LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

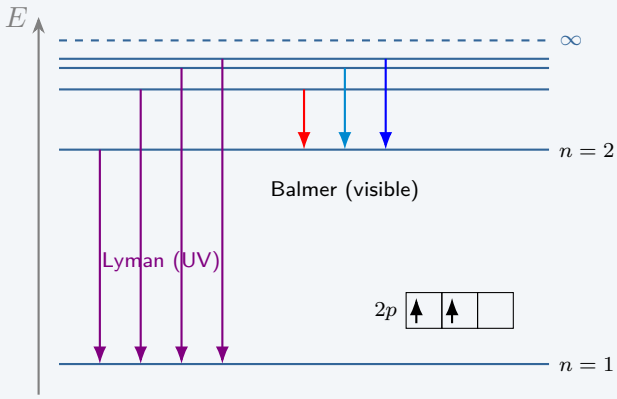
FICHE RÉSUMÉ

AT1

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

L'énergie d'un électron dans un atome est **quantifiée** : pour l'hydrogène $E_n = -13{,}6/n^2$ eV, et les raies spectrales correspondent aux transitions entre niveaux. Dans un atome polyélectronique, chaque électron occupe une **orbitale atomique** définie par (n, ℓ, m_ℓ) ; la configuration fondamentale s'obtient par les règles de **Pauli**, **Klechkowski** et **Hund**. Les électrons de valence fixent la place de l'élément dans la **classification périodique** et l'évolution de ses propriétés (énergie d'ionisation, électronégativité, rayon, polarisabilité).

I Constitution de l'atome

Définition — Atome, nucléide, élément, isotopes R

- Atome : noyau (protons, charge $+e$, masse m_p ; neutrons, charge 0, $m_n \approx m_p$) et électrons (charge $-e$, m_e), avec $m_p \approx 1836\, m_e$.
- **Nucléide** ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$: Z = numéro atomique (nombre de protons), $A = Z + N$ = nombre de masse (nucléons), N = nombre de neutrons.
- **Élément** : ensemble des entités de même Z ; il se conserve au cours des transformations chimiques.
- **Isotopes** : même Z, A différents (mêmes propriétés chimiques). Ex. : ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ (99,98 %), ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$ (deutérium), ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ (tritium).

Abondance et masse molaire R

Abondance (fraction molaire) de l'isotope i : $x_i = \dfrac{N_i}{N_{\text{tot}}}$, avec $\sum_i x_i = 1$; $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$ (exacte).

$$M = \sum_i x_i\, M_i \qquad \text{(à défaut de données : } M_i \approx A_i \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

Ex. : ${}^{35}\mathrm{Cl}$ (75,8 %) et ${}^{37}\mathrm{Cl}$ (24,2 %) donnent $M(\mathrm{Cl}) = 35{,}45\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

Niveaux et transitions R

$$E_n = -\frac{13{,}6}{n^2}\ \text{eV} \qquad n \in \mathbb{N}^* \qquad \Delta E = E_p - E_n = h\nu_{np} = \frac{hc}{\lambda_{np}}$$

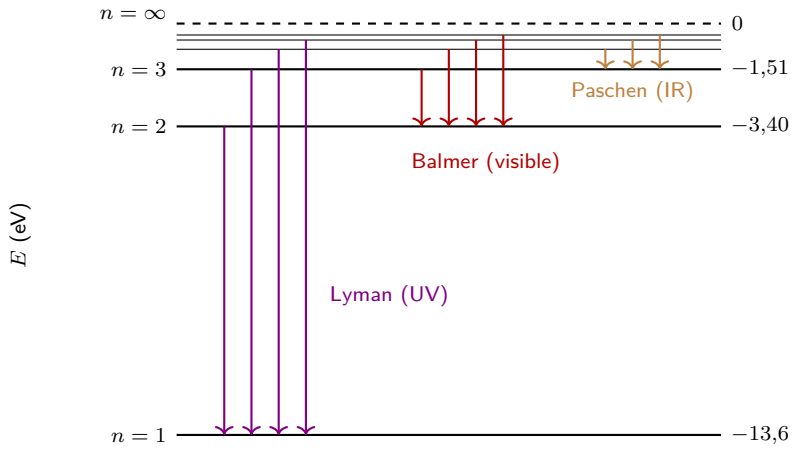
$n = 1$: état fondamental ; $n \geq 2$: états excités ; $E_\infty = 0$: électron libre. Énergie d'ionisation : $E_I = E_\infty - E_1 = 13{,}6\,\text{eV}$. Une transition $p \to n$ $(p > n)$ émet un photon ; l'absorption d'un photon d'énergie exactement $E_p - E_n$ fait passer de n à p : le spectre est un **spectre de raies**.

Relation de Ritz-Rydberg, hydrogénoïdes R

Nombre d'onde de la radiation émise ou absorbée entre les niveaux n et $p > n$:

$$\sigma_{np} = \frac{1}{\lambda_{np}} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \qquad R_H = \frac{13{,}6\, e}{hc} = 1{,}097 \times 10^7 \,\mathrm{m}^{-1}$$

Ion **hydrogénoïde** (un seul électron, noyau de charge $+Ze$: He^+, Li^{2+}…) : $E_n = -13{,}6\,\frac{Z^2}{n^2}$ eV, $E_I = 13{,}6\,Z^2$ eV et $\sigma_{np} = Z^2 R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$.



III Atomes polyélectroniques : configuration électronique

Définition — Nombres quantiques et orbitales atomiques R

Chaque électron est décrit par 4 nombres quantiques ; le triplet (n, ℓ, m_ℓ) définit une **orbitale atomique** (OA), $|\psi|^2$ étant la densité de probabilité de présence :

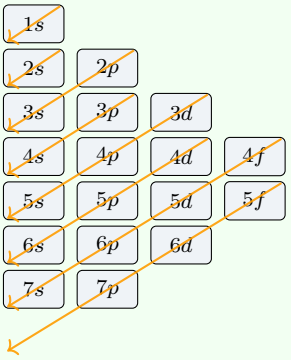
- $n \in \mathbb{N}^*$ (principal) : **couche** (K, L, M, N…), taille et énergie ;
- $\ell \in \{0, \ldots, n-1\}$ (secondaire) : **sous-couche** s, p, d, f pour $\ell = 0, 1, 2, 3$; forme de l'OA ;
- $m_\ell \in \{-\ell, \ldots, +\ell\}$ (magnétique) : $2\ell + 1$ OA par sous-couche ; orientation ;
- $m_s = \pm\frac{1}{2}$ (spin) : caractérise l'électron, pas l'OA.

Hydrogène : l'énergie ne dépend que de n (n^2 OA dégénérées). Atome polyélectronique : elle dépend de n et ℓ (les 3 OA np, les 5 OA nd sont dégénérées).

Couche n	Sous-couches	OA par sous-couche ($2\ell+1$)	OA par couche (n^2)	Électrons max. ($2n^2$)
1 (K)	$1s$	1	1	2
2 (L)	$2s$, $2p$	1, 3	4	8
3 (M)	$3s$, $3p$, $3d$	1, 3, 5	9	18
4 (N)	$4s$, $4p$, $4d$, $4f$	1, 3, 5, 7	16	32

Règles de remplissage (état fondamental) R

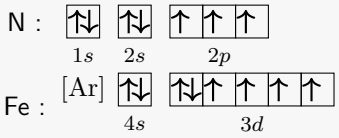
1. **Pauli** : deux électrons d'un atome ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques identiques : une OA contient au plus 2 électrons, de spins opposés (s : 2, p : 6, d : 10, f : 14 électrons).
2. **Klechkowski** : les sous-couches se remplissent par $n+\ell$ croissant, puis n croissant à $n+\ell$ égal : $1s\,2s\,2p\,3s\,3p\,4s\,3d\,4p\,5s\,4d\,5p\,6s\,4f\,5d\,6p\ldots$
3. **Hund** : dans des OA dégénérées, les électrons occupent le maximum d'OA, avec des spins parallèles (spin total maximal).



Ordre de Klechkowski : suivre les flèches ($n+\ell$ constant).

Remarque

- Notation abrégée avec le gaz noble précédent : Fe ($Z=26$) $=[\mathrm{Ar}]\,4s^2\,3d^6$.
- **Exceptions** (sous-couches d demi-remplies ou pleines plus stables) : Cr $[\mathrm{Ar}]\,3d^5\,4s^1$, Cu $[\mathrm{Ar}]\,3d^{10}\,4s^1$.
- Énergies voisines : $4s \simeq 3d$, $5s \simeq 4d$, $6s \simeq 4f \simeq 5d$.



Cases quantiques (Hund) : N a 3, Fe a 4 électrons célibataires.

Électrons de valence, ions monoatomiques R

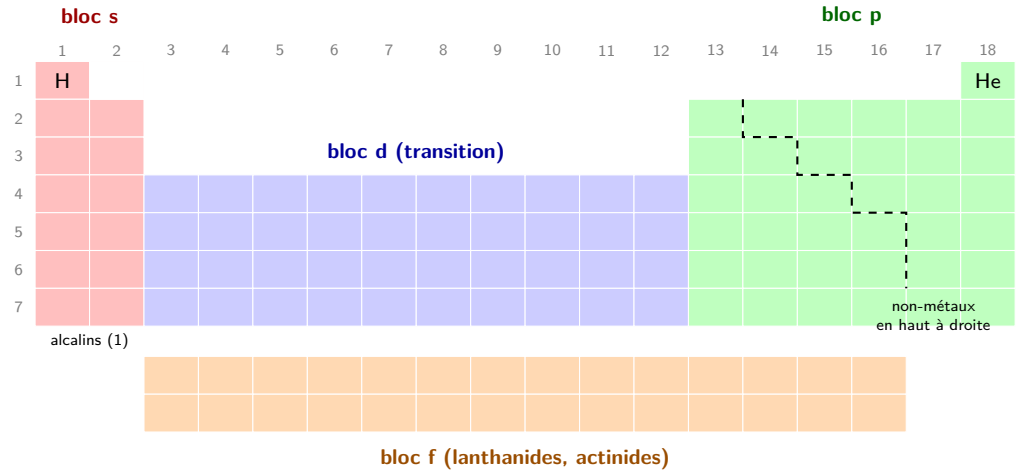
- **Électrons de valence** : ceux de la couche de n le plus élevé et ceux d'une sous-couche $(n-1)d$ incomplète ; les autres sont des électrons de **cœur**. Pour une configuration de valence $ns^x\,(n-1)d^y\,np^z$: $n_v = x+z$ ($+y$ si $y<10$). Seuls les électrons de valence interviennent en chimie.
- Blocs s et p : l'ion le plus courant a la configuration du gaz noble le plus proche (Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cl^-, O^{2-}, N^{3-}).
- Cations des métaux de transition : on retire d'abord les électrons de n le plus élevé (ns avant $(n-1)d$) : Fe^{2+} $[\mathrm{Ar}]\,3d^6$, Fe^{3+} $[\mathrm{Ar}]\,3d^5$, Zn^{2+} $[\mathrm{Ar}]\,3d^{10}$.

IV Classification périodique

Architecture (18 colonnes, UICPA) R M

Éléments rangés par Z croissant. **Période** (ligne) n : remplissage de ns à np ; 2 éléments (période 1), 8 (périodes 2 et 3 : ns, np), 18 (périodes 4 et 5 : $ns, (n-1)d, np$). Même **colonne** : même configuration de valence, propriétés chimiques voisines (**famille**). **Blocs** : s (colonnes 1–2 et He), d (3–12), p (13–18), f (lanthanides, actinides).

Position à partir de Z : période $=n_{\max}$; bloc = dernière sous-couche remplie (Klechkowski) ; colonne $=n_v$ (blocs s et d), n_v+10 (bloc p). Ex. : S ($Z=16$), $[\mathrm{Ne}]\,3s^2\,3p^4$: période 3, colonne 16.



★ À retenir

Colonne	Famille	Valence	Propriétés
1	alcalins (sauf H)	ns^1	très électropositifs, réducteurs forts, E_I faible, ions M^+
2	alcalino-terreux	ns^2	électropositifs, bons réducteurs, ions M^{2+}
3–12	métaux de transition	$ns^2(n-1)d^x$	composés colorés, nombreux n.o., catalyseurs, complexes
15	pnictogènes	ns^2np^3	N, P, As… (semi-conducteurs dopés)
16	chalcogènes	ns^2np^4	anions divalents X^{2-}, n.o. usuel $-II$
17	halogènes	ns^2np^5	très électronégatifs, oxydants, ions X^-, molécules X_2
18	gaz nobles	ns^2np^6	couche de valence saturée, très peu réactifs

V Évolution des propriétés atomiques

Définition — Charge effective, énergie d'ionisation, affinité électronique R

- **Charge effective** $Z^* = Z - \sigma$: les électrons internes font **écran** ; Z^* croît le long d'une période, varie peu dans une colonne.
- **Énergie de 1re ionisation** : $E_{I1} > 0$ pour $X_{(g)} \longrightarrow X_{(g)}{}^+ + e^-$ (atome isolé, état fondamental). Les E_I successives croissent, avec un saut quand on atteint les électrons de cœur (le rang du saut donne n_v).
- **Affinité électronique** A_e : $X_{(g)} + e^- \longrightarrow X-_{(g)}$, $\Delta H = -A_e$; grande pour les halogènes ($A_e(\mathrm{Cl}) = 3{,}6\,\mathrm{eV}$).

Électronégativité χ R

Aptitude d'un atome *engagé dans une liaison* à attirer les électrons de cette liaison (sans dimension).

- **Pauling** (D_{XY} : énergie de dissociation de la molécule diatomique XY ; référence $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}20$) :

$$\chi_A - \chi_B = \lambda\sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}} \qquad \lambda = 1 \ (D \text{ en eV}), \quad \lambda = 0{,}102 \ (D \text{ en kJ.mol}^{-1})$$

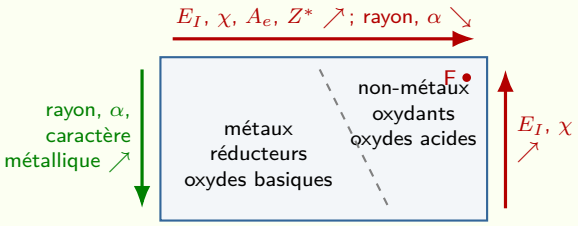
▶ **Mulliken** : $\chi_M = 0{,}317\,\dfrac{E_{I1}+A_e}{2}$ (énergies en eV) ; **Allred-Rochow** : $\chi \propto Z^*/r^2$.

Définition — Rayons, polarisabilité R

▶ Rayon **covalent** (moitié d'une liaison A–A), **métallique**, de **Van der Waals** (moitié de la distance entre atomes non liés voisins), **ionique**.

▶ Cation plus petit que l'atome ($r(\mathrm{Na}) = 186$, $r(\mathrm{Na^+}) = 102\,\mathrm{pm}$) ; anion plus gros ($r(\mathrm{Cl}) = 99$, $r(\mathrm{Cl^-}) = 181\,\mathrm{pm}$).

▶ **Polarisabilité** α : aptitude du nuage à se déformer, $\vec{p}_{\text{induit}} = \alpha\vec{E}$; croît avec la taille ($\mathrm{I^-}$ très polarisable, $\mathrm{F^-}$ peu).



Remarque

Propriétés chimiques. Les métaux (80 % des éléments, à gauche et au centre) sont réducteurs (maximum : alcalins) et leurs oxydes sont basiques ($\mathrm{Na_2O + H_2O \longrightarrow 2\,Na^+ + 2\,HO^-}$) ; les non-métaux (en haut à droite) sont oxydants (dihalogènes, de $\mathrm{F_2}$ à $\mathrm{I_2}$ décroissant) et leurs oxydes acides ($\mathrm{SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4}$) ; $\mathrm{Al_2O_3}$, ZnO sont amphotères.

Ordres de grandeur

▶ Rayon d'un atome $\sim 100\,\mathrm{pm}$, d'un noyau $\sim 10^{-15}\,\mathrm{m}$; $1\,\mathrm{eV} = 1{,}602\times10^{-19}\,\mathrm{J}$, soit $96{,}5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; $hc \approx 1240\,\mathrm{eV\cdot nm}$.

▶ E_{I1} : de $4\,\mathrm{eV}$ (K) à $24{,}6\,\mathrm{eV}$ (He) ; χ : de 0,8 (Cs, K) à 3,98 (F), O 3,44, Cl 3,16, N 3,04, C 2,55, H 2,20.

▶ Raies de Balmer visibles : $H_\alpha = 656\,\mathrm{nm}$ (rouge) à $H_\delta = 410\,\mathrm{nm}$; doublet jaune du sodium $589\,\mathrm{nm}$.

VI Méthodes et pièges

☞ Méthode — De Z aux propriétés M

1. Écrire la configuration par Klechkowski (penser aux exceptions Cr, Cu), puis la réécrire par n croissant ; abréger avec le gaz noble.
2. Repérer électrons de valence et de cœur, dessiner les cases quantiques de valence (Hund) : électrons célibataires, paramagnétisme.
3. En déduire période, bloc, colonne, famille ; l'ion stable le plus probable.
4. Comparer deux éléments (E_I, χ, rayon) avec la position relative dans le tableau, en justifiant par Z^* et n.

✗ Attention, erreurs fréquentes

▶ Pour un cation de transition, retirer d'abord les électrons $4s$ (et non $3d$) : $\mathrm{Fe^{2+}}$ est $[\mathrm{Ar}]\,3d^6$, pas $[\mathrm{Ar}]\,4s^2\,3d^4$.

▶ $\ell \leq n-1$: les OA $1p$ ou $2d$ n'existent pas ; une OA est définie par 3 nombres quantiques, un électron

par 4.

- Ne pas confondre énergie d'ionisation ($13{,}6\,\mathrm{eV}$, positive) et énergie du niveau fondamental ($-13{,}6\,\mathrm{eV}$).
- Ritz : $p > n$; n fixé définit la série (Lyman $n = 1$, Balmer $n = 2$, Paschen $n = 3$) ; convertir les eV en joules.
- Anomalies de E_{I1} : B $<$ Be (électron p seul), O $<$ N (sous-couche $2p^3$ demi-remplie).

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais calculer une masse molaire à partir des abondances isotopiques.
- ☐ Je sais relier une raie spectrale à une transition entre niveaux (E_n, Ritz, hydrogénoïdes).
- ☐ Je connais les nombres quantiques, leurs valeurs permises et le nombre d'OA par sous-couche.
- ☐ Je sais établir une configuration (Pauli, Klechkowski, Hund) et les cases quantiques de valence.
- ☐ Je sais prévoir la formule des ions monoatomiques usuels.
- ☐ Je sais situer un élément (période, bloc, colonne) et nommer les familles.
- ☐ Je sais décrire et justifier l'évolution de E_I, χ, rayon, polarisabilité dans la classification.