

mini **manuel**

# **Chimie inorganique**

**Cours + Exercices**

**Jean-François Lambert**

Professeur à l'UPMC (Paris)

**Maguy Jaber**

Maître de conférences à l'UPMC (Paris)

**Thomas Georgelin**

Maître de conférences à l'UPMC (Paris)

**DUNOD**

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2014, 2019 pour la nouvelle présentation

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff  
[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-080766-6

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2<sup>o</sup> et 3<sup>o</sup> a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.





# Table des matières

<b>1</b>	<b>Les atomes et le tableau périodique</b>	<b>1</b>
	<b>1.1</b> Structure atomique	1
	<b>1.2</b> Approximation orbitalaire et configurations électroniques	6
	<b>1.3</b> La classification périodique	11
	<b>1.4</b> Évolution des propriétés atomiques	13
	Points-clés	18
	Exercices	19
	Solutions	19
<b>2</b>	<b>Les liaisons covalentes et les liaisons ioniques</b>	<b>22</b>
	<b>2.1</b> La liaison covalente : modèle de Lewis	22
	<b>2.2</b> La liaison covalente : modèle des orbitales moléculaires (OM)	26
	<b>2.3</b> La liaison ionique	32
	Points-clés	33
	Exercices	34
	Solutions	34
<b>3</b>	<b>Liaison hydrogène, liaison de van der Waals, chimie supramoléculaire</b>	<b>37</b>
	<b>3.1</b> Unité et diversité de la chimie	37
	<b>3.2</b> Liaisons intra- et intermoléculaires	39
	<b>3.3</b> Classification des interactions intermoléculaires	41
	<b>3.4</b> La chimie supramoléculaire	47
	Points-clés	49

---

Exercices	50
Solutions	50
<b>4 La spéciation des éléments</b>	<b>52</b>
<b>4.1</b> Composantes, espèces, spéciation	52
<b>4.2</b> Rappels de thermodynamique chimique	53
<b>4.3</b> Spéciation acide, spéciation redox	54
<b>4.4</b> Diagrammes potentiel-pH	60
<b>4.5</b> Le diagramme de Frost	65
Points-clés	68
Exercices	69
Solutions	71
<b>5 La cristallographie : les notions fondamentales</b>	<b>73</b>
<b>5.1</b> L'état cristallin — nœuds, réseaux, mailles	73
<b>5.2</b> Description du réseau	74
<b>5.3</b> Description de la maille	77
<b>5.4</b> Étude expérimentale des cristaux : la diffraction	79
<b>5.5</b> La liaison dans les cristaux	79
Points-clés	82
Exercices	83
Solutions	84
<b>6 La cristallographie : structures métalliques simples</b>	<b>87</b>
<b>6.1</b> Le modèle des sphères dures	87
<b>6.2</b> Les empilements compacts	88
<b>6.3</b> L'empilement hexagonal compact	90
<b>6.4</b> L'empilement compact cubique à faces centrées	93
<b>6.5</b> Un empilement non compact : cubique centré	96

---

<b>6.6</b>	Interstices, insertion, solutions solides	98
	Points-clés	101
	Exercices	102
	Solutions	102
<b>7</b>	<b>Cristallochimie : structures simples de solides ioniques</b>	<b>105</b>
<b>7.1</b>	Solides ioniques et empilements	105
<b>7.2</b>	Les structures MX	106
<b>7.3</b>	Deux structures MX <sub>2</sub> et une structure MX <sub>3</sub>	112
<b>7.4</b>	Énergétique des solides ioniques	115
	Points-clés	119
	Exercices	120
	Solutions	120
<b>8</b>	<b>Les défauts dans les solides</b>	<b>123</b>
<b>8.1</b>	Origine des défauts	123
<b>8.2</b>	Les défauts ponctuels	124
<b>8.3</b>	Les défauts étendus	127
<b>8.4</b>	Propriétés électriques	130
<b>8.5</b>	Propriétés optiques	132
	Points-clés	133
	Exercices	134
	Solutions	134
<b>9</b>	<b>Des éléments sans histoire ? Gaz nobles, alcalins et alcalino-terreux</b>	<b>136</b>
<b>9.1</b>	Les gaz nobles	136
<b>9.2</b>	Alcalins et alcalino-terreux : les éléments	138
<b>9.3</b>	Alcalins et alcalino-terreux : propriétés physiques	139

---

<b>9.4</b>	Alcalins et alcalino-terreux : réactivité	141
<b>9.5</b>	Alcalins et alcalino-terreux dans la vie et l'industrie	142
	Points-clés	143
	Exercices	144
	Solutions	144
<b>10</b>	<b>Les colonnes 13 et 14</b>	<b>146</b>
<b>10.1</b>	La colonne 13	146
<b>10.2</b>	Le bore	147
<b>10.3</b>	L'aluminium	151
<b>10.4</b>	La colonne 14	154
<b>10.5</b>	Le carbone	155
<b>10.6</b>	Le silicium	159
	Points-clés	165
	Exercices	166
	Solutions	167
<b>11</b>	<b>L'azote et le phosphore</b>	<b>170</b>
<b>11.1</b>	Éléments et allomorphie	170
<b>11.2</b>	Les hydrures	172
<b>11.3</b>	Les oxydes et oxacides	173
<b>11.4</b>	L'azote et le phosphore dans la vie et dans l'industrie	180
	Points-clés	182
	Exercices	183
	Solutions	183
<b>12</b>	<b>Les chalcogènes : colonne 16</b>	<b>185</b>
<b>12.1</b>	Les éléments	185
<b>12.2</b>	L'élément oxygène : O <sub>2</sub> et O <sub>3</sub>	186
<b>12.3</b>	Les oxydes	190

<b>12.4</b>	L'eau (et l'eau oxygénée)	191
<b>12.5</b>	Le soufre et ses composés	196
<b>12.6</b>	L'oxygène, le soufre et le vivant	200
	Points-clés	202
	Exercices	203
	Solutions	203
<b>13</b>	<b>Les halogènes</b>	<b>206</b>
<b>13.1</b>	Les éléments et leurs propriétés	206
<b>13.2</b>	Les dihalogènes	208
<b>13.3</b>	Les halogénures d'hydrogène, HX	209
<b>13.4</b>	Composés halogènes/oxygène	211
<b>13.5</b>	Les halogènes dans la vie et dans l'industrie	216
	Points-clés	217
	Exercices	218
	Solutions	218
<b>14</b>	<b>Les métaux de transition – La liaison de coordination : ligands, complexes</b>	<b>220</b>
<b>14.1</b>	Chimie des métaux de transition – complexes de coordination	220
<b>14.2</b>	Les ligands	222
<b>14.3</b>	Éléments de nomenclature	227
<b>14.4</b>	Géométrie des complexes de métaux de transition	228
<b>14.5</b>	Chiralité des complexes de métaux de transition	230
<b>14.6</b>	Réactions des complexes de métaux de transition	232
<b>14.7</b>	Les métaux de transition, l'industrie et la vie	235
	Points-clés	236
	Exercices	237
	Solutions	237

---

<b>15</b>	<b>Les métaux de transition.</b>	
	<b>Le modèle du champ cristallin</b>	<b>240</b>
	<b>15.1</b> Le principe du modèle du champ cristallin	240
	<b>15.2</b> L'application à un complexe de symétrie octaédrique	241
	<b>15.3</b> Application à d'autres symétries	243
	<b>15.4</b> L'ESCC : énergie de stabilisation due au champ cristallin	245
	<b>15.5</b> Propriétés optiques et champ cristallin	248
	<b>15.6</b> Propriétés magnétiques et champ cristallin	249
	Points-clés	252
	Exercices	253
	Solutions	253
	<b>Index</b>	<b>257</b>

# Les atomes et le tableau périodique

## PLAN

- 1.1 Structure atomique
- 1.2 Approximation orbitale et configurations électroniques
- 1.3 La classification périodique
- 1.4 Évolution des propriétés atomiques

## OBJECTIFS

- Rappeler les notions fondamentales d'atomistique indispensables à la chimie inorganique.
- Insister sur les idées intuitives nécessaires à la compréhension de l'évolution des propriétés dans le tableau périodique (taille et forme des orbitales ; édification des configurations électroniques ; interprétation orbitale des descripteurs de réactivité).
- Relier les propriétés physico-chimiques des éléments à leurs structures électroniques.

## 1.1 STRUCTURE ATOMIQUE

Les éléments rappelés ici ne constituent pas un cours d'atomistique, et de nombreuses propriétés ne sont pas démontrées. Nous insisterons en revanche sur l'appréhension intuitive des résultats, nécessaire à la compréhension des conséquences pratiques.

### a) Fonction d'onde, hydrogéoïde, orbitales atomiques

Un atome est constitué de différentes particules élémentaires : les électrons, les protons et les neutrons. La mécanique quantique est le niveau de théorie approprié à la description du monde à l'échelle atomique. En mécanique quantique, l'électron est décrit entièrement par une **fonction d'onde**  $\psi(x,y,z)$  définie en tout point de l'espace et renseignant sur la probabilité de présence de la particule en ce point :  $P(x,y,z) = \psi^2(x,y,z)$ .

Cette description est par nature non localisée : on ne peut pas dire que l'électron se trouve à un endroit précis à tel moment, on peut seulement identifier des régions de l'espace où il a plus ou moins de chance de se trouver. Il faut se représenter un électron comme un « nuage de probabilité de présence », le **nuage électronique**, dont la forme et la taille sont mathématiquement décrites par la fonction d'onde.

On trouve  $\psi(x,y,z)$  en résolvant l'équation de Schrödinger, qui fait intervenir explicitement l'énergie potentielle de l'électron. Cela peut être fait pour les électrons dans les atomes mais aussi dans les molécules. Dans un atome, les électrons sont soumis à une interaction électrostatique avec le noyau (de charge  $+Ze$ ), qui est attractive et ne dépend que de la distance  $r$  entre l'électron et le noyau. À ce stade, il est assez simple d'exprimer l'énergie potentielle de l'électron. Mais s'il y a plusieurs électrons, ils subissent aussi entre eux des interactions électrostatiques, répulsives cette fois, ce qui complique la résolution du problème.

L'équation de Schrödinger a donc été résolue dans un premier temps pour des édifices monoélectroniques, c'est-à-dire composés d'un seul électron interagissant avec un noyau.

Un « hydrogénoïde » est un édifice constitué par un seul électron (de charge  $-e$ ) interagissant avec un noyau de charge  $+Ze$ .

Le seul édifice hydrogénoïde neutre est l'atome d'hydrogène. Les autres sont chargés positivement, par exemple  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ...

La résolution de l'équation de Schrödinger aboutit alors à des fonctions d'ondes monoélectroniques.

Une fonction d'onde monoélectronique dans un atome s'appelle une orbitale atomique (OA).

On peut montrer que ces orbitales atomiques sont séparables, c'est-à-dire qu'elles peuvent s'exprimer comme le produit d'une fonction qui dépend uniquement de la distance au noyau ( $r$ ) par une autre fonction qui dépend de l'orientation dans l'espace :

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r) Y(\theta,\varphi),$$

où  $\theta$  et  $\varphi$  sont deux angles permettant de repérer la position d'un point à la surface d'une sphère, à l'image de la longitude et de la latitude (l'ensemble  $r,\theta,\varphi$  est appelé **coordonnées sphériques**).

$R(r)$  donne la dépendance radiale de la fonction d'onde,  $Y(\theta,\varphi)$  sa dépendance angulaire. La solution de l'équation de Schrödinger fait

apparaître une **quantification** : les solutions dépendent de paramètres qui ne peuvent prendre que des valeurs discrètes, les **nombre quantiques** (tableau 1.1).

**Tableau 1.1** Les nombres quantiques décrivant un électron dans un atome.

Symbole	Dénomination	contraintes
$n$	principal	$n > 1$
$l$	secondaire ou azimutal	$0 \leq l \leq (n-1)$
$m_l$	magnétique	$-l \leq m_l \leq +l$
$m_s$	magnétique de spin	$+1/2$ ou $-1/2$

Plus précisément,  $R(r)$  dépend du nombre quantique **principal**  $n$ , et du nombre quantique **azimutal**  $l$ , tandis que  $Y(\theta, \varphi)$  dépend du nombre quantique azimutal  $l$ , et du nombre quantique magnétique  $m_l$ . Une orbitale sera indexée par les valeurs des trois nombres quantiques  $n$ ,  $l$ , et  $m_l$ , ou plus souvent indiquée par une désignation conventionnelle. Par exemple, l'orbitale atomique correspondant à  $n = 1$ ,  $l = 0$  et  $m_l = 0$  sera notée  $\psi_{1,0,0}$  ou  $\psi_{1s}$  ou (1s). La dernière notation est la plus courante en chimie :



Pour identifier une orbitale, on indique entre parenthèses le nombre quantique principal suivi d'une lettre correspondant au nombre quantique azimutal : s pour  $l = 0$ , p pour  $l = 1$ , d pour  $l = 2$ , f pour  $l = 3$ ... (pour les valeurs de  $l$  plus élevées, on suit l'ordre alphabétique).

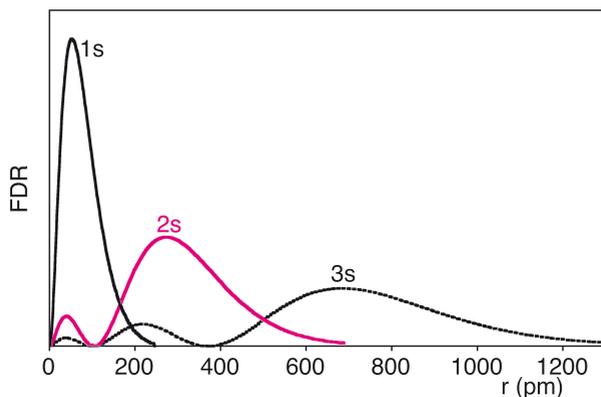
**Exemple.** Orbitales (2s), (3d), (4f)...

On appelle **couche électronique** l'ensemble des orbitales atomiques ayant le même nombre quantique principal  $n$ . On appelle **sous-couche** l'ensemble des OA ayant les mêmes nombres quantiques principal et azimutal ( $n$  et  $l$ ).

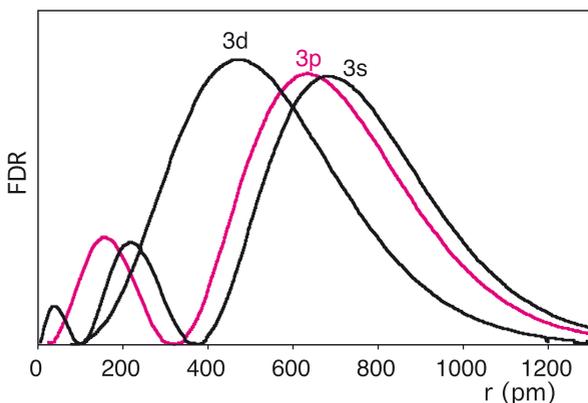
## b) Taille des orbitales

Il est particulièrement important de pouvoir visualiser une OA dans l'espace. Deux critères peuvent être distingués : la taille de l'OA, dépendant essentiellement de la fonction  $R(r)$ , et sa forme, dépendant de la partie angulaire  $Y(\theta, \varphi)$ .

La fonction de distribution radiale, ou FDR :  $FDR(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r)$  donne la probabilité de trouver l'électron considéré à une distance  $r$  du noyau. Les figures 1.1 et 1.2 représentent les FDR de quelques orbitales atomiques de l'hydrogène.



**Figure 1.1** FDR des OA (1s), (2s) et (3s) de l'hydrogène.



**Figure 1.2** FDR des OA (3s), (3p) et (3d) de l'hydrogène.

Ces diagrammes suggèrent plusieurs observations :

- ▶ Plus le nombre quantique principal est élevé, plus l'électron peut se trouver loin du noyau (figure 1.1).
- ▶ L'effet du nombre quantique azimutal sur la taille est moins important. Dans une même couche, les orbitales p et surtout d sont plus « resserrées » sur le noyau que les orbitales s (figure 1.2).

- Si  $n > (l + 1)$ , il existe des valeurs de  $r$  où la FDR (et donc la fonction d'onde) s'annulent. Ces lieux définissent des **surfaces nodales** où il est interdit de trouver l'électron (en l'occurrence, des surfaces sphériques).

La *valeur attendue du rayon* peut être considérée comme une mesure du rayon atomique. Elle vaut :

$$\langle r \rangle = \frac{n^2}{Z} a_0 \left\{ \frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2} \right\} \quad (1)$$

Elle varie en sens inverse de l'énergie (paragraphe (d) ci-dessous, comparer l'équation (2) avec l'équation (1)) :



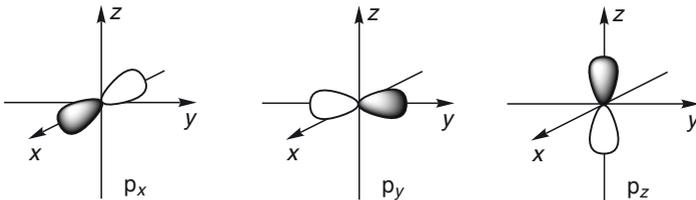
Plus l'énergie d'un électron est élevée, plus il est éloigné du noyau en moyenne.

### c) Forme des orbitales

La description détaillée des OA nécessite l'utilisation de courbes d'isodensité ou « diagrammes de contour ». En général, il suffit de représenter la surface d'une région de l'espace (**lobe**) à l'intérieur de laquelle la probabilité de trouver l'électron considéré est élevée. On parle alors d'« enveloppe » de l'orbitale, ou de **surface frontière** ou encore de surface orbitale. La forme d'une OA dépend des nombres quantiques  $l$  et  $m_l$  et se déduit de la partie angulaire de la fonction d'onde,  $Y(\theta, \varphi)$ .

Ainsi, une **orbitale s** possède une partie angulaire constante. Elle a donc une **forme sphérique** puisque la valeur de la fonction d'onde ne dépend que de la distance au noyau.

Les orbitales p sont au nombre de trois pour chaque couche. Leur forme est illustrée sur la figure 1.3.



**Figure 1.3** Forme des orbitales p.

Noter l'indice qui indique l'orientation dans l'espace.

Dans les orbitales p, le signe de la fonction d'onde peut être positif ou négatif ; en fait, chacune présente un lobe positif et un lobe négatif. Le signe de la fonction d'onde ne change aucune grandeur directement

observable, mais il est important car il détermine les propriétés de symétrie des OA, et par là la façon dont elles pourront se combiner dans une molécule pour former les orbitales moléculaires (chapitre 2). Généralement, on indique un signe positif dans une région en hachurant ou en ombrant cette région. L'absence de hachures signifie alors un signe négatif.



Certains manuels utilisent la convention inverse, en hachurant les régions négatives.

Les orbitales d seront considérées en détail au chapitre 15.

## d) Énergie des orbitales atomiques dans les hydrogéoïdes

La résolution de l'équation de Schrödinger fournit, en même temps que la forme mathématique des fonctions d'onde, la valeur de l'énergie associée à chacune d'elles. Par conséquent, les énergies sont quantifiées, comme les orbitales atomiques : elles ne peuvent pas varier de façon continue. On trouve :

$$E = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{Z}{n}\right)^2$$

La combinaison de constantes élémentaires dans le premier facteur vaut 13,6 eV, de sorte qu'on peut écrire plus simplement :

$$E = -13,6 \text{ eV} \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \quad (2)$$

On voit que l'énergie d'une orbitale atomique dépend seulement du nombre quantique principal  $n$  : toutes les orbitales d'une couche donnée ont la même énergie **dans les hydrogéoïdes**. Pour l'hydrogène ( $Z = 1$ ), un électron dans la première couche a une énergie de  $-13,6$  eV (par rapport à un électron dans le vide) ; la seconde couche ( $n = 2$ ) est quatre fois moins profonde, la troisième neuf fois moins, etc.

## 1.2 APPROXIMATION ORBITALAIRE ET CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES

### a) Comment sauver l'idée d'orbitale pour un atome à plusieurs électrons

Dans la plupart des édifices réellement intéressants (presque tous les atomes et ions), il y a plusieurs électrons. L'équation de Schrödinger comprend alors un terme de répulsion entre les électrons, en plus de l'attraction électron-noyau. Les orbitales atomiques ne sont en toute

rigueur plus des solutions de cette nouvelle équation ; il faudrait en principe décrire l'ensemble des électrons comme un tout. Mais le problème est généralement trop compliqué pour être résolu rigoureusement. C'est pourquoi on conserve le mode de description du cas hydrogénoïde au moyen de ce qu'on appelle **l'approximation orbitale**.

L'approximation orbitale revient à supposer que les termes de répulsion interélectronique sont assez faibles pour être traités comme des perturbations. On peut alors séparer les variables et écrire la fonction d'onde totale comme combinaison de fonctions d'ondes monoélectroniques.

En d'autres termes, on peut supposer que chaque électron occupe une orbitale atomique bien définie, indépendamment de l'existence des autres électrons.

## b) Énergie des orbitales dans les atomes polyélectroniques

L'approximation orbitale est un « pacte avec le diable ». Elle permet de garder une description simple des électrons individuels, et de conserver les tendances générales concernant la taille et la forme des orbitales atomiques établies pour les hydrogénoïdes. Mais elle est vraiment très mauvaise du point de vue énergétique car elle néglige la répulsion électrostatique exercée par les autres électrons, et le calcul précis des énergies atomiques en fonction de l'occupation des orbitales est un problème ardu.

On peut évaluer approximativement l'effet des autres électrons en supposant que chacun exerce un « effet écran » sur la charge nucléaire en annulant une partie de la charge positive du noyau, effet d'autant plus important qu'il est proche du noyau, donc que son  $n$  est faible.

On remplace alors dans la formule de l'énergie le numéro atomique  $Z$  par un **numéro atomique effectif**  $Z^*$ , obtenu en soustrayant de  $Z$  les effets écrans exercés par tous les autres électrons :

$$E = -13,6 \text{ eV} \left( \frac{Z^*}{n} \right)^2 \quad (3)$$

Les valeurs de  $Z^*$  peuvent être estimées assez précisément à condition de connaître l'occupation des autres orbitales, c'est-à-dire de savoir établir la configuration électronique (voir le paragraphe (c) ci-dessous). Il existe des recettes de calcul simples qui donnent

des valeurs acceptables des énergies, mais aboutissent à la conclusion erronée que, par exemple, les orbitales (2s) et (2p) ont la même énergie, ce qui est contraire à l'expérience. Le tableau 1.2 donne des valeurs assez correctes de  $Z^*$ . Il faut bien noter que  $Z^*$  varie d'un électron à l'autre dans le même atome, car cette grandeur désigne la « charge nucléaire effective » ressentie par chaque électron.

**Tableau 1.2 Valeurs des  $Z^*$  des électrons dans les OA d'éléments des périodes 2 et 3.**

	<b>H</b>							<b>He</b>
<b>Z</b>	<b>1</b>							<b>2</b>
$Z^*(1s)$	1							1,69
	<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>
<b>Z</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
$Z^*(1s)$	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64
$Z^*(2s)$	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
$Z^*(2p)$	-	-	2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76
	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>
<b>Z</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
$Z^*(1s)$	10,63	11,61	12,59	13,57	14,56	15,54	16,52	17,51
$Z^*(2s)$	6,57	7,39	8,21	9,02	9,82	10,63	11,43	12,23
$Z^*(2p)$	6,80	7,83	8,96	9,94	10,96	11,98	12,99	14,01
$Z^*(3s)$	2,51	3,31	4,12	4,90	5,64	6,37	7,07	7,76
$Z^*(3p)$	-	-	4,07	4,29	4,89	5,48	6,12	6,76

Notez que le  $Z^*$  d'une même OA augmente régulièrement de gauche à droite d'une période ; cela signifie que les électrons dans ce type d'orbitale sont de plus en plus fortement retenus, et que leur énergie est de plus en plus négative d'après l'équation (3). En revanche, si l'on passe à l'OA correspondante de la couche suivante,  $Z^*$  est bien plus faible, et donc cette OA est beaucoup moins « profonde » en énergie.

### c) L'édification des considérations électroniques

Ayant admis l'approximation orbitalaire, il est possible de caractériser la distribution des électrons dans un atome ou un ion en écrivant sa **configuration électronique**, c'est-à-dire une liste des

orbitales atomiques, indiquant pour chacune le nombre d'électrons qui l'occupent.

La **configuration électronique fondamentale** est celle qui correspond à l'état le plus stable énergétiquement. Des **configurations électroniques excitées** peuvent exister temporairement mais elles auront toujours tendance à revenir vers la configuration fondamentale en se débarrassant de l'excès d'énergie, par exemple par émission d'un photon.

On obtient la configuration fondamentale en remplissant les orbitales, électron par électron, dans l'ordre d'énergie croissant, en respectant trois règles appelées les **règles d'édification**.

- ▶ **Règle de Klechkowski** : classer d'abord les orbitales atomiques par ordre de  $(n + l)$  croissant, puis, à l'intérieur d'un groupe, par ordre de  $n$  croissant. Une autre façon de retrouver l'ordre énergétique des orbitales est d'utiliser le schéma mnémotechnique de la figure 1.4.
- ▶ **Principe d'exclusion de Pauli** : il y a deux places par orbitale. En effet, deux électrons différents doivent se distinguer par la valeur d'au moins un nombre quantique. Or, l'orbitale définit les trois nombres  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  ; deux électrons peuvent occuper une même orbitale à condition qu'ils se distinguent par le nombre quantique de spin,  $m_s = +1/2$  ou  $-1/2$ .

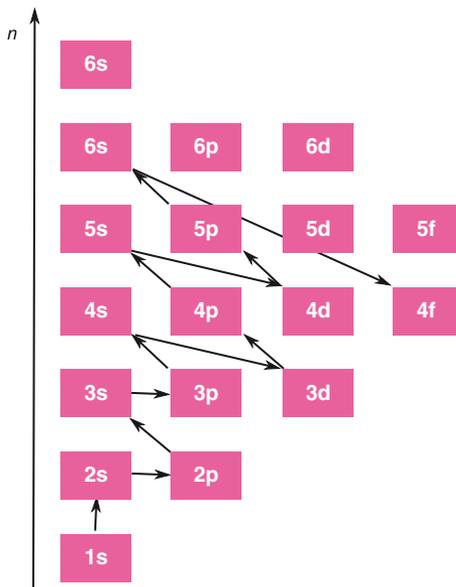


Figure 1.4 Ordre d'énergie des OA, schéma mnémotechnique.

- **Règle de Hund** : lorsqu'il y a plusieurs orbitales de même énergie, la configuration de spin maximum est adoptée.



La règle de Klechkowski n'est pas un principe absolu ! Le principe fondamental, toujours valable, est qu'il faut remplir les OA dans l'ordre croissant des énergies. Il se trouve que pour les atomes, cet ordre est souvent, mais pas toujours, celui qui est donné par la règle de Klechkowski.

Parmi les exceptions : les configurations fondamentales des atomes Cr  $(3d)^5 (4s)^1$ , et Cu  $(3d)^9 (4s)^1$ . Surtout :



Dans les ions positifs des métaux de transition, les orbitales ( $nd$ ) sont stabilisées et remplies avant les orbitales  $(n+1)s$ .

Ce cas sera très important lorsqu'on étudiera la chimie des métaux de transition (voir les chapitres 14 et 15).

Une orbitale atomique peut être vacante, partiellement occupée (un électron) ou totalement occupée (deux électrons). On appelle **couche de valence** la couche occupée (ou partiellement occupée) la plus haute en énergie dans l'état fondamental. Les couches occupées plus basses en énergie sont dites « couches de cœur ».



L'écriture complète de la configuration électronique fondamentale est assez fastidieuse pour les éléments lourds ! De plus, comme l'ordre de remplissage est toujours le même, on gagne du temps en abrégant les « couches fermées », c'est-à-dire complètement remplies. Par exemple, les dix premiers électrons se répartiront toujours en  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ . Cette liste peut être abrégée en la remplaçant par le symbole de l'élément qui a exactement dix électrons, c'est-à-dire le néon [Ne], écrit entre crochets. Pour écrire la configuration électronique du sodium ( $Z = 11$ ), il suffit de se préoccuper du onzième électron : au lieu de  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ , on écrira [Ne](3s)<sup>1</sup>.

À retenir :

Couche 1 complète : 2 électrons	[He]
Couche 1 et 2 complètes : 10 électrons	[Ne]
Couches 1 à 3 complètes : 18 électrons	[Ar]
Couches 1 à 4 complètes : 36 électrons	[Kr]
Couches 1 à 5 complètes : 54 électrons	[Xe]
Couches 1 à 6 complètes : 86 électrons	[Rn]