LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

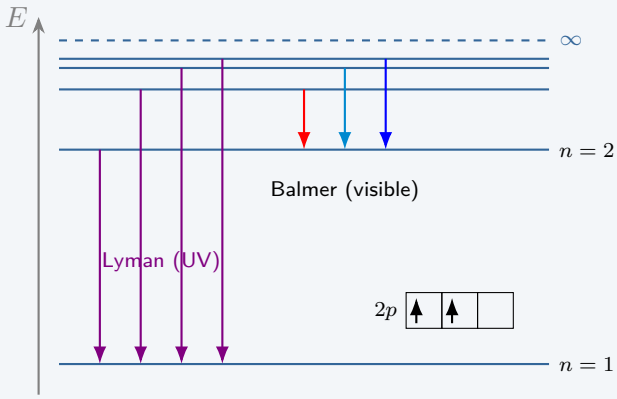
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

AT 1

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

Structure électronique de l'atome

Constituants de l'atome — spectre de l'hydrogène — nombres quantiques — configurations électroniques — classification périodique



> *Expliquer du visible compliqué par de l'invisible simple.*
>
> — Jean Perrin, *Les Atomes* (1913)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Configuration électronique »

AT1 — Structure de l'atome

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Décrire la constitution d'un atome ; distinguer élément, nucléide, isotope ; calculer une masse molaire moyenne à partir d'abondances isotopiques.
- Interpréter le spectre de raies de l'hydrogène par la quantification de l'énergie ; utiliser $E_n = -13{,}6/n^2$ eV et la relation de Ritz-Rydberg.
- Connaître les quatre nombres quantiques et l'allure des orbitales s, p, d.
- Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental (Pauli, Klechkowski, Hund) ; identifier les électrons de valence.
- Relier la position d'un élément dans la classification à sa configuration électronique, et réciproquement.
- Décrire et interpréter l'évolution des propriétés atomiques : énergie d'ionisation, affinité électronique, électronégativité, rayon, polarisabilité.

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Configuration électronique » permet de construire pas à pas la configuration électronique d'un atome ou d'un ion en cases quantiques, en appliquant les règles de Pauli, de Klechkowski et de Hund.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Constitution de l'atome . . . 4
I.1 Des modèles successifs . . . 4
I.2 Particules constitutives . . . 4
I.3 Noyau, élément, isotopes . . . 4
II Quantification de l'énergie : l'atome d'hydrogène . . . 6
II.1 Spectres de raies . . . 6
II.2 Niveaux d'énergie . . . 6
II.3 Le modèle de Bohr et ses limites . . . 7
III Description quantique de l'atome . . . 8
III.1 Orbitales atomiques et nombres quantiques . . . 8
IV Configuration électronique . . . 9
IV.1 Règles de remplissage . . . 9
IV.2 Électrons de cœur et de valence . . . 11
V La classification périodique . . . 11
V.1 Un peu d'histoire . . . 12
V.2 Architecture . . . 12
V.3 Familles et grandes catégories . . . 13
VI Évolution des propriétés atomiques . . . 13
VI.1 Charge effective . . . 13
VI.2 Énergie d'ionisation et affinité électronique . . . 14
VI.3 Électronégativité . . . 14
VI.4 Rayons atomiques et ioniques . . . 15
VI.5 Polarisabilité . . . 15
VI.6 Propriétés chimiques . . . 16
VII Synthèse . . . 17

VIII Exercices d'approfondissement 17
IX Classiques des concours 18

I Constitution de l'atome

I.1 Des modèles successifs

L'idée d'atome (du grec *atomos*, « insécable ») remonte à Démocrite, vers -420, mais reste une spéculation philosophique pendant plus de deux millénaires. Les étapes décisives sont expérimentales :

- **Dalton** (1808) fonde l'atomistique chimique sur les lois pondérales : chaque élément est fait d'atomes identiques, indivisibles ;
- **Thomson** découvre l'électron (1897) et imagine un atome formé d'électrons plongés dans une sphère chargée positivement ;
- l'expérience de diffusion des particules α par une feuille d'or (Geiger et Marsden, interprétée par **Rutherford** en 1911) révèle un **noyau** minuscule et massif : l'atome est essentiellement vide ;
- **Bohr** (1913) quantifie les orbites électroniques pour expliquer le spectre de l'hydrogène ;
- la **mécanique quantique** (de Broglie, Schrödinger, Heisenberg, 1924-1927) remplace les trajectoires par des fonctions d'onde.

I.2 Particules constitutives

Particule	Masse (kg)	Charge (C)	Localisation
Électron	$m_e = 9{,}109 \times 10^{-31}$	$-e = -1{,}602 \times 10^{-19}$	nuage électronique
Proton	$m_p = 1{,}673 \times 10^{-27}$	$+e$	noyau
Neutron	$m_n = 1{,}675 \times 10^{-27}$	0	noyau

Ordres de grandeur

- Rayon d'un atome : $\sim 10^{-10}\,\mathrm{m} = 100\,\mathrm{pm}$; rayon d'un noyau : $\sim 10^{-15}\,\mathrm{m}$. Si le noyau avait la taille d'une bille de $1\,\mathrm{cm}$, l'atome aurait celle d'un stade.
- $m_p \approx 1836\, m_e$: la masse de l'atome est concentrée dans le noyau, dont la masse volumique atteint $\sim 10^{17}\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$.

I.3 Noyau, élément, isotopes

Définition — Nucléide, élément, isotopes R

- Un **nucléide** est noté ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$: Z est le **numéro atomique** (nombre de protons), A le **nombre de masse** (nombre de nucléons) et $N = A - Z$ le nombre de neutrons. Un atome neutre possède Z électrons.
- Un **élément chimique** est l'ensemble des entités (atomes, ions) de même Z ; il se conserve au cours des transformations chimiques.
- Des **isotopes** sont des nucléides de même Z et de A différents ; ils ont les mêmes propriétés chimiques. Des **isobares** ont même A et des Z différents : ce sont des éléments différents.

☞ Méthode — Que change-t-on ? M

Modifier le nombre de **protons** change l'**élément** ; modifier le nombre de **neutrons** donne un autre **isotope** du même élément ; modifier le nombre d'**électrons** donne un **ion** du même élément. Ainsi ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$, ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$ (deutérium) et H^{+} relèvent tous de l'élément hydrogène.

Définition — Mole, masse molaire R

La **mole** est la quantité de matière contenant exactement $N_A = 6{,}022\,140\,76 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$ entités (valeur fixée depuis 2019). L'**unité de masse atomique** vaut $1\,\mathrm{u} = \frac{1}{12} m({}^{12}\mathrm{C}) = 1{,}661 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$; un nucléide de nombre de masse A a une masse voisine de A u, et sa masse molaire est voisine de A $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$. La **masse molaire** d'un élément est la moyenne des masses molaires de ses isotopes pondérée par leurs **abondances isotopiques** x_i (fractions en nombre, $\sum x_i = 1$) :

$$M = \sum_i x_i \, M_i$$

Exemple : le chlore naturel contient $75{,}8\,\%$ de ${}^{35}\mathrm{Cl}$ $(34{,}97\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}})$ et $24{,}2\,\%$ de ${}^{37}\mathrm{Cl}$ $(36{,}97\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}})$, d'où $M(\mathrm{Cl}) = 35{,}45\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 — Isotopes, éléments, ions

Q-1) Les couples suivants représentent-ils des isotopes, des éléments différents ou des isobares ? $(Z = 26, A = 56)$ et $(Z = 26, A = 54)$; $(Z = 26, A = 56)$ et $(Z = 27, A = 56)$.

Q-2) Donner la composition (protons, neutrons, électrons) de ${}^{56}_{26}\mathrm{Fe}^{3+}$, ${}^{35}_{17}\mathrm{Cl}^{-}$ et ${}^{238}_{92}\mathrm{U}$.

EXERCICE 2 — Abondances isotopiques du bore

Le bore naturel est un mélange de ${}^{10}\mathrm{B}$ $(10{,}013\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}})$ et de ${}^{11}\mathrm{B}$ $(11{,}009\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}})$; sa masse molaire vaut $10{,}811\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

Q-1) Calculer l'abondance de chaque isotope.

Q-2) Pourquoi la masse molaire d'un isotope n'est-elle pas rigoureusement égale à $A\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$?

EXERCICE 3 — Le soufre naturel

Le soufre naturel contient essentiellement ${}^{32}\mathrm{S}$ $(31{,}972\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}})$ et ${}^{34}\mathrm{S}$ $(33{,}968\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}})$, les autres isotopes étant négligeables. Sa masse molaire vaut $32{,}066\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$. Calculer les abondances.

II Quantification de l'énergie : l'atome d'hydrogène

II.1 Spectres de raies

Un gaz d'hydrogène sous faible pression, excité par une décharge électrique, émet une lumière qui, dispersée par un prisme ou un réseau, donne un **spectre de raies** et non un spectre continu. Éclairé en lumière blanche, le même gaz **absorbe** exactement les mêmes longueurs d'onde : un élément absorbe les radiations qu'il est capable d'émettre. Chaque élément possède ainsi un spectre caractéristique, véritable « empreinte digitale » qui permet d'analyser la composition des étoiles.



Spectre d'émission visible de l'hydrogène (série de Balmer) : raies H_δ, H_γ, H_β et H_α.

Relation de Ritz-Rydberg R

Les nombres d'onde des raies de l'hydrogène obéissent à la relation empirique

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \qquad p > n \geq 1 \qquad R_H = 1{,}097 \times 10^7 \,\mathrm{m}^{-1}$$

Chaque valeur de n définit une **série** : Lyman ($n = 1$, ultraviolet), Balmer ($n = 2$, visible et proche UV), Paschen ($n = 3$, infrarouge)...

II.2 Niveaux d'énergie

Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène R

L'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène est **quantifiée** :

$$E_n = -\frac{13{,}6}{n^2} \text{ eV} \qquad n \in \mathbb{N}^* \text{ (nombre quantique principal)}$$

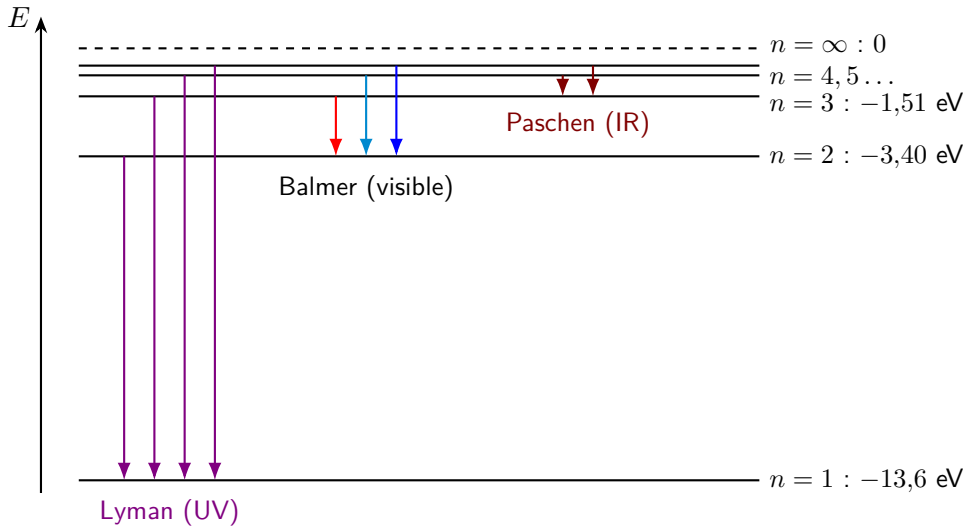
$n = 1$ est l'**état fondamental**, $n \geq 2$ des **états excités** ; $E_\infty = 0$ correspond à l'atome ionisé (électron arraché, sans énergie cinétique). L'**énergie d'ionisation** de l'atome dans son état fondamental vaut $E_\infty - E_1 = 13{,}6\,\mathrm{eV}$.

Transitions et photons R D

Lors d'une transition d'un niveau p vers un niveau $n < p$, l'atome émet un photon d'énergie

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_p - E_n = 13{,}6 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \text{ eV}$$

On retrouve la relation de Ritz avec $R_H = \frac{13{,}6\,e}{hc}$. Inversement, un photon n'est absorbé que si son énergie est **exactement** égale à l'écart entre deux niveaux (ou suffit à ioniser l'atome).



II.3 Le modèle de Bohr et ses limites

Modèle de Bohr (1913) D

Bohr suppose que l'électron décrit autour du noyau une orbite circulaire de rayon r, mais que seules sont permises les orbites pour lesquelles le moment cinétique est quantifié : $m_e v r = n\hbar$. La loi de la quantité de mouvement en polaires (chapitre M2) donne $m_e \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$. En combinant :

$$r_n = n^2 a_0 \quad \text{avec} \quad a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 52{,}9\,\text{pm} \qquad E_n = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\frac{1}{n^2}$$

et l'on retrouve $\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} = 13{,}6\,\text{eV}$. La vitesse est elle aussi quantifiée : $v_n = v_1/n$ avec $v_1 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar} \approx 2{,}19 \times 10^6\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour un hydrogénoïde de numéro atomique Z, on remplace e^2 par Ze^2 : $r_n = \frac{n^2 a_0}{Z}$.

Remarque

En tenant compte du mouvement du noyau (on remplace m_e par la masse réduite $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$, voir M6), le modèle donne $R_H = 109\,678\,\text{cm}^{-1}$, en accord avec la valeur spectroscopique à mieux que 10^{-5} près : ce succès spectaculaire a imposé l'idée de quantification.

Remarque

Le modèle de Bohr est **semi-classique** : il garde la notion de trajectoire, que la mécanique quantique abandonne (inégalités de Heisenberg, chapitre Q1). Il rend compte du spectre de l'hydrogène et des **ions hydrogénoïdes**, mais échoue pour les atomes à plusieurs électrons, où la répulsion entre électrons s'ajoute à l'attraction du noyau.

Ions hydrogénoïdes R

Un ion **hydrogénoïde** ne possède qu'un électron (He^+, Li^{2+}…). La charge du noyau étant Ze, ses niveaux d'énergie sont

$$E_n = -13{,}6\,\frac{Z^2}{n^2}\ \text{eV}$$

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Les énergies des niveaux sont **négatives** (état lié) ; l'énergie d'ionisation, elle, est positive.
- Conversion indispensable : $1\,\mathrm{eV} = 1{,}602\times10^{-19}\,\mathrm{J}$ et $hc = 1240\,\mathrm{eV\cdot nm}$, soit $\lambda(\mathrm{nm}) \approx 1240/E(\mathrm{eV})$.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 — **Série de Balmer** ✦✧✧✧✧

Q-1) Calculer les longueurs d'onde extrêmes de la série de Balmer. Sont-elles toutes visibles ?

Q-2) Quelle est la longueur d'onde maximale d'un photon capable d'ioniser un atome d'hydrogène dans l'état fondamental ? Dans l'état $n = 2$?

Q-3) Un atome dans l'état $n = 2$ reçoit un photon de $3{,}0\,\mathrm{eV}$. Est-il absorbé ?

EXERCICE 5 — **L'ion lithium(II)** ✦✦✧✧✧

Q-1) Combien d'électrons l'ion Li^{2+} ($Z = 3$) possède-t-il ? Exprimer ses niveaux d'énergie.

Q-2) Calculer son énergie d'ionisation et la longueur d'onde de la transition $2 \to 1$. Comparer à la raie correspondante de l'hydrogène ($121{,}6\,\mathrm{nm}$).

III Description quantique de l'atome

III.1 Orbitales atomiques et nombres quantiques

Trois idées fondent la description quantique (chapitre Q1) :

- **dualité onde-corpuscule** (de Broglie, 1924) : à une particule de quantité de mouvement p est associée une onde de longueur d'onde $\lambda = h/p$;
- **inégalité de Heisenberg** : position et quantité de mouvement ne peuvent être connues simultanément avec une précision arbitraire, $\Delta x\,\Delta p_x \geq \hbar/2$; la notion de trajectoire perd son sens à l'échelle atomique ;
- l'état de l'électron est décrit par une **fonction d'onde** ψ, solution de l'équation de **Schrödinger** (1926) ; la probabilité de trouver l'électron dans un petit volume $\mathrm{d}\tau$ autour d'un point est $|\psi|^2\,\mathrm{d}\tau$, avec la condition de normalisation $\iiint |\psi|^2\,\mathrm{d}\tau = 1$.

Définition — Orbitale atomique, nombres quantiques R

Une **orbitale atomique** (OA) est une fonction d'onde décrivant un électron dans un atome. Elle est caractérisée par trois nombres quantiques entiers :

- $n \geq 1$, nombre quantique **principal** : il définit la **couche** (K, L, M, N pour $n = 1, 2, 3, 4$) et fixe l'essentiel de l'énergie et de la taille de l'OA ;
- $0 \leq \ell \leq n-1$, nombre quantique **secondaire** (ou azimutal) : il définit la **sous-couche** et la forme de l'OA ; $\ell = 0, 1, 2, 3$ sont notées s, p, d, f ;
- $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$, nombre quantique **magnétique** : il fixe l'orientation ; une sous-couche contient $2\ell+1$ OA.

L'électron possède en outre un **spin**, de nombre quantique $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Un électron est donc décrit par le quadruplet (n, ℓ, m_ℓ, m_s).

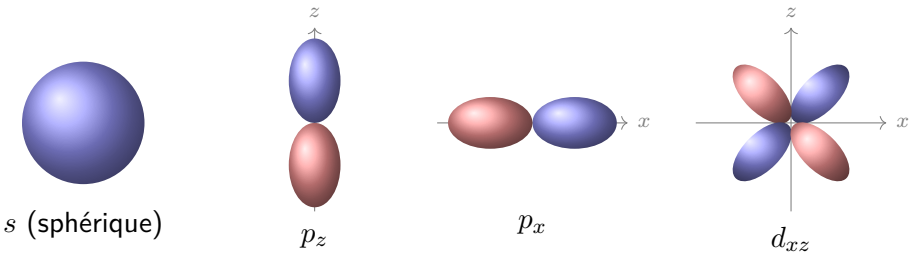
Remarque

Les nombres ℓ et m_ℓ quantifient le moment cinétique orbital de l'électron : sa norme vaut $\sqrt{\ell(\ell+1)}\,\hbar$ et sa projection sur un axe Oz vaut $m_\ell\hbar$. Contrairement au modèle de Bohr ($L = n\hbar$), un électron s a un moment cinétique orbital *nul*. De même, le spin est un moment cinétique intrinsèque, de projection $m_s\hbar = \pm\frac{\hbar}{2}$.

Remarque

Les lettres s, p, d, f viennent des qualificatifs donnés par les spectroscopistes aux séries de raies correspondantes : *sharp*, *principal*, *diffuse*, *fundamental*.

Couche (n)	Sous-couches	Nombre d'OA (n^2)	Nombre maximal d'électrons ($2n^2$)
1 (K)	$1s$	1	2
2 (L)	$2s$, $2p$	$1+3=4$	8
3 (M)	$3s$, $3p$, $3d$	$1+3+5=9$	18
4 (N)	$4s$, $4p$, $4d$, $4f$	16	32



s (sphérique) p_z p_x d_{xz}

Allure des orbitales s, p et d ; les couleurs indiquent le signe de la fonction d'onde. Les expressions mathématiques sont hors programme.

Définition — Dégénérescence R

Des OA de même énergie sont dites **dégénérées**. Pour l'hydrogène, l'énergie ne dépend que de n (dégénérescence n^2). Dans un atome polyélectronique, elle dépend de n et de ℓ : les trois OA np restent dégénérées entre elles, de même que les cinq OA nd, mais $E_{ns} < E_{np} < E_{nd}$.

IV Configuration électronique

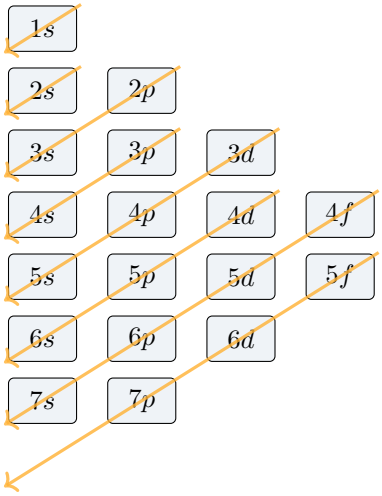
IV.1 Règles de remplissage

Règles de remplissage à l'état fondamental R

1. **Principe d'exclusion de Pauli** : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques. Une OA contient donc au plus deux électrons, de spins opposés (électrons « appariés »).
2. **Règle de Klechkowski** : les sous-couches se remplissent par $n+\ell$ croissant et, à $n+\ell$ égal, par n croissant :
$$1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ldots$$
3. **Règle de Hund** : lorsque des OA dégénérées sont partiellement remplies, les électrons occupent

le maximum d'OA, avec des spins parallèles (le spin total $M_S = \sum m_s$ est maximal).

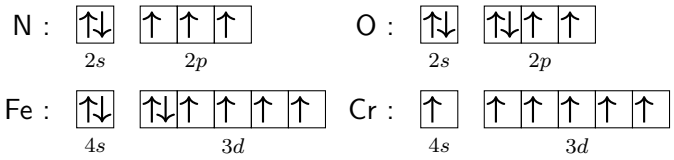
Une sous-couche ℓ contient au plus $2(2\ell+1)$ électrons : 2, 6, 10, 14 pour s, p, d, f. Exemples de Klechkowski : $4s$ ($n+\ell=4$) se remplit avant $3d$ ($n+\ell=5$) ; $3d$ et $4p$ ont tous deux $n+\ell=5$, donc $3d$ (plus petit n) passe avant $4p$.



On lit les sous-couches le long des flèches, de haut en bas.

Définition — Représentation en cases quantiques

Une OA est représentée par une case, un électron par une flèche (↑ pour $m_s = +\frac{1}{2}$, ↓ pour $m_s = -\frac{1}{2}$). Une sous-couche s compte une case, p trois cases, d cinq cases. Un électron seul dans sa case est **célibataire**.



Cases quantiques de valence de l'azote, de l'oxygène, du fer et du chrome (exception).

☞ Méthode — Écrire une configuration électronique M

1. Répartir les Z électrons (ou $Z-q$ pour un ion de charge q) dans l'ordre de Klechkowski, en remplissant chaque sous-couche (2, 6, 10, 14 électrons pour s, p, d, f).
2. Abréger avec le cœur de gaz noble : Fe ($Z=26$) : $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^6 = [\mathrm{Ar}]\,4s^2\,3d^6$.
3. Dessiner la dernière sous-couche en cases quantiques (règle de Hund) pour compter les électrons célibataires.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Exceptions à la règle de Klechkowski, liées à la stabilité particulière des sous-couches d demi-remplies ou pleines : Cr : $[\mathrm{Ar}]\,3d^5\,4s^1$; Cu : $[\mathrm{Ar}]\,3d^{10}\,4s^1$ (de même Mo, Ag, Au).
- La configuration obtenue décrit l'état **fondamental**. Un état excité, noté X^*, s'obtient en promouvant un électron : C^* : $1s^2\,2s^1\,2p^3$.

IV.2 Électrons de cœur et de valence

Définition — Électrons de valence R

Les **électrons de valence** sont ceux de la couche de n le plus élevé, ainsi que ceux des sous-couches en cours de remplissage (sous-couche $(n-1)d$ incomplète). Les autres sont les **électrons de cœur**. Seuls les électrons de valence interviennent dans la réactivité chimique. Exemples : O : $2s^2\,2p^4$ (6 électrons de valence) ; Fe : $4s^2\,3d^6$ (8 électrons de valence).

Ions monoatomiques R

- Les éléments des blocs s et p tendent à acquérir la configuration du gaz noble le plus proche : Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cl^-, O^{2-}, N^{3-}.
- Pour former un cation, on arrache d'abord les électrons de n le plus élevé : Fe^{2+} : $[Ar]\,3d^6$ (les électrons $4s$ partent en premier), Fe^{3+} : $[Ar]\,3d^5$ (sous-couche demi-remplie, particulièrement stable), Zn^{2+} : $[Ar]\,3d^{10}$.

☞ **Méthode — Nombres d'oxydation extrêmes d'un non-métal** M

Le nombre d'oxydation maximal est égal au nombre d'électrons de valence (perte formelle de tous ces électrons) ; le nombre d'oxydation minimal est l'opposé du nombre d'électrons à gagner pour atteindre la configuration du gaz noble suivant. Ex. : P, $[Ne]\,3s^2\,3p^3$: de $-$III (PH_3) à $+$V (PO_4^{3-}).

Remarque

Une entité possédant des électrons célibataires est **paramagnétique** : elle est attirée par un aimant (O_2 liquide, Fe^{3+}, Cu^{2+}) ; si tous ses électrons sont appariés, elle est **diamagnétique** (N_2, Zn^{2+}). La couleur de nombreux ions de transition est liée à leur sous-couche d incomplète : Cu^{2+} ($3d^9$) est bleu, Zn^{2+} ($3d^{10}$) incolore.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 6 — **Quadruplets de nombres quantiques** ✦✧✧✧✧

Les quadruplets (n, ℓ, m_ℓ, m_s) suivants sont-ils possibles ? Nommer l'OA le cas échéant.

$$(2,2,0,+\tfrac{1}{2}) \qquad (3,1,-1,-\tfrac{1}{2}) \qquad (4,0,1,+\tfrac{1}{2}) \qquad (4,3,-2,+\tfrac{1}{2})$$

EXERCICE 7 — **Configurations et ions** ✦✦✧✧✧

Q-1) Donner la configuration à l'état fondamental et le nombre d'électrons de valence de Si ($Z = 14$), S (16), K (19), Mn (25), Br (35).

Q-2) En déduire les ions monoatomiques usuels de S, K et Br, et la configuration de Mn^{2+}.

Q-3) Combien d'électrons célibataires possèdent S, Mn et Mn^{2+} ?

V La classification périodique

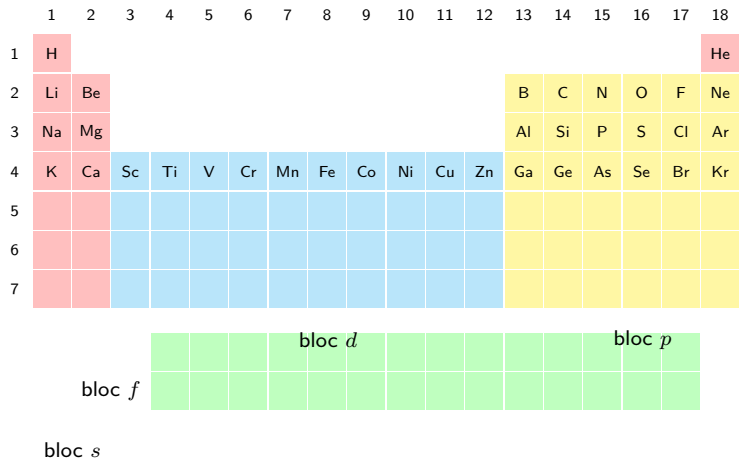
V.1 Un peu d'histoire

Au xix^{e} siècle, les chimistes cherchent à ordonner la soixantaine d'éléments connus. Döbereiner remarque des « triades » d'éléments semblables (Cl, Br, I) ; Newlands (1864) note qu'un élément ressemble souvent au huitième qui le suit (« loi des octaves ») ; Meyer met en évidence la périodicité du volume atomique. En 1869, **Mendeleïev** classe les éléments par masse atomique croissante en regroupant ceux de propriétés analogues ; audacieux, il laisse des cases vides et prédit les propriétés d'éléments inconnus, comme l'« éka-silicium », découvert en 1886 (le germanium). La classification moderne range les éléments par **numéro atomique** croissant ; elle compte aujourd'hui 118 éléments.

V.2 Architecture

Structure de la classification R

- Les éléments sont rangés par Z croissant. Une **ligne** (période) correspond au remplissage des sous-couches de même n maximal : la période n commence avec ns et s'achève avec np (gaz noble).
- Les éléments d'une même **colonne** (numérotées de 1 à 18) ont la même configuration de valence, donc des propriétés chimiques voisines : ils forment une **famille**.
- La classification est découpée en **blocs** selon la sous-couche en cours de remplissage : bloc s (colonnes 1 et 2, et l'hélium), bloc d (colonnes 3 à 12), bloc p (colonnes 13 à 18), bloc f (lanthanides et actinides).



Classification en 18 colonnes : blocs s (rouge), d (bleu), p (jaune) et f (vert, lanthanides et actinides placés à part).

☞ Méthode — Position d'un élément à partir de Z et réciproquement M

- On écrit la configuration : la **période** est la valeur maximale de n ; le **bloc** est celui de la dernière sous-couche remplie selon Klechkowski ; la **colonne** est le nombre d'électrons de valence pour les blocs s et d, ce nombre augmenté de 10 pour le bloc p. Ex. : S, $[\mathrm{Ne}]\,3s^2\,3p^4$: période 3, bloc p, colonne $6+10=16$.
- Réciproquement, de la position on déduit la fin de la configuration : un élément de la période 4, colonne 13, finit en $4p^1$, d'où $[\mathrm{Ar}]\,4s^2\,3d^{10}\,4p^1$ et $Z=31$ (gallium). Pour le bloc d, la sous-couche en cours de remplissage est $(n-1)d$: période 5, colonne 7 donne $[\mathrm{Kr}]\,5s^2\,4d^5$, $Z=43$ (technétium).
- Exception de position : l'hélium ($1s^2$) est placé en colonne 18 avec les gaz nobles, dont il partage l'inertie chimique.

V.3 Familles et grandes catégories

Colonne	Famille	Valence	Propriétés
1	alcalins (Li, Na, K…)	ns^1	réducteurs très forts, ions M^+, réaction vive avec l'eau
2	alcalino-terreux (Mg, Ca…)	ns^2	réducteurs, ions M^{2+}
3–12	métaux de transition	$(n-1)d^x\,ns^2$	plusieurs nombres d'oxydation, composés colorés
16	chalcogènes (O, S, Se)	$ns^2\,np^4$	ions X^{2-}, nombreux nombres d'oxydation pour S
17	halogènes (F, Cl, Br, I)	$ns^2\,np^5$	oxydants, ions X^-, molécules X_2
18	gaz nobles (He, Ne, Ar…)	$ns^2\,np^6$	très peu réactifs (couche de valence saturée)

Les métaux de transition forment trois séries ($3d$ de Sc à Cu, $4d$, $5d$) ; la colonne 12 (Zn, Cd, Hg), de sous-couche d^{10} complète, est un cas limite. Les gaz nobles ont longtemps été crus totalement inertes : les premiers composés du xénon n'ont été préparés qu'en 1962. Environ $80\,\%$ des éléments sont des **métaux** (à gauche et au centre) : bons conducteurs, réducteurs, donnant des cations et des oxydes basiques. Les **non-métaux** occupent le coin supérieur droit (avec l'hydrogène). Une frontière en escalier (B, Si, Ge, As, Sb, Te) rassemble les **semi-métaux** (métalloïdes), aux propriétés intermédiaires.

☞ **Exercices d'application**

EXERCICE 8 **Situer et identifier des éléments** ✦✦✧✧✧

Q-1) Un élément appartient à la 4e période et à la famille des halogènes. Donner sa configuration et son numéro atomique.

Q-2) Un élément a pour configuration de valence $4s^2\,3d^8$. Le situer (période, colonne, bloc) et donner Z.

Q-3) Donner Z pour l'élément de la période 4, colonne 15, et pour celui de la période 5, colonne 6. Quelle particularité attend-on pour ce dernier ?

VI Évolution des propriétés atomiques

VI.1 Charge effective

Définition — Effet d'écran, charge effective

Un électron de valence ne subit pas l'attraction de toute la charge $+Ze$ du noyau : les électrons plus internes (et, dans une moindre mesure, ceux de la même couche) font **écran**. Il subit une **charge effective** Z^*e, avec $Z^* = Z - \sigma$. Le long d'une période, Z^* augmente (on ajoute un proton et un électron qui écrante peu) ; il varie peu dans une colonne.

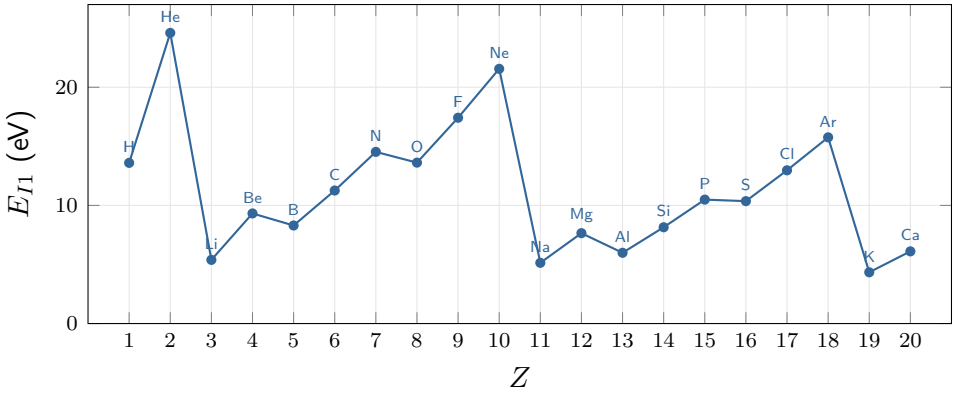
Remarque

Les règles empiriques de Slater (non exigibles) estiment σ : chaque autre électron du même groupe ns, np contribue pour $0{,}35$ ($0{,}30$ en $1s$), chaque électron de la couche $n-1$ pour $0{,}85$, chaque électron plus interne pour 1. Pour un électron $2p$ de l'oxygène : $\sigma = 2\times 0{,}85 + 5\times 0{,}35 = 3{,}45$, $Z^* = 4{,}55$.

VI.2 Énergie d'ionisation et affinité électronique

Définition — Énergie de première ionisation R

C'est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome isolé, gazeux, dans son état fondamental : $\mathrm{X_{(g)} \longrightarrow X_{(g)}^{+} + e^{-}}$, $E_{I1} > 0$. On définit de même les énergies d'ionisation successives E_{I2}, E_{I3}…



Énergie de première ionisation des vingt premiers éléments : maxima pour les gaz nobles, minima pour les alcalins.

Évolution de l'énergie d'ionisation R

E_{I1} **augmente** de gauche à droite le long d'une période (Z^* croît, l'électron est plus lié) et **diminue** de haut en bas dans une colonne (l'électron, de n plus grand, est plus loin du noyau). Les petites anomalies (B < Be, O < N, Al < Mg, S < P) s'expliquent : arracher un électron p seul est plus facile qu'un électron d'une sous-couche s^2 pleine ; arracher un électron d'une case doublement occupée (répulsion supplémentaire) est plus facile qu'un électron d'une sous-couche p^3 demi-remplie.

Définition — Affinité électronique

L'**affinité électronique** A_e est l'énergie libérée lors de la capture d'un électron par l'atome gazeux : $\mathrm{X_{(g)} + e^{-} \longrightarrow X^{-}_{(g)}}$ met en jeu l'énergie $-A_e$ (énergie d'attachement). Elle est maximale pour les halogènes ($A_e(\mathrm{Cl}) = 3{,}6\,\mathrm{eV}$), qui complètent ainsi leur couche de valence, et quasi nulle ou négative pour les gaz nobles.

VI.3 Électronégativité

Définition — Électronégativité R

L'**électronégativité** χ, sans dimension, traduit l'aptitude d'un atome engagé dans une liaison à attirer vers lui les électrons de cette liaison. Plusieurs échelles existent :

- **Mulliken** : $\chi_M = k\,\dfrac{E_{I1} + A_e}{2}$ avec $k = 0{,}317\,\mathrm{eV^{-1}}$: un atome électronégatif retient bien ses électrons (E_{I1} grand) et en capte volontiers (A_e grand) ;
- **Pauling** (la plus utilisée) : fondée sur les énergies de liaison, $(\chi_A - \chi_B)^2 = E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}$ (énergies en eV), avec la référence $\chi(\mathrm{F}) = 3{,}98$ ou, ce qui revient au même, $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}20$;
- **Allred-Rochow** : fondée sur la force électrostatique subie par un électron de valence, $\chi \propto Z^*/r^2$.

Évolution de l'électronégativité R

L'électronégativité **augmente** de gauche à droite et de bas en haut. Le fluor est l'élément le plus électronégatif ($\chi = 3{,}98$), suivi de l'oxygène ($3{,}44$), du chlore ($3{,}16$) et de l'azote ($3{,}04$) ; le césium est le moins électronégatif (élément le plus « électropositif »). L'hydrogène ($2{,}20$) et le carbone ($2{,}55$) ont des électronégativités voisines.

Remarque

L'électronégativité n'est pas une constante absolue de l'atome : elle dépend légèrement de son environnement (nombre d'oxydation, type de liaisons). Le carbone engagé dans une triple liaison est ainsi plus électronégatif que dans des liaisons simples.

VI.4 Rayons atomiques et ioniques

Définition — Rayons

Le rayon d'un atome se déduit de distances internucléaires mesurées : **rayon covalent** (moitié de la longueur d'une liaison simple A–A), **rayon métallique** (moitié de la distance entre plus proches voisins dans le métal), **rayon de Van der Waals** (moitié de la plus courte distance entre deux atomes non liés de molécules voisines), **rayon ionique** (dans les cristaux ioniques).

Évolution des rayons R

- Le rayon atomique **diminue** de gauche à droite (attraction accrue, Z^* croît) et **augmente** de haut en bas (n croît : nouvelle couche).
- Un **cation** est plus petit que l'atome dont il dérive (souvent une couche entière en moins) : $r(\mathrm{Na}) = 186\,\mathrm{pm}$, $r(\mathrm{Na^+}) = 102\,\mathrm{pm}$.
- Un **anion** est plus gros (répulsion accrue entre électrons) : $r_{\mathrm{cov}}(\mathrm{Cl}) = 99\,\mathrm{pm}$, $r(\mathrm{Cl^-}) = 181\,\mathrm{pm}$.

VI.5 Polarisabilité

Définition — Polarisabilité R

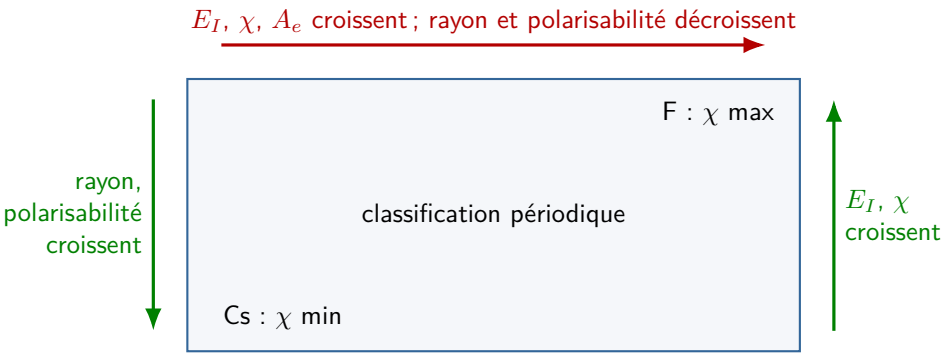
Sous l'effet d'un champ électrique $\vec{E}$, le nuage électronique d'une entité se déforme ; les barycentres des charges positives et négatives se séparent et l'entité acquiert un moment dipolaire induit $\vec{p} = \alpha\,\vec{E}$. La **polarisabilité** α mesure cette aptitude à la déformation. Elle est d'autant plus grande que l'entité est **volumineuse** (électrons de valence éloignés et peu retenus) : elle croît de haut en bas dans une colonne ($\mathrm{I^-}$ est très polarisable, $\mathrm{F^-}$ très peu) et de droite à gauche dans une période.

La polarisabilité joue un rôle en réactivité : la liaison C–I, très polarisable, se rompt bien plus facilement que les liaisons C–Br, C–Cl et C–F ; elle gouverne aussi les interactions de Van der Waals (AT3).

VI.6 Propriétés chimiques

Caractère oxydo-réducteur et acido-basique R

- Les métaux, peu électronégatifs, sont **réducteurs** (maximum pour les alcalins) ; les non-métaux de droite sont **oxydants** : le pouvoir oxydant des dihalogènes décroît de F_2 ($E^\circ = 2{,}87\,\mathrm{V}$) à I_2 ($E^\circ = 0{,}54\,\mathrm{V}$).
- Les oxydes des métaux sont **basiques** ($Na_2O + H_2O \longrightarrow 2\,Na^+ + 2\,HO^-$), ceux des non-métaux sont **acides** ($SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$, CO_2, P_4O_{10}) ; à la frontière, certains sont amphotères (Al_2O_3, ZnO).



Ordres de grandeur

- Énergies de première ionisation : de $3{,}9\,\mathrm{eV}$ (Cs) à $24{,}6\,\mathrm{eV}$ (He) ; affinités électroniques : au plus quelques eV.
- Rayons atomiques : de $30\,\mathrm{pm}$ (He) à $260\,\mathrm{pm}$ (Cs) ; électronégativités de Pauling : de $0{,}79$ (Cs) à $3{,}98$ (F).

☞ Exercices d'application

EXERCICE 9 Classements ✦✧✧✧✧

Classer par électronégativité croissante C, O, Si, F, Na ; par rayon croissant Mg, Mg^{2+}, Ca, O^{2-}.

EXERCICE 10 Échelle de Mulliken ✦✦✧✧✧

On donne E_{I1} et A_e (en eV) : F (17,4 ; 3,4), Cl (13,0 ; 3,6), Br (11,8 ; 3,4), I (10,5 ; 3,1). Calculer χ_M et comparer à l'échelle de Pauling (3,98 ; 3,16 ; 2,96 ; 2,66).

EXERCICE 11 Énergies d'ionisation successives ✦✦✧✧✧

Les énergies d'ionisation successives d'un élément X de la période 3 valent (en eV) : 5,99 ; 18,8 ; 28,4 ; 120 ; 154. Identifier X.

VII Synthèse

★ À retenir

- ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$: Z protons, $A-Z$ neutrons ; isotopes : même Z ; $M=\sum x_i M_i$.
- Hydrogène : $E_n=-13{,}6/n^2$ eV ; $h\nu=E_p-E_n$; $\frac{1}{\lambda}=R_H\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{p^2}\right)$; hydrogénoïde : $E_n=-13{,}6\,Z^2/n^2$ eV.
- OA : (n,ℓ,m_ℓ) avec $0\le\ell\le n-1$ et $|m_\ell|\le\ell$; électron : $+m_s=\pm\frac{1}{2}$; sous-couches s,p,d,f : 1, 3, 5, 7 OA.
- Pauli (2 électrons au plus par OA), Klechkowski ($n+\ell$ croissant), Hund (spins parallèles) ; exceptions Cr, Cu.
- Électrons de valence : couche de n maximal et sous-couche d en cours de remplissage ; cations : on retire d'abord les électrons de n maximal.
- Classification : période $=n$ max, bloc $=$ dernière sous-couche, colonne $=$ nombre d'électrons de valence ($+10$ pour le bloc p).
- Vers la droite et vers le haut : E_I et χ augmentent, rayon et polarisabilité diminuent.

VIII Exercices d'approfondissement

EXERCICE 12 Le test de flamme du sodium

✦✦✧✧✧

Du chlorure de sodium projeté dans la flamme d'un bec Bunsen la colore en jaune ($\lambda=589\,\mathrm{nm}$).

Q-1) Donner la configuration électronique de l'atome de sodium ($Z=11$) dans son état fondamental.

Q-2) Calculer l'énergie (en eV) des photons émis. Ils correspondent au retour de l'électron de valence d'une OA $3p$ vers l'OA $3s$: représenter les deux états en cases quantiques.

Q-3) Pourquoi chaque élément a-t-il un spectre caractéristique ? Citer une application.

EXERCICE 13 Charge effective et énergie d'ionisation

✦✦✦✧✧

À l'aide des règles de Slater, on estime l'énergie de l'électron de valence par $E=-13{,}6\,\frac{Z^{*2}}{n^{*2}}$ eV, avec $n^*=3$ pour $n=3$ et $n^*=3{,}7$ pour $n=4$.

Q-1) Calculer Z^* pour l'électron $3s$ du sodium et pour l'électron $4s$ du potassium ($Z=19$).

Q-2) En déduire une estimation des énergies de première ionisation et comparer aux valeurs expérimentales ($5{,}14$ et $4{,}34\,\mathrm{eV}$). Interpréter l'évolution.

EXERCICE 14 Ions de transition et magnétisme

✦✦✦✧✧

Q-1) Donner la configuration de Fe^{2+}, Fe^{3+} ($Z=26$), Cu^{+}, Cu^{2+} ($Z=29$, exception : $[\mathrm{Ar}]\,3d^{10}\,4s^{1}$) et Zn^{2+} ($Z=30$).

Q-2) Préciser le nombre d'électrons célibataires de chacun. Lesquels sont paramagnétiques ?

Q-3) Pourquoi les solutions de Fe^{2+} s'oxydent-elles spontanément à l'air ?

EXERCICE 15 Électronégativités de Pauling

Énergies de liaison ($\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$) : H–H : 436 ; F–F : 155 ; Cl–Cl : 242 ; H–F : 565 ; H–Cl : 431. On donne $1\,\mathrm{eV}$ par entité $= 96{,}5\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ et $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}20$.

Q-1) Calculer $\chi(\mathrm{F}) - \chi(\mathrm{H})$ et $\chi(\mathrm{Cl}) - \chi(\mathrm{H})$, puis $\chi(\mathrm{F})$ et $\chi(\mathrm{Cl})$.

Q-2) Laquelle des deux liaisons est la plus polarisée ?

IX Classiques des concours

EXERCICE 16 L'hélium, de la couronne solaire au laboratoire

L'hélium a été découvert en 1868 grâce à une raie inconnue du spectre solaire. Données : $h = 6{,}63 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}$, $c = 3{,}00 \times 10^{8}\,\mathrm{m \cdot s^{-1}}$, $e = 1{,}60 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$, $R_H = 1{,}097 \times 10^{7}\,\mathrm{m^{-1}}$.

Q-1) Donner la configuration électronique de l'hélium ($Z = 2$) et justifier sa place dans la classification.

Q-2) L'ion $\mathrm{He^+}$ est hydrogénoïde. Exprimer ses niveaux d'énergie ; calculer l'énergie de seconde ionisation de l'hélium.

Q-3) Montrer que les transitions $p \to 4$ de $\mathrm{He^+}$ avec p pair ont les mêmes longueurs d'onde que des raies de Balmer de l'hydrogène (série de Pickering). Calculer la longueur d'onde de la transition $6 \to 4$. Quelles raies supplémentaires observe-t-on ?

Q-4) La première énergie d'ionisation de l'hélium vaut $24{,}6\,\mathrm{eV}$. Calculer l'énergie nécessaire pour arracher les deux électrons. Comparer à la valeur $2 \times 54{,}4\,\mathrm{eV}$ obtenue en négligeant la répulsion entre électrons ; commenter.

EXERCICE 17 Le chrome

Le chrome ($Z = 24$) doit son nom au grec *chroma*, couleur.

Q-1) Donner, par application stricte des règles de remplissage, la configuration du chrome et son nombre d'électrons célibataires.

Q-2) La spectroscopie montre que ses six électrons de valence sont célibataires. Proposer la configuration réelle et l'interpréter.

Q-3) Situer le chrome dans la classification. Les éléments situés en dessous sont Mo, W et Sg : donner leurs numéros atomiques. Pourquoi ne connaît-on presque rien de la chimie du seaborgium ?

Q-4) Le chrome naturel contient $^{50}\mathrm{Cr}$ ($4{,}35\,\%$; $49{,}946\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$), $^{52}\mathrm{Cr}$ ($83{,}79\,\%$; $51{,}941\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$), $^{53}\mathrm{Cr}$ ($9{,}50\,\%$; $52{,}941\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$) et $^{54}\mathrm{Cr}$ ($2{,}36\,\%$; $53{,}939\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$). Donner la composition du noyau le plus abondant et calculer $M(\mathrm{Cr})$.

Q-5) Les énergies d'ionisation successives du chrome valent (en eV) : $6{,}77$; $16{,}49$; $30{,}96$; $49{,}16$; $69{,}46$; $90{,}63$; $160{,}3$. Donner la configuration de $\mathrm{Cr^+}$. Justifier la croissance des valeurs puis le saut à la septième.

Q-6) Le chrome est attaqué par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'un gaz et formation d'ions $\mathrm{Cr^{2+}}$. Écrire l'équation. Pourquoi, pourtant, utilise-t-on le chrome dans les aciers inoxydables ?

EXERCICE 18 Le soufre et ses voisins

Q-1) Donner la configuration électronique du soufre ($Z = 16$) et sa position dans la classification. Citer deux éléments de la même famille.

Q-2) Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes du soufre et donner une espèce pour chacun.

Q-3) Les énergies de première ionisation de P, S et Cl valent $10{,}49$; $10{,}36$ et $12{,}97\,\mathrm{eV}$. Justifier l'évolution générale et l'anomalie.

Q-4) Le dioxyde de soufre se dissout dans l'eau en donnant une solution acide. Écrire l'équation ; comparer au comportement de Na_2O.

Q-5) Comparer les rayons de S et S^{2-}.