

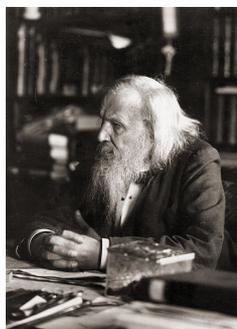
1 – STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

AU MOYEN-ÂGE, l'alchimie distinguait, sur des critères relevant davantage de la magie que de la science, les *fumées*, les *esprits*, les *eaux*, les *huiles*, les *acides* : « esprit de Libavius » (chlorure d'étain), « safran de Mars » (acide éthanoïque), « laine philosophique » (oxyde de zinc), « cristaux de Lune » (nitrate d'argent)...

La chimie est née en tant que science vers la fin du 18^e siècle, avec l'identification des premiers éléments chimiques et l'énoncé de leur conservation par LAVOISIER. Celui-ci préconisa une nomenclature raisonnée, avec l'usage systématique des suffixes (-yde, -ure, -ique, -ate...). Le symbole chimique fut introduit vers 1814 par BERZELIUS.

Au cours du 19^e siècle, de plus en plus d'éléments furent identifiés, et le problème de leur classement commença à se poser. De nombreuses classifications (en hélice, en tableau...) furent proposées, mais avaient toutes le défaut de n'être pas du tout prédictives. Dmitri MENDELEIEV proposa une classification dont l'architecture permettait de mettre en évidence les similitudes des propriétés physiques et chimiques de certains éléments. Elle comportait des cases vides, correspondant à des éléments non encore découverts, mais dont MENDELEIEV postulait l'existence. En outre, MENDELEIEV avait prévu, avec une remarquable précision, les propriétés du germanium, qui ne fut découvert et isolé que 15 ans plus tard. Cette classification est encore utilisée, à peine modifiée, par les chimistes contemporains.

La théorie actuelle des atomes permet de justifier la forme de la classification de MENDELEIEV, et d'expliquer la similitude de réactivité des éléments appartenant à une même famille. Elle repose sur l'idée fondamentale que les grandeurs physiques ne peuvent pas prendre toutes les valeurs possibles, mais seulement certaines bien particulières, autrement dit qu'elles sont *quantifiées*; cette notion, à partir de laquelle toute la théorie quantique s'est bâtie, a été proposée par Max PLANCK au tout début du 20^e siècle.



source : Serge Lachimov

Dmitri MENDELEIEV (1834 - 1907)
chimiste russe



source : Spaarnestad Photo

Max PLANCK (1858 - 1947)
physicien allemand

Vidéo de révision sur les atomes : <https://go.screenpal.com/watch/c0VnF1VwhQa>

Vidéo sur les spectres atomiques : <https://go.screenpal.com/watch/c0VnFGVwhIQ>

Plan du chapitre

1	Description des atomes	3
1.1	Modèles historiques de l'atome	3
1.2	Atomes et éléments chimiques	4
1.3	Spectres atomiques	7
1.4	Sous-couches électroniques	10
1.5	Orbitales atomiques	11
2	Classification périodique et configuration électronique	12
2.1	Électrons de cœur et électrons de valence	12
2.2	Classification périodique	13
2.3	Configuration électronique de valence	14
2.4	Blocs et familles	18
2.5	Ions usuels	20
3	Propriétés atomiques	20
3.1	Éléments naturels et artificiels	20
3.2	Caractère métallique	21
3.3	Électronégativité	22
3.4	Taille des atomes et polarisabilité	24
4	Annexes	26
4.1	La radioactivité	26
4.2	Modèle quantique des atomes	31

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformation de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>C.1.1. Constitution et cohésion au sein des atomes</p> <p>Modélisation quantique de l'atome.</p> <p>Constitution de l'atome. Spectre de raies atomiques et quantification des niveaux énergétiques électroniques. Notion d'orbitale atomique : probabilité de présence des électrons, allure des orbitales atomiques s et p.</p> <p>Classification périodique et configuration électronique : électrons de cœur, électrons de valence.</p> <p>Lien entre propriétés atomiques et tableau périodique : électronégativité, polarisabilité.</p>	<p>Relier longueurs d'onde d'émission ou d'absorption et diagramme des niveaux énergétiques. Citer les ordres de grandeur des énergies d'ionisation et des distances caractéristiques de l'atome.</p> <p>Établir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental à partir de son numéro atomique pour les trois premières périodes. En déduire la configuration électronique des ions monatomiques usuels. Établir la configuration électronique de valence d'un atome à partir du tableau périodique (bloc f exclu).</p> <p>Comparer les électronégativités et les polarisabilités de deux atomes à partir des positions des éléments associés dans le tableau périodique.</p>
<p>C.2.3. Application aux transformations modélisées par des réactions d'oxydoréduction</p> <p>Oxydants et réducteurs, nombre d'oxydation.</p>	<p>Lier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique.</p>

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



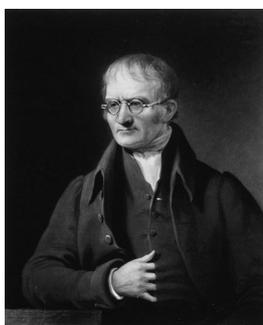
- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Description des atomes

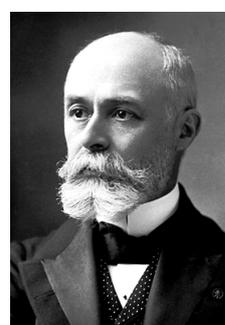
1.1 Modèles historiques de l'atome

La théorie atomique a été proposée par le philosophe grec DÉMOCRITE (vers -400) dans une théorie novatrice à plus d'un titre, puisqu'elle rompait tout à la fois avec la description d'un monde composé des quatre éléments, et envisageait l'existence du vide. Ces spéculations restaient toutefois purement intellectuelles, puisqu'il n'était ni dans l'esprit ni à la portée des Grecs de cette époque de réaliser des expérimentations physiques sur le sujet. La théorie atomique a été proposée à nouveau en 1803 par John DALTON, rapidement soutenue par Amedeo AVOGADRO, mais elle a mis près d'un siècle à être acceptée par l'ensemble de la communauté scientifique. Il s'est avéré que l'atome (qui signifie « insécable » en grec) est en réalité composé de plusieurs types de particules ; l'électron a été le premier identifié par Joseph John THOMSON, qui en a mesuré le rapport de la masse sur la charge en 1897. Dans le même temps, le phénomène de la radioactivité a été observé et décrit par Henri BECQUEREL. Au début du 20^e siècle, l'ensemble des faits expérimentaux relatifs aux atomes a conduit à proposer les premiers modèles de l'atome. L'inadéquation de ceux-ci avec certains aspects du comportement des atomes a été l'une des causes de l'émergence d'une physique nouvelle, celle de l'infiniment petit, la physique quantique¹. Les applications issues de la théorie atomique sont innombrables : les utilisations – tant civiles que militaires – de la radioactivité, les techniques spectroscopiques, les lasers, sans compter les progrès qu'elle a permis de faire à la théorisation des processus chimiques et biologiques.



gravure de C. Turner, Library of Congress

John DALTON (1766 - 1844)
chimiste et physicien anglais



source : fondation Nobel

Henri BECQUEREL (1852 - 1908)
physicien français

Les premiers modèles scientifiques de l'atome datent du début du siècle, c'est-à-dire avant la découverte des particules qui en composent le noyau. À cette époque, on savait qu'un atome était constitué de charges positives et d'électrons, depuis leur mise en évidence par Thomson. Deux théories avaient alors été proposées.

- Dans le modèle globulaire² proposé par THOMSON et LORENZ en 1903, l'atome est une sphère contenant tout à la fois des charges positives et négatives en interaction. Les charges négatives sont les électrons, qui vibrent à l'intérieur des atomes. Cette théorie reposait sur les résultats de l'électromagnétisme, discipline complètement achevée vers 1875 avec l'établissement des équations de MAXWELL, et donnait une interprétation satisfaisante des propriétés d'émission de lumière par les atomes.
- Dans le modèle planétaire, proposé par PERRIN³ en 1901, des électrons chargés négativement, se trouvent en orbite autour d'un noyau, de petite taille et chargé positivement.

Ernest RUTHERFORD⁴, a réalisé une expérience historique en 1911, qui a montré que le modèle globulaire n'est pas satisfaisant. Dans cette expérience, une très mince feuille d'or, de quelques milliers de couches atomiques

1. Avec la relativité générale, qui s'intéresse à la structure de l'infiniment grand, cette théorie a été l'une des plus grandes révolutions scientifiques de tous les temps.

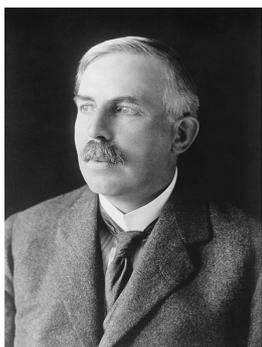
2. Ce modèle est appelé en anglais le modèle du *plum pudding*.

3. Physicien peu connu du grand public, Jean PERRIN a pourtant eu une importante activité scientifique. Il a mis en évidence la charge négative des particules constituant les rayons cathodiques (qui se sont avérés être des électrons), déterminé la valeur du nombre d'Avogadro, été un des pionniers de la modélisation de l'atome, vérifié l'hypothèse d'Einstein sur la nature du mouvement brownien et étudié l'équilibre de sédimentation qui lui a valu le prix Nobel en 1926, et émis l'hypothèse que l'énergie libérée par les étoiles provient de la fusion nucléaire. Il a en outre été membre du gouvernement de Léon BLUM et, à ce titre, été le fondateur du CNRS en 1939.

4. RUTHERFORD était un expérimentateur hors pair, qui avait déjà eu le prix Nobel en 1908 pour ses travaux sur la radioactivité α et β . Il a dirigé le laboratoire Cavendish à Cambridge de 1919 à 1937, et en fit l'un des hauts lieux de la physique quantique par où passèrent la plupart des grands physiciens de l'époque.

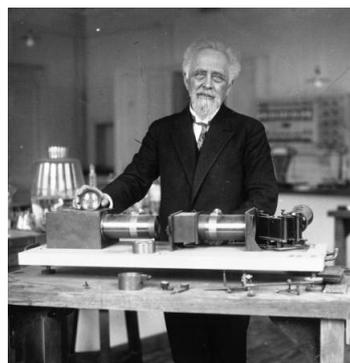
d'épaisseur, est bombardée par des particules α (des noyaux d'hélium ${}^4_2\text{He}$). Sur un écran fluorescent placé derrière la feuille, on constate que la majorité des impacts se situent dans l'axe du faisceau incident, c'est-à-dire que la majorité des particules α traversent la feuille d'or sans être déviées. Ceci ne peut s'expliquer que si la matière est composée d'une grande quantité de vide. L'expérience de Rutherford a permis d'évaluer que la dimension du noyau, c'est-à-dire de la partie massive de l'atome, est environ 10^4 fois plus petite que la dimension totale de l'atome.

Le modèle de Perrin, conforté par l'expérience de Rutherford, a infirmé la conception classique de l'atome comme un tout indivisible; de ce fait, au lieu d'une centaine d'éléments tous différents, la matière peut être décrite à l'échelle atomique comme des manières différentes d'assembler des électrons et des nucléons.



source : Library of Congress

Ernest RUTHERFORD (1871 - 1937)
physicien britannique



agence Meurisse, source : BNF

Jean PERRIN (1870 - 1942)
physicien français

Ce modèle souffre néanmoins de très graves insuffisances. En effet, il considère que l'électron est en orbite autour du noyau à la manière d'une planète autour du soleil⁵. Puisque l'électron est soumis à une force, d'après la loi de Newton, il possède une accélération non nulle. Or, la théorie électromagnétique prédit qu'une charge accélérée rayonne de l'énergie; dans le modèle de Perrin, l'électron sur son orbite devrait donc émettre de l'énergie, avec deux conséquences possibles également fausses :

- il perd sans cesse de l'énergie potentielle, et finit par s'écraser sur le noyau, ce qui est infirmé par le fait que la matière est stable et ne rayonne pas de lumière en permanence,
- il reste sur son orbite, auquel cas il peut émettre de l'énergie sans perdre d'énergie potentielle, autrement dit il peut émettre une quantité infinie d'énergie, ce qui est physiquement absurde.

1.2 Atomes et éléments chimiques

1.2.1 Constitution d'un atome

Un atome, dont la taille totale est de l'ordre du nanomètre ($0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$), est composé d'un **noyau**, de taille caractéristique de l'ordre du femtomètre ($1 \text{ fm} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ m}$), et d'**électrons** qui gravitent autour du noyau. Le noyau est composé de A particules appelées **nucléons**, qui regroupent deux types de particules différentes : les **protons** au nombre de Z et les **neutrons** au nombre de $N = A - Z$. Les caractéristiques des particules constitutives d'un atome sont données dans le tableau 1.

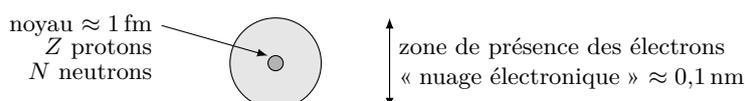


FIGURE 1 – Schématisation de la structure d'un atome.

5. La force de Coulomb, responsable de l'interaction attractive entre l'électron et le noyau, est mathématiquement analogue à la force d'attraction universelle entre masse identifiée par NEWTON.

Le nombre d'électrons autour du noyau est variable. À l'état neutre, il y a Z électrons, c'est-à-dire autant que de protons puisque leurs charges sont opposées. Les atomes peuvent néanmoins gagner ou perdre un ou plusieurs électrons, ce qui conduit à la formation d'**anions** (excès d'électron(s) donc charge globale négative), ou de **cations** (déficit d'électron(s) donc charge globale positive).

particule	masse (kg)	charge (C)	rayon (fm)
neutron	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0	1,2
proton	$1,67 \cdot 10^{-27}$	$e = 1,602 \cdot 10^{-19}$	1,2
électron	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$-e = -1,602 \cdot 10^{-19}$	≈ 0

TABLE 1 – Caractéristiques des particules constitutives de l'atome.

1.2.2 Éléments chimiques, nucléides, isotopes

Les propriétés chimiques d'un atome dépendent du nombre de protons du noyau, autrement dit du nombre Z appelé le **numéro atomique**. Ce nombre caractérise un **élément chimique**. Ainsi, les atomes pour lesquels $Z = 6$ constituent l'élément carbone C, les atomes de numéro atomique $Z = 26$ constituent l'élément fer. On connaît dorénavant près de 120 éléments chimiques, dont seuls 90 sont naturels⁶.

On appelle **nucléide** l'ensemble des atomes dont les noyaux ont la même valeur de Z et la même valeur de A . Un nucléide est symbolisé par l'écriture A_ZX , où X est le symbole de l'élément chimique correspondant à Z . On connaît 325 nucléides naturellement présents sur Terre, mais ce nombre est porté à environ 2000 en considérant les nucléides artificiels.

Il ressort de la comparaison entre le nombre connus d'éléments chimiques et de nucléides qu'un élément chimique est le plus souvent constitué de plusieurs nucléides, appelées **isotopes**. Les isotopes diffèrent par le nombre de neutrons présents dans le noyau ; en revanche, ils ont le même nombre de protons (donc d'électrons à l'état neutre). Des isotopes sont représentatifs d'un même élément chimique et ont donc les mêmes propriétés chimiques (à de minuscules nuances près) ; en revanche, ils peuvent avoir des propriétés physiques différentes.

Ainsi, l'élément étain Sn ($Z = 50$) possède-t-il 10 isotopes stables, de nombres de masse compris entre 112 et 124. De même, le carbone ($Z = 6$) possède plusieurs isotopes, dont trois existent à l'état naturel en proportions très différentes (table 3). Leurs propriétés physiques sont totalement différentes : l'isotope 13 est invisible en résonance magnétique nucléaire (une technique d'analyse) contrairement à l'isotope 12, et l'isotope 14 est radioactif.

isotope	protons	neutrons	abondance
${}^{12}_6\text{C}$	6	6	98,9%
${}^{13}_6\text{C}$	6	7	1,1%
${}^{14}_6\text{C}$	6	8	traces

TABLE 2 – Les isotopes de l'élément carbone.

Deux atomes ayant le même nombre de masse A mais des numéros atomiques Z différents sont appelés des **isobares** ; ils ont des propriétés chimiques et physiques complètement différentes. Il ne s'agit pas du même élément chimique : par exemple, ${}^{14}_6\text{C}$ est un atome de carbone, alors que ${}^{14}_7\text{N}$ est un atome d'azote.

1.2.3 Masse d'un nucléide, masse molaire d'un élément

Étant donné la faible masse d'un électron par rapport à un nucléon, la masse d'un atome est quasiment réductible à celle de son noyau, et ne dépend donc que du nombre A , qui est en conséquence appelé le **nombre de masse**.

Par convention, la mole a été définie comme le nombre d'atomes présents dans exactement 12 g de ${}^{12}_6\text{C}$. Ce nucléide comportant 6 neutrons et 6 protons, cela revient à dire que la masse molaire moyenne d'un nucléon est

6. La liste des éléments chimiques s'allonge au fur et à mesure de la création d'éléments de numéro atomique de plus en plus élevés dans des accélérateurs de particules dédiés à cette tâche, en particulier le laboratoire de Darmstadt en Allemagne.

$1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En conséquence, la valeur de A donne avec une bonne approximation la masse molaire du nucléide considéré⁷.

Le nombre de masse A d'un nucléide donne la valeur de la masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de ce nucléide.

Pour un élément chimique qui est naturellement présent sous forme d'un seul isotope (cas de l'oxygène par exemple), la masse molaire est donc directement donnée par le nombre de masse de cet isotope. Si en revanche un élément chimique existe naturellement sous forme de plusieurs isotopes en quantités notables, la masse molaire de l'élément est égale à la moyenne des nombres de masse de ces isotopes, pondérées par leurs abondances relatives. Par exemple, le carbone est présent naturellement sous forme de trois isotopes dont les abondances sont données dans le tableau 3.

isotope	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	$^{14}_6\text{C}$
abondance	98,9%	1,1%	traces

TABLE 3 – Abondance des isotopes du carbone.

La masse molaire du carbone naturel est donc : $M_{\text{C}} = x_{12}M_{12} + x_{13}M_{13} + x_{14}M_{14}$, qu'on peut approximer à $M_{\text{C}} = x_{12}M_{12} + x_{13}M_{13} = 0,989 \times 12 + 0,011 \times 13 = 12,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.2.4 Interactions entre particules constitutives d'un atome

Les particules au sein d'un atome sont en interaction les unes avec les autres par deux types de forces⁸. Les particules chargées sont en interaction électrostatique entre elles ; l'interaction est attractive entre les particules de charges opposées, et répulsive entre particules de même charge. C'est l'interaction électrostatique qui explique le confinement des électrons (chargés négativement) autour du noyau (chargé positivement).



James CHADWICK (1891 - 1974)
par Bortzells Esselte, fondation Nobel
physicien britannique

Il est clair, en revanche, que l'interaction électrostatique ne peut pas être à l'origine de la formation d'un noyau. En effet, elle est sans effet sur les neutrons et est répulsive entre les protons. Les nucléons sont liés entre eux par l'interaction forte, qui se distingue nettement de l'interaction électrostatique⁹ :

- elle agit identiquement sur les protons et les neutrons ;
- elle est nettement plus intense que l'interaction électrostatique (d'où son nom) : de l'ordre du MeV contre quelques eV ;
- sa portée n'excède pas environ 2 fm, alors que l'interaction électrostatique est de portée infinie.

Le fait que le neutron n'interagisse que par l'interaction forte – que sa portée très courte rend difficilement mesurable – est la raison pour laquelle cette particule n'a été découverte que beaucoup plus tard que l'électron ou le proton, qui sont facilement mis en évidence par l'interaction électrostatique. L'existence du neutron a été postulée par RUTHERFORD, et observé expérimentalement par James CHADWICK en 1932¹⁰.

7. Cela est d'autant plus vrai que le nucléide comporte un nombre proche de proton et de neutrons. Pour les nucléides lourds, qui comportent sensiblement plus de neutrons que de proton, cette propriété devient approximative car les neutrons ont une masse légèrement plus grande que les protons.

8. Ce paragraphe est hors-programme et purement culturel.

9. Selon la théorie actuelle, ces deux interactions sont cependant considérées comme deux manifestations différentes d'une interaction unique. À haute énergie (par exemple lors du Big Bang), interaction forte et interaction électrostatique sont indistinguables, mais elles se manifestent différemment à basse énergie. Pour être tout à fait exact, une troisième interaction, appelée interaction faible, est distincte des deux autres à basse énergie.

10. Cela lui valu le prix Nobel en 1935. CHADWICK a également été l'un des premiers à imaginer le principe de la bombe atomique, et a participé à sa mise au point au cours du projet Manhattan.

1.3 Spectres atomiques

1.3.1 Source de lumière à spectre continu

Analysons la lumière qui nous parvient du Soleil. Son spectre, c'est-à-dire l'énergie lumineuse émise en fonction de la longueur d'onde, dans un domaine de longueur d'onde autour du domaine visible a l'allure représentée sur la figure 2. Est également représentée la courbe théorique de l'énergie émise en supposant que la température de surface du Soleil soit voisine de 5800 K¹¹.

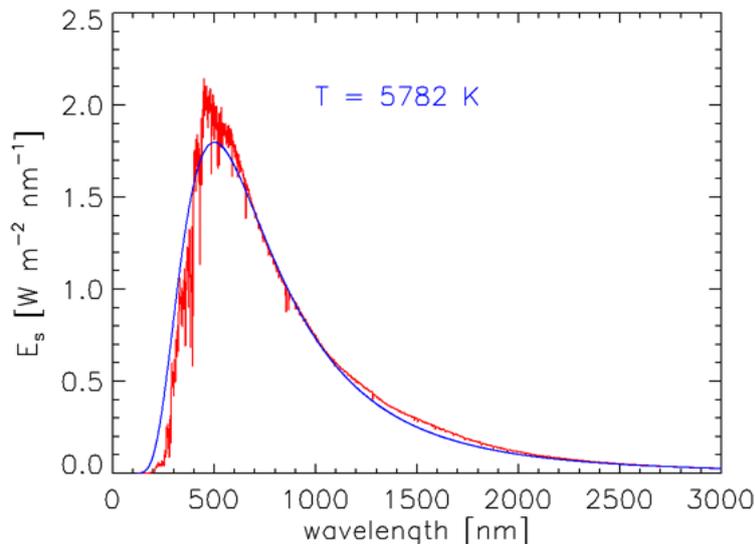


FIGURE 2 – Spectre solaire.

On constate que le Soleil émet de la lumière à toutes les longueurs d'onde dans la gamme représentée. Autrement dit, il émet des photons transportant toutes les énergies possibles dans la gamme d'énergie représentée : il s'agit d'un **spectre continu**.

1.3.2 Source de lumière à spectre discontinu

Considérons maintenant la lumière émise par une lampe à vapeur de sodium¹². Il s'agit d'un tube transparent rempli de vapeur de sodium, c'est-à-dire un gaz d'atomes de sodium sous une pression réduite. Soumis à une décharge électrique, les atomes absorbent de l'énergie puis la réémettent sous forme de photons. Le spectre d'émission d'une telle lampe a l'allure représentée sur la figure 3.

Ce spectre est totalement différent du spectre solaire : seules quelques longueurs d'onde sont émises dans la gamme représentée ; il s'agit d'un **spectre discontinu** ou encore **spectre discret**¹³. Une lampe qui émet un spectre discret est appelée une **lampe spectrale**. Beaucoup d'entre elles sont à base d'un gaz d'atomes (lampe à vapeur de sodium, à vapeur de mercure), mais les lasers sont aussi des lampes spectrales quoique le principe soit différent.

1.3.3 Interprétation d'un spectre discret : quantification de l'énergie dans les atomes

Comment interpréter le fait que les atomes de sodium, ou d'une façon générale n'importe quel atome ou molécule, ne puisse émettre que des photons d'énergie particulière ? Un postulat fondamental de la physique¹⁴

11. Le modèle utilisé est celui du corps noir, dont la théorie est largement hors programme, et ne sera pas discutée ici. Source : www.oceanopticsbook.info/view/light_and_radiometry/level_2/light_from_the_sun.

12. De telles lampes sont utilisées pour l'éclairage public : il s'agit des lampadaires qui émettent une lumière jaune-orangée.

13. Le terme *discret* en physique s'oppose au terme *continu*.

14. Un postulat est une hypothèse de base d'une théorie, qui n'est donc pas démontrée. Le mot postulat est utilisé en électromagnétisme (les postulats de Maxwell), mais pour d'autres théories, l'usage veut qu'on utilise des synonymes : les *axiomes* d'Euclide en géométrie plane, les *principes* de la thermodynamique, le *principe* fondamental de la mécanique.

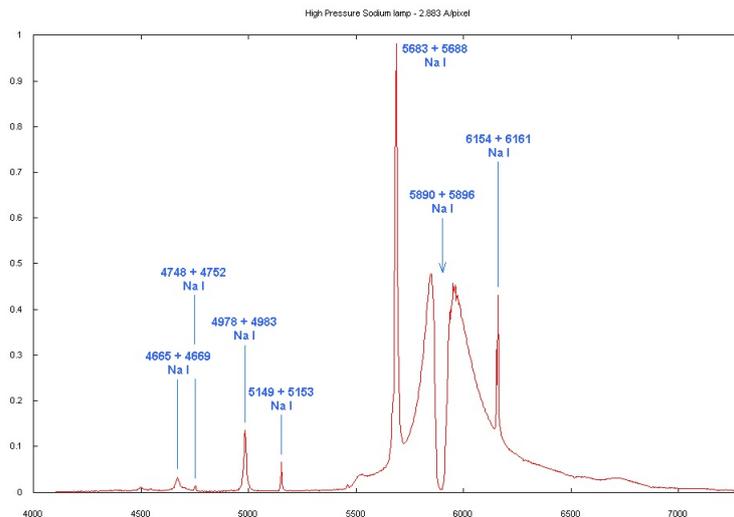


FIGURE 3 – Spectre d'une lampe à vapeur de sodium (unité en abscisses : nm).

est la **conservation de l'énergie**. Lors de l'émission d'un photon, qui porte une énergie $h\nu$, un atome ayant initialement l'énergie E_i a une énergie E_f inférieure à la fin du processus. La conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_i - h\nu = E_f \Leftrightarrow E_f - E_i = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Le fait que seules certaines longueurs d'onde soient émises signifie que seules certaines différences d'énergie $E_f - E_i$ soient envisageables pour les atomes. Autrement dit, l'énergie d'un atome, d'une molécule ou d'une façon générale de tout système à l'échelle atomique ou inférieure, ne peut pas prendre n'importe quelle valeur, mais seulement certaines bien particulières. On dit que l'énergie est quantifiée¹⁵. Les **énergies** possibles d'un atome se présentent sous forme de **niveaux discrets**. Le niveau d'énergie la plus basse est le **niveau fondamental** et les niveaux d'énergie supérieure sont les **niveaux excités**.

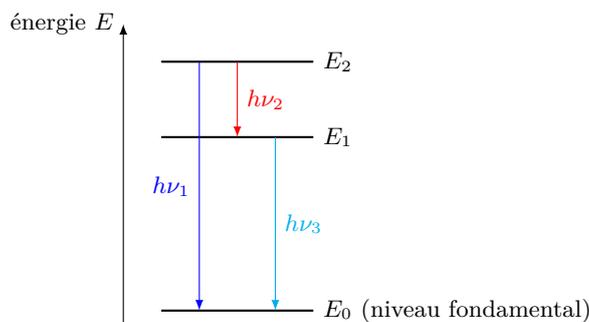


FIGURE 4 – Quantification de l'énergie et émission de photon.

L'émission d'un photon s'interprète alors comme la transition (passage) d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie inférieure, l'énergie du photon correspondant à la différence d'énergie entre ces deux niveaux. Dans le cas général, plusieurs transitions sont possibles et plusieurs longueurs d'onde sont émises¹⁶. Le cas d'un système à trois niveaux d'énergie est représenté sur la figure 4 avec émission possible de trois photons à partir de l'état d'énergie E_2 .

15. D'une façon générale, à l'échelle moléculaire ou à des échelles inférieures, toutes les grandeurs sont quantifiées, y compris l'espace et le temps.

16. Les choses deviennent rapidement compliquées, car tous les niveaux d'énergie d'un atome n'ont pas les mêmes propriétés, et certaines transitions ne donnent pas lieu à émission de photon, mais à dissipation de l'énergie sous forme de vibration ou autre.

La quantification de l'énergie est inexplicable par la mécanique classique, dans laquelle un système peut prendre n'importe quelle valeur de l'énergie (par exemple l'énergie cinétique E_c peut prendre n'importe quelle valeur, puisque la vitesse v peut prendre n'importe quelle valeur).

Le sodium émet deux raies très intenses à deux longueurs d'onde très proches : $\lambda_1 = 589,5924 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 588,9950 \text{ nm}$ (dans le domaine du jaune), qui correspondent à une désexcitation de deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 vers le même niveau d'énergie E_0 . La mesure de ces deux longueurs d'onde permet de déterminer l'écart énergétique entre les deux niveaux de départ. En effet, la conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$\left. \begin{array}{l} E_1 - E_0 = hc/\lambda_1 \\ E_2 - E_0 = hc/\lambda_2 \end{array} \right\} \Rightarrow E_2 - E_1 = hc \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)$$

Numériquement, on obtient $E_2 - E_1 = 3,4165 \cdot 10^{-22} \text{ J}$, qu'il est commode d'exprimer en électronvolt, avec la conversion $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, soit $E_2 - E_1 = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ eV} = 2,14 \text{ meV}$.

Remarquons au passage que les longueurs d'onde d'émission sont données avec 7 chiffres significatifs, ce qui est inhabituel pour une grandeur physique. Les mesures optiques sont parmi les plus précises qu'on sache réaliser, et il est courant d'obtenir des résultats avec un très grand nombre de chiffres significatifs¹⁷.

1.3.4 Spectre d'émission et spectre d'absorption

On a interprété l'émission d'un photon par un atome comme la libération d'énergie par l'atome lorsqu'il se désexcite d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie inférieure. On peut naturellement imaginer le processus inverse : en fournissant de l'énergie à l'atome, celui-ci subit une excitation d'un niveau d'énergie à un niveau d'énergie supérieure, avec absorption du photon.

Si on irradie de la vapeur de sodium, gaz composé d'atomes de sodium isolés, par de la lumière blanche, et qu'on analyse la lumière à la sortie de la vapeur, on obtient le **spectre d'absorption** du sodium. Celui-ci est donné en bas dans la figure 5. On constate l'absence de certaines longueur d'onde à la sortie (raies noires), correspondant aux longueurs d'onde associées aux photons absorbés par les atomes.

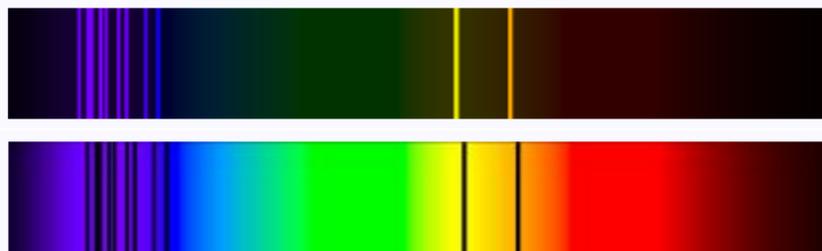


FIGURE 5 – Spectres d'émission et d'absorption de l'atome de sodium.

Il est clair sur la figure 5 que les spectres d'émission (en haut) et d'absorption (en bas) sont complémentaires : les longueurs d'onde que peut émettre l'atome de sodium sont les mêmes que celles qu'il peut absorber. Cela est totalement compatible avec l'interprétation par des niveaux d'énergie discrets de l'atome : ceux-ci étant donnés, la variation d'énergie d'une transition entre deux niveaux est la même en absorption (transition vers un niveau plus haut en énergie) et en émission (transition vers un niveau plus bas en énergie).

L'analyse des spectres d'émission est une technique d'identification de la présence de certains éléments chimiques, c'est la spectroscopie d'émission atomique. L'hélium, par exemple, a été identifié pour la première fois par ses raies d'absorption dans le spectre solaire. La composition des nuages interstellaires est déterminée par leur spectre d'absorption.

17. C'est la raison pour laquelle les transitions atomiques sont utilisées aujourd'hui pour définir les unités du système international. Ainsi, le mètre est directement défini à partir d'une longueur d'onde.

1.4 Sous-couches électroniques

On admet que, pour des émissions ou absorptions dans le visible ou l'ultraviolet, les énergies mises en jeu correspondent à des modifications de l'énergie d'un électron de l'atome. La transition d'un niveau d'énergie à un autre correspond donc à une **transition électronique**¹⁸.

Par conséquent, l'énergie des électrons dans un atome est quantifiée. Les niveaux d'énergie des électrons dans les atomes s'appellent des **sous-couches électroniques**. Par abus de langage, on dit qu'un électron se trouve « dans » une sous-couche donnée pour signifier qu'il a l'énergie correspondant à cette sous-couche.

L'analyse des transitions électroniques (largeur des raies d'émission, intensité, etc) ont permis de mettre en évidence que toutes les sous-couches n'ont pas les mêmes propriétés. Elles peuvent se ranger en 4 familles, désignées chacune par une lettre minuscule : s, p, d et f. D'autre part, on a pu mettre en évidence que,

Dans une sous-couche donnée, il y a un nombre d'électrons qui ne peut excéder une valeur maximale, nombre qui dépend de la nature de la sous-couche.

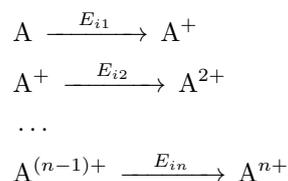
type de sous-couche	s	p	d	f
nombre maximum d'électrons	2	6	10	14

TABLE 4 – Nombre maximal d'électrons selon le type de sous-couche.

Sachant que les transitions électroniques permettent l'émission ou l'absorption de photons dans le domaine visible ou du proche ultraviolet, on peut évaluer l'ordre de grandeur des écarts ΔE entre les niveaux d'énergie électronique autrement dit entre les sous-couches. Un photon visible ayant une longueur d'onde de l'ordre de $\lambda = 500 \text{ nm}$:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \approx 4 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,5 \text{ eV}$$

L'**énergie d'ionisation** est à l'énergie qu'il faut fournir à un atome pour lui arracher un électron. On définit autant d'énergies d'ionisation qu'il y a d'électrons dans l'atome : énergie de première ionisation E_{i1} , de deuxième E_{i2} , etc.



L'ionisation d'un électron correspond à l'excitation maximale possible : il est envoyé « à l'infini » et sort complètement de la sphère d'influence du noyau. L'énergie de première ionisation est de l'ordre de $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui signifie qu'il faut de l'ordre de 500 kJ pour ioniser 1 mol d'atomes.

Par exemple, l'ionisation du sodium peut être réalisé par l'absorption d'un photon de longueur d'onde $241,5 \text{ nm}$; l'énergie d'ionisation est donc $E_i = hc/\lambda = 8,22 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 5,14 \text{ eV}$. Pour obtenir l'énergie d'ionisation en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, il faut multiplier par le nombre d'Avogadro : $E_i = 495 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

18. De la lumière peut-être émise dans d'autres domaines spectraux. Les photons dans le domaine des rayons γ ou X correspondent à des transitions nucléaires : c'est le noyau de l'atome qui passe d'un niveau d'énergie à un autre. Dans le domaine des IR ou des micro-ondes, il s'agit de transitions associées à des modifications des liaisons covalentes, sur lesquelles on reviendra dans le chapitre sur la spectroscopie.

1.5 Orbitales atomiques

1.5.1 Définition et remplissage

Pour décrire un système relevant de la physique quantique (par exemple un atome), on ne peut plus énoncer simplement ses coordonnées (x, y, z) en fonction du temps t , car elles ne sont pas connues avec précision, non pas en raison de limitations expérimentales, mais du fait des propriétés intrinsèques de la matière à l'échelle atomique. En d'autres termes, il est impossible de déterminer la trajectoire d'un électron en interaction avec un noyau. Il est en revanche possible de calculer la **probabilité de présence** d'un électron dans une certaine portion de l'espace.

La résolution de l'équation fondamentale qui régit les systèmes quantiques (équation de Schrödinger) pour le système constitué d'un électron en interaction avec le noyau permet d'obtenir une fonction mathématique, appelé une **orbitale atomique** (OA) qui décrit cet électron. Elle permet de calculer la probabilité de présence de l'électron autour du noyau. Par abus de langage, on dit qu'un électron se trouve « dans » ou « remplit » une orbitale atomique donnée pour signifier qu'il est décrit par cette orbitale atomique.

Une orbitale atomique peut être remplie par :

- 0 électron, et l'orbitale atomique est dite **vacante**,
- 1 électron, qui est dit **célibataire**,
- 2 électrons, qui constitue une **paire d'électrons** ou **doublet d'électrons**.

Une orbitale atomique ne peut jamais décrire plus de deux électrons, ce qui revient à dire qu'il peut y avoir au maximum 2 électrons dans une orbitale atomique. Ceci est un cas particulier du **principe de Pauli**.

En BCPST, il importe de savoir la probabilité de présence des électrons des sous-couches s et p, ce qui permettra de décrire la formation des liaisons covalentes dans les molécules courantes. On ne va donc s'intéresser qu'à l'aspect spatial des orbitales atomiques (leur « forme »). Conventionnellement, on représente une orbitale atomique en dessinant le volume dans lequel on a une certaine probabilité (par exemple 95%) de trouver l'électron décrit par cette orbitale atomique.

1.5.2 Orbitales atomiques s

Une sous-couche de type s contient **une seule orbitale atomique de type s**. Un électron dans une orbitale atomique s a une probabilité de 95% de se trouver dans un volume sphérique centrée sur le noyau.

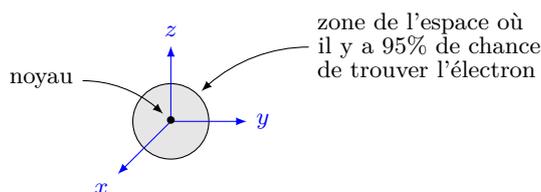


FIGURE 6 – Localisation d'un électron de type s.

1.5.3 Orbitales atomiques p

Une sous-couche de type p contient 3 orbitales atomiques notées p_x , p_y et p_z . Pour une orbitale atomique de type p, volume dans lequel l'électron a 95% de chance de se trouver est constitué de deux sous-volumes « ovoïdes » symétriques par rapport au noyau et orientés le long d'une direction particulière. Les 3 OA d'une sous-couche de type p sont orientées selon 3 directions orthogonales. Il est d'ores et déjà évident qu'un électron décrit par une orbitale atomique de type p a une direction privilégiée d'interaction avec le milieu extérieur, contrairement à un électron dans une orbitale atomique de type s.

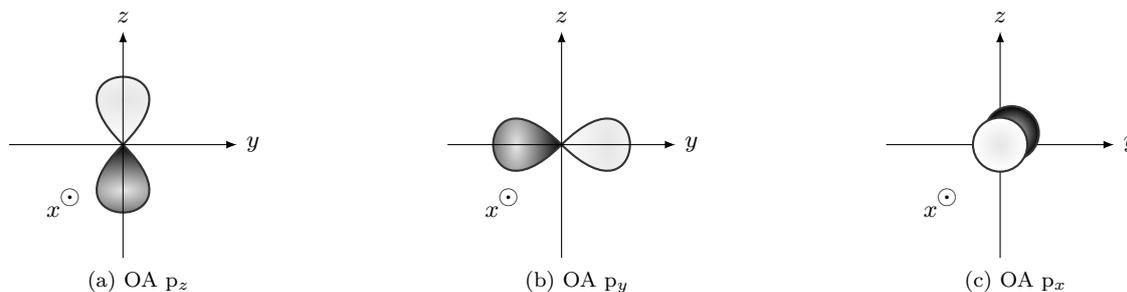


FIGURE 7 – Localisation d'un électron de type p.

Par convention, les deux lobes d'une OA p sont représentés avec des couleurs différentes, par exemple noire et blanche. Cela n'aura pas d'utilité en BCPST, mais doit être respecté.

1.5.4 Orbitales atomiques d et f

Une sous-couche d contient 5 orbitales atomiques et une sous-couche f en contient 7. Leurs formes sont encore plus complexes, avec respectivement 4 et 8 lobes.

1.5.5 Conclusion sur le remplissage des sous-couches

Le remplissage des sous-couches peut être résumé par le tableau suivant.

type de sous-couche	s	p	d	f
nombre d'OA	1	3	5	7
nombre maximum d'électrons	2	6	10	14

TABLE 5 – Résumé du remplissage des sous-couches.

2 Classification périodique et configuration électronique

2.1 Électrons de cœur et électrons de valence

Le tableau 6 donne les valeurs des énergies d'ionisation du sodium et de l'aluminium. On constate que, dans le cas du sodium Na, les énergies de première et de deuxième ionisation ne sont pas du tout du même ordre de grandeur : la seconde ionisation est de l'ordre de 10 fois plus difficile que la première. Cela signifie que le deuxième électron arraché est beaucoup plus fortement lié au noyau que le premier. Dans le cas de l'aluminium, les trois premières énergies d'ionisation sont d'ordre de grandeur comparables, alors que la quatrième est nettement plus grande. À nouveau cela montre que le 4^e électron arraché est nettement plus fortement lié au noyau que les trois premiers.

élément	E_{i1}	E_{i2}	E_{i3}	E_{i4}
Na	496	4560		
Al	577	1816	2881	11600

TABLE 6 – Énergies d'ionisation successives en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ du sodium et de l'aluminium.

- tous les éléments de la colonne 16 forment un composé hydrogéné de la forme AH_2 : H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te ;
- tous les éléments de la colonne 5 forment un hémipentaoxyde (formule A_2O_5) : V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 .

Il apparaît que la raison de cette périodicité provient de ce que les éléments d'une même colonne ont le même nombre d'électrons de valence, dans le même type de sous-couche électronique.

Cette constatation, dorénavant confirmée par la théorie, implique qu'il existe plusieurs sous-couches de chaque type (s, p, d et f), qui sont numérotées par un nombre entier, noté usuellement n , et appelé le **nombre quantique principal**. On les note les sous-couche 1s, 2s, etc. Le passage d'une ligne à l'autre dans la classification périodique a lieu lorsqu'on commence à remplir une sous-couche de type s de nombre quantique principal une unité plus grande.

2.3 Configuration électronique de valence

2.3.1 Définition

La **configuration électronique** d'un atome est la façon dont les électrons se répartissent dans les orbitales atomiques de l'atome : quelles sont celles qui sont occupées et par combien d'électrons (1 ou 2) ?

L'atome est dit être dans son **état fondamental** quand la configuration électronique est telle que l'**énergie de l'atome est minimale** ; cet état est **unique**. Si l'énergie de l'atome n'est pas la plus basse possible, l'atome est dans un **état excité**. Il y a un grand nombre d'états excités possibles, qui correspondent à toutes les configurations différentes de la configuration fondamentale. À la limite, un électron peut quitter l'atome ; on dit que l'atome est **ionisé**.

La configuration de l'atome dans l'état fondamental peut être trouvée à l'aide d'un ensemble de règles, appelées **règles de remplissage** ou règles de l'*Aufbau* (*construction* en Allemand).

En chimie, seule la **configuration électronique de valence** (limitée aux sous-couches de valence) a un intérêt, puisque seuls les électrons de valence sont impliqués dans les processus chimiques. Il est possible de retrouver la configuration électronique de valence d'un élément connaissant sa place dans la classification périodique ; en BCPST, il faut :

- savoir trouver sans l'aide de la classification la configuration électronique d'un élément des trois premières périodes,
- savoir trouver la configuration électronique de valence avec la classification ou la position dans la classification pour les éléments des périodes suivantes.

2.3.2 Remplissage des sous-couches, règle de Klechkowski

Le bon sens, pour trouver la configuration électronique à l'état fondamental, c'est-à-dire celle d'énergie minimale, est de dire que **les électrons occupent les sous-couches les plus basses en énergie, et les remplissent par ordre d'énergie croissante**. C'est la règle de Klechkowski. L'ordre énergétique des sous couches est donné sur la figure ??, mais l'ordre de certaines sous-couches proches en énergie peuvent parfois être inversé. Il est impératif de connaître l'ordre énergétique des premières sous-couches : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p.

La description de la configuration électronique se fait en écrivant toutes les sous-couches occupées dans leur ordre de remplissage et en indiquant en exposant le nombre d'électrons qu'elles contiennent. On peut par ailleurs faire une représentation schématique du remplissage des sous-couches selon différentes conventions, dont celle utilisée dans ce cours est décrite ci-dessous.

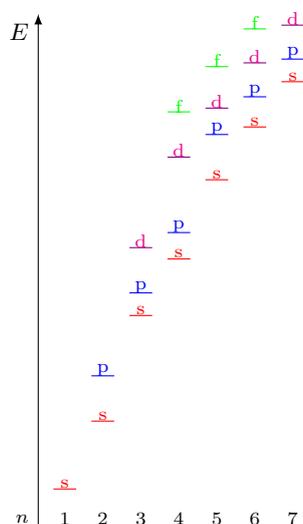


FIGURE 9 – Ordre énergétique des sous-couches.

- Les sous-couches sont représentées sur un axe d'énergie croissante.
- Dans une sous-couche, on représente chaque orbitale atomique par un trait.
- Un électron est représenté par une flèche positionnée dans son orbitale. Celle-ci ne peut contenir que 2 électrons au maximum, qu'on représente alors par deux flèches opposées.

Déterminons la configuration à l'état fondamental des premiers éléments de la classification périodique, c'est-à-dire ceux de plus petit numéro atomique, à l'état neutre.

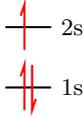
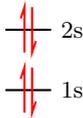
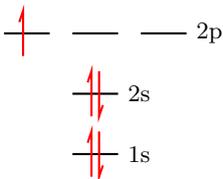
élément	nombre d'électrons	configuration	remplissage
H ($Z = 1$)	1	$1s^1$	 1s
He ($Z = 2$)	2	$1s^2$	 1s
Li ($Z = 3$)	3	$1s^2 2s^1$	 2s  1s
Be ($Z = 4$)	4	$1s^2 2s^2$	 2s  1s
B ($Z = 5$)	5	$1s^2 2s^2 2p^1$	 2p  2s  1s

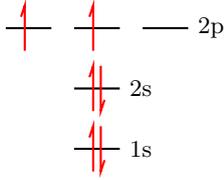
TABLE 7 – Configurations à l'état fondamental des éléments de l'hydrogène au bore.

Il ne faut jamais oublier que la règle de Pauli est observée : il y a **au plus deux électrons par orbitale atomique**. D'une façon générale, à l'état fondamental, **les électrons remplissent totalement une sous-couche avant de commencer à remplir la sous-couche suivante** (conséquence de la règle de Klechkowski).

2.3.3 Règle de Hund

Pour l'atome de carbone (6 électrons), le sixième électron peut se placer dans l'orbitale atomique 2p déjà occupée, ou dans une des deux autres orbitales atomiques 2p, toutes les trois ayant la même énergie.

La règle de Hund stipule que **l'état de plus basse énergie** est celui où le nombre d'orbitales atomiques remplies par une paire d'électrons est minimal²⁰. Cela implique qu'on commence par mettre un électron dans chacune des orbitales atomiques d'une même sous-couche, avant de commencer à les **appairer** (faire une paire).

élément	nombre d'électrons	configuration	remplissage
C ($Z = 6$)	6	$1s^2 2s^2 2p^2$	 2p  2s  1s

20. On peut en effet montrer que la formation d'une paire d'électrons nécessite un apport d'énergie.

élément	nombre d'électrons	configuration	remplissage
N ($Z = 7$)	7	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow \downarrow$ 2p $\uparrow \downarrow$ 2s $\uparrow \downarrow$ 1s
O ($Z = 8$)	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow \downarrow$ 2p $\uparrow \downarrow$ 2s $\uparrow \downarrow$ 1s
F ($Z = 9$)	9	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow \downarrow$ 2p $\uparrow \downarrow$ 2s $\uparrow \downarrow$ 1s
Ne ($Z = 10$)	10	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow \downarrow$ 2p $\uparrow \downarrow$ 2s $\uparrow \downarrow$ 1s

TABLE 8 – Configurations à l'état fondamental des éléments du carbone au néon.

2.3.4 Configuration électronique d'un élément quelconque

Pour déterminer la configuration électronique d'un élément quelconque :

- on part de la configuration électronique de l'élément de la colonne 18 qui le précède, notée conventionnellement $[X]$ où X est le symbole de cet élément,
- on complète en remplissant progressivement les sous-couches de la période dans laquelle il se trouve.

La lecture des sous-couches successives se fait en consultant la classification périodique. Sur celle de la figure 8, la sous-couche en cours de remplissage est indiquée devant les différentes parties de chaque période.

La configuration électronique du calcium Ca ($Z = 20$) s'écrit à partir de celle de l'argon, élément de la colonne 18 qui le précède de numéro atomique $Z = 18$, puis en remplissant la sous-couche 4s. Le calcium ayant 20 électrons à l'état neutre, et l'argon 18, il y a 2 électrons dans les sous-couches électroniques remplies après l'argon. Or, une sous-couche s peut contenir 2 électrons, d'où la configuration électronique du calcium : $[Ar]4s^2$. Alternativement, on peut raisonner en disant que le potassium K dans la colonne 1 correspond au remplissage de la sous-couche 4s par un seul électron, et que le calcium dans la colonne 2 correspond au remplissage de la sous-couche 4s par un second électron.

La configuration électronique du nickel ($Z = 28$) s'écrit de même : $Ar4s^2 3d^8$, le remplissage de la sous-couche 4s étant suivi du remplissage de la sous-couche 3d qui peut comporter jusqu'à 10 électrons.

Pour l'étain Sn ($Z = 50$), on lit $[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^2$. Pour le mercure Hg ($Z = 80$), on ne doit pas oublier le remplissage de la sous-couche 4f avant celui de la sous-couche 5d, soit : $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$. La configuration électronique du radium Ra ($Z = 88$) est : $[Rn]7s^2$.

Le tableau périodique ci-dessous indique les configurations électroniques des éléments et les blocs de remplissage (s, d, p, f) pour chaque période. Les éléments sont classés par numéro atomique croissant.

FIGURE 10 – Anomalies de remplissage.

Terminons en signalant qu'il existe des « anomalies de remplissage », d'autant plus nombreuses qu'on se trouve bas dans la classification périodique. Les éléments concernés sont indiqués dans la figure 10. Aucune n'est à connaître; cependant, lors de la détermination d'une configuration électronique impliquant des sous-couches f, on peut se rappeler que la sous-couche 4f est remplie avant la sous-couche 5d, malgré l'anomalie de remplissage du lanthane La. Le même problème apparaît à la période suivante avec l'actinium Ac²¹.

2.3.5 Sous-couches de valence et électrons de valence

Les propriétés chimiques des atomes dépendent essentiellement des électrons les plus externes de l'atome, appelés **électrons de valence**, c'est-à-dire des électrons peuplant les **sous-couches de valence**, qui sont les plus hautes en énergie.

Les **sous-couches de valence** de l'atome sont :

- celles dont le **nombre quantique principal est le plus grand**,
- et, éventuellement, celles qui ne sont que **partiellement remplies**.

La configuration électronique du magnésium Mg ($Z = 12$) est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Le plus grand nombre quantique principal atteint est 3, et toutes les sous-couches de nombre quantique principal inférieur à 3 sont totalement remplies. La sous-couche de valence est donc 3s, et le magnésium compte 2 électrons de valence.

Le silicium Si ($Z = 14$) et l'argon Ar ($Z = 18$), ont pour configurations électroniques respectives : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Leurs sous-couches de valence sont s^3 et $3p$; ils ont respectivement 4 et 8 électrons de valence.

Dans le cas du calcium Ca ($Z = 20$), la configuration électronique est $[\text{Ar}]4s^2$. Comme le passage à une nouvelle période correspond au remplissage d'une sous-couche de nombre quantique principal une unité plus grande, cela signifie que toutes les sous-couches de l'argon sont de nombre quantique principal inférieur à 4; or elles sont toutes entièrement remplies, puisqu'on commence à remplir la sous-couche 4s lorsque les sous-couches précédentes sont pleines en vertu de la règle de Klechkovski. D'une façon générale, les électrons de valence ne se trouvent que dans les sous-couches remplies après l'élément de la colonne 18 qui précède. Ainsi, le calcium a pour sous-couche de valence 4s et a 2 électrons de valence.

Le nickel Ni ($Z = 28$) a pour configuration à l'état fondamental $[\text{Ar}]4s^2 3d^8$ (ci-contre). Les sous-couches de valence sont 4s (n maximal) et 3d, car celle-ci n'est que partiellement remplie.

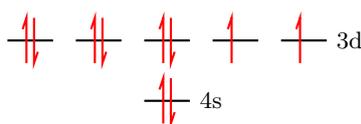


FIGURE 11 – Configuration de valence de Ni.

Pour l'étain Sn ($Z = 50$) de configuration $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10} 5p^2$, la sous-couche 4d n'est pas de valence, car elle est complètement remplie et de nombre quantique principal 4, alors que d'autres sous-couches occupées ont un nombre quantique principal de 5. En conséquence, ses sous-couches de valence sont 5s et 5p et il a 4 électrons de valence.

Enfin, pour le mercure Hg ($Z = 80$), de configuration électronique $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10}$, le plus grand nombre quantique principal atteint est 6. Les sous-couches 4f et 5d étant entièrement remplies ne sont pas de valence, et seule la sous-couche 6s l'est. Le mercure a donc 2 électrons de valence²².

21. Cela est à la limite du programme, qui ne mentionne pas les sous-couches de type f.

22. Notons que les choses sont parfois plus complexes. Dans le cas du mercure, par exemple, on connaît des composés dans lesquels les orbitales atomiques 5d sont impliquées, ce qui signifie qu'elles sont de valence. D'autre part, lorsqu'il y a des anomalies de remplissage, la règle de détermination des sous-couches de valence peut être mise en défaut. Ainsi, le cuivre a pour configuration $[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$ (anomalie de remplissage). Il semble n'avoir que la sous-couche 4s de valence puisque la sous-couche 3d est pleine; en réalité, les électrons de la sous-couche $3d^d$ sont des électrons de valence, car un électron $3d^d$ est arraché lors de la formation de l'ion Cu^{2+} . Aucun cas anormal n'est à connaître.

2.4 Blocs et familles

2.4.1 Les blocs de la classification

La classification apparaît comme une juxtaposition de **blocs**, nommés d'après les sous-couches de valence des éléments à l'état fondamental. Chaque bloc contient autant de colonnes qu'il y a d'électrons au maximum dans les sous-couches correspondantes.

bloc	sous-couche de valence	nombre de colonnes
bloc s	ns	2
bloc p	ns et np	6
bloc d	ns et $(n - 1)d$	10
bloc f	ns , $(n - 2)f$ et éventuellement $(n - 1)d$	14

TABLE 9 – blocs en fonction des sous-couches de valence

Dans la classification représentée sur la figure 12, le bloc s apparaît en orange (à gauche), le bloc p en vert (à droite), le bloc d appelé également bloc des **éléments de transition** en bleu (au centre), et le bloc f en gris (en bas). Notons que l'hélium, bien que dans la colonne 18 n'appartient pas au bloc p (il a pour configuration $1s^2$).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1s	1H $1s^1$																	2He $1s^2$	
2s	3Li $2s^1$	4Be $2s^2$																	
3s	11Na $3s^1$	12Mg $3s^2$																	
4s	19K $4s^1$	20Ca $4s^2$																	
4d			21Sc $4s^2 3d^1$	22Ti $4s^2 3d^2$	23V $4s^2 3d^3$	24Cr $4s^1 3d^5$	25Mn $4s^2 3d^5$	26Fe $4s^2 3d^6$	27Co $4s^2 3d^7$	28Ni $4s^2 3d^8$	29Cu $4s^1 3d^{10}$	30Zn $4s^2 3d^{10}$							
5s	37Rb $5s^1$	38Sr $5s^2$																	
5d			39Y $5s^2 4d^1$	40Zr $5s^2 4d^2$	41Nb $5s^1 4d^4$	42Mo $5s^2 4d^5$	43Tc $5s^2 4d^5$	44Ru $5s^1 4d^7$	45Rh $5s^1 4d^8$	46Pd $4d^{10}$	47Ag $5s^1 4d^{10}$	48Cd $5s^2 4d^{10}$							
6s	55Cs $6s^1$	56Ba $6s^2$																	
6d			57La $6s^2 5d^1$	72Hf $6s^2 5d^2$	73Ta $6s^2 5d^3$	74W $6s^2 5d^4$	75Re $6s^2 5d^5$	76Os $6s^2 5d^6$	77Ir $6s^2 5d^7$	78Pt $6s^1 5d^9$	79Au $6s^1 5d^{10}$	80Hg $6s^2 5d^{10}$							
7s	87Fr $7s^1$	88Ra $7s^2$																	
7d			89Ac $7s^2 6d^1$	104Rf $7s^2 6d^2$	105Db $7s^2 6d^3$	106Sg $7s^2 6d^4$	107Bh $7s^2 6d^5$	108Hs $7s^2 6d^6$	109Mt $7s^2 6d^7$	110Ds $7s^2 6d^8$	111Rg $7s^2 6d^9$	112Cn $7s^2 6d^{10}$							
7p													8B $2s^2 2p^1$	6C $2s^2 2p^2$	7N $2s^2 2p^3$	8O $2s^2 2p^4$	9F $2s^2 2p^5$	10Ne $2s^2 2p^6$	
													13Al $3s^2 3p^1$	14Si $3s^2 3p^2$	15P $3s^2 3p^3$	16S $3s^2 3p^4$	17Cl $3s^2 3p^5$	18Ar $3s^2 3p^6$	
													31Ga $4s^2 4p^1$	32Ge $4s^2 4p^2$	33As $4s^2 4p^3$	34Se $4s^2 4p^4$	35Br $4s^2 4p^5$	36Kr $4s^2 4p^6$	
													49In $5s^2 5p^1$	50Sn $5s^2 5p^2$	51Sb $5s^2 5p^3$	52Te $5s^2 5p^4$	53I $5s^2 5p^5$	54Xe $5s^2 5p^6$	
													81Tl $6s^2 6p^1$	82Pb $6s^2 6p^2$	83Bi $6s^2 6p^3$	84Po $6s^2 6p^4$	85At $6s^2 6p^5$	86Rn $6s^2 6p^6$	
													113Nh $7s^2 6d^1$	114Fl $7s^2 6d^2$	115Mc $7s^2 6d^3$	116Lv $7s^2 6d^4$	117Ts $7s^2 6d^5$	118Og $7s^2 6d^6$	
4f																			
5f																			

FIGURE 12 – Blocs de la classifications périodiques.

2.4.2 Familles chimiques

Une période contient tous les éléments ayant la **même configuration de cœur**, qui est celle de l'élément de la colonne 18 à la fin de la période précédente. Les éléments d'une période ne diffèrent donc que par leurs électrons de valence, qui sont de plus en plus nombreux de la gauche vers la droite.

On appelle **famille chimique** un ensemble d'éléments ayant des propriétés chimiques comparables²³. Dans les blocs s et p, chaque colonne constitue une famille chimique. En effet, les éléments d'une même colonne ont le

23. « Comparables » ne signifie pas « identiques » !

2.5 Ions usuels

2.5.1 Formation d'anions

Les anions usuels des atomes peuvent être obtenus par ajout d'électrons dans les sous-couches de valence, jusqu'à remplissage complet de celles-ci. Pour un élément donné, on peut parfois envisager plusieurs anions, mais cela ne signifie pas que tous soient effectivement observés. Certains sont plus stables que d'autres, en particulier ceux obtenus par un remplissage complet des sous-couches de valence.

Par exemple, le fluor, de configuration électronique de valence à l'état fondamental $2s^2 2p^5$ a pour unique anion l'ion fluorure F^- de configuration électronique $2s^2 2p^6$. L'oxygène, de configuration électronique de valence $2s^2 2p^4$ a pour principal anion l'ion oxyde O^{2-} de configuration électronique $2s^2 2p^6$; l'anion O^- est connu mais n'existe pour ainsi dire pas dans les édifices naturels.

2.5.2 Formation de cations dans les blocs s et p

Les cations usuels sont obtenus par arrachement d'un ou plusieurs électrons de valence. Comme pour les anions, certains sont plus stables que d'autres, en particulier ceux obtenus à la suite de l'arrachement de tous les électrons de valence. Les électrons arrachés les premiers sont ceux des sous-couches les plus hautes en énergie, c'est-à-dire les électrons les moins fermement liés au noyau ; autrement dit, il s'agit des électrons dans la dernière sous-couche remplie selon la règle de Klechkowski.

Ainsi, le sodium de configuration électronique de valence $3s^1$ a pour unique cation usuel l'ion Na^+ de configuration électronique $3s^0$. De même, le magnésium de configuration électronique de valence $3s^2$ a pour principal cation Mg^{2+} de configuration électronique $3s^0$, le cation Mg^+ étant connu mais inobservé dans les édifices naturels.

Pour l'aluminium, de configuration électronique de valence $3s^2 3p^1$, on peut envisager le cation Al^+ obtenu par vidage de la sous-couche $3p$ mais qui n'est en réalité pas observé, le cation usuel Al^{3+} de configuration électronique $3s^0 3p^0$; obtenu par vidage complet des sous-couches de valence. Le plomb a pour configuration électronique de valence $6s^2 6p^2$ et a deux ions usuels : Pb^{2+} de configuration $6s^2 6p^0$ (vidage de la sous-couche $6p$) et Pb^{4+} de configuration $6s^0 6p^0$ (vidage des sous-couches $6p$ et $6s$).

2.5.3 Formation de cations des éléments de transition (bloc d)

Les éléments de transition, c'est-à-dire ceux ayant des sous couches d de valence, ont une configuration électronique de valence de la forme $ns^2(n-1)d^x$. Pour ces éléments, **les premiers électrons arrachés ne sont pas ceux de la sous-couche $(n-1)d$ mais ceux de la sous-couche ns** , bien que celle-ci soit remplie avant la sous-couche d selon la règle de Klechkowski²⁴. Ainsi, le fer de configuration électronique de valence $4s^2 3d^6$ a pour ions usuels le cation Fe^{2+} de configuration $4s^0 3d^6$ et le cation Fe^{3+} de configuration $4s^0 3d^5$.

3 Propriétés atomiques

3.1 Éléments naturels et artificiels

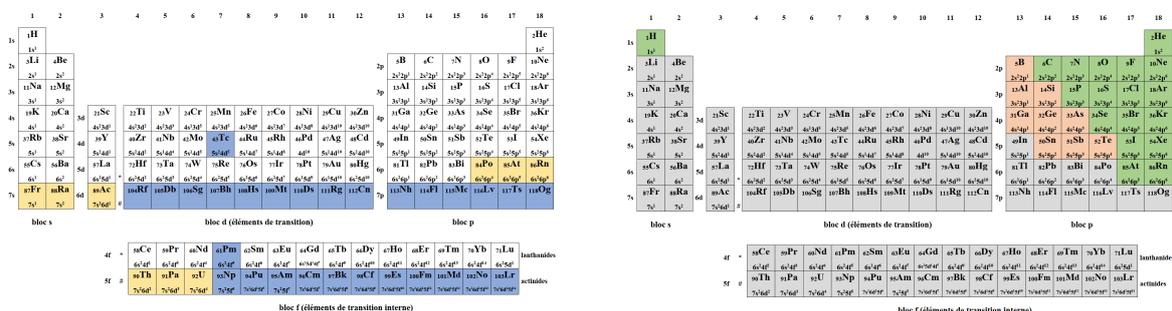
On trouve naturellement sur Terre :

- tous les éléments ayant des isotopes stables,
- des éléments n'ayant que des isotopes instables mais dont certains ont une très longue demi-vie (uranium)
- des éléments n'ayant que des isotopes instables mais formés en permanecte (radon).

Un certain nombre d'éléments n'existent pas à l'état naturel, et sont le résultat de réactions nucléaires contrôlées ou non. Certains, comme le technécium Tc, le prométhium Pm et des premiers éléments transuraniens (qui sont au delà de l'uranium) comme le plutonium Pu ou le neptunium Np sont générés dans les réacteurs nucléaires ou sont formés lors d'essais atomiques. Les éléments transuraniens plus lourds sont fabriqués dans

24. Cela est dû au fait que dans les atomes neutres, la sous-couche $n-1d$ est plus haute en énergie que la sous-couche ns , mais que cet ordre est inversé dans les cations de ces atomes. L'ordre de remplissage est plus complexe dans la réalité que ce que la règle de Klechkowski laisse supposer.

des collisionneurs spécialement construits à cette fin. En octobre 2013, tous les éléments de numéros atomiques $Z \leq 118$ ont été identifiés au moins une fois.



(a) anomalies de remplissage

(b) caractère métallique

FIGURE 14 – Éléments naturels et artificiels et caractère métallique

À gauche : en jaune, les éléments naturels sans isotope stable ; en bleu, les éléments artificiels.

À droite : en gris les métaux, en vert les non métaux, en orange les métalloïdes

3.2 Caractère métallique

3.2.1 Métaux, non métaux et métalloïdes

Certains éléments ont des propriétés qu'on regroupe sous le terme de *caractère métallique*. Ces éléments, les **métaux** :

- sont, purs à l'état solide, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité ;
- possèdent des sous-couches de valence p peu ou pas remplies (ns^2np^2 au maximum) ;
- donnent des cations ;
- ont, purs à l'état solide, un caractère réducteur ;
- sont plutôt peu électronégatifs : $\chi < 1,9$ (voir ci-dessous la définition de l'électronégativité).

Ces éléments sont à gauche de la classification périodique ; en particulier, il s'agit de tous les éléments du bloc s (à l'exception de l'hydrogène), de tous les éléments des blocs d et f, et des éléments les plus en bas et à gauche du bloc p.

Les **non-métaux**, au contraire, sont les éléments qui ne forment pas de corps simples (constitués d'un seul élément chimique) solides conducteurs de l'électricité. Ils sont plutôt électronégatifs ($\chi > 2,2$). Ils sont donc en haut et à droite de la classification périodique. L'hydrogène en fait également partie²⁵.

La frontière entre métaux et non-métaux n'est pas nette. Les éléments d'électronégativité intermédiaire ($1,9 < \chi < 2,2$) sont parfois appelés métalloïdes ou semi-métaux, et ont un comportement intermédiaire. Ainsi, leurs propriétés de conduction de l'électricité sont particulières : ils sont souvent semi-conducteurs. Les métalloïdes sont : B, Si, Ge, As, Sb, Te et, dans une moindre mesure, Al, Ga, Sn.

3.2.2 Les métaux de transition

Les **éléments de transition** sont les éléments qui, **neutres ou dans au moins un degré d'oxydation courant** (c'est-à-dire neutre ou sous forme d'au moins un de leurs cations), possèdent une **sous-couche de valence d partiellement remplie**²⁶.

Le fer a une configuration de valence $4s^23d^6$, c'est donc un métal de transition. Le cuivre à l'état fondamental présente une anomalie de remplissage et a pour configuration : $4s^13d^{10}$; il n'a donc pas de sous-couche d partiellement remplie, cependant l'ion Cu^{2+} , très courant, est de configuration $4s^03d^9$, ce qui fait du cuivre un métal de transition.

25. Des calculs théoriques semblent cependant montrer que Jupiter et Saturne auraient des noyaux solides constitués d'hydrogène, et que celui-ci serait métallique aux température et pression régnant au centre de ces astres.

26. Ce paragraphe n'est pas strictement au programme.

Les éléments de la colonne 12 (zinc Zn, cadmium Cd et mercure Hg) ont des propriétés chimiques plus proches de celles des alcalino-terreux que des métaux de transition. En effet, leur configuration de valence est de la forme $ns^2(n-1)d^{10}$ et leur cation le plus courant est bivalent (Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}) de configuration $ns^0(n-1)d^{10}$. La sous-couche d est complète dans les deux cas, et ces éléments ne sont pas vraiment des métaux de transition. Le mercure existe aussi sous forme du cation monovalent Hg^+ , qui n'a pas non plus de sous-couche d partiellement remplie.

Les métaux de transition :

- sont durs et cassants ;
- ont des températures de fusion et d'ébullition plutôt élevées (pour le tungstène W, $T_{\text{fus}} = 3410\text{ °C}$) ;
- donnent des alliages les uns avec les autres ;
- ont plusieurs degrés d'oxydation, soit plusieurs cations stables (Mn possède tous les degrés de 0 à + VII).

Leurs ions et leurs composés :

- sont souvent paramagnétiques (ont des propriétés d'aimantation) ;
- sont très souvent colorés (Co : rose, Cu : bleu, Cr : vert, Mn : violet), et interviennent dans la coloration de nombreuses pierres précieuses ou semi-précieuses ;
- peuvent s'insérer dans des structures organiques, par exemple dans certaines enzymes (cation Fe^{2+} dans l'hémoglobine),
- peuvent facilement échanger des électrons, ce qui en fait de bons catalyseurs, y compris enzymatiques (hémoglobine, cytochromes, etc).

3.2.3 Éléments de transition internes

Il s'agit des éléments qui ont des sous-couches de valence de type f : les lanthanides (sous-couche 4f de valence) et les actinides (sous-couche 5f de valence). Ce sont deux familles à part entière, dont les propriétés sont très homogènes²⁷.

Les **lanthanides**, ou **terres rares**, sont souvent mélangés dans un même minéral²⁸. Les propriétés chimiques et physiques sont très homogènes au sein de cette famille²⁹ ; par exemple, tous les lanthanides L donnent principalement un cation trivalent L^{3+} . Ces éléments sont devenus très importants, et ont de nombreuses applications dans les industries de pointe (lasers au néodyme Nd, couleur rouge des matrices d'écrans obtenue par un ion de l'euporium Eu, verres dopés, etc), ainsi qu'en synthèse chimique (catalyseurs au samarium Sm), et en analyse chimique (marquage de molécules par l'euporium Eu pour la détection par RMN)³⁰.

Les **actinides** sont presque tous des éléments artificiels. La chimie de l'uranium a été très étudiée pour réaliser la séparation isotopique de ^{235}U et ^{238}U , très importante pour l'enrichissement nécessaire du combustible nucléaire en ^{235}U , l'isotope dont la fission est à l'origine de la production d'énergie dans les centrales nucléaires. La chimie des actinides formés dans les réacteurs nucléaires est actuellement étudiée de façon approfondie, afin de déterminer les meilleures formes sous lesquelles on peut envisager de les stocker sur des très longues durées (plusieurs milliers, voire dizaines de milliers d'années) sans risque de relarguage.

3.3 Électronégativité

3.3.1 Définition

Pour mesurer l'aptitude globale d'un atome à attirer les électrons, on introduit une grandeur appelée **électronégativité**, notée χ , telle que :

plus l'électronégativité d'un atome est grande,
plus il a tendance à attirer à lui les électrons.

27. Le bloc f n'est pas du tout au programme, mais ces éléments ont une importance considérable dans les applications technologiques actuelles.

28. Outre la mine suédoise d'Ytterby, presque épuisée, dans laquelle ces éléments ont été identifiés pour la première fois, il n'en existe que deux gisements importants au monde : l'un également presque épuisé aux États-Unis et l'autre en Chine.

29. Cela rend d'ailleurs difficile leur séparation.

30. Depuis plus de 10 ans, ils font l'objet d'un chantage stratégique de la part du principal producteur, la Chine.

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité. La plus utile en BCPST est celle introduite par Linus PAULING, qui est adaptée pour discuter des composés dans lesquels les atomes sont liés par des liaisons covalentes³¹.

À titre indicatif, les électronégativités des éléments des blocs s et p³², calculées selon l'échelle de Pauling, sont présentées dans le tableau 11.

1	2	13	14	15	16	17
H 2,20						
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 4
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,80	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 1,62	Pb 1,87	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2

TABLE 11 – Électronégativités selon Pauling dans les blocs s et p.

De nombreuses propriétés chimiques découlent de la différence d'électronégativité entre des atomes ; dans le cas des composés covalents, on verra ultérieurement que la réactivité d'une liaison est en partie gouvernée par l'électronégativité des atomes qu'elle lie. Toutes les échelles montrent une même tendance :

l'électronégativité augmente vers le haut et vers la droite de la classification périodique : les éléments les plus électronégatifs sont en haut à droite : F, O, Cl et N.

3.3.2 Conséquence sur les propriétés rédox

Les corps simples des éléments peu électronégatifs sont des réducteurs. En effet, un réducteur est un composé qui peut libérer des électrons, ce qui est plus facile si l'élément a une électronégativité faible. C'est le cas des métaux. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont des réducteurs très puissants (cas du lithium : $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^\circ = -3 \text{ V}$).

31. Cette échelle évalue la différence d'électronégativité entre deux atomes A et B, en reliant celle-ci aux énergies des liaisons covalentes que ces atomes engagent :

$$[k(\chi_A - \chi_B)]^2 = E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}$$

où E_{AB} est l'énergie de la liaison covalente entre A et B, et k est une constante destinée à ajuster l'échelle de Pauling aux autres échelles d'électronégativité. Cette échelle repose sur l'idée que plus la différence d'électronégativité est grande entre deux atomes, plus la liaison qu'ils peuvent engager est forte, car l'un d'eux cède volontiers des électrons que l'autre accepte volontiers ; en conséquence l'énergie de la liaison est plus importante. Cette valeur est pondérée par la moyenne géométrique des énergies des liaisons A – A et B – B, sachant que le terme de droite dans la formule est expérimentalement toujours positif. En conséquence, l'échelle de Pauling permet d'analyser la réactivité des atomes engagés dans des liaisons covalentes, ce qui en fait un outil indispensable à l'étude des réactions en chimie organique. Il existe deux autres échelles, celle de MULLIKEN et celle de ALLRED et ROCHOW, qui sont utilisées et plus intéressantes que celle de PAULING dans certains domaines de la chimie. Par exemple, l'échelle de Allred et Rochow est plus pertinente que celle de Pauling dans l'étude des édifices ioniques.

32. La notion d'électronégativité selon PAULING est peu pertinente pour les éléments des blocs d et f, qui n'engagent pas de liaisons covalentes.

A *contrario*, les corps simples des éléments très électronégatifs sont généralement des oxydants. Le difluor F_2 ($E_{F_2/F^-}^\circ = 3V$), le dichlore Cl_2 et le dioxygène O_2 sont des oxydants très puissants.

Ces règles ne sont cependant qu'indicatives : il existe des métaux non réducteurs (les métaux nobles tels l'or Au, le palladium Pd ou le platine Pt), et le diazote N_2 n'a aucun caractère oxydant (c'est une molécule particulièrement peu réactive).

3.3.3 Degrés d'oxydation extrêmes

Les degrés d'oxydation extrêmes d'un élément sont obtenus en considérant les ions (éventuellement hypothétiques) obtenus :

- par remplissage complet des sous-couches de valence (degré d'oxydation le plus bas),
- par vidage complet des sous-couches de valence (degré d'oxydation le plus élevé).

En pratique, cependant, les métaux n'ont quasiment aucun degré d'oxydation négatif.

Dans le bloc s, qui ne contient que des métaux, les degrés d'oxydation extrêmes varie entre 0 et +I pour les alcalins de configuration électronique de valence ns^1 et +II pour les alcalino-terreux de configuration électronique de valence ns^2 .

Pour les non-métaux, tous dans le bloc p, la règle s'applique. Ainsi, les degrés d'oxydation extrêmes de l'azote N, de configuration électronique $[He]2s^22p^3$, sont :

- -III correspondant formellement à un ion N^{3-} de configuration électronique $2s^22p^6$,
- +V correspondant formellement à un ion N^{5+} de configuration électronique $2s^02p^0$.

Ni l'ion N^{3-} ni l'ion N^{5+} n'existent. Cependant, l'azote est bien au degré d'oxydation -III dans l'ammoniac NH_3 ou son acide conjugué l'ion ammonium NH_4^+ , et au degré d'oxydation +V dans l'ion nitrate NO_3^- .

Dans le bloc d, qui ne comporte que des métaux, les nombres d'oxydation négatifs sont très rares. Les degrés d'oxydation extrêmes usuellement rencontrés sont donc entre 0 et une valeur positive correspondant au vidage total des sous-couches de valence. Par exemple, pour le manganèse Mn, de configuration électronique $[Ar]4s^23d^5$, tous les nombres d'oxydation entre 0 et +VII sont connus : il est bien de +VII dans l'ion permanganate MnO_4^- .

3.4 Taille des atomes et polarisabilité

3.4.1 Taille d'un atome

Toutes les orbitales atomiques d'un même type ont la même forme, mais une extension d'autant plus grande que leur nombre quantique principal est grand. Lorsqu'on descend une colonne :

- le numéro de la sous-couche de valence augmente,
- l'extension des orbitales atomiques de valence augmente,
- la taille de l'atome augmente.

Notons que le concept de « taille d'un atome » est à prendre avec précaution dans la mesure où seule est accessible la probabilité de présence des électrons. Cependant, on peut comparer des entités analogues dont la taille peut-être mesurée. Ainsi, dans la famille des alcalins, le rayon des cations X^+ est mesurable en étudiant les cristaux comportant ces cations. On constate que le rayon du cation augmente de façon régulière lorsqu'on descend la colonne.

élément	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
rayon (en pm)	76	102	138	152	167	180
n de l'OA de valence ns	2	3	4	5	6	7

TABLE 12 – Rayon ionique des alcalins.

On peut aussi relier la taille des éléments du bloc p à la longueur mesurable des liaisons covalentes dans lesquels ils sont impliqués, par exemple la longueur des liaisons X – X dans les molécules de dihalogène. On constate encore que la taille augmente lorsqu'on descend la colonne.

élément	F	Cl	Br	I
rayon (en pm)	71	99	114	133
n des OA de valence ns et np	2	3	4	5

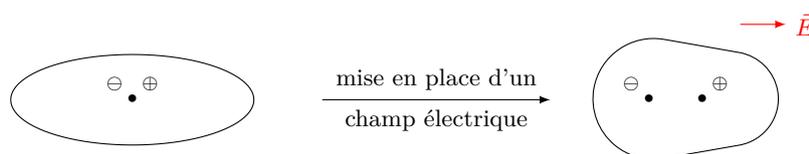
TABLE 13 – Rayon covalent des halogène.

3.4.2 Polarisabilité

Considérons un atome sans interaction avec le monde extérieur :

- la répartition des électrons (le **nuage électronique**) est en moyenne symétrique autour du noyau,
- le barycentre des charges \ominus , autrement dit la localisation globale moyenne des électrons, est confondu avec le barycentre des charges \oplus (le noyau),
- en définitive, les charges de signes opposés de l'atome sont en moyenne confondues.

Soumis à une perturbation électrique (champ électrique), le nuage électronique se déforme. Les charges \oplus se déplacent dans le sens du champ électrique, et les charges \ominus dans le sens opposé au champ électrique³³. Pour fixer les idées, sur le schéma ci-dessous, le champ électrique pourrait par exemple être créé par un cation qui serait situé à gauche de la molécule.



La **polarisabilité** mesure l'aptitude du nuage électronique à se déformer. Il est logique que plus les électrons de valence peuvent s'éloigner du noyau, plus la polarisabilité soit grande. Or les électrons de valence peuvent d'autant plus facilement s'éloigner du noyau qu'ils lui sont moins fermement liés, autrement dit que leur distance au noyau est grande. On peut retenir les deux tendances suivantes.

- Dans une période, la polarisabilité diminue de la gauche vers la droite car l'électronégativité augmente pour des électrons de valence dans les mêmes sous-couches donc des tailles comparables.
- Dans une colonne, la polarisabilité augmente du haut vers le bas, car la taille de l'atome augmente.

La polarisabilité est d'une importance considérable en chimie organique, pour expliquer la réactivité de certaines molécules.

33. On reviendra sur l'influence d'un champ électrique dans le cours sur les forces.

4 Annexes

4.1 La radioactivité

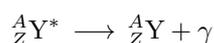
On appelle **radioactivité** toute transformation qui affecte le noyau d'un atome³⁴. Lors de ces transformations, quatre lois de conservation sont vérifiées :

- conservation de l'énergie,
- conservation de la quantité de mouvement (c'est le produit de la masse par la vitesse pour une particule de masse non nulle),
- conservation de la charge électrique³⁵,
- conservation du nombre de nucléons (nombre baryonique)³⁶.

Il existe de nombreux types de transformations radioactives, dont les plus courantes ont reçu les noms de radioactivités α , β et γ .

4.1.1 Désexcitation γ

Un noyau peut être dans son état d'énergie minimale, ou dans un état d'énergie supérieure (état excité). L'excédent d'énergie d'un noyau peut être la conséquence des radioactivités α ou β étudiée ci-dessous, ou dû à une perturbation extérieure comme un choc ou une cassure du noyau. Le noyau dans un état excité a spontanément tendance à revenir à son état d'énergie minimale ; pour ce faire, il doit libérer l'énergie excédentaire. La désexcitation γ consiste à libérer cette énergie sous forme d'un photon. Le bilan est le suivant :

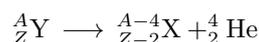


Dans la notation Y^* , l'astérisque signifie « excité », c'est-à-dire porteur d'un excès d'énergie. Le photon émis est noté γ , car il est dans la gamme des rayons γ .

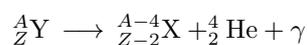
4.1.2 Radioactivité α

La radioactivité α s'observe sur les nucléides comportant un excès de nucléons. Elle s'observe surtout sur les noyaux lourds ($A > 200$ et $Z > 82$). Elle consiste en la désintégration spontanée d'un noyau, dit **noyau père** ${}^A_Z\text{Y}$, en un noyau plus léger, dit **noyau fils**, et un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$ qui est appelé la **particule α** .

La conservation de la charge (nombre de protons) et du nombre baryonique (nombre de nucléon) permet d'obtenir la nature du noyau fils :



La désintégration spontanée de l'uranium 238 se fait selon une désintégration α en thorium 234 : ${}^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^4_2\text{He}$. À l'issue de la réaction nucléaire, le noyau fils se trouve généralement dans un état excité, et subit une désexcitation γ . Le bilan global (prenant en compte la conservation de l'énergie) est alors :



4.1.3 Radioactivité β^-

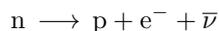
La radioactivité β^- a été la première identifiée, en 1896 par BECQUEREL, sur des sels d'uranium. Elle s'observe avec les nucléides ayant un excès de neutrons ; elle s'accompagne de l'émission d'un électron (c'est la particule dite β^-). Des études précises ont montré que l'électron émis n'est pas un des électrons de l'atome initial, mais qu'il provient d'une réaction nucléaire. La base de la radioactivité β^- est la transformation d'un neutron n en un proton p , avec émission d'un électron e^- : le nombre de nucléons est conservé ainsi que la charge. Lors de l'analyse des transformations β^- , il s'avère que la conservation de la quantité de mouvement

34. Le nom de « radioactivité » est historiquement dû au fait que ces transformations s'accompagnent d'émission d'ondes électromagnétiques.

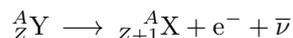
35. La charge électrique est invariante dans l'Univers depuis le Big Bang.

36. Le nombre de nucléons est invariant dans l'Univers depuis le Big Bang.

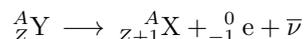
n'est pas vérifiée si on ne considère que ces trois particules ; il est nécessaire de supposer l'existence d'une troisième particule émise³⁷ : un antineutrino³⁸, noté $\bar{\nu}$ ³⁹. Le bilan est donc le suivant :



Lors d'une désintégration β^{-} , un neutron du noyau père A_ZY est converti en proton, ce qui laisse inchangé le nombre de nucléons mais augmente d'une unité le nombre de protons. Le noyau fils comporte donc $Z + 1$ protons, et le bilan s'écrit :



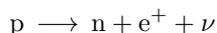
Afin de mieux mettre en évidence la conservation de la charge, on peut aussi écrire l'électron de la façon suivante : ${}_{-1}^0e$, le 0 signifiant qu'un électron contient 0 nucléon, le -1 se référant à la charge par analogie avec la charge Z portée par un noyau. L'écriture de la désintégration β^{-} est alors :



Par exemple, le cobalt 60 a longtemps été utilisé en médecine pour des traitements de cancers par radiothérapie. Il se désintègre en nickel 60 selon un processus β^{-} : ${}^{60}_{27}\text{Co} \longrightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + e^{-} + \bar{\nu}$. Le carbone 14, utilisé en datation par les archéologues, est également un émetteur β^{-} : ${}^{14}_6\text{C} \longrightarrow {}^{14}_7\text{N} + e^{-} + \bar{\nu}$.

4.1.4 Radioactivité β^{+}

La radioactivité β^{+} s'observe sur les noyaux trop riches en protons. Les radionucléides émetteurs β^{+} n'existent pas à l'état naturel, et sont tous artificiellement créés dans des accélérateurs de particules ou dans les réacteurs nucléaires. Le premier émetteur β^{+} synthétisé est le phosphore 30, produit en 1934 par Irène et Frédéric JOLIOT-CURIE⁴⁰. Elle a lieu selon un processus symétrique du précédent : un proton peut se transformer en neutron, avec émission d'un positron e^{+} (l'antiparticule de l'électron⁴¹) et d'un neutrino. Le bilan est le suivant :



Frédéric JOLIOT (1900 - 1958)
et Irène JOLIOT-CURIE (1897 - 1956)
par James Lebehentz, Smithsonian Institution
physiciens français

En conséquence, un noyau père qui subit une désintégration β^{-} voit son nombre de protons diminuer d'une unité, le nombre de nucléons restant constant :

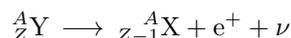
37. Cette supposition a été faite par Wolfgang PAULI en 1931.

38. Le nom neutrino, qui signifie « petit neutre » en italien, a été proposé par Enrico FERMI et décrit bien la nature de cette particule : de masse quasi-nulle ou nulle, elle interagit si peu avec la matière qu'elle est difficilement détectable. Le Soleil en émet environ 10^{38} par seconde, dont environ $60 \cdot 10^9$ atteint chaque cm^2 de la surface terrestre par seconde avant de traverser la planète sans quasiment aucune interaction. On estime que la supernova observée en 1987 en a émis environ 10^{58} ! Le détecteur Kamiokande au Japon a d'ailleurs décelé un pic d'événements en 1987. Ajoutons pour finir qu'il existe trois types de neutrino et que celui impliqué ici est associé à l'émission d'un électron et est donc appelé un neutrino électronique.

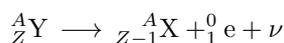
39. Dans le modèle actuel, à chaque particule élémentaire est associée une antiparticule. Certaines propriétés sont identiques pour une particule et son antiparticule (elles ont même masse par exemple), mais d'autres sont opposées (elles ont des charges électriques exactement opposées). La théorie des antiparticules n'a pas besoin d'être évoquée plus avant ici. Une antiparticule est conventionnellement notée avec une barre au-dessus du symbole de la particule correspondante : ν pour un neutrino et $\bar{\nu}$ pour son antineutrino.

40. Ils ont reçu le prix Nobel de chimie en 1935 pour leurs travaux de synthèse d'éléments artificiels. Notons qu'ils sont dépositaires en 1939 du premier brevet décrivant le principe d'une bombe atomique, que la France ne put exploiter du fait de la défaite de 1940. Les produits accumulés à Paris en vue de la réalisation de la bombe atomique furent évacués par JOLIOT vers Londres avant l'arrivée des Nazis.

41. Le positron a la même masse que l'électron et une charge opposée $+e$.



Avec la notation d'un positron mettant en évidence sa charge et son nombre de nucléon : 0_1e , ce bilan s'écrit :



L'émission β^+ est utilisée en tomographie par émission de positrons, une technique radiographique⁴², l'émetteur est souvent le carbone 11 : ${}^{11}_6\text{C} \longrightarrow {}^{11}_5\text{B} + e^+ + \nu$.

4.1.5 Demi-vie et période radioactive

Pour n'importe quel noyau radioactif ne subissant une désintégration que selon un unique processus, on constate que, quelle que soit la quantité initiale de noyau, celle-ci est divisée par 2 au bout d'un temps toujours identique, appelé le temps de demi-vie ou période radioactive T . Ce temps est caractéristique du nucléide considéré⁴³.

Les temps de demi-vie sont très variables : 0,3 μs pour ${}^{212}_{84}\text{Po}$, 8 jours pour ${}^{131}_{53}\text{I}$, 4,5 milliards d'années pour ${}^{238}_{92}\text{U}$, et même 10^{19} années pour ${}^{204}_{82}\text{Pb}$ (ce qui représente une durée nettement supérieure à l'âge de l'Univers).

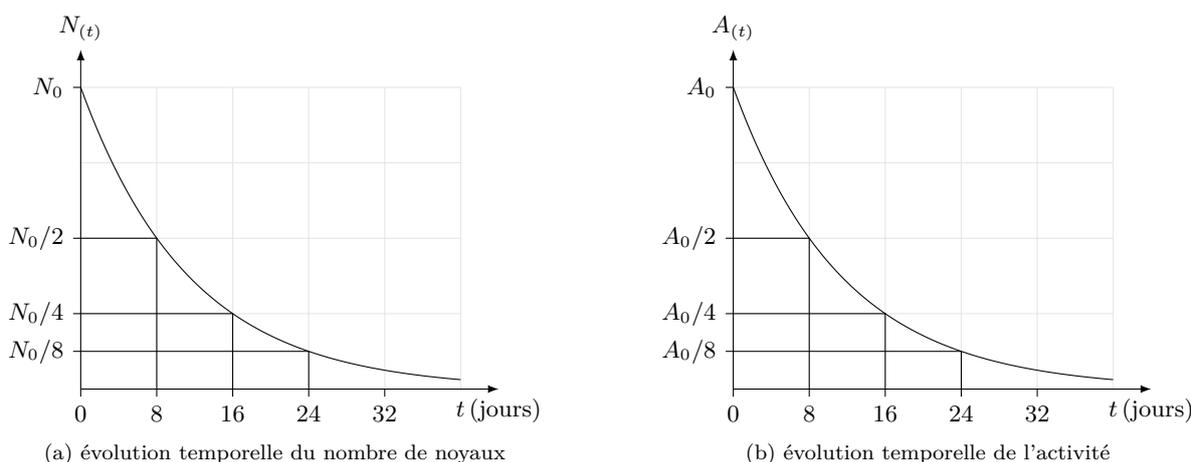


FIGURE 15 – Décroissance radioactive et activité du nucléide ${}^{131}_{53}\text{I}$.

On appelle activité A d'un nucléide à la date t le nombre de désintégrations observées par unité de temps à cette date⁴⁴. L'activité est mesurée en becquerel Bq. Une activité de 1 Bq correspond à une désintégration par seconde⁴⁵.

L'étude de la cinétique des désintégrations radioactives amène à la conclusion que la désintégration est un phénomène aléatoire et spontané. Il est impossible de prédire la date à laquelle un noyau donné se désintégrera.

42. La tomographie, d'une façon générale, est une technique permettant de visualiser une tranche à l'intérieur d'un volume. Dans la tomographie par émission de positrons, on injecte une molécule contenant un émetteur β^+ , par exemple un composé organique dans lequel on a introduit des atomes de carbone 11, et on détecte les positrons émis. Le choix de la molécule injectée dépend de l'organe qu'on veut étudier.

43. Cette propriété correspond à une cinétique de désintégration du premier ordre, qui sera définie et étudiée dans le cours de cinétique formelle.

44. L'activité correspond à la vitesse de désintégration ; voir le cours de cinétique.

45. Ceci peut se faire avec un compteur Geiger, qui émet un bruit caractéristique chaque fois qu'une particule est émise par la substance radioactive et détectée par le compteur. De nos jours, on préfère mesurer directement le nombre de nucléides au cours du temps avec des spectromètres de masse très précis, plutôt que mesurer l'activité, ce qui est imprécis.

4.1.6 Réactions nucléaires

Les radioactivités γ , α et β ne sont pas les seules formes de transformations nucléaires. D'autres existent dans la nature et certaines sont utilisées pour la production d'énergie.

Le carbone 14, utilisé en datation, a une période radioactive d'environ 5730 ans. Le carbone 14 présent sur la Terre au moment de sa formation est donc totalement désintégré. Si du carbone 14 se trouve en quantité mesurable dans les restes d'êtres vivants, c'est qu'il s'en forme en permanence. Ceci se produit effectivement par capture neutronique : un noyau d'azote 14 capture un neutron émis par le Soleil, et évolue selon la réaction : ${}^{14}_7\text{N} + n \longrightarrow {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$.

Considérons un noyau ${}^A_Z\text{X}$, et supposons qu'on dissocie les nucléons les uns des autres ; l'énergie nécessaire pour réaliser cette transformation est l'énergie de liaison E_ℓ . Cette énergie est toujours positive : il faut fournir de l'énergie pour dissocier les nucléons, ce qui est logique puisqu'il faut rompre les interactions fortes entre eux. Le noyau est donc plus stable que ses nucléons dissociés. Pour comparer la stabilité des noyaux entre eux, on introduit l'énergie d'interaction par nucléon $\Delta E/A = -E_\ell/A$. Cette énergie par nucléon n'est pas identique pour tous les nucléides ; son évolution en fonction de A est connue sous le nom de courbe d'Aston représentée sur la figure 16a.

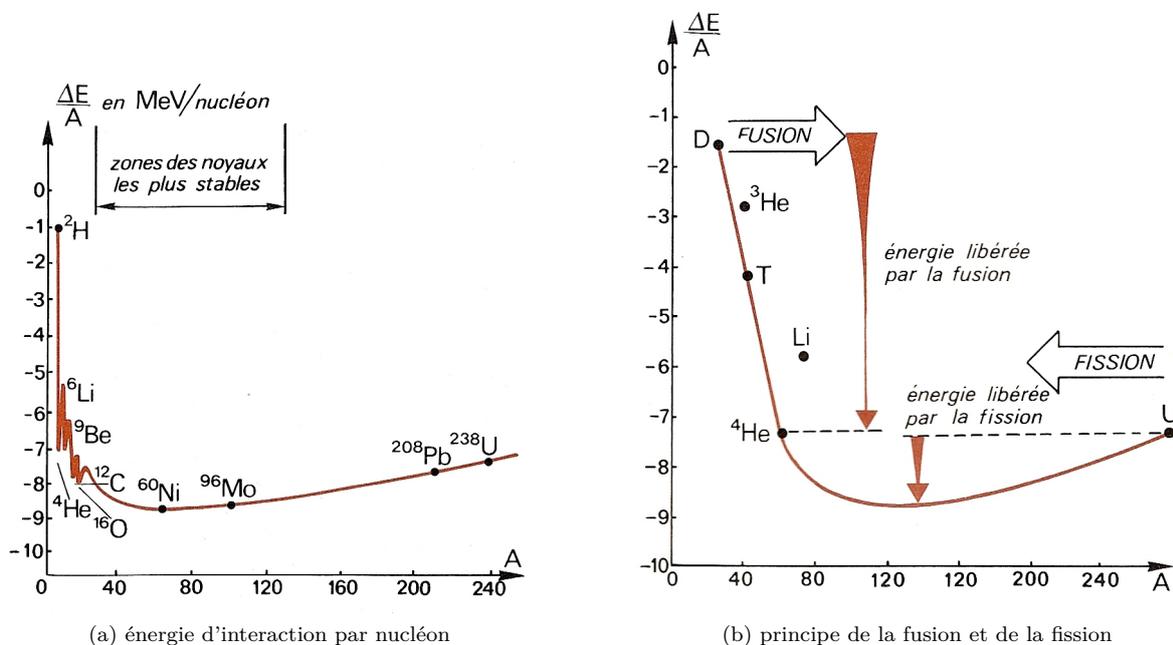


FIGURE 16 – courbe d'Aston et utilisation (source : G. Germain, physique TC, 1983, Fernand Nathan)

Plus l'énergie est petite, plus le système est stable ; on constate qu'il existe un domaine, autour de $A = 60$, où les noyaux sont particulièrement stables. Une analyse fine montre que le minimum est atteint pour le fer, qui est donc l'élément le plus stable de l'univers⁴⁶. Il apparaît alors qu'il est favorable énergétiquement de tendre vers la formation de fer :

- les noyaux plus légers ont tendance à s'associer entre eux pour former des atomes de plus en plus lourds, c'est la fusion nucléaire,
- les noyaux plus lourds ont tendance à se fragmenter pour former des atomes de plus en plus légers, c'est la fission nucléaire.

Dans les deux cas, on passe d'un état moins stable à un état plus stable d'énergie moindre : il y a donc libération d'énergie par le système (représentée par la flèche verticale sur la figure 16b). Les réactions nucléaires mises en jeu obéissent aux mêmes lois de conservation que les transformations radioactives, en particulier la conservation du nombre de nucléons et la conservation de la charge.

46. L'évolution de l'Univers, en supposant qu'aucun événement de type Big Bang n'intervienne, tend à transformer la totalité des noyaux en noyaux de fer.

La fission nucléaire est utilisée dans les centrales nucléaires pour récupérer de l'énergie. Elle a deux avantages majeurs : la quantité d'énergie récupérée par unité de masse de combustible est bien plus grande que celle récupérée par unité de masse de combustible fossile qu'on fait brûler ; en outre, elle n'est pas émettrice de gaz à effet de serre. Elle a évidemment un inconvénient majeur : la formation de déchets dangereux (hautement radioactifs et/ou à très long temps de demi-vie) qu'il faut traiter et/ou stocker.

La fusion nucléaire a lieu naturellement dans les étoiles comme le Soleil, qui contiennent en leur cœur des noyaux d'hydrogène (protons) qui fusionnent pour donner des noyaux d'hélium. Ceux-ci, à leur tour, fusionnent pour donner du lithium, etc. L'énergie libérée est à l'origine de la lumière émise par les étoiles. Un programme international de recherche a été lancé pour maîtriser suffisamment la fusion nucléaire à des fins de production d'électricité, en remplacement de la fission. En effet, la fusion ne forme aucun déchet radioactif et libère en outre une bien plus grande quantité d'énergie par unité de masse de combustible ⁴⁷.

4.1.7 Risques liés aux réactions nucléaires

Les réactions nucléaires présentent des risques dus aux particules émises par la source. Deux choses différentes doivent être considérées : d'une part le pouvoir de pénétration, c'est-à-dire la distance parcourue avant que la particule ne soit arrêtée ou annihilée, et d'autre part l'énergie qu'elle transporte et qu'elle est susceptible de libérer dans le milieu qu'elle traverse. Les particules α sont très peu pénétrantes et sont arrêtées facilement par un écran en carton. Les particules β et surtout les photons γ sont nettement plus pénétrants.

particule	α	β	γ
pouvoir pénétrant	quelques cm d'air	quelques mm de plomb	quelques dm de plomb

TABLE 14 – Pouvoir pénétrant des rayonnements.

L'énergie transportée dépend de la désintégration qui a eu lieu. Dans tous les cas, lors de la dissipation de l'énergie, il peut y avoir modification de la matière traversée : ionisation d'atomes, rupture de liaisons covalentes, etc, qui peuvent affecter la santé. D'une façon générale, toute activité nucléaire est susceptible de créer des dommages aux êtres vivants. Ces dommages dépendent :

- de la distance à la source (plus on est loin, plus la proportion de particules émises par la source qui nous atteignent est faible), et des mesures de protection éventuelles (écran),
- de l'activité de la source,
- de la nature des rayonnements reçus (α , β , neutrons, γ , etc),
- du temps d'exposition,
- de la nature des organes irradiés.

Les effets de la radioactivité se cumulent : ce qui compte, c'est la dose totale reçue. Cette dose peut être mesurée dans deux unités différentes. La première unité est le gray Gy, qui mesure l'énergie reçue par unité de masse de la cible ⁴⁸ : $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Cette unité n'est pas bien adaptée pour évaluer la dangerosité d'une exposition. D'une part, à énergie égale, toutes les particules n'ont pas le même effet ; par exemple, il est nettement plus dangereux d'être exposé à des neutrons qu'à des électrons de même énergie. D'autre part, à énergie et particules impliquées égale, tous les organes ne subissent pas des dommages équivalents. Le sievert Sv prend en compte ces faits, en pondérant l'énergie reçue par la nature du rayonnement et les organes touchés : c'est la dose équivalente ⁴⁹. À titre d'exemple, la population d'Europe occidentale reçoit en moyenne 3 mSv par an en provenance de sources radioactives naturelles, en particulier l'émission de radon. La dose maximale autorisée pour les personnes travaillant avec des substances radioactives est actuellement de 15 mSv par an en Europe.

47. Ce programme de recherche a lieu en France à Cadarache. Notons que la fusion nucléaire est déjà maîtrisée à des fins militaires : c'est la bombe H.

48. L'ancienne unité est le rad, avec la correspondance : $100 \text{ rad} = 1 \text{ Gy}$.

49. L'ancienne unité est le rem, avec la correspondance : $100 \text{ rem} = 1 \text{ Sv}$.

4.2 Modèle quantique des atomes

4.2.1 Quelques résultats de la physique quantique

Louis de BROGLIE⁵⁰, a généralisé la dualité onde-corpuscule déjà établie pour la lumière à toutes les particules. À toute particule de masse m et de quantité de mouvement p ($p = mv$ où v est la vitesse de la particule), est associée une onde de longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

L'interprétation de cette onde associée à un corpuscule est très délicate et a été à l'origine de controverses entre les physiciens depuis les années 1930. Erwin SCHRÖDINGER soutenait que la matière est en réalité une onde, et que le corpuscule correspond à une région de l'espace où l'énergie transportée par l'onde est particulièrement intense. De BROGLIE voyait cette onde comme une *onde pilote*, guidant la particule dans l'espace. Werner HEISENBERG et Niels BOHR⁵¹ et jusqu'aujourd'hui la majorité des physiciens, pensent que cette onde est en réalité une manière de représenter la probabilité de présence de la particule dans les différentes régions de l'espace⁵².

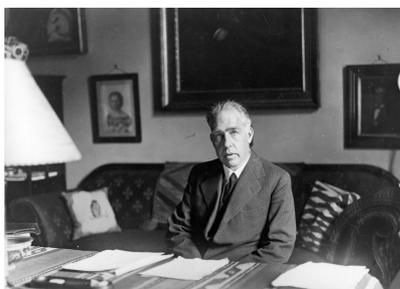


Louis de BROGLIE
(1892 - 1987)
physicien français

La grandeur h , la constante de Planck, est homogène à une énergie par un temps, ou encore à une longueur par une quantité de mouvement, ou encore à un moment cinétique, toutes grandeurs qu'on regroupe sous le terme « d'action » ; h est le *quantum d'action*.

Tout système dont une action caractéristique est de l'ordre de grandeur de h a un aspect ondulatoire non négligeable, et ne peut pas être traité par la mécanique classique. Ces systèmes sont ceux pour lesquels la longueur d'onde qui leur est associée est de l'ordre de grandeur de leur taille, c'est-à-dire ceux dont la masse et l'énergie cinétique sont plutôt petites : particule élémentaire, atome, petites molécules.

En revanche, un système dont une action caractéristique est très grande devant h a un aspect ondulatoire négligeable (sa longueur d'onde caractéristique est très petite devant sa taille) ; il est alors traitable dans le cadre de la physique classique. C'est le cas de tous les objets que nous manipulons quotidiennement.



Niels BØHR (1885 - 1962)
physicien danois



Werner HEISENBERG (1901 - 1976)
physicien allemand

Diverses constatations ont également conduit les physiciens à admettre que, contrairement au monde macroscopique, il est intrinsèquement impossible de déterminer simultanément toutes les caractéristiques d'un système à l'échelle atomique.

HEISENBERG a montré que, pour une particule, on ne peut connaître à la fois sa coordonnée x suivant un axe \vec{u}_x et la composante p_x de la quantité de mouvement (donc de la vitesse car $p_x = m \times v_x$) suivant cet axe,

50. Prononcer : « de Breuil ». Il est récipiendaire du Prix Nobel de physique en 1929.

51. Niels BOHR a été l'une des têtes de file de la physique quantique dans les années 1930, fondateur avec HEISENBERG de l'école dite « de Copenhague », où se situait le laboratoire de BOHR. Celui-ci a reçu le prix Nobel de physique en 1922, et a participé au projet Manhattan de conception de la bombe atomique américaine.

52. Une nouvelle interprétation, très controversée mais qui aurait l'avantage de résoudre bien des problèmes encore en suspens en physique quantique, lie cette onde à l'existence d'univers multiples et parallèles.

avec une précision infinie, mais que le produit de l'incertitude sur sa position par l'incertitude sur sa quantité de mouvement est nécessairement supérieure à une constante⁵³ :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

Si on veut une précision très grande sur la position, alors on doit tolérer une précision très médiocre sur la quantité de mouvement et réciproquement. Une autre inégalité découle de la précédente : l'énergie d'un système ne peut pas être connue avec une infinie précision s'il a une durée de vie qui n'est pas infiniment courte. Si le système étudié a une durée de vie Δt , l'incertitude sur son énergie est ΔE , telle que :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

L'idée qui sous-tend ces incertitudes est que, contrairement au monde macroscopique, on ne peut pas connaître les choses de façon déterministe, mais seulement de façon probabiliste.

Pour décrire un système relevant de la physique quantique (par exemple un atome), on ne peut plus énoncer simplement ses coordonnées (x, y, z) en fonction du temps t , car elles ne sont pas connues avec précision. On va donc associer au système une fonction $\Psi_{(x,y,z,t)}$, appelée **fonction d'onde**, qui dépend des coordonnées du système et du temps. Dans le cas général, il s'agit d'une fonction complexe ; dans les cas simples, elle est réelle. Dans le cas des systèmes indépendants du temps, cette fonction est telle que la probabilité dP de trouver le système dans un volume $d\tau$ autour du point de coordonnées (x, y, z) est :

$$dP = |\Psi_{(x,y,z)}|^2 d\tau$$

La grandeur $|\Psi_{(x,y,z)}|^2$ est appelée la densité de probabilité de présence du système. La fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger, énoncée par Erwin SCHRÖDINGER, qui décrit le comportement du système en terme de conservation de l'énergie⁵⁴. Sa résolution permet de déterminer une fonction d'onde qui décrit le système (et qui donne en particulier accès à des informations sur sa localisation) et son énergie.

4.2.2 Nombres quantiques orbitaux, sous-couches et orbitales atomiques

Sous certaines hypothèses simplificatrices, on peut résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas d'un atome. On obtient alors un ensemble de fonctions d'onde, appelées orbitales atomiques, dont on peut considérer en première approximation qu'elles décrivent chacune un électron de l'atome.

Lors de la résolution de l'équation, il apparaît naturellement trois nombres entiers, appelés nombres quantiques orbitaux, le terme *orbital* signifiant que ces nombres sont liés à l'interaction entre les électrons et le noyau. Chaque orbitale atomique est donc définie de façon univoque par un triplet (n, ℓ, m_ℓ) .

Le premier nombre quantique orbital s'appelle le nombre quantique principal n . C'est un nombre entier strictement positif :

$$n = 1; 2; 3; \dots$$



Erwin SCHRÖDINGER (1887 - 1961)
physicien autrichien

53. HEISENBERG a reçu le prix Nobel de physique en 1932 pour ces travaux. Il fut également responsable du programme nazi de conception d'une bombe atomique, mais son rôle exact reste controversé. Certains pensent qu'il a délibérément mené le projet de sorte qu'il n'aboutisse pas, mais d'autres tiennent pour totale son implication, en particulier son ami de longue date Niels BOHR, qui rompit avec lui en 1941.

54. L'équation de Schrödinger écrit la conservation de l'énergie : l'énergie de l'électron est la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle. Celle-ci comporte plusieurs termes : l'énergie potentielle d'interaction attractive avec le noyau, et l'énergie potentielle d'interaction répulsive avec les autres électrons. Ce dernier terme rend l'équation impossible à résoudre de façon exacte ; on doit donc soit faire une résolution numérique, soit faire des hypothèses simplificatrices. Erwin SCHRÖDINGER a reçu le prix Nobel de physique en 1933.

Ce nombre définit la couche électronique à laquelle appartient l'orbitale atomique considérée. Historiquement, ces couches ont été nommées par des lettres majuscules :

n	1	2	3	4	5	6	7
couche	K	L	M	N	O	P	Q

TABLE 15 – Couches électroniques.

Le second nombre quantique orbital s'appelle le nombre quantique secondaire (ou azimutal) ℓ . Pour n donné, c'est un entier positif pouvant prendre toutes les valeurs entières entre 0 et $n - 1$:

$$\ell = 0; 1; 2; \dots; n - 1$$

Le doublet (n, ℓ) caractérise une sous-couche électronique de l'atome, à laquelle est associée une énergie spécifique. En notation spectroscopique, les sous-couches sont appelées par le nombre n suivi d'une lettre, qui symbolise le nombre quantique azimutal, selon la correspondance donnée dans le tableau ci-dessous. Ainsi, dans cette notation, le doublet $(n = 3, \ell = 2)$ correspond à la sous-couche 3d.

valeur de ℓ	notation
0	s
1	p
2	d
3	f

TABLE 16 – Sous-couches électroniques.

Pour n fixé, il y a n valeurs possibles de ℓ , donc une couche électronique (caractérisée par n) est subdivisée en n sous-couches.

Le troisième nombre quantique orbital, noté m ou m_ℓ est appelé nombre quantique magnétique. C'est un entier relatif, qui peut prendre toutes les valeurs entre $-\ell$ et $+\ell$:

$$m_\ell = -\ell; -\ell + 1; \dots; -1; 0; 1; \dots; \ell - 1; \ell$$

Pour une sous-couche électronique, définie par (n, ℓ) , il y a $2\ell + 1$ valeurs possibles du nombre m_ℓ . À une sous-couche sont donc associés $2\ell + 1$ triplets (n, ℓ, m_ℓ) , qui caractérisent chacun une orbitale atomique (OA). Une sous-couche (n, ℓ) comporte donc $2\ell + 1$ orbitales atomiques, ce qui donne pour les différents types de sous-couches :

type de sous-couche	nombre d'OA
s	1
p	3
d	5
f	7

TABLE 17 – Nombre d'orbitales atomiques dans une sous-couche.

À chaque électron dans un atome, on peut associer un triplet (n, ℓ, m_ℓ) , c'est-à-dire une fonction d'onde particulière. On dit par abus de langage que l'électron se trouve « dans » l'orbitale atomique (n, ℓ, m_ℓ) , mais la réalité est que l'orbitale atomique est une fonction mathématique qui permet de décrire le comportement de l'électron dans l'atome : son énergie et sa localisation autour du noyau.

4.2.3 Énergie des électrons

L'énergie d'un électron dans une orbitale atomique (n, ℓ, m_ℓ) dépend des deux nombres quantiques n et ℓ : $E_{n,\ell}$. On en conclut que toutes les orbitales atomiques d'une même sous-couche ont la même énergie : elles sont dites *dégénérées*⁵⁵.

Dans le cas des systèmes hydrogénoïdes, c'est-à-dire les atomes ne comportant qu'un seul électron (atome d'hydrogène, ions He^+ , Li^{2+} , etc), le problème est simplifié. L'énergie de l'électron ne dépend que du nombre quantique principal n , et toutes les orbitales atomiques d'une même couche sont dégénérées.

4.2.4 Localisation des électrons

Le problème de la localisation des électrons est délicat, car on sait qu'il est impossible de connaître avec précision la position d'une particule régie par un comportement quantique. On doit donc raisonner de façon probabiliste. Le calcul de la probabilité de présence à l'aide de la fonction d'onde a permis d'établir les « formes » des orbitales atomiques selon la nature de la sous-couche (voir le cours).

Notons que ces représentations sont largement symboliques, puisqu'elles reposent sur une convention (on décide de représenter un volume associé à une probabilité de présence donnée). La coloration des lobes dans le cas des OA de type p, d ou f, correspond au signe de l'orbitale atomique (qui, rappelons-le, est une fonction) ; il n'est pas utile de rentrer dans ces détails, mais il faut respecter l'alternance de coloration des lobes dans les OA de type p.

Quel que soit le nombre quantique principal, une orbitale atomique ns a la même forme ; cependant, elle n'a pas la même taille. Plus n est élevé, plus l'extension de l'orbitale atomique est importante. Autrement dit, plus n est grand, plus un électron a une probabilité importante de se trouver loin du noyau. Il en est de même pour les orbitales atomiques p, d ou f.

4.2.5 Le nombre quantique de spin

L'expérience de Stern et Gerlach, en 1922, a permis d'identifier une nouvelle propriété des particules. De même qu'une particule possède une masse et une charge, elle possède un moment cinétique intrinsèque, son spin⁵⁶, noté \vec{S} . C'est une propriété fondamentale de la matière.

Le spin d'une particule est une grandeur quantifiée par un nombre positif ou nul, entier ou demi-entier, appelé nombre quantique de spin, ou abusivement spin, et noté s . Pour l'électron, $s = 1/2$. À ce nombre de spin est associé un deuxième nombre, noté m_s , qui est un nombre relatif entier ou demi-entier, pouvant prendre toutes les valeurs entre $-s$ et $+s$ par pas de 1.

$$\text{Pour l'électron : } m_s = +1/2 \text{ ou } -1/2$$

L'existence du spin est responsable des phénomènes magnétiques, de même que la charge régit les phénomènes électriques⁵⁷. La mesure du spin est à la base de deux grandes techniques spectroscopiques :

- la RPE (résonance paramagnétique électronique, ESR ou EPR en anglais) qui repose sur la mesure du spin électronique des molécules ;

55. Il s'agit là d'une vision légèrement simpliste. En réalité, l'énergie d'un électron dépend non seulement des nombres n et ℓ auxquels il est associé, mais aussi des autres électrons de l'atome. En pratique au niveau BCPST1, on peut faire l'approximation que l'énergie d'un électron dépend exclusivement de la sous-couche « dans laquelle » il se trouve.

56. *to spin* signifie *tourner* en Anglais, car le moment cinétique en physique classique est la grandeur qui mesure l'aptitude d'un solide à tourner sur lui-même. Le spin est mathématiquement analogue à un moment cinétique, mais c'est une image abusive de se représenter l'électron comme une petite boule tournant sur elle-même.

57. Le lien entre le magnétisme et l'électricité provient de ce que l'électron possède à la fois une charge et un spin.

- la RMN (résonance magnétique nucléaire, NMR en anglais) qui mesure les spins des noyaux; l'avatar le plus célèbre de cette technique est son application médicale, l'IRM qui consiste à localiser des atomes (généralement d'hydrogène) en détectant le spin de leurs noyaux, autrement dit celui du proton.

4.2.6 Notion de spin-orbitale

De ce qui précède, on peut conclure qu'un électron dans un atome est correctement décrit par la donnée de quatre nombres quantiques : (n, ℓ, m_ℓ, m_s) . Les trois premiers décrivent une orbitale atomique, c'est-à-dire résultent de l'interaction de l'électron avec le noyau et les autres électrons; le quatrième est intrinsèque à l'électron. On dit, par abus de langage, que l'électron se trouve « dans » la spin-orbitale (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .

4.2.7 Principe d'exclusion de Pauli

Les particules se rangent en deux catégories très différentes, selon que leur nombre quantique de spin s a une valeur entière ou demi-entière⁵⁸.

Les *bosons*, de spin s entier (cas des photons par exemple), ont un comportement « grégaire » : deux bosons peuvent avoir les mêmes nombres quantiques. Cet état de fait a des conséquences spectaculaires, comme les paires d'électrons responsables de la supraconductivité.

Les *fermions*, de spin s demi-entier, suivent le principe d'exclusion de Pauli : deux fermions ne peuvent se trouver dans le même état quantique. Dans le cas des électrons, cela implique que deux électrons dans une même entité (atome, molécule, cristal) ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques, mais doivent différer par au moins l'un d'entre eux.

Dans le cas des atomes, il s'ensuit une conséquence fondamentale : dans une spin-orbitale (n, ℓ, m_ℓ, m_s) , on ne peut trouver qu'un seul électron. Or m_s ne peut prendre que deux valeurs, donc dans une orbitale atomique (n, ℓ, m_ℓ) ne peuvent se trouver que deux électrons au plus; les spin-orbitales correspondantes sont $(n, \ell, m_\ell, 1/2)$ (symbolisé avec une flèche vers le haut, spin *up*) et $(n, \ell, m_\ell, -1/2)$ (symbolisé avec une flèche vers le bas, spin *down*).

On parvient donc la conclusion fondamentale suivante vue dans le cours : une sous-couche dans un atome peut accueillir un nombre limité d'électrons, dont la valeur est indiquée dans le tableau 18 pour chaque type de sous-couche :

type de sous-couche	nombre d'OA	nombre maximum d'électrons
s	1	2
p	3	6
d	5	10
f	7	14

TABLE 18 – Nombre d'électrons dans une sous-couche.



photo : Bettina Katzenstein, ETH Zürich
Wolfgang PAULI (1900 - 1958)
physicien autrichien

58. Cette classification fondamentale des particules est due à Wolfgang PAULI, prix Nobel de physique en 1945. PAULI était célèbre pour son esprit critique impitoyable et sa rigueur extrême et par là même craint de ses pairs qui l'avaient surnommé le « fouet de Dieu ».