

Corrigé exercice 4

CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES À L'ÉTAT FONDAMENTAL

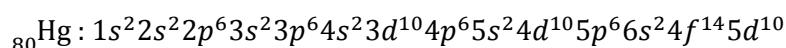
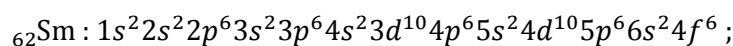
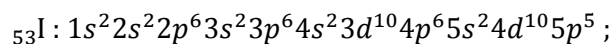
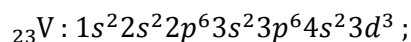
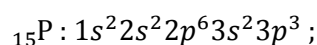
1) Question de cours classique. Il faut savoir énoncer **par cœur** les trois règles figurant dans le cours, ainsi que leurs **noms** :

Le principe de Pauli : « Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. » (ou son corollaire)

La règle de Klechkowski : « Les OA se remplissent dans l'ordre croissant de $n + \ell$ et, en cas d'égalité, par ordre croissant de n . »

La règle de Hund : « Lorsque plusieurs OA de même énergie sont disponibles, les électrons occupent d'abord le maximum d'OA avec leurs spins parallèles avant de s'apparier. »

2) Configuration électronique des atomes dans leur état fondamental :



Le numéro de ligne (période) correspond au **nombre quantique principal le plus élevé de la configuration** (celui de la plus haute OA de type s contenant des électrons).

${}_{15}\text{P} : n_{max} = 3$, donc P appartient à la 3^{ème} période ;

${}_{23}\text{V} : n_{max} = 4$, donc V appartient à la 4^{ème} période ;

${}_{53}\text{I} : n_{max} = 5$, donc I appartient à la 5^{ème} période ;

${}_{62}\text{Sm} : n_{max} = 6$, donc Sm appartient à la 6^{ème} période ;

${}_{80}\text{Hg} : n_{max} = 6$, donc Hg appartient à la 6^{ème} période.

Le numéro de colonne est donné par **la dernière OA remplie selon Klechkowski, donnant la position dans le bloc** (bloc s : colonnes 1 et 2 ; bloc d : colonnes 3 à 12 ; bloc f : colonnes 13 à 18).

Rappel important : on ne tient jamais compte des exceptions à la règle de Klechkowski (du type chrome ou cuivre...) pour déterminer les coordonnées d'un élément, car ce qui prime, c'est de classer les éléments par numéro atomique croissant, de manière à rassembler dans chaque colonne des éléments ayant le même nombre d'électrons de valence.

Les éléments du bloc f n'ont pas de numéro de colonne ; on précise seulement s'ils font partie de la série des lanthanides (période $n = 6$) ou des actinides (période $n = 7$).

Ainsi, on justifie les numéros de colonnes en écrivant :

${}_{15}\text{P}$: configuration se terminant par $3p^3$, donc P est dans la 3^{ème} colonne du bloc p , celui-ci étant précédé des 2 colonnes du bloc s et des 10 colonnes réservées pour le bloc d . Donc P appartient à la colonne $2 + 10 + 3 = 15$.

${}_{23}\text{V}$: configuration se terminant par $3d^3$, donc V est dans la 3^{ème} colonne du bloc d , celui-ci étant précédé des 2 colonnes du bloc s . Donc V appartient à la colonne $2 + 3 = 5$.

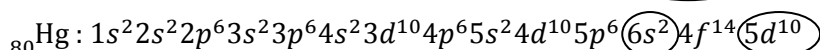
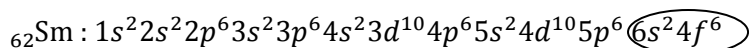
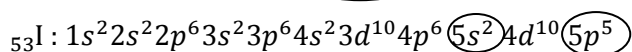
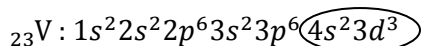
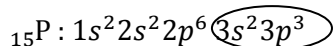
${}_{53}\text{I}$: configuration se terminant par $5p^5$, donc I est dans la 5^{ème} colonne du bloc p , celui-ci étant précédé des 2 colonnes du bloc s et des 10 colonnes du bloc d . Donc I appartient à la colonne $2 + 10 + 5 = 17$.

${}_{62}\text{Sm}$: configuration se terminant par $4f^6$, donc Sm fait partie de la première ligne du bloc f : c'est un **lanthanide**.

$_{80}\text{Hg}$: configuration se terminant par $5d^{10}$, donc Hg est dans la 10^{ème} colonne du bloc d , celui-ci étant précédé des 2 colonnes du bloc s . Donc Hg appartient à la colonne $2 + 10 = 12$.

Les électrons de valence sont les électrons ayant le nombre quantique principal le plus élevé (électrons ns et éventuellement np), ainsi que les électrons d'éventuelles sous-couches **en cours de remplissage** $(n - 1)d$ ou $(n - 2)f$.

On entoure ci-dessous les électrons de valence, les autres étant les électrons de cœur :



Dans le cas du mercure (et des autres éléments de la colonne 12), on peut admettre deux points de vue :

La couche $(n - 1)d$ peut être considérée comme en cours de remplissage, puisque c'est la dernière dans l'ordre de Klechkowski. On compte alors les 10 électrons d comme des électrons de valence.

Mais on peut aussi remarquer que la couche $(n - 1)d$ est maintenant pleine. Ces électrons internes participent donc peu à la réactivité. Les éléments de la colonne 12 ont une réactivité proche de celle des alcalino-terreux. On peut donc aussi décider de ne compter que les deux électrons ns comme des électrons de valence.

Enfin, on détermine le nombre d'électrons célibataires en appliquant la **règle de Hund** pour la dernière orbitale remplie :

$_{15}\text{P}$: Il y a trois orbitales $3p$, donc les trois électrons de $3p^3$ occupent chacune d'elles à spins parallèles. Le phosphore a **trois électrons célibataires**.



$_{23}\text{V}$: Il y a cinq orbitales $3d$, donc les trois électrons de $3d^3$ se placent à spins parallèles. Le vanadium a **3 électrons célibataires**.



$_{53}\text{I}$: Le remplissage de 3 orbitales $5p$ par 5 électrons conduit nécessairement à 2 paires et à **un unique électron célibataire**.



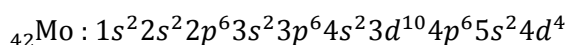
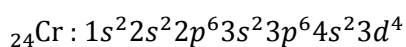
$_{62}\text{Sm}$: Il y a sept orbitales $4f$, donc les six électrons de $4f^6$ se placent à spins parallèles. Le samarium a **6 électrons célibataires**.



$_{80}\text{Hg}$: Toutes les OA sont pleines, c'est-à-dire contiennent des électrons appariés. Le mercure n'a **aucun électron célibataire**.



3) a) En appliquant strictement la règle de Klechkowski, les configurations électroniques devraient être :



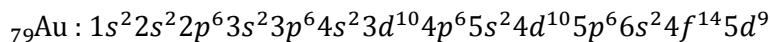
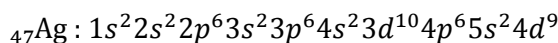
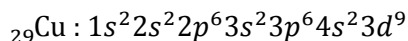
Chrome et molybdène ont en théorie une configuration se terminant par $(n - 1)d^4$: ils sont donc dans la 4^{ème} colonne du bloc d , celui-ci étant précédé des deux colonnes du bloc s :

Chrome et molybdène sont donc la **colonne n°6** du tableau périodique.

Pour le chrome, $n_{max} = 4$: le chrome est dans la **4^{ème} période**.

Pour le molybdène, $n_{max} = 5$: il appartient à la **5^{ème} période**.

De même pour cuivre, argent et or :



Ils ont tous les trois, en théorie, une configuration se terminant par $(n - 1)d^9$: ils sont donc dans la 9^{ème} colonne du bloc d , celui-ci étant précédé des deux colonnes du bloc s :

Cuivre, argent et or sont donc dans la **colonne n°11** du tableau périodique.

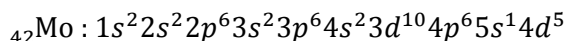
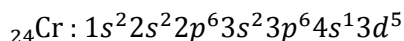
Pour le cuivre, $n_{max} = 4$: le cuivre est dans la **4^{ème} période**.

Pour l'argent, $n_{max} = 5$: il appartient à la **5^{ème} période**.

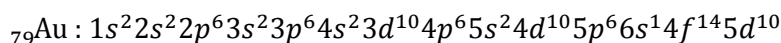
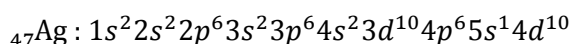
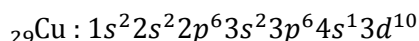
Pour l'or, $n_{max} = 6$: l'or est dans la **6^{ème} période**.

b) Selon l'indication fournie, les configurations électroniques de l'état fondamental sont obtenus en déplaçant un unique électron afin d'avoir des couches s et d remplies ou à demi-remplies. On transfère pour cela un électron de ns vers $(n - 1)d$, ces orbitales atomiques étant d'énergie proches.

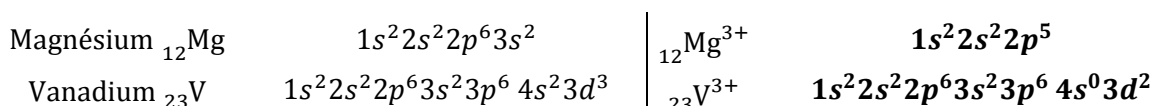
Dans la colonne n°6, les orbitales ns et $(n - 1)d$ se trouvent ainsi à demi remplies :



Dans la colonne n°9, les orbitales ns sont alors à demi remplies et les orbitales $(n - 1)d$ sont pleines :



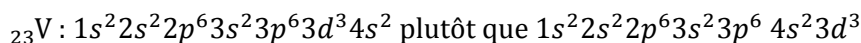
4) Pour les cations, on rappelle que la règle de Klechkowski n'est pas applicable ; on commence donc par écrire la configuration électronique de l'atome neutre, puis on retire les électrons à partir de l'OA **la plus haute en énergie** (qui n'est pas toujours la dernière remplie, comme on le voit sur le cas du vanadium).



Remarques :

- Il n'est pas obligatoire d'écrire les sous-couches vides (par exemple $4s^0$) dans la configuration électronique.

- Dans le cas où on s'intéresse à l'ionisation, il peut être plus judicieux de présenter la configuration électronique de l'atome neutre dans l'ordre croissant des énergies :



Ces deux écritures sont équivalentes.

Il est extrêmement difficile d'arracher les électrons de cœur (ici un électron $2p$ du magnésium) ; **l'ion Mg^{3+} ne peut donc être synthétisé par des voies chimiques usuelles.**