevé** (couche **externe**) ainsi que les électrons des sous-couches plus internes en cours de remplissage.
- ♦ Les électrons qui ne sont pas des électrons de valence sont des **ELECTRONS DE CŒUR**.

#### Propriétés :

- ♦ Les **électrons de cœur** sont aussi appelés électrons internes, ils sont **fortement liés au noyau** (énergie de l'ordre du keV ou du MeV pour ceux qui sont très proches du noyau).
- ♦ A l'inverse, les **électrons de valence**, aussi appelés électrons périphériques, sont **faiblement liés au noyau**. Ce sont donc eux qui déterminent les **propriétés chimiques** de l'entité :  
Ils sont **arrachés lors de l'ionisation** de l'atome.  
Ce sont eux qui participent à l'établissement de **liaisons chimiques** entre atomes (cf Ch.C5) et aux **réactions chimiques**.

*Rq : au Ch.C4, on allègera l'écriture de la configuration électronique en remplaçant les électrons de cœur par la configuration électronique du gaz noble précédent.*

### b) Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques macroscopiques de la matière font apparaître deux types de comportement en présence d'un champ magnétique externe : le diamagnétisme et le paramagnétisme.

- Les entités **diamagnétiques** ont tendance à se déplacer vers les zones de **champ magnétique faible** ;
- A l'inverse, les entités **paramagnétiques** ont tendance à se déplacer vers les **zones de fort champ magnétique**.

Les propriétés magnétiques d'une entité sont liées à la présence ou non d'électrons célibataires dans la configuration électronique fondamentale.

Un atome ou un ion est :

- **DIAMAGNETIQUE** si tous ses électrons sont **appariés** ;
- **PARAMAGNETIQUE** s'il possède au moins un électron **célibataire**.

#### Méthode



**Une entité monoatomique est-elle dia- ou para-magnétique ?**

- ① Déterminer la **configuration électronique fondamentale** de l'entité (§D.1).
- ② Si la dernière sous-couche n'est pas saturée, déterminer le nombre d'électrons non appariés en utilisant la **règle de Hund** (§D.4).

## ANNEXE : Exceptions à la règle de Klechkowski

---

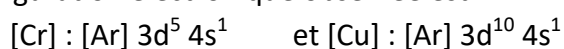
Les exceptions à la règle de Klechkowski sont peu nombreuses dans le « haut » de la classification périodique, i.e. pour des numéros atomiques faibles, mais elles se multiplient dans le « bas » de la classification.

Le programme indique que la connaissance des exceptions à la règle de Klechkowski n'est pas exigible, cependant voyons ici quelques exceptions « classiques ».

Lorsque  $Z$  augmente, les niveaux d'énergie deviennent très proches et plusieurs facteurs interviennent dans le choix de l'état fondamental. Les 1<sup>e</sup> exceptions à la règle de Klechkowski concernent le Chrome Cr ( $Z = 24$ ) et le Cuivre Cu ( $Z = 29$ ).

➡ Exercice classique : Donner la configuration électronique fondamentale de ces atomes d'après la règle de Klechkowski.

En fait, la configuration électronique observée est :



A priori, les orbitales 3d ont une énergie supérieure à celle de l'orbitale 4s, qui va donc être occupée avant les OA 3d. Cependant l'évolution de l'énergie des niveaux 3d et 4s n'est pas régulière. La différence d'énergie entre les deux s'amenuise au fur et à mesure que le niveau "d" se remplit, avec même une annulation de cette différence (ou une inversion) pour le niveau "d" à moitié rempli (ou totalement rempli).

Nous reviendrons sur ces exceptions dans le Ch.C4.

## TDC3 - Quantification de l'énergie et configuration électronique

Capacités exigibles	ChC3	Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6
<b>Isotopes, abondance isotopique, stabilité.</b> <b>ODG de la taille d'un atome, des masses et des charges de l'électron et du noyau.</b> Utiliser un vocabulaire précis : élément, atome, corps simple, espèce chimique, entité chimique.	•						
<b>Nombres quantiques <math>n, l, m_l</math> et <math>m_s</math>.</b> Déterminer la longueur d'onde d'une radiation émise ou absorbée à partir de la valeur de la transition énergétique mise en jeu, et inversement.	•	•	•	•	•		
<b>Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique.</b> <b>Électrons de cœur et de valence.</b> Établir un diagramme qualitatif des niveaux d'énergie électroniques d'un atome donné. Établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental (la connaissance des exceptions à la règle de Klechkowski n'est pas exigible). Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental.	•	•	•	•	•	•	•

**Donnée pour tous les exercices :** Constante de Planck :  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s

### 0 Exercices classiques vus en cours :

- A.3 : Masse molaire moyenne d'un élément
- B.3 : Longueurs d'onde et énergie d'ionisation de H
- C.3.c : Dégénérescence d'un niveau d'énergie
- D.2 : Nombre maximal d'électrons dans une sous-couche
- D.5 - **Annexe** : Configuration électronique fondamentale d'un atome - Représentation

## ENTITES MONOATOMIQUES MONOELECTRONIQUES

### 1 Atome d'Hydrogène : Etude de la série de Paschen

Chaque série du spectre de l'atome d'hydrogène est constituée par les raies d'émission correspondant aux différentes désexcitations possibles vers un niveau d'énergie donné.

Dans une série, la raie d'émission ayant la plus petite longueur d'onde dans le vide est appelée « raie limite ». La longueur d'onde dans le vide de la raie limite de la série de Paschen vaut  $\lambda_{\text{lim}} = 820$  nm.

1. A quel domaine des ondes électromagnétiques appartient-elle ?
2. Montrer que l'entier  $n$  qui définit le niveau d'énergie vers lequel ont lieu toutes les désexcitations vaut 3 dans la série de Paschen.
3. En déduire les 3 longueurs d'onde les plus élevées de la série de Paschen.

### 2 Atome d'Hydrogène : Energie d'ionisation

Le niveau d'énergie maximale de l'Hydrogène est  $E_{\text{max}} = E_{n \rightarrow \infty} = 0$ . Cet état correspond à un électron libre de toute contrainte électrostatique i.e. que cet électron n'est plus confiné dans l'atome.

L'énergie d'ionisation correspond l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome dans son état fondamental.

Il est possible de fournir à l'atome cette énergie par rayonnement électromagnétique.

☞ Quelle doit être la longueur d'onde de ce rayonnement pour ioniser un atome d'Hydrogène ? De quel type de rayonnement s'agit-il ?

### 3 Hélium hydrogénoïde : Absorption

Un ion hydrogénoïde est un ion ne possédant qu'un seul électron (mais dont le noyau est constitué de A nucléons dont Z protons).

Dans un ion hydrogénoïde, l'énergie de l'électron décrit par le quadruplet  $(n, l, m_l, m_s)$  s'écrit :

$$E_n = \frac{-E_0 \cdot Z^2}{n^2} = \frac{-13,6 \cdot Z^2}{n^2} \quad (\text{en eV})$$

☞ Quelle est la longueur d'onde du rayonnement absorbé permettant l'excitation de l'ion du niveau fondamental vers le niveau  $n = 3$  ? De quel type de rayonnement s'agit-il ?

---

## ENTITES MONOATOMIQUES POLYELECTRONIQUES

### 4 Etats quantiques d'un électron : couches, sous-couches, OA, spin-OA

- Déterminer toutes les orbitales atomiques associées à  $n = 3$  (réponse sous forme « d'arbre »).
- Quel est le nombre maximal d'électrons que peut contenir la couche  $n = 3$  ?
- Déterminer la dégénérescence d'une sous-couche  $nf$  ?
- Parmi les quadruplets suivants, lesquels peuvent décrire l'état quantique de l'électron d'un atome ? Justifier.
  - $(3,0,0, \frac{1}{2})$
  - $(0,0,0, -\frac{1}{2})$
  - $(3,1,2, -\frac{1}{4})$
  - $(2,2,0, \frac{1}{2})$
  - $(2,1,-1, -\frac{1}{2})$
  - $(3,2,1, -\frac{1}{4})$

### 5 Configuration électronique fondamentale

Déterminer la configuration électronique fondamentale des atomes suivants :

a) Li ( $Z = 3$ ) ;    b) N ( $Z = 7$ ) ;    c) Ar ( $Z = 18$ )    et d) Ca ( $Z = 20$ ).

### 6 Propriétés chimiques et magnétiques des atomes

1. Electrons de valence :

- Identifier les électrons de valence des éléments Li ; N et Ca.
- En déduire la structure électronique fondamentale des ions  $\text{Li}^+$  ;  $\text{Ca}^{2+}$ .

*Rq : Au Ch.C4, on généralisera la détermination de la formule des ions monoatomiques les plus fréquents / stables d'un élément.*

2. Para- ou dia-magnétisme

Le Silicium Si ( $Z = 14$ ) est-il diamagnétique ou paramagnétique ?