

MODÉLISER LE CORTÈGE ÉLECTRONIQUE

Dans la continuité des notions abordées au cycle 4, la constitution de la matière est enrichie au lycée par la modélisation du cortège électronique, par la description de la configuration électronique des atomes en seconde et son élaboration en enseignement de spécialité de première.

Le programme cherche à renouveler cet enseignement en remplaçant la nomenclature des couches K, L, M... inusitée dans l'enseignement supérieur et dans le monde de la recherche, par une description plus moderne fondée sur les apports de la théorie quantique et l'utilisation des sous-couches s, p et d.

Cette modification présente l'avantage d'apporter un éclairage nouveau sur la constitution en blocs de la classification périodique des éléments.

Progression et spiralisation de la thématique

Seconde

- Rappel sur les constituants du noyau et introduction de l'écriture symbolique A_ZX
- Relation entre la configuration électronique des éléments des trois premières périodes et leur position dans la classification périodique
- Introduction à la description du tableau périodique par blocs (s et p seulement en seconde)
- Identification des électrons de valence d'un atome de numéro atomique $Z \leq 18$
- Configuration électronique des atomes de gaz nobles présentée comme responsable d'une stabilité chimique remarquable : prévision de la charge d'ions monoatomiques simples sur la base de configurations électroniques d'atomes de gaz nobles, explication de la formation d'édifices polyatomiques par l'établissement de liaisons covalentes entre atomes pour gagner des électrons et accéder à la configuration électronique d'un atome de gaz noble
- Première approche des schémas de Lewis : observation d'édifices représentés et introduction du vocabulaire de « doublets liants » et « doublets non liants »

Première

Au niveau de la description des édifices polyatomiques, les élèves ne se contentent plus d'observer les schémas de Lewis, mais doivent être capables de les établir pour des molécules ou ions polyatomique de complexité raisonnable :

- décompte des électrons de valence apportés par les atomes pour déterminer le nombre total de doublets (liants et non liants) de la structure ;
- attribution d'éventuelles charges formelles (décompte d'électrons de valence dans l'environnement d'un atome et comparaison au nombre d'électrons apportés par l'atome) ;
- positionnement de doublets non liants et/ou de lacunes électroniques (décompte de doublets dans l'environnement d'un atome et comparaison à une configuration de gaz noble).

Configuration électronique fondamentale

Ce paragraphe mentionne des notions non abordées dans les programmes de lycée. L'objectif de ce paragraphe est de réactiver les connaissances des professeurs.

L'écriture de la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome obéit à des règles de quantification issues de la mécanique quantique qu'il n'est pas question d'aborder avec les élèves au lycée.

Les électrons sont répartis dans des couches, subdivisées en sous-couches, elles-mêmes subdivisées en orbitales atomiques (notion non abordée dans les programmes de seconde et de première).

Les couches identifiées par les lettres K, L, M... sont associées au nombre quantique principal n , entier naturel strictement positif.

Les couches sont divisées en sous-couches, identifiées par le doublet de nombres quantiques (n, ℓ) où ℓ représente le nombre quantique secondaire. Les valeurs possibles pour ℓ dépendent de la valeur de n , car ℓ peut prendre une ou plusieurs valeurs entières positives telles que $\ell \leq n - 1$. Ainsi, chaque couche est constituée d'un nombre de sous-couches qui dépend de n . Pour simplifier les notations dans l'écriture des configurations électroniques, la valeur du nombre quantique secondaire ℓ est remplacée par une lettre.

Valeur de n	Valeurs possibles pour ℓ	Doublets possibles (n, ℓ)	Notations de la sous-couche
1	0	(1,0)	1s
2	0 1	(2,0) (2,1)	2s 2p
3	0 1 2	(3,0) (3,1) (3,2)	3s 3p 3d
4	0 1 2 3	(4,0) (4,1) (4,2) (4,3)	4s 4p 4d 4f

Retrouvez éducol sur :



L'écriture de la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental consiste à décrire la répartition des électrons dans les couches et sous-couches. Pour comprendre combien d'électrons peuvent être placés dans chaque sous-couche, il est nécessaire de décrire les règles de quantification des autres nombres quantiques m_ℓ et m_s .

Les sous-couches sont divisées en orbitales atomiques (OA) décrites par un triplet de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ) , où m_ℓ est un entier relatif compris entre $-\ell$ et ℓ , appelé nombre quantique magnétique.

Sous-couche	Valeur de ℓ	Valeurs possibles de m_ℓ	Nombre d'OA
s	0	0	1
p	1	-1 ; 0 ; +1	3
d	2	-2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2	5
f	3	-3 ; -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2 ; +3	7

Un triplet de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ) décrit une orbitale atomique. Par exemple, $(2, 1, -1)$ décrit une orbitale atomique de la sous-couche 2p qui en comporte 3.

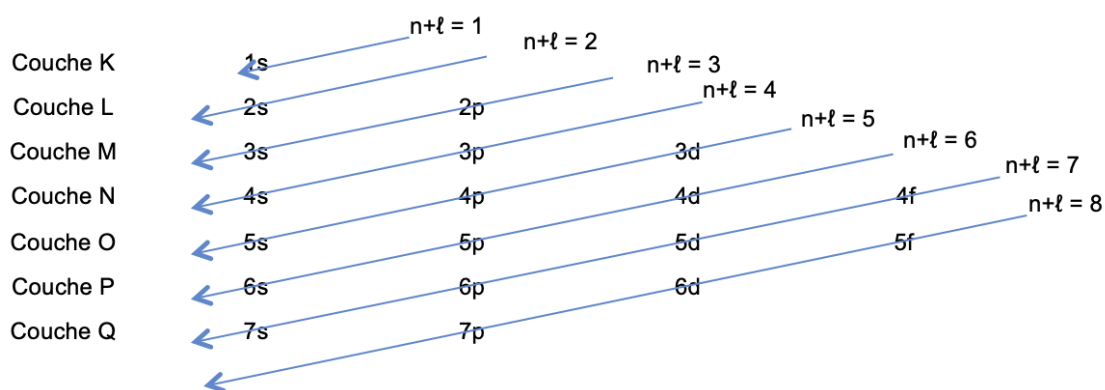
La répartition des électrons dans un édifice polyélectronique impose enfin d'introduire un quatrième nombre quantique m_s , nombre quantique de spin. Ce nombre ne peut prendre que deux valeurs, $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$, en vertu du principe d'exclusion de Pauli qui impose que deux électrons d'un même édifice polyélectronique ne peuvent être décrits par le même quadruplet de nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) . Ainsi, une orbitale atomique peut contenir au maximum 2 électrons.

Sous-couche	Nombre d'OA	Nombre maximal d'électrons dans la sous-couche
s	1	2
p	3	6
d	5	10
f	7	14

Retrouvez éducol sur :

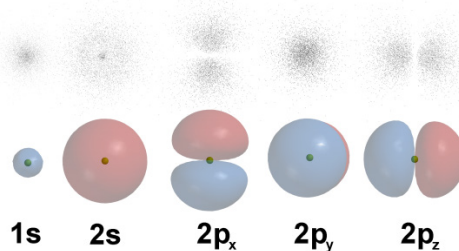


Ces sous-couches se remplissent progressivement de manière à obtenir un état d'énergie minimale pour l'entité. Un moyen mnémotechnique pour retrouver l'ordre de remplissage des sous-couches est la règle de Klechkowski : « Les sous-couches se remplissent par ordre de $(n+l)$ croissants, et en cas d'égalité, dans l'ordre des n croissants. » Cette règle est souvent traduite par un tableau indiquant l'ordre de remplissage des sous-couches : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p...



Par ailleurs, chaque orbitale atomique est associée à une probabilité de présence du (ou des) électron(s) dans l'espace autour du noyau. Pour les orbitales atomiques 1s, 2s et 2p sont représentés ci-dessous les nuages de probabilité de présence de l'électron et les surfaces d'isodensité à 90 % (délimitant des volumes au sein desquels la probabilité de trouver l'électron est de 90 %). Ces surfaces d'isodensité montrent que :

- plus le nombre quantique principal n est élevé, plus un électron est statistiquement éloigné du noyau (il suffit de comparer les isosurfaces des orbitales atomiques 1s et 2s) ;
- au sein d'une même couche, les électrons occupent des domaines de l'espace différents en fonction de la valeur du nombre quantique secondaire ℓ (il suffit de comparer les orbitales atomiques 2s et 2p pour lesquels les valeurs de ℓ valent respectivement $\ell = 0$ et $\ell = 1$) ;
- au sein d'une même sous-couche, la valeur du nombre quantique m détermine la (ou les) direction(s) la(les) plus probable(s). Ainsi pour les isosurfaces $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ qui ont des directions différentes, les nombres quantiques m valent respectivement -1 , 0 et $+1$.



D'après <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9b/AOs-3D-dots.png>.

Retrouvez éducol sur :



Lien entre configuration électronique et position dans le tableau périodique

Un des objectifs du programme de la classe de seconde est de donner du sens à l'organisation du tableau périodique en blocs. L'observation des configurations électroniques des éléments des trois premières périodes permet :

- de mettre en évidence une organisation par blocs, notamment s et p ;
- d'introduire la notion de famille chimique d'éléments en faisant apparaître les similitudes entre les configurations électroniques de valence des éléments d'une même colonne.

Dans le tableau suivant, l'écriture des configurations électroniques est volontairement simplifiée, la notation [X] permettant de ne pas réécrire l'occupation des couches internes et ne fait apparaître que les électrons de la couche externe.

H 1s ¹						He 1s ²	
Li [He] 2s ¹	Be [He] 2s ²	B [He] 2s ² 2p ¹	C [He] 2s ² 2p ²	N [He] 2s ² 2p ³	O [He] 2s ² 2p ⁴	F [He] 2s ² 2p ⁵	Ne [He] 2s ² 2p ⁶
Na [Ne] 3s ¹	Mg [Ne] 3s ²	Al [Ne] 3s ² 3p ¹	Si [Ne] 3s ² 3p ²	P [Ne] 3s ² 3p ³	S [Ne] 3s ² 3p ⁴	Cl [Ne] 3s ² 3p ⁵	Ar [Ne] 3s ² 3p ⁶

Ces exemples permettent de constater que :

- le début d'une période correspond toujours au début de remplissage d'une sous-couche s ;
 - deux blocs apparaissent : le bloc « s » et le bloc « p » qui regroupent respectivement les éléments pour lesquels la dernière sous-couche complétée pour l'atome est de type « s » ou « p » ;
 - les atomes d'éléments d'une même colonne partagent la même configuration électronique de valence, même configuration sur la couche externe ;
 - l'élément hélium est anormalement positionné, mais ce choix est à rapprocher des propriétés macroscopiques de l'espèce chimique Hélium qui sont comparables à celles des espèces chimiques « gaz nobles ».
- Les similitudes observées dans les configurations électroniques externes au sein d'une même colonne permettent d'attribuer aux électrons de valence un rôle prépondérant dans les propriétés chimiques.

Exemple : analyse des configurations électroniques fondamentales des atomes de la famille des alcalins

Lithium	[He] 2s ¹
Sodium	[Ne] 3s ¹
Potassium	[Ar] 4s ¹
Rubidium	[Kr] 5s ¹

Les métaux alcalins M réagissent tous violemment avec l'eau et sont principalement trouvés dans la nature à l'état de cations M⁺. Ils peuvent notamment former des oxydes (M₂O), des chlorures (MCl) ou encore des bromures (MBr).

Retrouvez éduscol sur :



- L'analyse des configurations électroniques externes des atomes des éléments des trois premières périodes permet de retrouver la position de l'élément dans le tableau périodique.

Exemples de raisonnement possible :

- Lithium $1s^2 2s^1$
Période ? La dernière sous-couche « s » mise en jeu est la 2s. Le lithium appartient donc à la deuxième période.
Bloc ? La sous-couche en cours de remplissage est la 2s. Le lithium appartient donc au bloc « s ».
Colonne ? Le remplissage de la dernière sous-couche est s^1 . Le lithium est donc dans la première colonne du bloc « s », soit la 1^{ère} colonne du tableau.
- Oxygène $1s^2 2s^2 2p^4$
Période ? La dernière sous-couche « s » mise en jeu est la 2s : l'oxygène appartient à la deuxième période.
Bloc ? La sous-couche en cours de remplissage est la 2p : l'oxygène appartient au bloc « p ».
Colonne ? Le remplissage de la dernière sous-couche est p^4 : l'oxygène est dans la quatrième colonne du bloc « p », soit la 16^{ème} colonne du tableau.
- Aluminium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Période ? La dernière sous-couche « s » mise en jeu est la 3s : 3^{ème} période.
Bloc ? La sous-couche en cours de remplissage est la 3p : bloc « p ».
Colonne ? La dernière sous-couche est p^1 : 1^{ère} colonne du bloc « p », soit la 13^{ème} colonne du tableau.

Il n'est pas demandé de communiquer aux élèves les règles de quantification des nombres quantiques, ni même d'introduire ces notions. L'objectif est de se focaliser sur la lecture de la classification périodique en remarquant que :

- le nombre de colonnes d'un bloc permet de connaître le nombre d'électrons maximal de la sous-couche associée ;
- l'ordre de remplissage des sous-couches est déduit de l'ordre de parcours des blocs quand on progresse dans la classification selon le numéro atomique croissant : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, (3d), 4p...

Exemples de raisonnement possible :

- Carbone Donnée : $Z = 6$
6 électrons à placer dans l'état fondamental de l'atome
Ordre de remplissage : 1s puis 2s puis 2p...
Nombre d'électrons maximal par sous-couche : $s = 2, p = 6$
Conclusion : $1s^2 2s^2 2p^2$
Position = 2^{ème} période et 2^{ème} colonne du bloc p = 14^{ème} colonne
- Chlore Donnée : 3^{ème} période et 17^{ème} colonne
3^{ème} période : La sous-couche 3s doit contenir des électrons mais pas la sous-couche 4s.
17^{ème} colonne : c'est la 5^{ème} colonne du bloc p. La configuration doit se terminer par p^5 .
Conclusion : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Retrouvez éducol sur :



En dehors de quelques exceptions, le lien entre configuration électronique fondamentale d'un atome et sa position dans le tableau périodique reste valable. L'observation de quelques configurations électroniques au-delà du numéro atomique $Z = 18$ permet de mettre en évidence :

- le positionnement décalé du bloc « d » (début sur la quatrième période, remplissage de la sous-couche 3d entre celui des sous-couches 4s et 4p) ;
- des anomalies de remplissage attribuées à la proximité énergétique des sous-couches quand le nombre quantique n augmente.

Exemple : Fer $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Période ? Dernière sous-couche « s » mise en jeu 4s : 4^{ème} période.

Bloc ? Sous-couche en cours de remplissage 3d : bloc « d ».

Colonne ? Remplissage de la dernière sous-couche d^6 : 6^{ème} colonne du bloc « d », soit la 8^{ème} colonne du tableau.

Principe de construction du tableau périodique

Si le programme ne contient pas de capacités relatives aux aspects historiques de la construction du tableau périodique des éléments, des activités de type « carte d'identité des éléments » sont de nature à l'introduire et à rendre plus concrète la présentation du tableau périodique.

Il est à noter que, parmi les nombreux essais de classement des éléments ayant eu cours dans l'Histoire, le génie de Mendeleïev a résidé dans son initiative d'inverser des éléments, initialement classés par masse atomique croissante, pour rassembler par colonnes des éléments correspondant à des espèces chimiques aux propriétés similaires. Il proposa notamment l'inversion du tellure et de l'iode, ou encore du cobalt et du nickel.

Mendeleïev laissa également des cases vacantes augurant l'idée que tous les éléments n'avaient pas encore été découverts, ce qui se confirma ultérieurement, par exemple avec la découverte du Germanium en 1886 par Clemens Winkler en Allemagne.

A l'époque où Mendeleïev proposa son tableau, le modèle de l'atome n'était pas encore élaboré. Il ne savait donc pas que sa proposition revenait à rassembler, par colonne, des éléments aux configurations électroniques externes équivalentes. Il ne savait pas non plus que les électrons des couches les plus externes étaient responsables des propriétés chimiques de la matière.

Les inversions opérées par Mendeleïev permettent de réinvestir la notion d'isotopie. En effet, la masse molaire atomique figurant dans le tableau tient compte des abondances des différents isotopes d'un élément chimique. L'élément chimique peut être présenté comme la collection macroscopique de l'ensemble des entités comportant un noyau de même numéro atomique Z .

Retrouvez éduscol sur :



Inversion du nickel et du cobalt

Classement par la configuration électronique

Cobalt : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$: 4^{ème} période, 9^{ème} colonne.

Nickel : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$: 4^{ème} période, 10^{ème} colonne.

Selon ce critère, le cobalt est à gauche du nickel.

Classement par masse molaire atomique

Cobalt : 1 isotope stable $^{59}_{27}\text{Co}$ de masse molaire : 58,93 g.mol⁻¹ ;

Nickel : plusieurs isotopes stables :

Isotope	Abondance	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
$^{58}_{28}\text{Ni}$	68,08 %	57,94
$^{60}_{28}\text{Ni}$	26,22 %	59,93
$^{61}_{28}\text{Ni}$	1,14 %	60,93
$^{62}_{28}\text{Ni}$	3,63 %	61,93
$^{64}_{28}\text{Ni}$	0,09 %	62,93

La masse molaire atomique de l'élément nickel est la moyenne, pondérée par leurs abondances, des masses molaires atomiques des différents isotopes, soit 58,17 g.mol⁻¹. Selon ce critère, le nickel devrait être situé à gauche du cobalt, or c'est l'inverse.

Électrons de valence

La notion d'électrons de valence est centrale pour comprendre l'établissement de liaisons selon le modèle de la liaison de valence. La configuration électronique permet d'identifier et de dénombrer les électrons de valence d'un atome à partir du critère suivant : les électrons de valence correspondent aux électrons des couches de nombre quantique principal n maximal et aux sous-couches non totalement occupées.

Exemples de raisonnement possible

- Carbone $1s^2 2s^2 2p^2$
Nombre quantique principal maximal : n = 2
Électrons de valence : $2s^2 2p^2$ soit 4 électrons de valence
- Chlore $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Nombre quantique principal maximal : n = 3
Électrons de valence : $3s^2 3p^5$ soit 7 électrons de valence

Retrouvez éduscol sur :



- Fer $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
 Nombre quantique principal maximal : $n = 4$
 Mais 3d non totalement remplie
 Électrons de valence : $4s^2 3d^6$ soit 6 électrons de valence
- Iode $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^5$
 Nombre quantique principal maximal : $n = 5$
 Mais 4d totalement remplie
 Électrons de valence : $5s^2 5p^5$ soit 7 électrons de valence (Cf. chlore)

Stabilité des configurations électroniques des gaz nobles

Les règles de l'octet et du duet ont souvent été présentées dans les programmes du lycée. Lors de la rédaction des programmes, il a été fait le choix de ne pas les présenter en tant que telles, car les exceptions à ces règles sont nombreuses que ce soit par défaut d'électrons (hypovalence pour certaines structures impliquant par exemple le bore ou l'aluminium : BH_3 , $AlCl_3$, etc.), et surtout par excès (hypervalence fréquente pour des dérivés soufrés et phosphorés par exemple : SO_4^{2-} , H_3PO_4 , etc.). De plus, si ces règles de stabilité s'avèrent très utiles pour le carbone, l'oxygène et l'azote, elles ne rendent pas compte de la stabilité de complexes formés à partir d'éléments de transition appartenant au bloc d.

En revanche, de manière plus générale, on constate qu'un élément tend à s'entourer d'un nombre d'électrons correspondant à celui obtenu dans une « configuration électronique d'atome de gaz noble ».

Ions monoatomiques

Ainsi, dans la mesure où le nombre d'électrons mis en jeu reste raisonnable, il est possible d'expliquer/prévoir la charge d'ions monoatomiques par gain ou perte d'électrons pour obtenir une configuration électronique d'atome de gaz noble.

On se limitera à des ions mono- ou bi-chargés.

Le concept de famille chimique permet d'étendre la prévision de charges à des éléments de numéro atomique tels que $Z > 18$.

Exemples de raisonnement :

- Sodium $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
 En perdant un électron de valence, le sodium acquiert la configuration électronique de l'atome de néon ($1s^2 2s^2 2p^6$) qui le précède dans le tableau.
 D'où l'abondance d'ions sodium Na^+ dans les systèmes naturels.
- Chlore $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
 En gagnant un électron de valence, le chlore acquiert la configuration électronique de l'atome d'argon ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) qui le suit dans le tableau. D'où l'abondance d'ions chlorure Cl^- .
 Il est possible d'étendre cette conclusion par analogie aux autres cations alcalins (Li^+ , K^+ , ...) et aux ions halogénures (F^- , Br^- ...) à partir du concept de famille chimique.

Retrouvez éduscol sur :



Édifices polyatomiques

L'obtention d'édifices polyatomiques procède du même principe.

L'analyse de schémas de Lewis, fournis en seconde, permet d'introduire le décompte d'électrons de valence entourant un atome au sein d'un édifice et de le comparer à l'environnement électronique de valence de l'atome de gaz noble qui le suit dans le tableau périodique. La distinction entre doublet liant et doublet non-liant montre que la création de liaisons covalentes (doublets liants) permet à un atome de compléter sa couche électronique externe pour atteindre une configuration plus stable.

En classe de première, le décompte des électrons de valence initié en seconde avec les molécules est étendu aux ions polyatomiques pour attribuer des charges formelles à certains atomes de l'édifice.

Concernant l'établissement des schémas de Lewis, plutôt que d'utiliser les schémas de Lewis des atomes, il peut être intéressant de mettre en place, dès la classe de première, une méthode très utilisée dans l'enseignement supérieur, consistant à calculer le nombre total de doublets à placer (liants et non-liants) à partir du nombre d'électrons de valence apportés par les atomes de l'entité, augmenté ou diminué d'un nombre d'électrons compatible avec la charge globale de l'édifice.

Exemples de raisonnement :

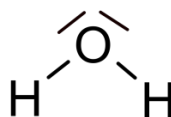
- Schéma de Lewis de l'eau H₂O

Nombre total d'électrons de valence apportés par les atomes H et l'atome O :

$$N_{ev} = 2 \times 1 + 6 = 8$$

Nombre total de doublets : $d = \frac{N_{ev}}{2} = 4$

2 doublets sont utilisés pour établir les liaisons O-H ; les deux autres sont dès lors non liants et portés par O.



Une analyse du schéma de Lewis élaboré permet de s'assurer que les configurations électroniques des atomes engagés se sont rapprochés voire ont atteint celles des gaz nobles qui les suivent dans le tableau périodique : He pour H et Ne pour O.

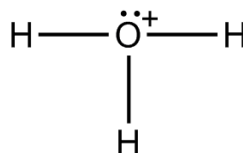
- Schéma de Lewis de l'ion oxonium ou hydronium H₃O⁺

Nombre total d'électrons de valence : $N_{ev} = 6 + 3 \times 1 - 1 = 8$

Nombre total de doublets : $d = \frac{N_{ev}}{2} = 4$

3 doublets sont utilisés pour établir les liaisons O-H ; le dernier est porté exclusivement par O.

O est environné de 3 doublets liants et d'un doublet non liant. Il dispose de 5 électrons de valence alors qu'il en avait 6 dans sa configuration électronique fondamentale, d'où l'apparition d'une charge formelle positive sur cet atome.



Retrouvez éduscol sur :

