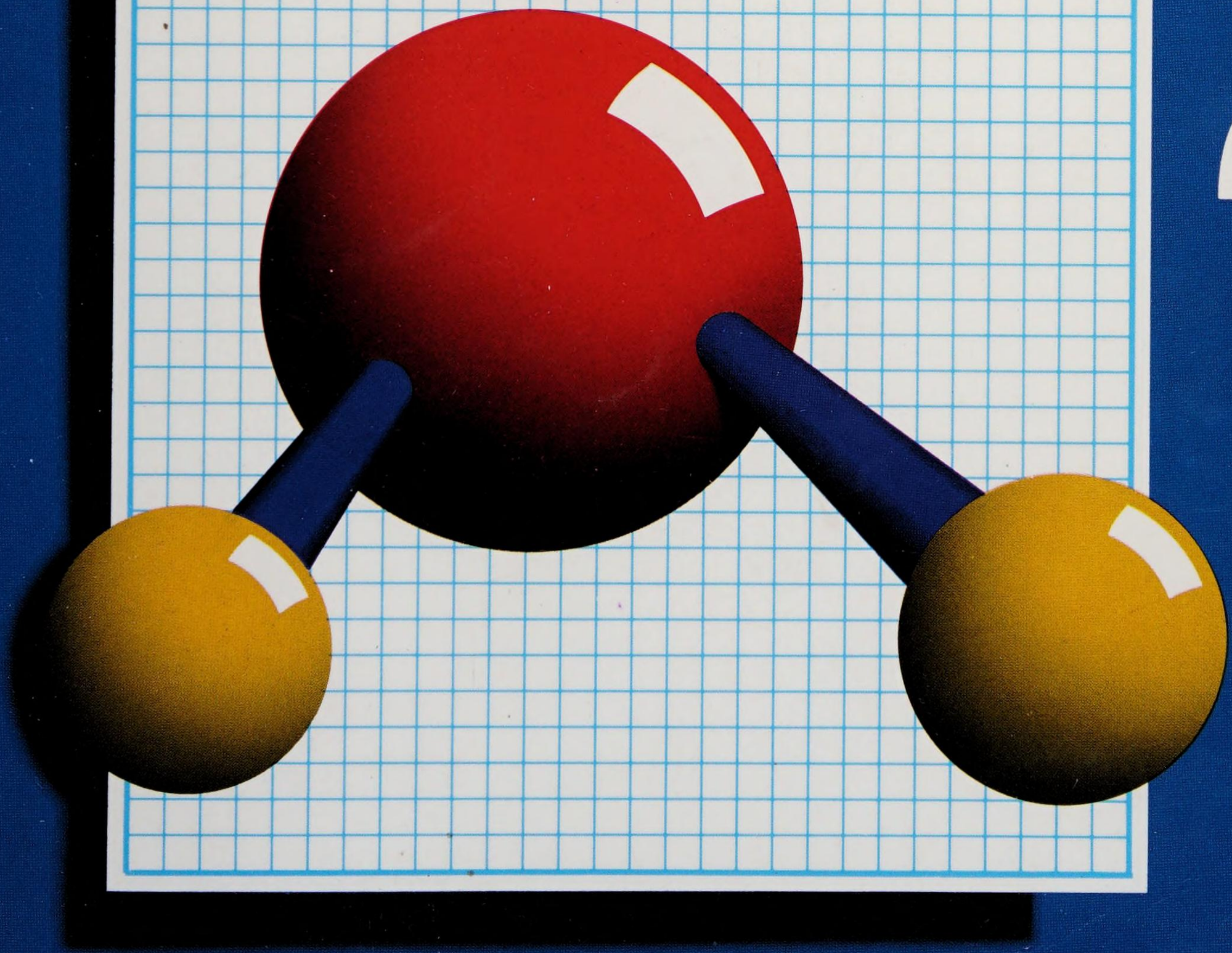
CHIMIE

STRUCTURE DE L'ATOME ET PÉRIODICITÉ

2



MICHÈLE TOURNIER

élément de transition

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

période \ groupe	I A	II A	III A		IV A	V A	VI A	VII A	VIII	I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	gaz nobles
1 1s	1 H																2 He
2 2s 2p	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 3s 3p	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 4s 3d 4p	19 K	20 Ca	21 Sc		22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 5s 4d 5p	37 Rb	38 Sr	39 Y		40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 6s (4f) 5d 6p	55 Cs	56 Ba	57 La	58 → 71 Ce → Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 7s (5f) 6d	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 → 103 Th → Lr	104	105	106	107											

Série des lanthanides (4f)	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Série des actinides (5f)	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

MASSES ATOMIQUES RELATIVES BASÉES SUR $^{12}C = 12{,}0000$

Nom	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique relative
Actinium	Ac	89	227,028
Aluminium	Al	13	26,9815
Américium	Am	95	(243)
Antimoine	Sb	51	121,75
Argent	Ag	47	107,868
Argon	Ar	18	39,948
Arsenic	As	33	74,9216
Astate	At	85	(210)
Azote	N	7	14,0067
Baryum	Ba	56	137,33
Berkélium	Bk	97	(247)
Béryllium	Be	4	9,01218
Bismuth	Bi	83	208,9808
Bore	B	5	10,81
Brome	Br	35	79,904
Cadmium	Cd	48	112,41
Calcium	Ca	20	40,08
Californium	Cf	98	(251)
Carbone	C	6	12,011
Cérium	Ce	58	140,12
Césium	Cs	55	132,9054
Chlore	Cl	17	35,453
Chrome	Cr	24	51,996
Cobalt	Co	27	58,9332
Cuivre	Cu	29	63,546
Curium	Cm	96	(247)
Dysprosium	Dy	66	162,50
Einsteinium	Es	99	(252)
Erbium	Er	68	167,26
Étain	Sn	50	118,71
Europium	Eu	63	151,96
Fer	Fe	26	55,847
Fermium	Fm	100	(257)
Fluor	F	9	18,9984
Francium	Fr	87	(223)
Gadolinium	Gd	64	157,25
Gallium	Ga	31	69,72
Germanium	Ge	32	72,59
Hafnium	Hf	72	178,49
Hélium	He	2	4,00260
Holmium	Ho	67	164,930
Hydrogène	H	1	1,00794
Indium	In	49	114,82
Iode	I	53	126,905
Iridium	Ir	77	192,22
Krypton	Kr	36	83,80
Lanthane	La	57	138,906
Lawrencium	Lr	103	(260)
Lithium	Li	3	6,941
Lutécium	Lu	71	174,967
Magnésium	Mg	12	24,305
Manganèse	Mn	25	54,9380
Mendélévium	Md	101	(258)
Mercure	Hg	80	200,59
Molybdène	Mo	42	95,94
Néodyme	Nd	60	144,24
Néon	Ne	10	20,1179
Neptunium	Np	93	237,048
Nickel	Ni	28	58,69
Niobium	Nb	41	92,9064
Nobélium	No	102	(259)
Or	Au	79	196,967
Osmium	Os	76	190,2
Oxygène	O	8	15,9994
Palladium	Pd	46	106,4
Phosphore	P	15	30,9738
Platine	Pt	78	195,08
Plomb	Pb	82	207,2
Plutonium	Pu	94	(244)
Polonium	Po	84	(209)
Potassium	K	19	39,0983
Praséodyme	Pr	59	140,908
Prométhéum	Pm	61	(145)
Protactinium	Pa	91	231,0359
Radium	Ra	88	226,025
Radon	Rn	86	(222)
Rhénium	Re	75	186,207
Rhodium	Rh	45	102,906
Rubidium	Rb	37	85,4678
Ruthénium	Ru	44	101,07
Samarium	Sm	62	150,36
Scandium	Sc	21	44,9559
Sélénium	Se	34	78,96
Silicium	Si	14	28,0855
Sodium	Na	11	22,9898
Soufre	S	16	32,06
Strontium	Sr	38	87,62
Tantale	Ta	73	180,9479
Technétium	Tc	43	(98)
Tellure	Te	52	127,60
Terbium	Tb	65	158,925
Thallium	Tl	81	204,383
Thorium	Th	90	232,038
Thullium	Tm	69	168,934
Titane	Ti	22	47,88
Tungstène	W	74	183,85
Uranium	U	92	238,029
Vanadium	V	23	50,9415
Xénon	Xe	54	131,29
Ytterbium	Yb	79	173,04
Yttrium	Y	39	88,9059
Zinc	Zn	30	65,39
Zirconium	Zr	40	91,224

Les masses atomiques qui précèdent concernent les éléments que l'on trouve dans les matériaux d'origine terrestre et certains éléments artificiels.
Les nombres entre parenthèses représentent la masse atomique de l'isotope dont la demi-vie est la plus longue.

CHIMIE

(3e ÉDITION)

STRUCTURE DE L'ATOME ET PÉRIODICITÉ

MICHÈLE TOURNIER

CEC
Centre Educatif et Culturel inc.
8101, Boul. Métropolitain, Montréal (Québec) H1J 1J9 Tél.: (514) 351-6010

Remerciements

Je tiens à exprimer de très sincères remerciements à tous mes collègues du département de chimie du collège de Maisonneuve pour l'aide précieuse qu'ils m'ont procurée, et surtout pour le soutien moral qu'ils m'ont sans cesse apporté. Je suis tout particulièrement reconnaissante envers Jean-Louis CHARBONNEAU qui, avec une inlassable patience, a bien voulu me faire bénéficier de son savoir et de son expérience, et a également relu le manuscrit avec beaucoup d'attention. Je remercie aussi chaleureusement Marcelle SERVANT, professeure au collège Ahuntsic, pour ses suggestions, ses conseils et ses critiques, qui m'ont beaucoup aidée à élaborer la présentation et le contenu de cette série de modules.

Michèle Tournier

101 301 48
(8-88, 8-90, 8-92)

3e édition

© 1986, **Centre Éducatif et Culturel inc.**
8101, boul. Métropolitain est
Montréal (Québec) H1J 1J9
Tous droits réservés.

Dépôt légal : 2e trimestre 1987
Bibliothèque nationale du Québec
Bibliothèque nationale du Canada

Il est interdit de reproduire, d'adapter
ou de traduire tout ou partie de cet ouvrage
sans l'autorisation écrite du propriétaire
du copyright.

ISBN 2-7617-0341-3
Imprimé au Canada

Table des matières

Avant-propos 7

1 De la théorie atomique de Dalton à la mécanique quantique 11

1.1. Théorie atomique de Dalton (1808) 11
1.2. La classification de Mendeleïev (1869) 13
1.3. Découverte de l'électron (1897) 14
1.4. Hypothèse du photon (1905) 15
1.4.1. Longueur d'onde et fréquence d'une onde 15
1.4.2. Spectre électromagnétique et spectre de la lumière blanche 17
1.4.3. Aspect corpusculaire de la lumière : le photon 18
1.5. Découverte du noyau de l'atome (1909–1913) 19
1.6. Modèle de l'atome de Bohr (1913) 21
1.6.1. Spectres des atomes 21
1.6.2. Modèle de l'atome de Bohr 24
1.6.3. Explication du spectre de l'hydrogène à l'aide du modèle de Bohr 27
1.7. Mécanique quantique 28
1.7.1. Insuffisances du modèle de Bohr 28
1.7.2. Onde associée de De Broglie (1924) 30
1.7.3. Principe d'incertitude d'Heisenberg (1927) 30
1.7.4. Mécanique quantique et notion de probabilité de présence 32

2 Modèle de l'atome selon la mécanique quantique 34

2.1. Nombres quantiques 34
2.2. Forme et taille des orbitales 37
2.2.1. Orbitales de l'état **s** ($l = 0$) 37
2.2.2. Orbitales de l'état **p** ($l = 1$) 38
2.2.3. Orbitales de l'état **d** ($l = 2$) 39
2.3. Influence du numéro atomique sur l'énergie des électrons et sur la taille des orbitales 40
2.4. Configurations électroniques des éléments à l'état fondamental 43
2.4.1. Concept de couche électronique 43
2.4.2. Principe d'exclusion de Pauli 44
2.4.3. Mode d'écriture et signification des configurations électroniques des éléments à l'état fondamental ... 45

3 Interprétation de la classification périodique 51

3.1. Électrons de cœur et électrons de valence 51
3.2. 4^{e} et 5^{e} périodes de la classification 52
3.3. 6^{e} et 7^{e} périodes de la classification 55
3.4. Structure générale de la classification périodique 56

4 Propriétés périodiques 57

4.1. Énergies d'ionisation 57
4.1.1. Définition 57
4.1.2. Variations des énergies de 1re ionisation à l'intérieur d'une même période 58

4.1.3. Variations des énergies de 1re ionisation à l'intérieur d'un même groupe 59
4.1.4. Énergies de 2e, 3e, 4e... ionisation 60
4.2. Affinité électronique 60
4.3. Électronégativité 64
4.3.1. Définition 64
4.3.2. Variations des électronégativités des atomes 66
4.4. Dimensions géométriques des atomes 67
4.4.1. Volume molaire à l'état solide 67
4.4.2. Rayon métallique 68
4.4.3. Rayon ionique 69
4.4.4. Rayon covalent 71
4.4.5. Rayon de Van der Waals 71

Questions et exercices 73

Réponses 83

Bibliographie 87

Index 89

Avant-propos

Ce module est le second d'un ensemble pédagogique, publié en plusieurs étapes, et destiné à l'enseignement de la chimie inorganique et de la chimie physique au niveau collégial. Cet ensemble pédagogique couvrira le contenu du cours de Chimie générale et le contenu du cours de Chimie des solutions. Il comprendra au total dix modules, soit cinq modules pour le cours de Chimie générale et cinq modules pour le cours de Chimie des solutions. Les cinq modules prévus pour le cours de Chimie générale sont les suivants :

1. *Nomenclature et stœchiométrie*
2. *Structure de l'atome et périodicité*
3. *Liaison chimique*
4. *Métaux et non-métaux*
5. *Chimie nucléaire*

Cette présentation sous forme de modules, le plus possible indépendants les uns des autres, a été adoptée pour la souplesse qu'elle offre, tant aux professeur(e)s qu'aux étudiant(e)s. Les modules **1** et **5** sont complètement autonomes, tandis que les modules **2**, **3** et **4** forment une suite logique. Il n'est toutefois pas indispensable d'avoir couvert au complet le contenu du module **2** pour comprendre celui du module **3**, de même qu'il n'est pas indispensable d'avoir couvert au complet le contenu des modules **2** et **3** pour comprendre celui du module **4**. Une présentation relativement succincte des configurations électroniques et des propriétés périodiques des éléments pourrait permettre à l'étudiant(e) d'aborder directement le module **3**, et pour le module **4**, il faudrait ajouter un survol rapide des différents types de liaisons chimiques.

Outre l'objectif fondamental, qui est celui de traiter le contenu du cours de Chimie générale, les objectifs plus particuliers qui ont guidé l'élaboration de ces modules sont les suivants :

1. Inciter les étudiant(e)s à lire le texte

Pour atteindre cet objectif, on s'est tout d'abord efforcé d'employer un style accessible, et d'indiquer toutes les étapes du cheminement de pensée qui conduit à la compréhension d'un concept ou d'un phénomène donné. Mais surtout, on a ajouté délibérément, à la fin de chaque chapitre ou de chaque module, un grand nombre de questions dont la réponse est donnée *mot à mot* dans le texte : cela devrait constituer un guide d'apprentissage susceptible d'amener l'étudiant(e) à faire une lecture complète du texte, même s'il (si elle) a commencé à répondre aux questions et exercices sans avoir lu ou étudié au préalable.

2. Fournir aux étudiant(e)s le moyen de combler leurs lacunes

Une partie importante du contenu du 1er module constitue un retour sur les principales notions qui sont censées avoir été acquises au

niveau secondaire (ex : formule chimique, équation chimique, mole, stœchiométrie, etc.).

3. Permettre aux étudiant(e)s de s'auto-évaluer

Grâce aux longues séries de questions et exercices, dont les réponses se trouvent à la fin de chaque module, les étudiant(e)s devraient être en mesure de vérifier :

— leur acquisition et leur compréhension des connaissances ;
— leur capacité d'appliquer ces connaissances ;
— leur capacité de mettre en relation plusieurs connaissances et de faire les synthèses auxquelles on peut s'attendre à ce niveau.

4. Faire le lien entre la théorie et la pratique

Grâce à de nombreux exemples concrets (problèmes de pollution, sources d'énergie chimique, produits d'usage domestique, préparations industrielles importantes, propriétés de divers matériaux, présence des divers éléments à l'état naturel, etc.), les étudiant(e)s devraient être à même de prendre conscience des nombreuses applications de la chimie dans la vie de tous les jours, ainsi que de l'apport essentiel de la chimie à la compréhension du monde qui nous environne.

5. Illustrer la démarche scientifique

En présentant les principales étapes du cheminement scientifique qui a conduit à la conception actuelle de l'atome, on s'est efforcé de montrer comment l'observation des faits peut suggérer une hypothèse, laquelle mérite ensuite le titre de théorie si elle est corroborée par d'autres résultats. Par ailleurs, on souligne le fait qu'une théorie scientifique ne peut jamais être définitive, puisqu'elle n'est jamais à l'abri de nouvelles observations expérimentales susceptibles de la contredire : à cet égard, on a expliqué comment les progrès technologiques, en permettant de faire des observations de plus en plus précises, ont une influence déterminante sur l'évolution des théories scientifiques.

6. Fournir des compléments aux plus intéressé(e)s

Pour répondre aux goûts et aux attentes diversifiés des étudiant(e)s, de nombreux compléments ont été ajoutés en marge, ou intercalés en petits caractères dans le texte principal. Selon les cas, ces compléments peuvent avoir pour objet une application pratique, une anecdote historique, ou encore un approfondissement théorique. Compte tenu de leur présentation typographique différente, ils ne devraient pas gêner la lecture de ceux (celles) qui préfèrent s'en tenir à l'essentiel, tout en fournissant à d'autres la possibilité d'en savoir un peu plus, sans avoir pour cela à consulter un texte d'accès plus difficile.

Le présent module est consacré à l'étude de la structure interne des atomes, dont découlent l'interprétation de la classification périodique et les propriétés périodiques des éléments. Après un bref rappel de la théorie atomique de Dalton, on expose brièvement les étapes les plus marquantes du cheminement scientifique qui, de 1900 à 1930 environ, a amené l'éclosion de la mécanique quantique, sur laquelle repose le modèle actuel de l'atome. On aborde ensuite les valeurs permises aux nombres quantiques, leur signification et les caractéristiques des orbitales de l'atome d'hydrogène et des atomes à plusieurs électrons. On poursuit avec la présentation des trois critères selon lesquels s'effectue le « remplissage » des orbitales des atomes à plusieurs électrons, à savoir : le principe de Pauli, le *Aufbau Prinzip* et la règle de Hund. On dispose alors de tous les éléments requis pour décrire la structure du cortège électronique des atomes, que l'on exprime par l'écriture des configurations électroniques. C'est à partir de celles-ci que l'on interprète ensuite la classification périodique et que l'on présente une vue d'ensemble de sa structure. Le module se termine par une section portant sur l'étude des propriétés périodiques : énergies d'ionisation, affinités électroniques, électronégativités, dimensions géométriques des atomes. Au module suivant, on pourra constater que ces propriétés constituent des outils particulièrement utiles pour interpréter les divers aspects de la liaison chimique.

1. De la théorie atomique de Dalton à la mécanique quantique

1.1. Théorie atomique de Dalton (1808)

Dès le V^e siècle av. J.-C., des philosophes grecs, notamment Démocrite, pensaient que la matière est formée d'atomes, à la manière du sable qui est formé de grains. Ces atomes, pensaient-ils, sont indivisibles et indestructibles, et le mot atome vient d'ailleurs du grec *a-tomos* qui signifie indivisible. L'idée de l'atome fut par la suite rejetée et ne refit surface que plus de 2000 ans après. Même si les philosophes grecs eurent effectivement l'intuition de l'existence de l'atome, c'est un chimiste anglais, du nom de John Dalton, que l'on considère comme le père de la **théorie atomique**. Dalton publia en 1808 un ouvrage dans lequel il exposa ses idées que l'on peut résumer à peu près comme suit [1] :

- Toute matière est constituée de particules, indivisibles et indestructibles, appelées **atomes**.
- Les atomes d'un même élément [2] sont semblables, mais diffèrent d'un élément à un autre.
- Les atomes ne sont pas altérés au cours des réactions chimiques, ces dernières étant de simples réarrangements d'atomes.
- Dans les composés chimiques, les rapports des nombres d'atomes combinés entre eux sont des rapports simples [3], tels que $\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$, etc.

Dalton eut également l'idée de représenter les éléments et les composés chimiques à l'aide de symboles. De plus, il attribua une masse à chaque élément et construisit donc la première échelle des masses atomiques (en posant arbitrairement une masse égale à 1 pour l'hydrogène).

1. **Remarque** : Diverses observations contribuèrent vraisemblablement à suggérer l'hypothèse atomique. On peut mentionner, entre autres, les propriétés d'une solution que l'on obtient en mélangeant par exemple du sucre avec de l'eau. Une fois le sucre dissous dans l'eau, la solution paraît à l'œil tout aussi homogène que l'eau pure, mais on se rend compte au goût de la présence du sucre. La persistance du goût sucré, après le mélange, s'explique très bien si l'on admet que le sucre est constitué de très petites particules (qui furent par la suite appelées *molécules*) qui, lors de la dissolution, se disséminent simplement dans l'eau, sans se modifier. Le comportement des gaz milita sans doute aussi beaucoup en faveur de l'hypothèse atomique. Ainsi, certains spécialistes de l'histoire de la chimie rapportent que Dalton s'étonna du fait que les constituants de l'air (azote, oxygène, gaz carbonique, vapeur d'eau) ne se séparent pas par ordre de densité : le gaz carbonique, le plus lourd, au ras du sol, et la vapeur d'eau, la plus légère, aux grandes altitudes. Il fit de nombreuses analyses de l'air à travers toute l'Angleterre, et il constata toujours que les constituants de l'air formaient un mélange homogène. Cela le conduisit à admettre que les gaz sont constitués de particules extrêmement petites, animées d'un perpétuel mouvement.

2. **Remarque** : En fait, Dalton n'employait pas le terme *élément*, mais l'expression *corps simple*, en entendant, par corps simple, une substance qui résiste à toute tentative de décomposition. Par exemple, l'eau est un *corps composé*, parce qu'elle peut être décomposée en hydrogène et en oxygène ; ceux-ci, par contre, sont des corps simples, parce qu'ils ne peuvent pas, à leur tour, être décomposés.

3. **Remarque** : En ce qui concerne la structure des particules formant les corps composés, les

hypothèses les plus simples avaient été retenues. Ainsi, si l'on ne connaissait qu'un seul composé résultant de la combinaison de deux corps simples, Dalton supposait ce composé formé de particules renfermant seulement un atome de chaque élément. C'est pourquoi il avait adopté HO comme formule chimique de l'eau, ce qui l'avait conduit à attribuer une masse atomique de 8 à l'oxygène, puisque l'analyse de l'eau révèle qu'elle renferme 1 g d'hydrogène pour 8 g d'oxygène.

Si les hypothèses de Dalton méritent le titre de **théorie**, c'est qu'elles fournissent une interprétation d'une série de résultats expérimentaux, connus sous le nom de « ***lois pondérales de la chimie*** ». Nous énoncerons ci-dessous les trois premières de ces lois (il y en a quatre) pour montrer de quelle façon la théorie de Dalton permet de les interpréter. La première, et la plus connue, des lois pondérales de la chimie est la « ***loi de conservation de la masse*** », énoncée par Lavoisier en 1783. Selon cette loi, que l'on résume souvent par le célèbre « *rien ne se perd, rien ne se crée* » :

> **La masse totale des produits formés au cours d'une réaction chimique est la même que la masse totale des réactifs qui ont participé à la réaction.**

En postulant que les atomes sont inaltérables (de sorte que la masse d'un atome ne peut varier au cours d'une réaction chimique), et qu'une réaction chimique est un simple réarrangement d'atomes, Dalton a manifestement fourni une interprétation très claire de cette loi.

La deuxième loi pondérale de la chimie est la « ***loi des proportions définies*** », énoncée par Proust en 1801. Selon cette loi :

> **La composition d'une espèce chimique donnée est invariable, quelle que soit son origine.**
> **Par exemple, un échantillon d'eau, de provenance quelconque, renferme toujours de l'hydrogène et de l'oxygène, à raison de 1 g d'hydrogène pour 8 g d'oxygène.**

Les hypothèses de Dalton fournissent également une bonne interprétation de cette loi. Imaginons en effet une espèce chimique qui résulterait de la combinaison du carbone et de l'oxygène, à raison de 1 atome de carbone pour 1 atome d'oxygène (nous savons aujourd'hui qu'il s'agit du monoxyde de carbone). Dans un échantillon donné de cette espèce chimique, il y aura donc x atomes de carbone et x atomes d'oxygène. Si tous les atomes de carbone sont identiques, et si tous les atomes d'oxygène le sont aussi, il est normal que l'analyse d'un échantillon quelconque de cette espèce chimique montre que le rapport entre la masse de carbone et la masse d'oxygène combinés entre eux reste invariable.

La troisième loi pondérale de la chimie est la « ***loi des proportions multiples*** », trouvée par Dalton et confirmée par Berzélius. Cette loi s'énonce ainsi :

> **Lorsque deux éléments X et Y peuvent se combiner de manière à donner naissance à deux composés différents, les deux masses de Y pouvant se combiner à la même masse de X sont entre elles dans un rapport simple.**
> **Par exemple, le carbone et l'oxygène forment deux composés différents (nous savons aujourd'hui qu'il s'agit du monoxyde de carbone CO et du dioxyde de carbone CO_2). L'analyse de ces deux composés montre que l'un d'eux renferme 12 g de carbone pour 16 g d'oxygène, tandis que l'autre renferme 12 g de carbone pour 32 g d'oxygène. Les deux masses d'oxygène se combinant à la même masse de carbone sont bien dans un rapport simple, soit :**
>
> $$\frac{16}{32} = \frac{1}{2}$$

La 4e hypothèse de Dalton, selon laquelle les nombres d'atomes qui se combinent sont dans des rapports simples, suggère que les groupements d'atomes qui constituent les composés chimiques sont des édifices simples. Ceux-ci peuvent par exemple être formés d'un atome d'un élément combiné à un atome d'un autre élément, ou bien d'un atome d'un élément combiné à deux atomes d'un autre élément, ou encore de deux atomes d'un élément combinés à trois atomes d'un autre élément, etc. S'il en est bien ainsi, il est normal que l'analyse de deux composés chimiques différents, constitués des mêmes éléments, conduise à la loi des proportions multiples énoncée ci-dessus. En effet, étant admis que tous les atomes d'un même élément sont identiques et inaltérables, le rapport des masses de l'élément Y combinées à une même masse

de l'élément X est égal au rapport des nombres d'atomes de l'élément Y combinés à un même nombre d'atomes de l'élément X. Si le rapport des nombres d'atomes est un rapport simple, le rapport des masses le sera aussi.

La théorie de Dalton nous apparaît aujourd'hui comme allant de soi, parce que nous sommes habitués à l'idée de concevoir la matière comme constituée d'atomes. Elle fut cependant loin de rencontrer une adhésion universelle lors de sa publication et elle suscita même de violentes controverses. Plusieurs chimistes de renom, comme Berthelot, Le Châtelier, Dumas [4], la combattirent avec énergie. À l'époque, une telle attitude était fort compréhensible, car le caractère **continu** de la matière était jusque-là universellement admis. Or, en postulant l'existence des atomes, Dalton soutenait que, même si elle nous apparaît continue à l'échelle macroscopique, la matière est **discontinue** à l'échelle atomique. Avec le temps, la théorie atomique s'imposa cependant peu à peu. La principale raison qui convainquit, de façon définitive, la communauté scientifique de l'existence des atomes fut sans doute l'obtention de valeurs concordantes de la constante d'Avogadro. Au cours de la deuxième moitié du XIX^{e} siècle, et au début du XX^{e} siècle, l'étude de phénomènes physiques, tout à fait différents les uns des autres [5], permit de faire plusieurs évaluations distinctes de la constante d'Avogadro. Ces évaluations furent possibles parce que les équations employées pour interpréter les phénomènes physiques en question faisaient intervenir la constante d'Avogadro. Le fait d'avoir recours à cette dernière, pour expliquer un phénomène physique, revenait à postuler l'existence de l'atome, puisque la constante d'Avogadro représente le nombre d'atomes présents dans une mole d'atomes, soit, par exemple, le nombre d'atomes d'oxygène présents dans 16 g d'oxygène. Par conséquent, lorsqu'on obtint des valeurs remarquablement concordantes, découlant de l'étude de phénomènes tout à fait différents, il devint quasi impossible de nier l'existence de l'atome, car autant de coïncidences pouvaient difficilement être attribuées au hasard. On cite souvent à ce propos les mots célèbres d'Henri Poincaré, qui résumait ainsi la situation (en 1913) : « *Les atomes ne sont plus une fiction commode ; il nous semble pour ainsi dire que nous les voyons, depuis que nous savons les compter.* » Soulignons, cependant, que l'adhésion générale à la théorie de Dalton se produisit à l'époque même où l'on s'apercevait que l'atome peut se modifier. En effet, la découverte de la **radioactivité** (Becquerel, 1896), ainsi que celle de l'**électron** (Thomson, 1897), datent précisément de la fin du XIX^{e} siècle. C'est pour le moins déconcertant, puisque le « père » de la théorie atomique était fermement convaincu du caractère inaltérable de l'atome.

1.2. La classification de Mendeleïev (1869)

L'année 1869, au cours de laquelle Mendeleïev proposa sa première classification périodique des éléments, est certainement l'une des dates les plus marquantes de l'histoire du développement de la chimie. Cette classification était en effet vouée à un grand avenir, puisque sa signification profonde fut comprise par la suite, lorsque l'étude de la structure des atomes permit de connaître les configurations électroniques des divers éléments. L'observation des propriétés de quelques éléments amena Mendeleïev à prendre conscience qu'il existait une **périodicité naturelle, fonction de la masse atomique**. Pour mettre en évidence cette périodicité, il élabora un tableau où étaient indiqués les 63 éléments connus à l'époque. Ceux-ci étaient disposés par ordre de masse atomique croissante, et de manière telle que les éléments de propriétés semblables soient placés sur une même ligne [6]. Mendeleïev était à ce point convaincu de la pertinence de son tableau qu'il y laissa un certain nombre de **places vides**, estimant que les éléments qui devraient s'y trouver seraient découverts tôt ou tard. Il poussa même l'audace jusqu'à prédire les propriétés d'éléments que l'on ne connais-

4. **Remarque** : Jean-Baptiste Dumas (1800–1884) fit une brillante carrière scientifique consacrée surtout à la chimie organique. Il fut l'un des premiers à exprimer les réactions chimiques à l'aide d'équations, ce qui ne l'empêchait pas de déclarer : « *Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot* ***atome*** *de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience.* »

5. **Remarque** : Parmi les phénomènes physiques qui ont permis la détermination de la constante d'Avogadro, et ont fourni en même temps l'ordre de grandeur de la dimension des molécules, on peut citer :
- la mesure de la viscosité des gaz, effectuée par l'Autrichien Loschmidt, en 1865. Il fut le premier à fournir une évaluation de la constante d'Avogadro et, en son honneur, cette constante porte le nom de nombre de Loschmidt dans les ouvrages scientifiques allemands ;
- la diffusion de la lumière (responsable de la couleur bleue du ciel) par les molécules de l'air (Lord Raleigh, 1900) ;
- l'étude du mouvement brownien de particules en suspension dans une émulsion (Jean Perrin, 1908 à 1912) ;
- la diffraction des rayons X par les cristaux (Von Laue, 1912) ;
- la mesure du volume d'hélium dégagé par le polonium (Marie Curie, 1911) ;
- la mise en relation des résultats des expériences d'électrolyse, effectuées par Faraday en 1833, avec la mesure de la charge de l'électron, réalisée par Millikan en 1909 (voir à ce sujet le module *Nomenclature et stœchiométrie*, p. 28).

6. **Remarque** : La disposition des éléments dans la première classification de Mendeleïev était un peu différente de celle qui a été adoptée par la suite, et que l'on retrouve dans la classification périodique actuelle. Dans la première classification de Mendeleïev, les éléments de propriétés semblables étaient placés les uns à la suite des autres, sur une même ligne, tandis que dans la classification actuelle, ils se trouvent les uns au-dessous des autres, dans une même colonne. Même si ces deux présentations ne sont pas tout à fait identiques, elles ont un sens absolument analogue, puisqu'elles font toutes deux ressortir la périodicité des propriétés.

Propriété	*Ekaaluminium*	Gallium
Nature de l'élément	métal	métal
Masse atomique	68	69,7
Densité	5,9	5,9
Température de fusion	peu élevée	28° C
Formule du composé de l'oxygène	M_2O_3	Ga_2O_3
Formule du composé du chlore	MCl_3	$GaCl_3$

TABLEAU 1

Comparaison des propriétés du gallium et des propriétés prévues par Mendeleïev pour l'*ekaaluminium*

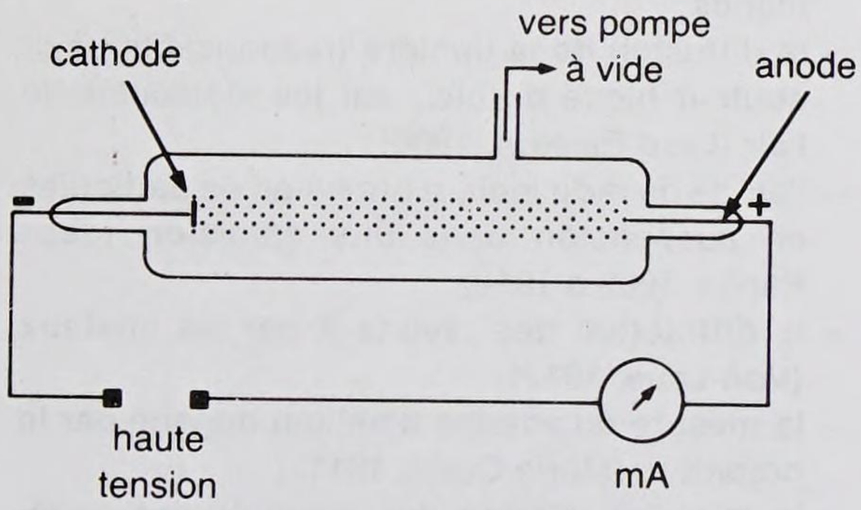


FIGURE 1

Décharge électrique dans un gaz raréfié
Lorsque la pression du gaz dans l'ampoule est de l'ordre de 1 kPa, le gaz s'illumine.

7. **Remarque** : C'est le principe des tubes luminescents utilisés pour les enseignes lumineuses. Nous verrons plus loin que la couleur de la lumière émise change avec la nature du gaz contenu dans l'ampoule.

sait pas encore, ce qu'aucun chimiste n'avait osé jusque-là. En particulier, il y avait une place vide à l'endroit où se situe maintenant le gallium. Mendeleïev avait donné à cet élément présumé le nom d'*ekaaluminium* et avait prédit un certain nombre de ses propriétés (tableau 1). Quelques années après (en 1875), on découvrit dans un minerai de zinc un nouvel élément que l'on nomma *gallium*. En comparant les propriétés du gallium (tableau 1) et celles de l'ekaaluminium prédit par Mendeleïev, on ne put faire autrement que de conclure à l'identité des deux éléments.

Même si la classification de Mendeleïev n'avait pas été particulièrement bien accueillie au départ, les chimistes finirent par l'adopter avec enthousiasme lorsqu'ils constatèrent que **chaque nouvel élément découvert pouvait être logé dans une place vide**. Cependant, il y avait une ombre au tableau. Pour placer les uns à côté des autres les éléments ayant des propriétés semblables. Mendeleïev avait dû faire certaines exceptions à l'ordre croissant des masses atomiques. Ainsi, il avait placé le tellure, de masse atomique 128, avant l'iode, de masse atomique 127. Cela était indispensable pour aligner les éléments O, S, Se et Te dont les propriétés se ressemblent, de même que les éléments F, Cl, Br et I dont les propriétés se ressemblent aussi. Ce problème fut résolu par Moseley, en 1913, grâce à l'analyse des rayons X émis par les divers éléments. Cette analyse suggéra l'existence d'un nombre, appelé **numéro atomique**, correspondant au rang qu'occupe un élément dans la classification de Mendeleïev. Le numéro atomique du tellure étant 52, et celui de l'iode 53, il était normal que l'iode se situe après la tellure.

1.3. Découverte de l'électron (1897)

Depuis le milieu du XVIII^{e} siècle, les physiciens s'intéressaient aux décharges électriques qui résultent du passage du courant électrique à travers un gaz. L'étude approfondie de ce phénomène devait conduire à la découverte de l'électron. On eut tout d'abord l'idée de produire des décharges électriques « dans le vide », c'est-à-dire plus exactement à travers un gaz sous très faible pression. On utilisa pour cela une ampoule de verre munie d'une ouverture reliée à la pompe à vide et dans les parois de laquelle avaient été scellées deux électrodes métalliques (figure 1). Une fois reliées aux bornes d'une source de courant continu, ces dernières deviennent respectivement **cathode** (reliée à la borne négative) et **anode** (reliée à la borne positive). En appliquant entre les électrodes une différence de potentiel de 5 000 V à 10 000 V, et lorsque la pression du gaz dans l'ampoule a été réduite jusqu'à atteindre environ 1 kPa, le gaz contenu dans l'ampoule s'illumine[7]. Par ailleurs, un milliampèremètre intercalé dans le circuit démontre qu'il y a passage d'un courant électrique, ce qui veut dire que le gaz contenu dans l'ampoule est traversé par un courant d'électrons. C'est précisément ce que l'on appelle une **décharge électrique**.

Lorsqu'on fait baisser au-dessous de 1 kPa la pression du gaz contenu dans le tube, on constate l'apparition d'un **espace sombre**, c'est-à-dire d'un espace où l'illumination cesse, dans la région située au voisinage de la cathode. Si l'on diminue progressivement la pression du gaz, on s'aperçoit que **l'espace sombre s'agrandit peu à peu** ; l'illumination cesse complètement lorsque la pression du gaz atteint environ 0,01 kPa. Toutefois, quand le gaz cesse d'émettre de la lumière, **la partie de l'ampoule située face à la cathode devient luminescente** et émet une lumière verte (figure 2). Comme la luminescence du verre fait suite à l'agrandissement progressif d'un espace sombre, qui est d'abord apparu au voisinage de la cathode, on en déduit que cette dernière émet un rayonnement, appelé **rayonnement cathodique**. Jusqu'à ce que la pression du gaz devienne extrêmement faible, ce rayonnement provoque la luminescence des molécules

du gaz contenu dans l'ampoule. Par contre, lorsque la pression du gaz devient extrêmement faible, le rayonnement n'est plus arrêté par les molécules de gaz : il peut parvenir jusqu'à la paroi de l'ampoule et provoque alors la luminescence du verre.

Une fois la rayonnement cathodique découvert, il restait à élucider sa nature. Plusieurs savants y participèrent, mais on attribue généralement la contribution déterminante à l'Anglais Thomson. En 1897, Thomson effectua une expérience en utilisant une ampoule semblable à celle des figures 1 et 2, mais dans laquelle les deux plaques métalliques d'un condensateur avaient été scellées (figure 3). L'anode était percée d'une ouverture ne laissant passer qu'un étroit pinceau de rayons cathodiques. Un revêtement spécial, déposé sur la partie de l'ampoule située face à la cathode, permettait d'observer aisément l'impact du rayonnement cathodique. Grâce à cet appareil, Thomson constata que le rayonnement cathodique était dévié vers la plaque positive du condensateur, ce qui prouvait qu'il était porteur d'**électricité négative**.

Comme la théorie atomique de Dalton avait fini par s'imposer peu à peu, il vint naturellement à l'esprit des physiciens que, tout comme la matière, **l'électricité aussi était probablement constituée de corpuscules**. Étant porteur d'électricité négative, le rayonnement cathodique devait donc être formé de petits corpuscules chargés négativement que l'on nomma **électrons** [8]. Sous l'action du champ électrique régnant entre les plaques du condensateur, les électrons constituant le rayonnement cathodique subissent une déviation proportionnelle à leur charge $|e|$ et inversement proportionnelle à leur masse m. C'est donc en mesurant cette déviation que Thomson déduisit le rapport $\frac{|e|}{m}$ de l'électron. Il trouva :

$$\frac{|e|}{m} = 1{,}76 \times 10^{11}\ \mathrm{C \cdot kg^{-1}}$$

Quelques années plus tard, en 1909, Millikan mesura la charge de l'électron en observant, à l'aide d'un microscope, la chute de gouttelettes d'huile chargées, soumises à l'action du champ électrique régnant entre les plaques d'un condensateur. Il trouva que la charge portée par les gouttelettes d'huile était toujours égale à un multiple entier de $1{,}6 \times 10^{-19}$ C. Il en déduisit que cette valeur était celle de la **charge élémentaire d'électricité**, autrement dit, la **charge de l'électron**. La valeur admise actuellement est la suivante :

$$|e| = 1{,}60219 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$$

En combinant la valeur du rapport $\frac{|e|}{m}$ trouvé par Thomson et la valeur de la charge $|e|$ trouvée par Millikan, on obtint la valeur de la masse de l'électron. Sa valeur admise actuellement est :

$$m_e = 9{,}1095 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$$

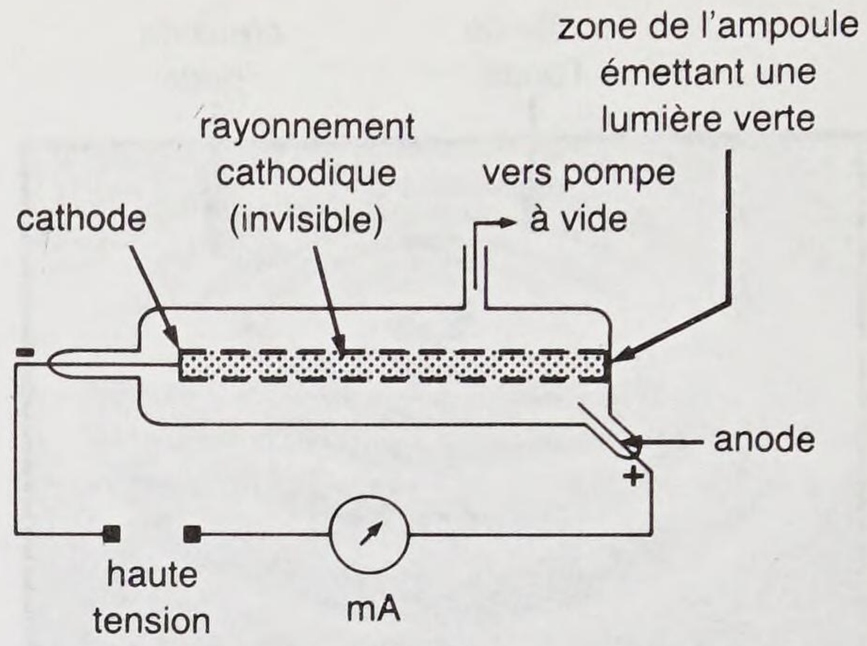


FIGURE 2

Production du rayonnement cathodique
Lorsque la pression du gaz dans l'ampoule est de l'ordre de 0,01 kPa, l'illumination du gaz contenu dans l'ampoule cesse, mais la partie de l'ampoule située face à la cathode devient luminescente.

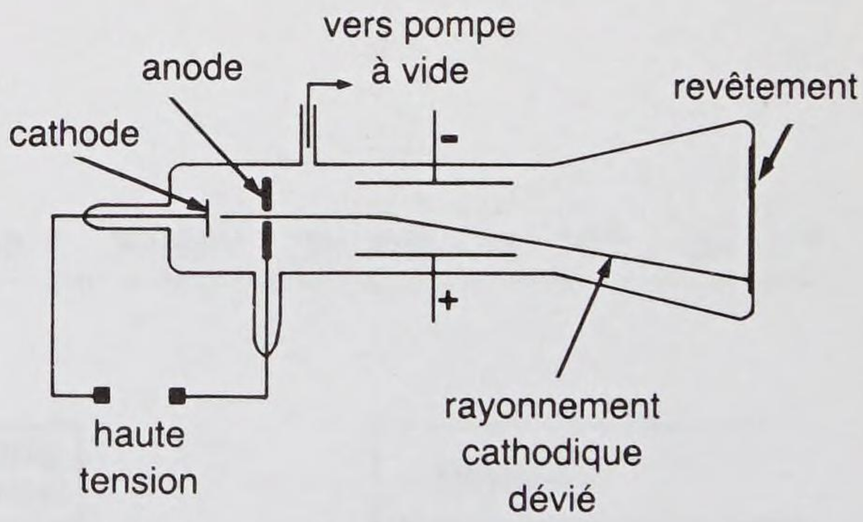


FIGURE 3

Déviation du rayonnement cathodique par la plaque positive d'un condensateur

8. **Remarque** : En 1881, Stoney interpréta les lois de l'électrolyse, obtenues par Faraday en 1833, à la lumière de la théorie atomique de Dalton. Cela le conduisit à supposer l'existence d'une charge élémentaire d'électricité, qu'il nomma *électron*. On donna par la suite ce nom à la particule qui porte cette charge élémentaire.

1.4. Hypothèse du photon (1905)

1.4.1. Longueur d'onde et fréquence d'une onde

On sait que la lumière peut être considérée comme un phénomène ondulatoire, caractérisé par sa longueur d'onde λ ou par sa fréquence ν, et se

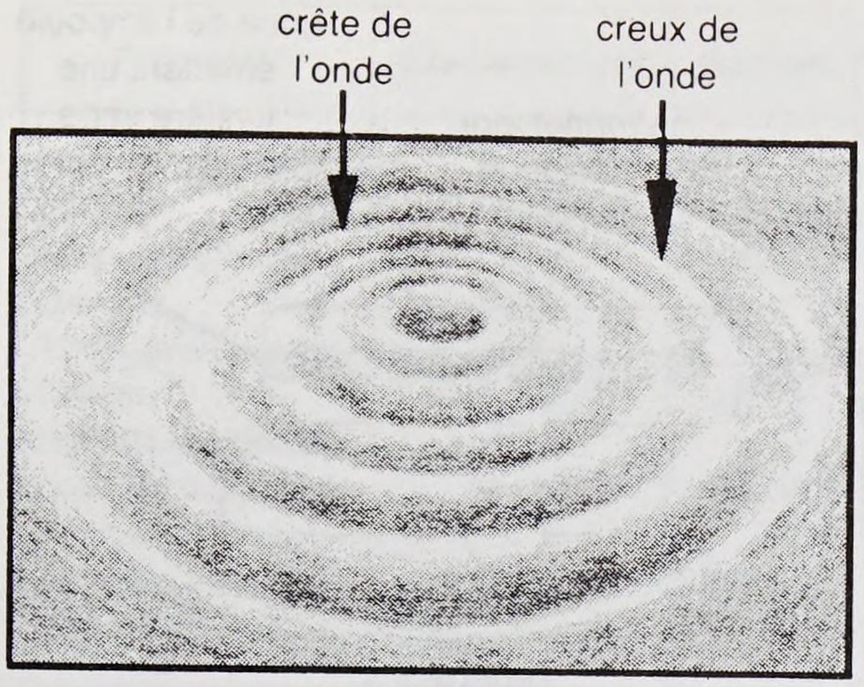


FIGURE 4

Propagation d'un mouvement ondulatoire dans l'eau, à la suite de l'impact d'un caillou

9. **Remarque** : La déformation qui résulte de la propagation d'une onde à la surface de l'eau ne se traduit pas par un transport de matière. On peut le vérifier en plaçant un bouchon sur un plan d'eau avant de déclencher la propagation d'une onde : le bouchon se trouve à la même place avant et après le passage de l'onde.

10. **Remarque** : On notera que le son ne se propage pas dans le vide, car c'est une onde mécanique due à une vibration du milieu dans lequel elle se déplace.

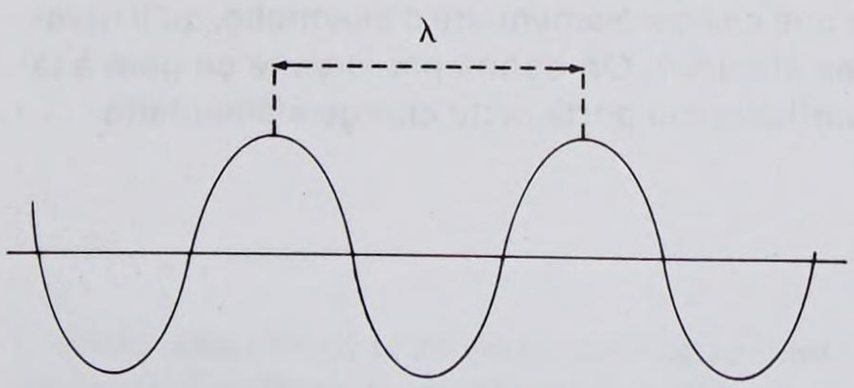


FIGURE 6

Longueur d'onde λ : distance séparant deux crêtes consécutives de l'onde

propageant à la vitesse de 300 000 km/s. Les ondes mécaniques, qui se traduisent par une **déformation d'un milieu matériel**, fournissent des exemples facilement observables de ce qu'est un phénomène ondulatoire. Par exemple, lorsqu'on lance un caillou dans l'eau, on observe la propagation d'un mouvement ondulatoire, issu du point de contact du caillou avec l'eau (figure 4). Ce mouvement ondulatoire est en fait une déformation temporaire de la surface de l'eau, qui se manifeste par une alternance de crêtes et de creux[9]. Les ondes lumineuses sont beaucoup plus difficiles à décrire, parce que ce ne sont pas des ondes mécaniques. Dans le langage de la physique, les ondes (ou radiations) lumineuses sont des **ondes** (ou radiations) **électromagnétiques**, c'est-à-dire des ondes constituées d'une **composante électrique** et d'une **composante magnétique**. On trouvera des informations à ce sujet dans un ouvrage de physique traitant de la ***théorie électromagnétique de la lumière***. Nous nous contenterons de préciser ici que, selon cette théorie, une onde électromagnétique peut être représentée par la combinaison d'un *champ électrique* et d'un *champ magnétique*, constamment perpendiculaires l'un à l'autre et perpendiculaires à la

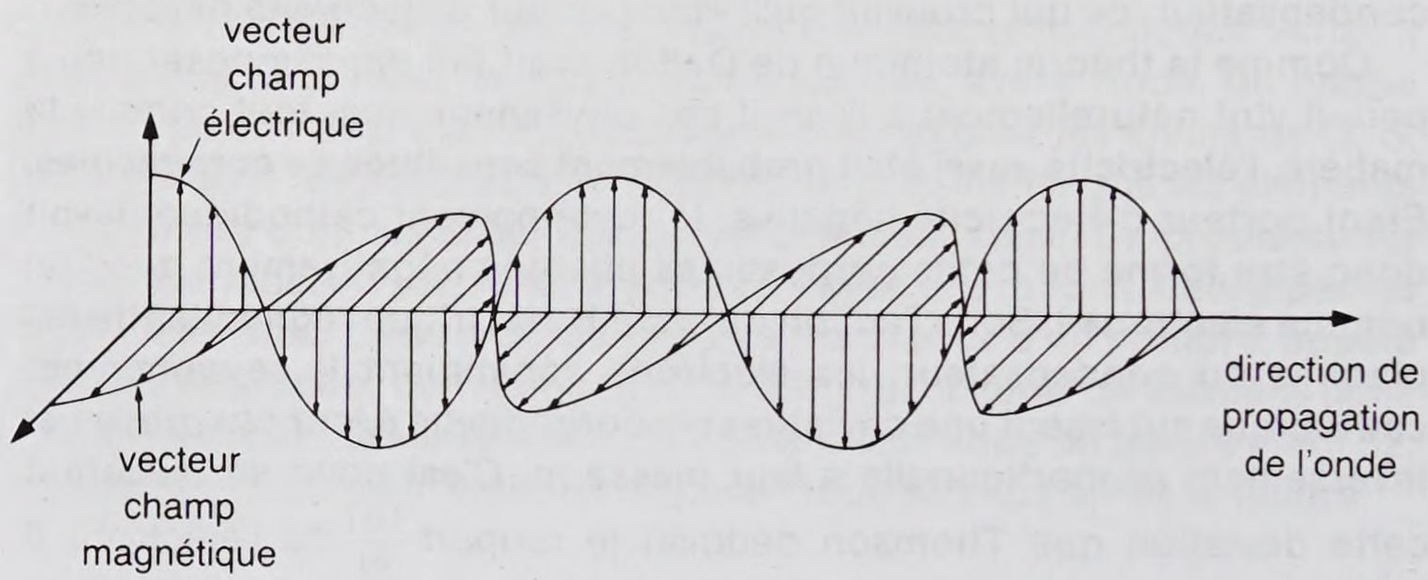


FIGURE 5

Représentation d'une onde électromagnétique

direction de propagation de l'onde (figure 5). La grandeur du vecteur champ électrique et la grandeur du vecteur champ magnétique varient de façon périodique. Ces deux champs, dont la combinaison constitue le *champ électromagnétique*, subissent en fait une déformation comparable à celle de la surface de l'eau à la suite de l'impact du caillou. La différence fondamentale entre l'onde qui se propage à la surface de l'eau (onde mécanique) et l'onde lumineuse (onde électromagnétique) réside dans le fait que la première a besoin d'un milieu matériel pour se propager, mais pas la seconde : la lumière, en effet, se déplace dans le vide[10]. Ajoutons que les ondes mécaniques, aussi bien que les ondes électromagnétiques, **transportent de l'énergie**. Dans le cas des ondes mécaniques, on peut s'en convaincre en songeant par exemple aux dégâts que peuvent produire les vagues. Quant aux ondes électromagnétiques, on sait qu'il y en a qui nous réchauffent parmi celles qui nous viennent du soleil, ce qui exige qu'elles soient porteuses d'énergie.

On a l'habitude de caractériser les ondes par leur longueur d'onde, leur fréquence, ou la durée de leur période. Ces trois grandeurs se définissent comme suit :

- La longueur d'onde λ (exprimée en m) est la distance séparant deux crêtes consécutives de l'onde (figure 6).
- La durée de la période T (exprimée en s) est le temps nécessaire à l'onde pour parcourir une longueur d'onde. Dans le cas d'une onde électromagnétique, dont la vitesse est celle de la lumière (toujours désignée par la lettre c), on a la relation :

$$\lambda = c\,T \qquad (1)$$

- La fréquence ν (exprimée en s^{-1}) est le nombre de longueurs d'onde parcourues par seconde. Comme le temps mis pour parcourir une longueur d'onde est T, on a donc :

$$\nu = \frac{1}{T} \qquad (2)$$

- En combinant les relations (1) et (2), on obtient :

$$\boxed{\nu = \frac{c}{\lambda}} \qquad (3)$$

ν : fréquence de la radiation (en s^{-1}) ;
λ : longueur d'onde de la radiation (en m) ;
c : vitesse de la lumière ($c = 3{,}00 \times 10^8$ m.s^{-1}, quelle que soit la longueur d'onde).

1.4.2. Spectre électromagnétique et spectre de la lumière blanche

La gamme des fréquences (ou des longueurs d'onde) possibles pour une radiation électromagnétique est extrêmement étendue : il existe des ondes électromagnétiques de fréquence aussi élevée que 10^{24} s^{-1}, et des ondes électromagnétiques de fréquence aussi faible, en comparaison, que 10 s^{-1}. Entre ces deux valeurs très éloignées l'une de l'autre, toutes les fréquences existent. **On désigne par spectre électromagnétique la gamme continue des radiations électromagnétiques de fréquences différentes que l'on connaît**, c'est-à-dire que l'on peut observer dans des phénomènes naturels ou que l'on peut produire

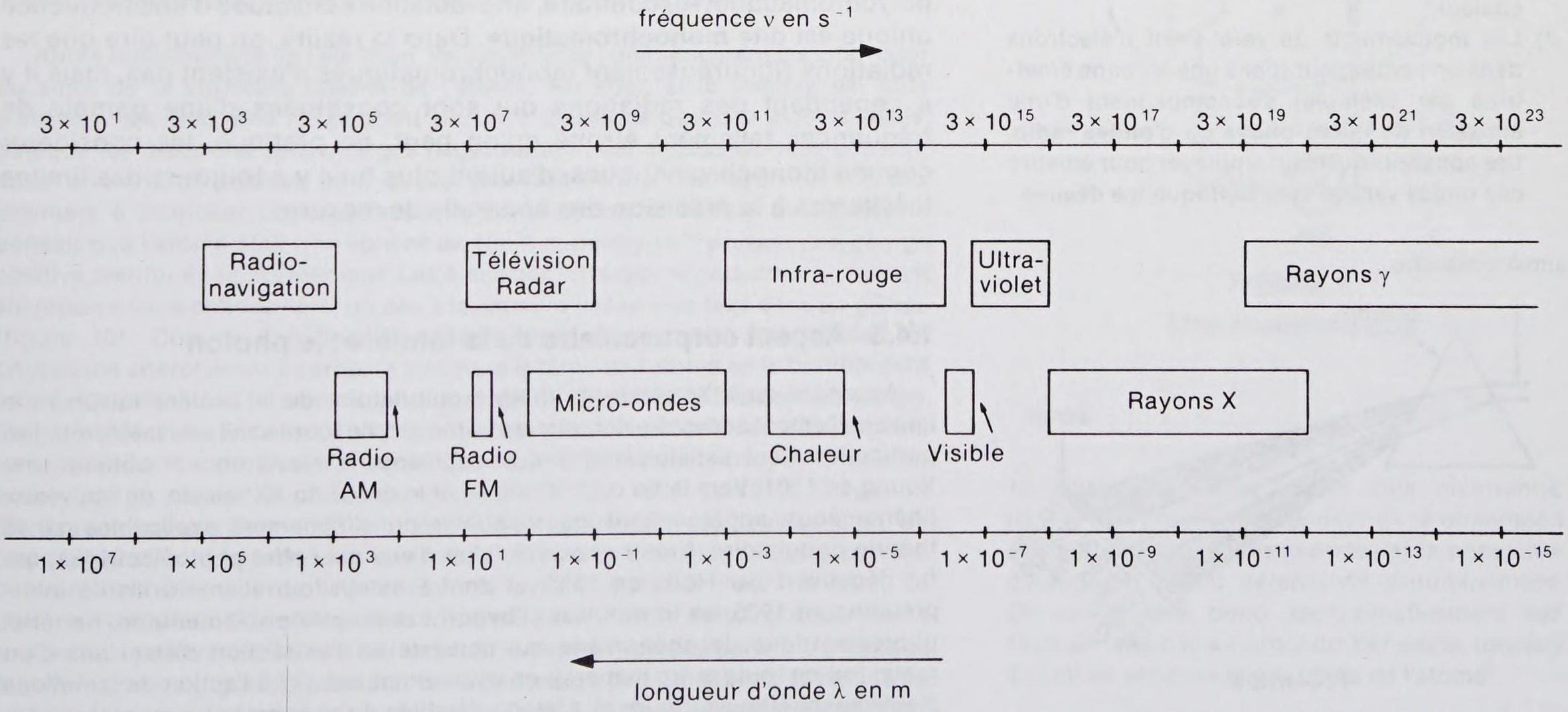


FIGURE 7

Le spectre électromagnétique

artificiellement. À la figure 7, où est représenté le spectre électromagnétique, on peut tout d'abord constater que la proportion de fréquences qui correspond à des radiations électromagnétiques visibles

11. **Remarques** :

a) Lorsque des protons ou des neutrons d'un noyau passent d'un niveau d'énergie *excité* — où ils se trouvent à la suite d'un apport d'énergie extérieur — à un niveau d'énergie inférieur, ils émettent des **radiations** γ.

b) Lorsque des électrons d'un atome passent d'un niveau d'énergie *excité* — où ils se trouvent à la suite d'un apport d'énergie extérieur — à un niveau d'énergie inférieur, ils émettent des **radiations X**, **ultraviolettes, visibles ou infrarouges**. La fréquence des radiations émises dépend de la charge du noyau et de la distance au noyau des électrons concernés.

c) Lorsque les molécules sont portées à haute température, l'énergie qui leur est ainsi communiquée provoque des mouvements de rotation et de vibration des atomes dont elles sont constituées. Quand il y a ensuite diminution de ces énergies de vibration ou de rotation, la perte d'énergie est émise sous forme de radiations **infrarouges** (dans le cas des mouvements de vibration), ou sous forme de **micro-ondes** (dans le cas des mouvements de rotation). Notons que notre peau est sensible à une certaine gamme de radiations infrarouges et les perçoit sous forme de chaleur.

d) Les mouvements de va-et-vient d'électrons dans un conducteur (dans une antenne émettrice par exemple) s'accompagnent d'une émission de **micro-ondes** ou d'**ondes radio**. Les appareils qu'il faut employer pour émettre ces ondes varient avec la fréquence désirée.

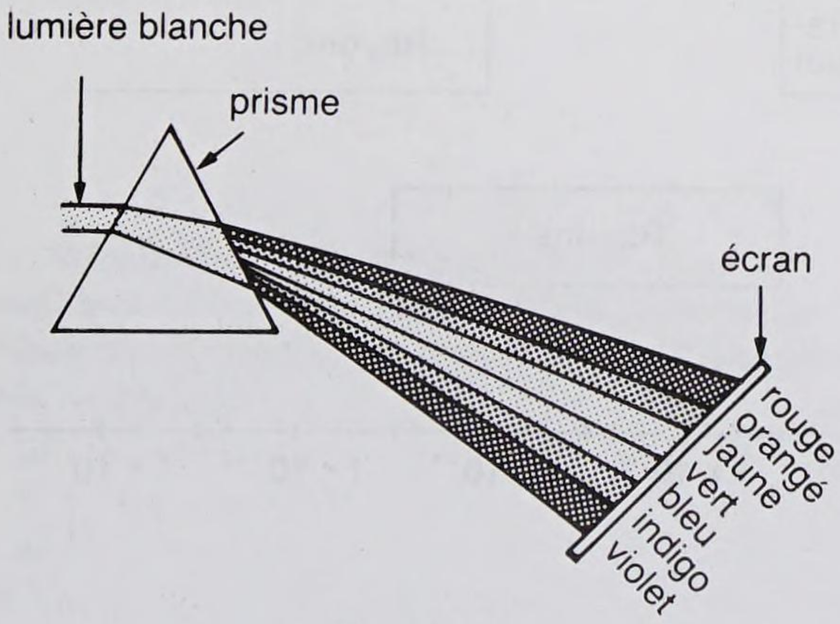


FIGURE 8

Spectre de la lumière blanche

12. **Remarque** : Lorsqu'on fait passer de la lumière à travers deux fentes très fines et suffisamment rapprochées, on peut observer sur un écran des **franges d'interférences**, constituées par une alternance de bandes sombres et de bandes brillantes. Ces franges d'interférences sont dues au fait que les ondes se superposent

est extrêmement restreinte, en comparaison de l'ensemble des fréquences existantes. Il faut noter aussi que le spectre électromagnétique comporte différents domaines, entre lesquels d'ailleurs, les frontières sont loin d'être nettes. Ces différents domaines sont définis en fonction de l'origine des radiations, laquelle varie avec la fréquence [11], tandis que la **nature des radiations**, ainsi que leur **vitesse**, restent absolument **identiques, quelle que soit leur fréquence.**

La lumière visible qui nous vient du soleil comprend toute la gamme des fréquences correspondant au domaine du visible, et le « mélange » de ces fréquences produit ce que l'on appelle la ***lumière blanche***. Il est possible de distinguer les différentes composantes (qui se caractérisent par des fréquences différentes) de la lumière blanche en la faisant passer au travers d'un prisme. Le prisme dévie les radiations électromagnétiques, et **les dévie d'autant plus que leur fréquence ν est plus élevée**. Par conséquent, en plaçant un écran après la traversée du prisme par la lumière blanche, on peut y voir toute la gamme des radiations dont elle est constituée, ce qui correspond aux différentes couleurs de l'arc-en-ciel (figure 8). On dit que **l'ensemble des couleurs de l'arc-en-ciel constitue le spectre de la lumière blanche**. Ce spectre est un **spectre continu**, car il comprend une gamme continue de fréquences, depuis les fréquences les plus faibles correspondant à la couleur rouge, jusqu'aux fréquences les plus élevées correspondant à la couleur violette.

Ajoutons que toute radiation constituée de plusieurs fréquences est dite **polychromatique** ; la lumière blanche est un exemple de radiation polychromatique. Au contraire, une radiation constituée d'une fréquence unique est dite **monochromatique**. Dans la réalité, on peut dire que les radiations rigoureusement monochromatiques n'existent pas, mais il y a cependant des radiations qui sont constituées d'une gamme de fréquences tellement étroite qu'on peut, en pratique, les considérer comme monochromatiques, d'autant plus qu'il y a toujours des limites inévitables à la précision des appareils de mesure.

1.4.3. Aspect corpusculaire de la lumière : le photon

Au cours du XIX^{e} siècle, la théorie ondulatoire de la lumière fut presque universellement acceptée, notamment parce qu'elle fournissait une interprétation particulièrement satisfaisante des phénomènes d'interférence [12] obtenus par Young en 1801. Vers la fin du XIX^{e} siècle et le début du XX^{e} siècle, de nouveaux phénomènes, apparemment incompatibles ou difficilement explicables par la théorie ondulatoire, furent observés. L'un d'eux est l'**effet photoélectrique**, qui fut découvert par Hertz en 1887, et dont Einstein fournit une brillante interprétation en 1905, en introduisant l'hypothèse du **photon**. On entend, par effet photoélectrique, le phénomène qui consiste en l'extraction d'électrons d'un métal (ou de toute autre matière), en soumettant celui-ci à l'action de radiations électromagnétiques (figure 9). L'étude détaillée du phénomène a montré que :

— il existe une fréquence minimale, appelée *fréquence de seuil*, nécessaire pour que l'extraction des électrons se produise. Cette fréquence de seuil dépend de la nature du métal ;

— lorsqu'on augmente la fréquence des radiations, sans augmenter l'intensité du faisceau, on constate que le nombre d'électrons émis reste le même, mais que leur énergie cinétique augmente ;

— lorsqu'on augmente l'intensité du faisceau de radiations, sans augmenter la fréquence, on constate que le nombre d'électrons émis augmente, mais que leur énergie cinétique reste la même ;

— si faible que soit l'intensité du faisceau de radiations, il y a émission d'électrons, pourvu que la fréquence de seuil soit atteinte.

Ces observations amenèrent Einstein à faire l'hypothèse de la **nature corpusculaire** de la lumière. Selon cette hypothèse, la lumière est constituée de minuscules projectiles qui, en frappant la surface du métal, communiquent leur énergie aux électrons des atomes, et provoquent l'extraction de ces électrons. L'énergie de ces projectiles augmente avec la fréquence des radiations, tandis que leur nombre augmente avec l'intensité du faisceau. Ces projectiles, appelés **photons**, sont en fait la *matérialisation* de l'énergie véhiculée par la radiation électromagnétique. En somme, de même que la matière est constituée d'atomes, l'énergie des radiations électromagnétiques serait regroupée sous forme d'*atomes d'énergie*, nommés photons. La relation entre l'énergie E du photon et la fréquence ν de la radiation est la suivante :

$$E = h\nu \qquad (4)$$

où h est la **constante de Planck**. Si la constante h porte le nom de constante de Planck, c'est parce qu'elle avait été introduite par Max Planck, en 1900, pour interpréter le rayonnement émis par les corps portés à haute température. Comme l'effet photoélectrique, ce rayonnement constitue un phénomène inexpliqué par la théorie ondulatoire de la lumière. On trouvera des explications à ce sujet dans un ouvrage de physique, sous la rubrique « *rayonnement du corps noir* ».

1.5. Découverte du noyau de l'atome (1909–1913)

Après la découverte de l'électron, les physiciens commencèrent à s'interroger au sujet de la structure interne de l'atome. En effet, si la matière est faite d'atomes, les électrons ne peuvent provenir d'ailleurs que des atomes. Mais, puisque les électrons sont chargés négativement, les atomes doivent contenir aussi une charge positive pour que le tout soit neutre. Thomson fut l'un des premiers à proposer un modèle décrivant la structure interne de l'atome. Il pensait que l'atome était une sphère de 10^{-10} m de rayon [13] portant une charge positive distribuée uniformément. Les électrons, chargés négativement, auraient été répartis dans cette sphère, un peu à la manière des raisins secs dans un gâteau (figure 10). Comme l'observation directe était évidemment impossible, les physiciens cherchèrent à cerner la structure interne de l'atome en le bombardant à l'aide de projectiles (électrons, photons, etc.). Rutherford et ses collaborateurs, Geiger et Mardsen, utilisèrent un projectile qui devait les conduire à des résultats remarquables. Le projectile en question était la particule α (noyau d'hélium) émise par le noyau d'un isotope radioactif [14]. En 1909 et 1910, Geiger et Mardsen [15] bombardèrent de minces feuilles de métal (des feuilles d'or, en particulier) avec des particules α, et observèrent les déviations subies par ces dernières au moment de leur rencontre avec l'obstacle. Pour ce faire, ils placèrent une plaque de sulfure de zinc derrière la feuille de métal, et observèrent au microscope les scintillations qui se produisaient lorsqu'une particule α frappait le sulfure de zinc (figure 11). Un dispositif permettait de faire tourner la plaque de sulfure de zinc et le microscope, de façon que l'on puisse observer la diffusion des particules α dans toutes les directions. Le résultat obtenu lors de ces expériences est bien connu : **la grande majorité des particules α traversèrent la feuille de métal sans presque subir de déviation, comme si cette feuille n'était pas un obstacle. Par contre, un petit nombre d'entre elles subirent de grandes déviations, et quelques-unes revinrent même complètement en arrière**. Rutherford fut à ce point surpris par ce dernier résultat qu'il fit, paraît-il, la comparaison suivante : c'est comme si l'on avait tiré un obus sur une feuille de papier de soie, et que cette dernière ait renvoyé l'obus en arrière, de sorte qu'il frappe le tireur. Pour comprendre le sens de cette remarque, il faut savoir que les feuilles de

lorsqu'elles se rencontrent. Si les ondes sont *en phase*, leur superposition produit un maximum de lumière (bande brillante), tandis que si elles sont en *opposition de phase*, leur superposition produit de l'obscurité (bande sombre). Ajoutons que les phénomènes d'interférences constituent en quelque sorte la *signature des ondes*, car il semble que le seul moyen de les interpréter consiste à admettre qu'ils ont été produits par des ondes.

E : énergie transportée par la radiation (en J) ;
ν : fréquence de la radiation (en s^{-1}) ;
h : constante de Planck ($h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J.s).

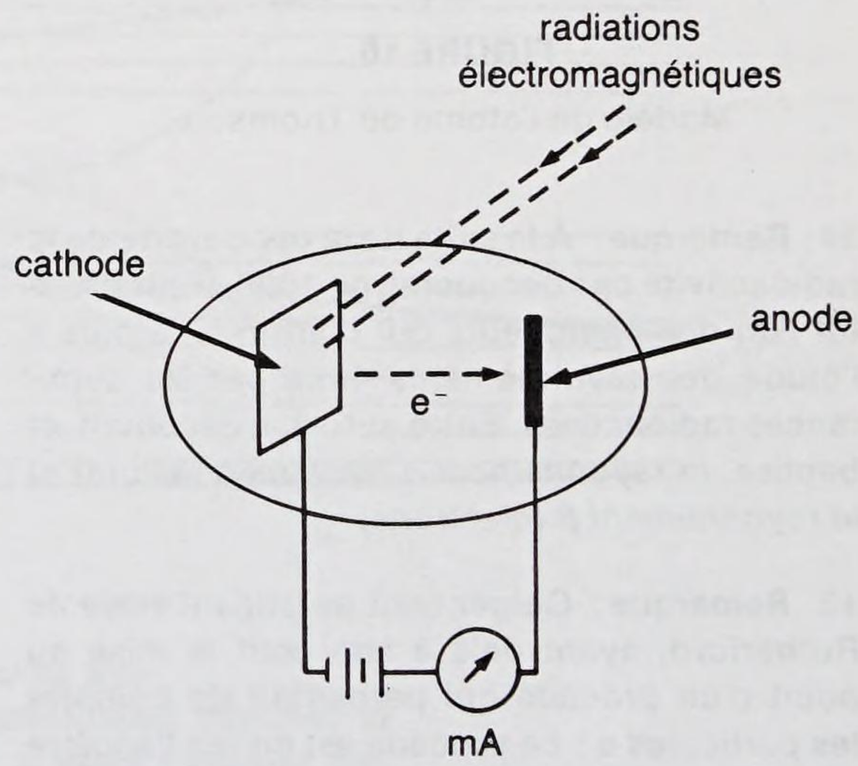


FIGURE 9

Effet photoélectrique

13. **Remarque** : Nous avons déjà mentionné (p. 13) que l'ordre de grandeur de la dimension des molécules (ou des atomes) et la constante d'Avogadro furent déterminés simultanément. On connaissait donc approximativement ces deux dimensions au début du XX^{e} siècle, lorsque Thomson proposa son modèle de l'atome.

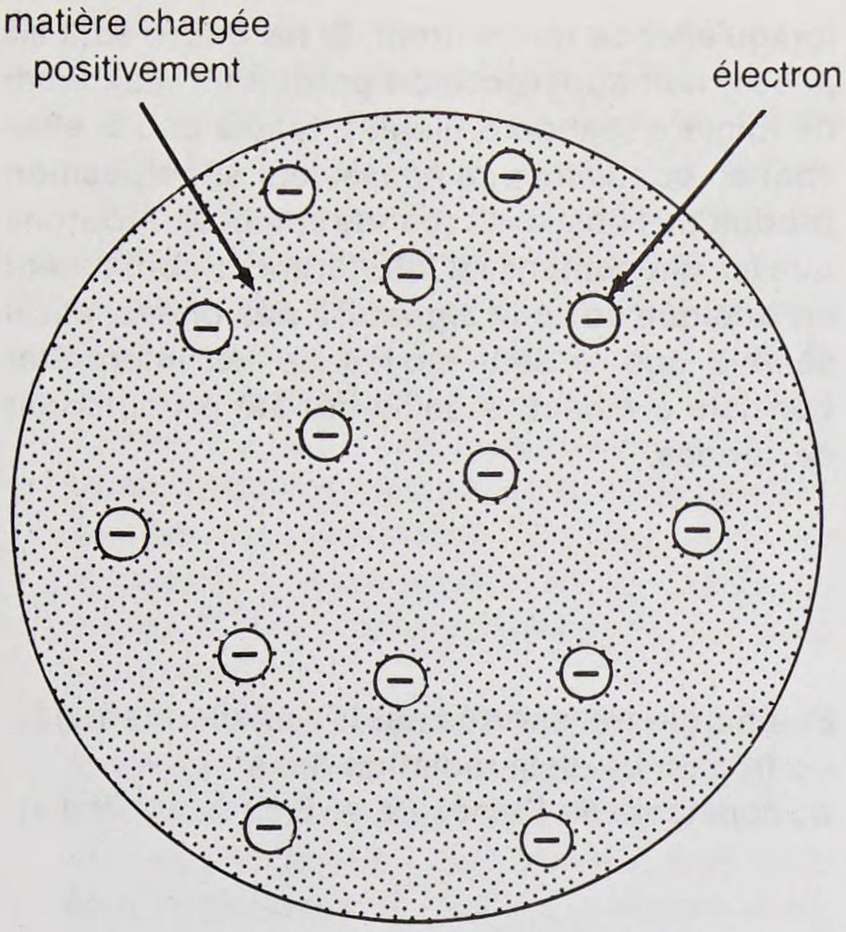


FIGURE 10

Modèle de l'atome de Thomson

14. **Remarque** : À la suite de la découverte de la radioactivité par Becquerel, en 1896, Rutherford fut l'un des chercheurs qui contribua le plus à l'étude des rayonnements émis par les substances radioactives. Entre autres, il découvrit, et baptisa, *le rayonnement* α (noyaux d'hélium) et le *rayonnement* β (électrons).

15. **Remarque** : Geiger était un brillant élève de Rutherford, ayant déjà à son actif la mise au point d'un procédé qui permettait de compter les particules α : ce procédé est en fait l'ancêtre du célèbre *compteur Geiger*. Les premières expériences de diffraction des particules α, réalisées par Geiger et observées par Rutherford, montrèrent que la déviation des particules α était généralement très faible. La petite histoire raconte que Geiger eut l'idée de confier à Mardsen, un jeune étudiant qui travaillait sous sa direction, une recherche qu'il considérait de peu d'importance. Celle-ci consistait à vérifier s'il y aurait, par hasard, des particules α qui subissaient une grande déviation. Rutherford, lui-même, était convaincu qu'une telle recherche n'avait presque aucune chance de donner des résultats car, pensait-il, une grande déviation ne pouvait résulter que de l'effet cumulé d'un grand nombre de petites déviations, ce qui lui paraissait très improbable. Au bout de quelques jours, Geiger, dans un grand état d'excitation, rapporta à Rutherford le résultat inattendu : « *Nous avons réussi à observer des particules* α *renvoyées vers l'arrière.* »

métal employées étaient extrêmement minces (environ 10^{-3} mm d'épaisseur) et que les particules α émises par le noyau de l'isotope radioactif sont des particules très énergétiques, en raison de leur masse (environ 8 000 fois celle de l'électron) et de leur vitesse (jusqu'à 20 000 km/s).

Le modèle de l'atome de Thomson s'avéra absolument incompatible avec les résultats de Geiger et Mardsen. En supposant la matière constituée d'atomes contigus, au sein desquels la charge positive serait uniformément répartie, on imagine mal comment la plupart des particules α pourraient traverser la feuille de métal sans déviation, alors qu'un petit nombre subirait une forte déviation, allant même jusqu'au retour en arrière. Dans un mémoire publié en 1911, Rutherford reprit le ***modèle planétaire*** de l'atome dont l'hypothèse avait déjà été émise par Jean Perrin en 1901. Selon ce modèle, **l'atome serait un système solaire en miniature**, dans lequel le rôle des planètes serait joué par les électrons, et le rôle du soleil par un noyau portant la charge positive. Cette dernière serait égale, en valeur absolue, à la somme des charges des électrons. Un tel modèle rend tout à fait intelligibles les résultats obtenus par Geiger et Mardsen. Si l'atome est assimilable à un système solaire, on comprend en effet que presque toutes les particules α aient pu traverser la feuille de métal sans être déviées, puisqu'il est censé y avoir beaucoup d'espace vide entre les électrons (correspondant au vide interplanétaire). En outre, les particules α étant beaucoup plus lourdes que les électrons, elles peuvent facilement les bousculer sur leur passage si, par hasard, elles en rencontrent. En fait, seuls les noyaux, où la charge positive est concentrée, peuvent leur imposer une répulsion importante (figure 12). Comme une proportion minime de particules α subissent une déviation importante, cela veut dire que **l'espace occupé par les noyaux est également minime.**

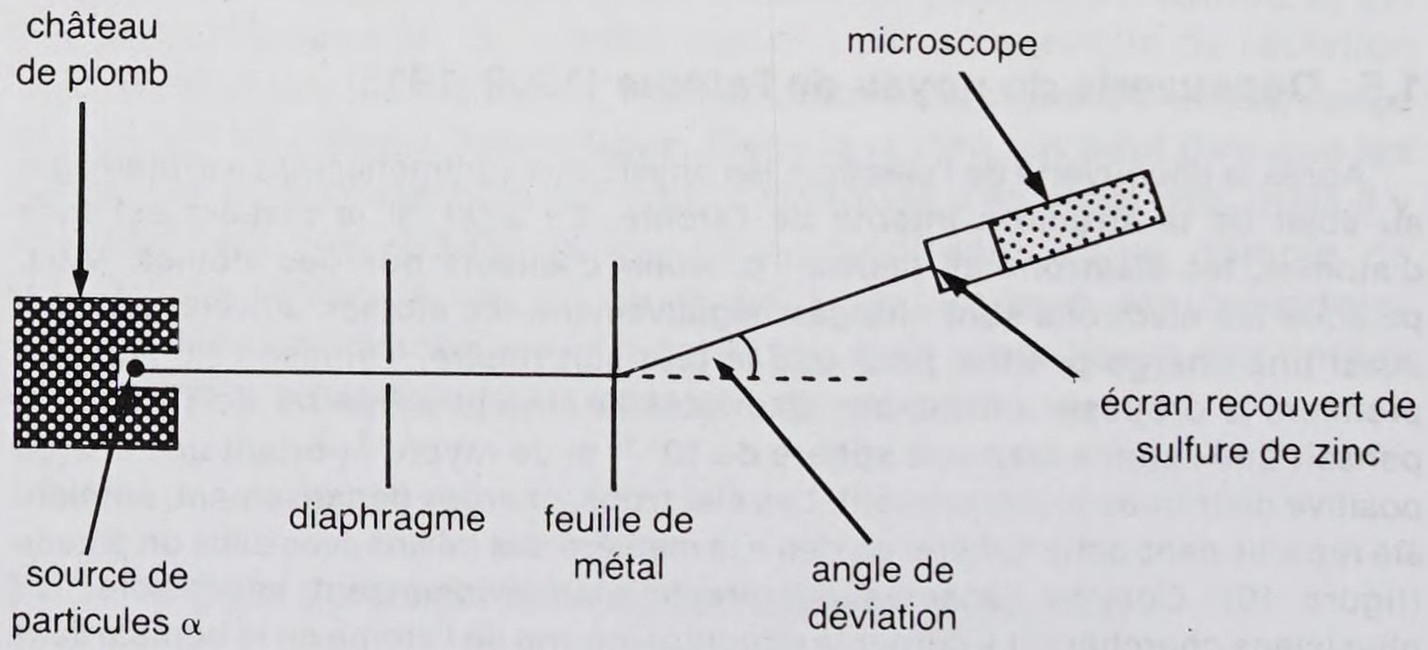


FIGURE 11

Schéma de l'expérience de diffraction des particules α par une feuille de métal

Des expériences plus précises, menées en 1913 par Geiger et Mardsen, permirent d'évaluer la charge $+Ze$ du noyau des atomes de la feuille de métal (on sait aujourd'hui que Z est le numéro d'ordre de l'élément dans la classification périodique), ainsi que l'ordre de grandeur du rayon du noyau : on trouva $\mathbf{10^{-14}}$ **m.** Comme le rayon de l'atome est de l'ordre de $\mathbf{10^{-10}}$ **m**, cela veut dire que le rayon du noyau est 10 000 fois plus petit que celui de l'atome, et que le volume du noyau est 10^{12} fois plus petit que celui de l'atome (puisque le volume d'une sphère est proportionnel au cube de son rayon). Afin d'illustrer **l'espace absolument négligeable que le noyau occupe au sein de l'atome**, on peut faire appel à l'image, suivante : un atome grossi à peu près à la taille d'une grande ville qui aurait alors un noyau de la taille d'une orange. Un peu à la manière de l'espace interplanétaire, **l'intérieur de l'atome est donc**

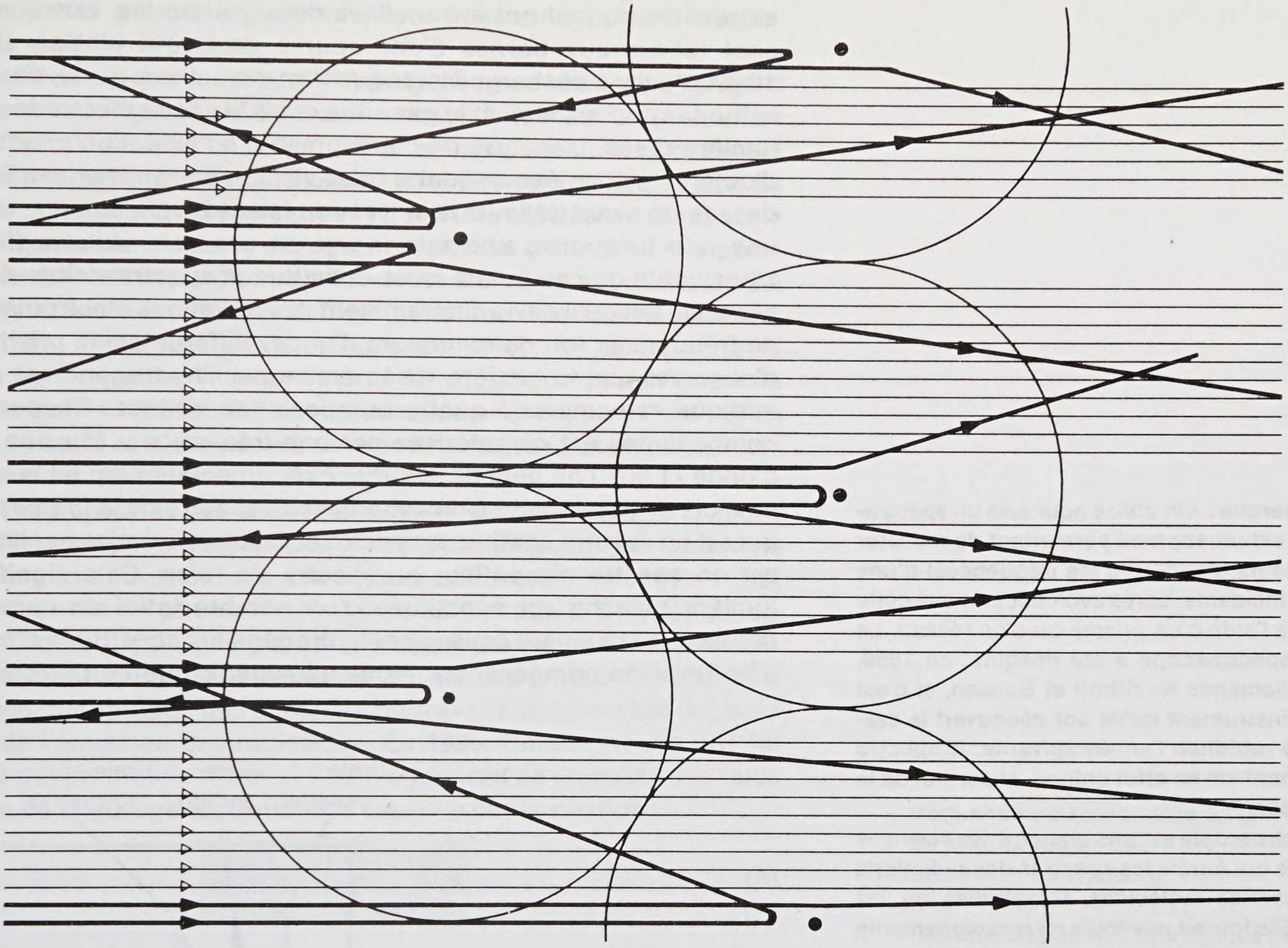


FIGURE 12

Diffraction des particules α par une mince feuille d'or :
seules quelques particules α passant très près des noyaux sont déviées ; la plupart traversent la feuille d'or sans déviation, comme si elles n'avaient pas rencontré d'obstacle. (On a représenté les trajectoires déviées en traits plus foncés.)

presque entièrement vide, puisque **la matière qu'il renferme est presque toute concentrée dans son noyau**. Par contre, **le noyau est excessivement dense**, puisque sa masse volumique est environ 10^{12} fois plus grande que celle des substances qui nous environnent [16].

1.6. Modèle de l'atome de Bohr (1913)

1.6.1. Spectres des atomes

Les atomes émettent des radiations électromagnétiques lorsqu'on les **excite**, par exemple en les portant à température élevée ou en les soumettant à l'action d'une décharge électrique. Ainsi, **de l'hydrogène excité émet une lumière rosée.** Pour obtenir cette dernière, on utilise un tube de verre renfermant de l'hydrogène sous faible pression, aux

16. **Remarque** : On avait déjà fait, à l'époque, plusieurs mesures du nombre d'Avogadro, de sorte que l'on pouvait évaluer la masse des atomes. On savait donc que l'électron — dont la masse avait été déduite de la mesure de sa charge, faite par Millikan en 1909 — était environ 2000 fois plus léger que le plus léger des atomes, soit l'atome d'hydrogène. Cela voulait dire que **presque toute la masse de l'atome était enfermée dans son noyau**. Même si l'on ne connaissait pas encore l'existence du neutron, qui ne fut découvert qu'en 1932, cette conclusion était juste, puisque les neutrons se trouvent dans le noyau.

extrémités duquel ont été scellées deux électrodes. Lorsque celles-ci sont reliées aux bornes d'une source de haute tension (5 000 V à 10 000 V), il y a décharge électrique (flot d'électrons qui se déplace de la cathode vers l'anode), et le gaz situé entre les deux électrodes émet une lumière rosée. L'analyse de cette lumière, à l'aide d'un prisme, permet d'obtenir, sur un écran, **quatre raies visibles** qui sont en fait les images de la fente ayant délimité la largeur du faisceau. On voit une raie rouge, une raie turquoise, une raie indigo et une raie violette (figure 13). L'ensemble de ces quatre raies constitue le **spectre visible de l'hydrogène**. Du fait qu'il dévie différemment des radiations électromagnétiques de fréquences (ou de longueurs d'onde) différentes, le prisme permet d'observer que la lumière rosée émise par l'hydrogène est **polychromatique** et comprend quatre composantes visibles. Chacune de ces composantes est caractérisée par une fréquence ν (ou une longueur d'onde λ) que l'on peut déterminer expérimentalement en faisant appel aux lois de l'optique [17]. Contrairement au spectre de la lumière blanche, qui est un **spectre continu**, le spectre de la lumière émise par l'hydrogène est un **spectre discontinu**, ou **spectre de raies**. Cela signifie que la lumière blanche est constituée d'un nombre infini de composantes, tandis que la lumière émise par l'hydrogène est constituée d'un nombre très limité de composantes. Nous allons voir que ce fait constitue un

17. **Remarque** : On utilise pour cela un **spectroscope**. C'est un appareil permettant de mesurer les longueurs d'onde (ou les fréquences) d'une radiation incidente, après avoir décomposé cette dernière à l'aide d'un prisme ou d'un réseau. Le premier spectroscope a été imaginé, en 1859, par les Allemands Kirchhoff et Bunsen, et c'est avec cet instrument qu'ils ont **découvert le césium et le rubidium** l'année suivante: le spectre d'un élément est en effet unique, et permet de le caractériser.

La **spectroscopie** est une branche des sciences physiques qui étudie les spectres des radiations émises par les molécules, les atomes ou les noyaux. Elle fournit une foule de renseignements dont on se sert pour élaborer des modèles de la structure interne de chacune de ces entités.

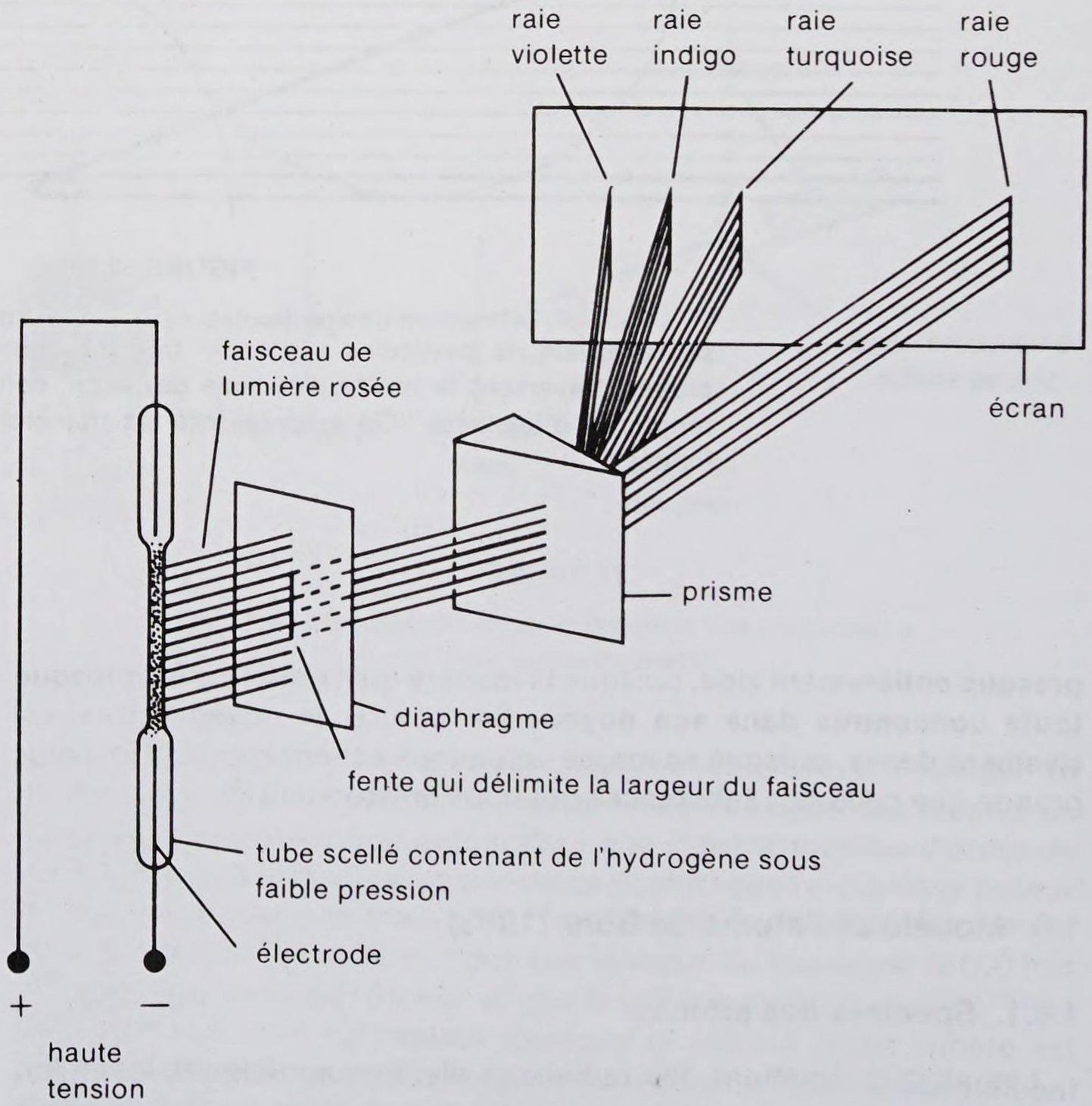


FIGURE 13

Montage expérimental permettant d'obtenir le spectre de l'hydrogène

indice d'une très grande importance, ayant beaucoup aidé à l'élaboration d'un modèle de l'atome.

S'il y avait eu un gaz autre que l'hydrogène dans le tube de la figure 13, il y aurait eu également émission de lumière, mais la couleur de celle-ci n'aurait pas été la même, et le spectre aurait eu un aspect différent. En fait, **n'importe quel élément peut être caractérisé à l'aide du spectre de la lumière qu'il émet sous l'effet d'une excitation**. Ce spectre est en quelque sorte une *carte d'identité* qui permet d'identifier n'importe quel élément, sans risque d'erreur. Plusieurs éléments ont d'ailleurs été découverts grâce à leur spectre. C'est notamment le cas de l'hélium, découvert en 1869, lors d'une éclipse de soleil. Le spectre de la couronne solaire, observé pour la première fois, comportait une raie que l'on ne pouvait attribuer à aucun des éléments déjà connus. On en conclut que cette raie était due à un élément nouveau que l'on nomma **hélium**, du grec *hélios*, qui signifie soleil.

L'étude des spectres des atomes constitue l'un des meilleurs moyens dont on dispose pour obtenir des renseignements sur leur structure interne. Les radiations, émises à la suite d'une excitation, sont en effet les conséquences de phénomènes qui se sont produits à l'intérieur de l'atome, et l'on conçoit qu'il y a certainement un lien entre ces conséquences et la structure de l'atome. Les physiciens entreprirent de faire une analyse méthodique des spectres, bien avant de connaître la cause véritable de l'émission des radiations. En 1885, Balmer trouva une loi empirique qui permet de retrouver les fréquences de chacune des raies du spectre de l'hydrogène. Cette loi s'exprime par la relation :

$$\nu = R_H\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (5)$$

où R_H est une constante, appelée *constante de Rydberg*, du nom d'un physicien suédois qui étudia les spectres de divers éléments. En donnant au paramètre n les valeurs entières 3, 4, 5 et 6, on obtient successivement les fréquences de la radiation rouge, de la radiation turquoise, de la radiation indigo et de la radiation violette du spectre visible de l'hydrogène. Insistons sur le fait que la relation (5) est une **relation empirique**, c'est-à-dire ne reposant sur aucune théorie scientifique, mais sur la seule analyse de faits. Nous verrons plus loin que le *modèle de l'atome de Bohr* constitue une théorie scientifique qui permet d'interpréter la loi de Balmer.

Précisons auparavant que les spectres des atomes ne sont pas uniquement constitués de composantes visibles. Ainsi, le spectre de l'hydrogène comprend aussi des raies situées dans l'ultra-violet et dans l'infrarouge (figure 14). On peut les observer en remplaçant l'écran par un film sensible à ces radiations. On peut retrouver toutes les fréquences du spectre complet de l'hydrogène à l'aide d'une formule très semblable à celle de Balmer, mais plus générale. Cette formule est la suivante :

$$\nu = R_H\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (6)$$

En donnant au paramètre m la valeur 1, et au paramètre n les valeurs successives 2, 3, 4, etc., on retrouve toutes les raies situées dans l'ultraviolet. L'ensemble de ces raies porte le nom de **série de Lyman**, du nom de son découvreur. En donnant à m la valeur 2, et à n les valeurs successives 3, 4, 5, etc., on retrouve la **série de Balmer**, dans le visible.

ν : fréquence correspondant à l'une des raies du spectre (en s^{-1}) ;
R_H : constante de Rydberg ($R_H = 3{,}29 \times 10^{15}\ s^{-1}$) ;
n : paramètre pouvant prendre les valeurs entières 3, 4, 5, etc. (sans dimension).

ν : fréquence correspondant à l'une des raies du spectre (en s^{-1}) ;
R_H : constante de Rydberg ($R_H = 3{,}29 \times 10^{15}\ s^{-1}$) ;
m : paramètre pouvant prendre les valeurs entières 1, 2, 3, etc. (sans dimension) ;
n : paramètre pouvant prendre une suite de valeurs entières, celles-ci devant toujours être supérieures d'au moins une unité à la valeur du paramètre m dans l'exemple considéré (sans dimension).

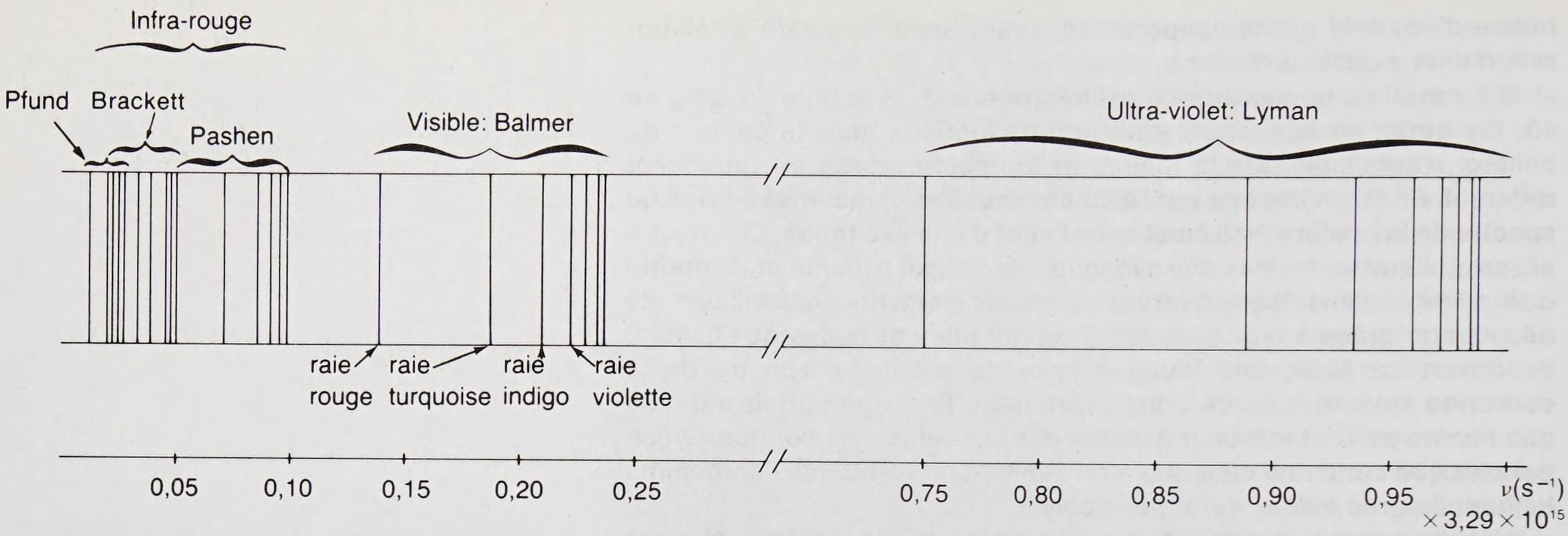


FIGURE 14

Spectre complet de l'hydrogène

En donnant à m la valeur 3, et à n les valeurs successives 4, 5, 6, etc., on retrouve une série de raies situées dans l'infrarouge, appelée **série de Pashen**, du nom de son découvreur. Il existe également, dans l'infrarouge, la **série de Brackett** que l'on retrouve de la même façon en donnant à m la valeur 4, et la **série de Pfund** correspondant à $m = 5$.

En résumé, on retrouve les raies du spectre de l'hydrogène en donnant des **valeurs entières** aux paramètres m et n de la relation (6). De plus, n doit toujours être supérieur à m d'au moins une unité, sinon on obtiendrait une fréquence négative. Aux cinq premières valeurs de m correspondent cinq séries de raies distinctes, portant le nom du chercheur qui les a identifiées. La relation (6) est une relation strictement **empirique**, dont on ignorait tout à fait l'explication au moment où elle a été trouvée. Nous allons voir que le modèle de Bohr fournit une explication parfaite de cette relation et, du même coup, permet de comprendre tous les aspects du spectre de l'hydrogène donné à la figure 14.

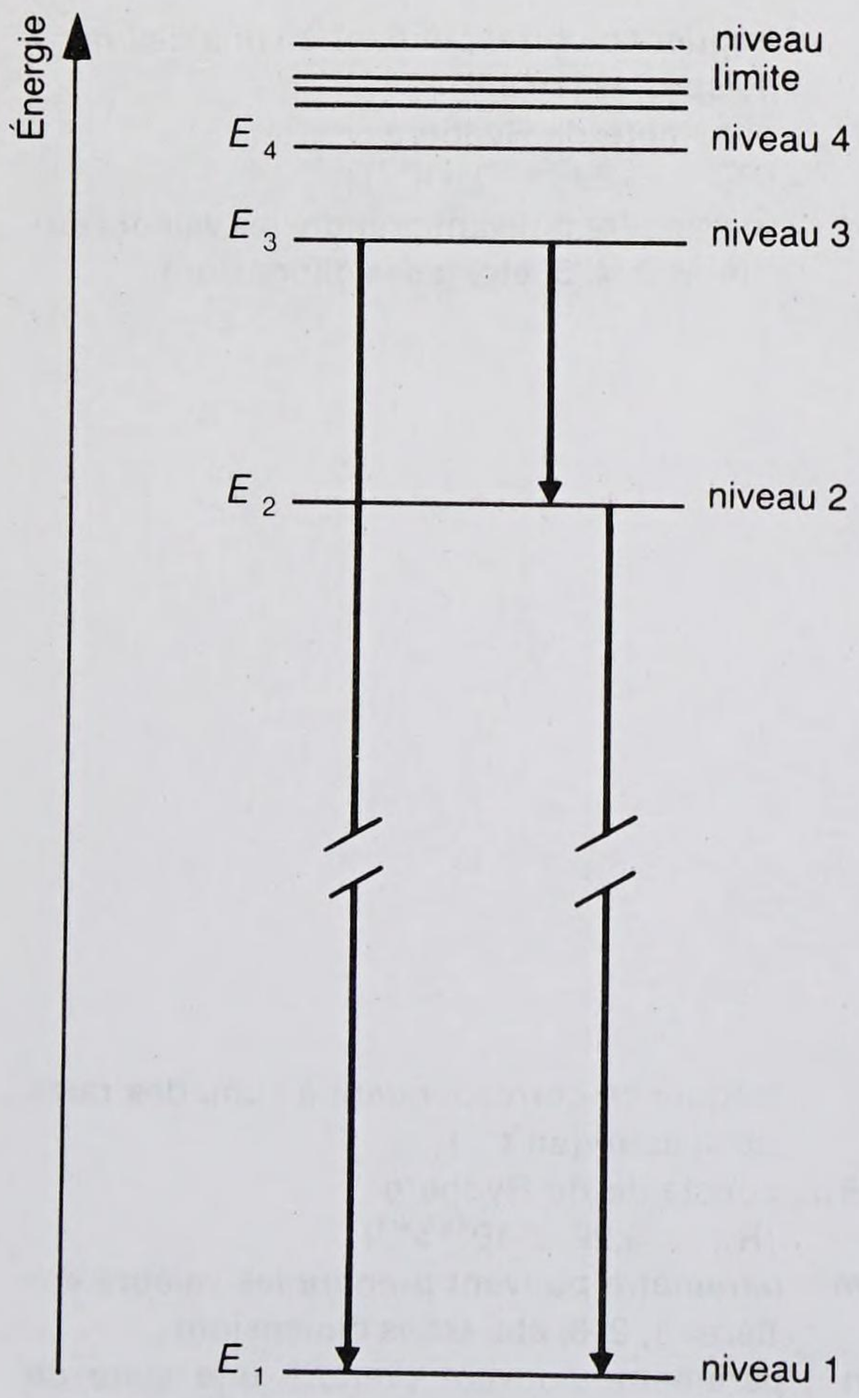


FIGURE 15

Suite discontinue des énergies permises à l'électron de l'atome d'hydrogène

1.6.2. Modèle de l'atome de Bohr

Malgré le support des résultats convaincants obtenus par Geiger et Mardsen, le modèle planétaire de Rutherford rencontra rapidement des difficultés. En effet, selon les lois de l'électromagnétisme connues à l'époque, toute charge électrique animée d'un mouvement qui n'est pas rectiligne et uniforme est censée émettre constamment des radiations électromagnétiques. Si les électrons décrivent une orbite autour du noyau, comme le prévoit le modèle planétaire, leur mouvement n'est pas rectiligne et uniforme, et ils devraient donc émettre constamment des radiations. En plus, cette émission de radiations est censée leur faire perdre continuellement de l'énergie, ce qui devrait provoquer leur chute sur le noyau. Tout cela ne correspond pas du tout à la réalité, puisque les émissions de radiations ne se produisent qu'à la suite d'une excitation, et que les électrons se maintiennent à distance du noyau.

(Sinon, comment expliquer les résultats de l'expérience de diffraction des particules α par une feuille de métal ?)

Pour résoudre ces difficultés, Bohr eut le génie de comprendre qu'il fallait conserver l'idée du modèle planétaire, mais passer outre aux lois de l'électromagnétisme. Il eut également l'idée extrêmement féconde de chercher un modèle de l'atome qui permettrait d'interpréter les spectres de raies des atomes, auxquels personne, jusque-là, n'avait trouvé d'explication. Ces spectres de raies se caractérisent avant tout par le fait qu'ils sont discontinus, ce qui signifie probablement que les événements qui ont entraîné l'émission des radiations présentent un caractère discontinu. Cela conduisit Bohr à faire l'hypothèse que l'énergie des électrons dans les atomes ne peut adopter qu'une **suite discontinue** de valeurs, appelées **valeurs permises**. Comme les valeurs intermédiaires entre les valeurs permises sont interdites, cela veut dire que, dans les atomes, l'énergie des électrons ne peut varier que par ***sauts***, ou encore par ***paquets***, d'une valeur permise à une autre valeur permise. Le schéma de la figure 15 montre de quelle façon se distribuent les valeurs des énergies permises à l'électron d'un atome d'hydrogène. À chaque valeur permise correspond un niveau de ce schéma : au niveau 1, l'énergie E_1, au niveau 2, l'énergie E_2, et ainsi de suite. Lorsque l'atome d'hydrogène n'a pas été soumis à une excitation, son électron se trouve à son niveau d'énergie le plus stable, c'est-à-dire au niveau 1. Précisons tout de suite que le niveau d'énergie le plus bas (niveau 1) correspond à ce que l'on appelle l'**état fondamental**. Sous l'effet d'une excitation, l'électron peut absorber de l'énergie et être ainsi propulsé à un niveau d'énergie plus élevé que l'état fondamental, par exemple au niveau 3. Il se trouve alors dans un état instable, appelé **état excité**, qu'il aura tendance à abandonner spontanément pour retourner à l'état fondamental. Ce faisant, il perd de l'énergie qu'il émet sous forme de radiation électromagnétique. Pour passer du niveau 3 au niveau 1, l'électron n'a que deux possibilités : il peut faire un *saut* unique, auquel cas la radiation émise aura pour énergie $E_3 - E_1$; il peut aussi faire deux *sauts* successifs, en faisant « escale » au niveau 2, auquel cas il émettra deux radiations d'énergie respectivement égales à $E_3 - E_2$ et $E_2 - E_1$. Au total, seules trois radiations différentes sont susceptibles de résulter du passage de l'électron du niveau 3 au niveau 1, et il est clair que cela découle directement du fait qu'un seul niveau d'énergie est permis entre le niveau 3 et le niveau 1. Si toutes les valeurs d'énergie intermédiaires entre E_3 et E_1 étaient permises à l'électron, il pourrait passer de E_3 à E_1 d'une infinité de façons, et il en résulterait l'émission d'une infinité de radiations différentes. Ce raisonnement fait apparaître que **le caractère discontinu des spectres des atomes peut s'expliquer par l'existence d'une suite discontinue de valeurs permises à l'énergie de l'électron.**

Mais comment établir un lien entre le modèle planétaire de l'atome, qui s'accorde bien avec les résultats de Rutherford et ses collaborateurs, et la suite discontinue de valeurs permises à l'énergie, qui s'accorde bien avec les spectres des atomes ? Bohr a fait ce lien en postulant que l'électron décrit une orbite circulaire autour du noyau. À chaque niveau d'énergie permis correspond une orbite de rayon différent, de sorte qu'il existe **une suite discontinue de valeurs permises au rayon de l'orbite de l'électron** (figure 16). Dire qu'à chaque niveau d'énergie correspond une orbite permise signifie que **l'énergie de l'électron ne varie pas lorsqu'il décrit une orbite donnée**. En faisant une telle hypothèse, Bohr a passé

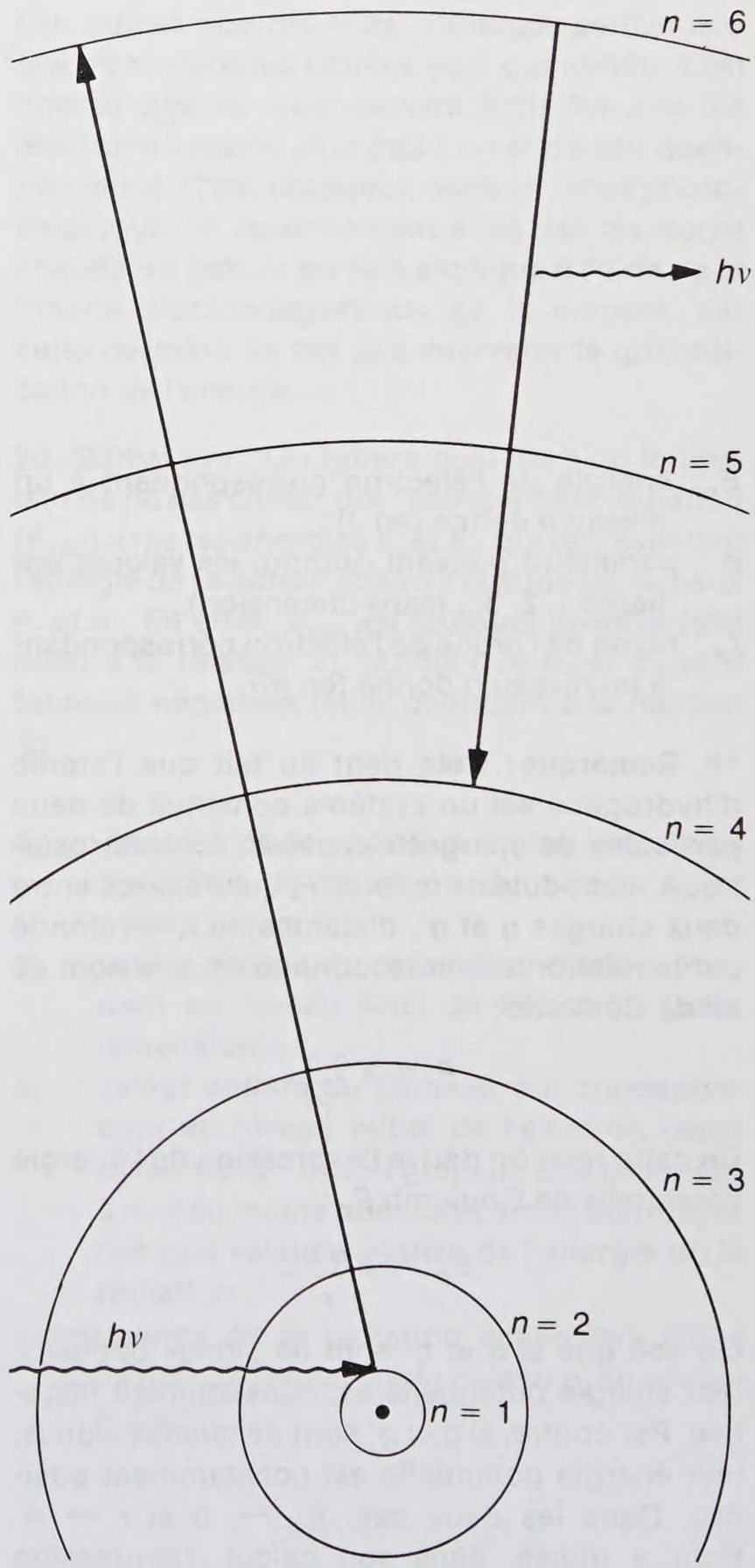


FIGURE 16

Rayons des six premières orbites permises. En absorbant un photon d'énergie $h\nu$, l'électron est propulsé de l'état fondamental à un état excité de $n > 1$; il retourne ensuite à l'état fondamental en émettant un ou plusieurs photons d'énergies égales à l'énergie qu'il perd lors de chaque transition.

outre aux lois de l'électromagnétisme : selon celles-ci, l'électron décrivant une orbite circulaire autour du noyau aurait dû émettre continuellement des radiations électromagnétiques, puisque son mouvement n'est pas rectiligne et uniforme. Bohr a supposé, au contraire, qu'un électron décrivant une orbite circulaire se trouve dans un **état stationnaire d'énergie** ; par contre, il **absorbe** ou **émet** des radiations électromagnétiques **lorsqu'il passe d'une orbite à une autre**.

Bohr ne s'en est pas tenu aux hypothèses qualitatives que nous avons expliquées jusque-là. En se servant des lois de la mécanique et de l'électrostatique connues à l'époque, **et en y ajoutant l'idée de discontinuité**, il a élaboré un modèle théorique de l'atome d'hydrogène. Ses calculs (que l'on trouvera dans un ouvrage plus avancé) l'ont conduit aux deux relations suivantes, exprimant respectivement l'énergie de l'électron et le rayon de son orbite :

$$E_n = -\frac{K}{n^2} \qquad (7)$$

$$r_n = a_0 n^2 \qquad (8)$$

K et a_0 sont deux constantes qui valent respectivement $2{,}18 \times 10^{-18}$ J et $5{,}29 \times 10^{-11}$ m. En les remplaçant par leurs valeurs, les relations (7) et (8) deviennent :

$$E_n = -\frac{2{,}18 \times 10^{-18}}{n^2} \qquad (9)$$

$$r_n = 5{,}29 \times 10^{-11} n^2 \qquad (10)$$

Dans les relations qui précèdent, n est un **nombre entier**, ne pouvant prendre que les valeurs entières 1, 2, 3, 4, ... À $n = 1$ correspond le niveau d'énergie E_1 et l'orbitre de rayon r_1 ; à $n = 2$ correspond le niveau d'énergie E_2 et l'orbitre de rayon r_2, et ainsi de suite. Remarquons que l'énergie de l'électron est constamment négative[18] : elle est donc **d'autant plus petite que sa valeur absolue est plus grande**. Ainsi, c'est à $n = 1$ que correspond l'énergie la plus petite, c'est-à-dire l'état fondamental ; à $n = 1$ correspond aussi l'orbite de plus petit rayon, ce qui veut dire que c'est lorsque l'électron est le plus près du noyau qu'il possède la plus petite énergie. Au fur et à mesure que n augmente, l'énergie augmente, ainsi que le rayon de l'orbite : le cas limite correspond à $n \to \infty$, l'électron étant alors extrait de l'atome. Comme le rayon de l'orbite est proportionnel aux carrés des nombres entiers, il augmente de plus en plus vite au fur et à mesure que n augmente. C'est exactement l'inverse dans le cas de l'énergie, puisque celle-ci varie comme $\frac{1}{n^2}$: plus n augmente, plus les écarts entre les niveaux d'énergie s'amenuisent, comme on peut le voir à la figure 15.

La discontinuité de l'énergie de l'électron et du rayon de son orbite est introduite par le nombre n qui ne peut prendre que des valeurs entières. Il est clair que les énergies et les rayons qui correspondraient à toute la gamme des valeurs de n comprises entre les valeurs entières sont interdites, de sorte que l'énergie ou le rayon ne peuvent varier que par ***sauts*** ou par ***paquets***. On a donné à ces paquets le nom de ***quanta***, et l'hypothèse qui consiste à les introduire s'appelle **l'hypothèse de la quantification**. Dans le modèle de l'atome de Bohr, **l'énergie de l'électron est quantifiée**, et **le rayon de l'orbite aussi**. Ce n'est pas Bohr, cependant, qui le premier a eu l'idée de la quantification, mais il a eu le génie de

E_n : énergie de l'électron correspondant à un niveau n donné (en J) ;
n : paramètre pouvant prendre les valeurs entières 1, 2, 3... (sans dimension) ;
r_n : rayon de l'orbite de l'électron correspondant à un niveau n donné (en m).

18. **Remarque** : Cela tient au fait que l'atome d'hydrogène est un système constitué de deux particules de charges opposées. En électrostatique, le module de la force F, qui s'exerce entre deux charges q et q', distantes de r, est donné par la relation suivante, connue sous le nom de loi de Coulomb :

$$F = k\frac{q\,q'}{r^2}$$

De cette relation dérive l'expression de l'énergie potentielle de Coulomb E_p :

$$E_p = k\frac{q\,q'}{r}$$

On voit que si q et q' sont de signes opposés, leur énergie potentielle est constamment négative. Par contre, si q et q' sont de mêmes signes, leur énergie potentielle est constamment positive. Dans les deux cas, $E_p \to 0$ si $r \to \infty$. Bohr a utilisé, dans son calcul, l'expression précédente de l'énergie potentielle, à laquelle il a ajouté l'énergie cinétique, pour obtenir l'énergie totale de l'électron. L'énergie cinétique est évidemment toujours positive, mais le résultat montre que, malgré cela, l'énergie totale (E_n) reste constamment négative, tant que l'électron demeure lié au noyau.

comprendre que c'était là le moyen d'expliquer la discontinuité des spectres. L'hypthèse de la quantification de l'énergie a été introduite par Planck, en 1900, pour expliquer le rayonnement émis par les corps portés à haute température [19]. Cette hypothèse a été reprise par Einstein, en 1905, pour expliquer l'effet photoélectrique. Un photon de lumière n'est rien d'autre, en effet, qu'un ***paquet*** d'énergie lumineuse indivisible : si un faisceau monochromatique de fréquence ν est constitué de photons d'énergie $h\nu$, l'énergie totale qu'il véhicule ne peut varier d'une quantité plus petite que $h\nu$.

1.6.3. Explication du spectre de l'hydrogène à l'aide du modèle de Bohr

Selon la théorie de Bohr, l'électron émet une radiation lorsque, à la suite d'une excitation, il passe d'un niveau permis à un autre niveau permis d'énergie inférieure. Désignons par n_i le niveau initial de l'électron (à la suite de l'excitation) et par E_i l'énergie correspondante ; de la même façon, n_f désignera son niveau final et E_f sera l'énergie correspondante. En appliquant la théorie de Bohr à la **transition** (*saut*) de n_i vers n_f, on trouve l'énergie de la radiation émise [20] :

$$E_{rad} = E_i - E_f = -\frac{2{,}18 \times 10^{-18}}{n_i^2} - \left(-\frac{2{,}18 \times 10^{-18}}{n_f^2}\right)$$

soit :

$$E_{rad} = 2{,}18 \times 10^{-18}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \qquad (11)$$

En tenant compte de la relation :

$$E_{rad} = h\nu$$

la relation (11) devient :

$$\nu = \frac{2{,}18 \times 10^{-18}}{h}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

soit :

$$\nu = 3{,}29 \times 10^{15}\left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) \qquad (12)$$

De toute évidence, la relation (12), déduite du modèle de Bohr, est identique à la relation (6), trouvée empiriquement grâce à l'analyse du spectre de l'hydrogène : le paramètre m correspond à n_f et le paramètre n correspond à n_i. Par ailleurs, en remplaçant n_f par la valeur 2, on retrouve la formule de Balmer (relation 5). En reprenant la succession des niveaux d'énergie permis prévus par le modèle de Bohr, on a illustré à la figure 17 les transitions (une transition est symbolisée par une flèche) correspondant aux séries de Lyman (UV), Balmer (visible), Pashen (IR), Brackett (IR) et Pfund (IR), identifiées à la figure 14. **L'écart d'énergie considérable entre le niveau 1 et le niveau 2 explique que les raies de la série de Lyman soient très éloignées de celles des autres séries**. En effet, la plus petite fréquence (1re raie) de la série de

19. **Remarque** : Avec les connaissances que nous avons aujourd'hui, nous pouvons comprendre pourquoi la distribution des fréquences des radiations rayonnées par un corps chaud n'a pu s'expliquer qu'à l'aide de l'hypothèse de la quantification de l'énergie. En chauffant un corps, par exemple en portant du fer au rouge, on apporte de l'énergie aux électrons de ses atomes, ce qui leur permet de passer de l'état fondamental à un état excité. Les électrons retournent ensuite spontanément à l'état fondamental, et émettent l'énergie qu'ils perdent sous forme de rayonnement électromagnétique. Si l'on admet que les états d'énergie permis aux électrons dans les atomes sont quantifiés, il est normal que le rayonnement émis lorsque les électrons passent d'un état à un autre soit quantifié aussi. C'est pourquoi, comme l'effet photoélectrique, le rayonnement émis par les corps chauds n'a jamais pu être expliqué à l'aide de la théorie électromagnétique de la lumière, car cette dernière ne fait pas intervenir la quantification de l'énergie.

20. **Remarque** : On notera qu'il est bien important de ne pas confondre l'énergie de la radiation (E_{rad}) avec les énergies E_i et E_f, qui représentent l'énergie de l'électron lorsqu'il occupe les niveaux n_i et n_f. En effet, $\boldsymbol{E_{rad}}$ **est toujours positive** (elle obéit à la relation 4), tandis que $\boldsymbol{E_i}$ **et** $\boldsymbol{E_f}$ **sont toujours négatives** (elles obéissent à la relation 9).

E_{rad} : énergie de la radiation émise lors d'une transition de l'électron du niveau n_i au niveau n_f (en J) ;

n_f : valeur entière du paramètre n correspondant au niveau final de l'électron (sans dimension) ;

n_i : valeur entière du paramètre n correspondant au niveau initial de l'électron (sans dimension) : n_i doit toujours être supérieur à n_f d'au moins une unité, sinon on trouverait une valeur négative de l'énergie de la radiation ;

ν : fréquence de la radiation émise lors d'une transition de l'électron du niveau n_i au niveau n_f (en s^{-1}).

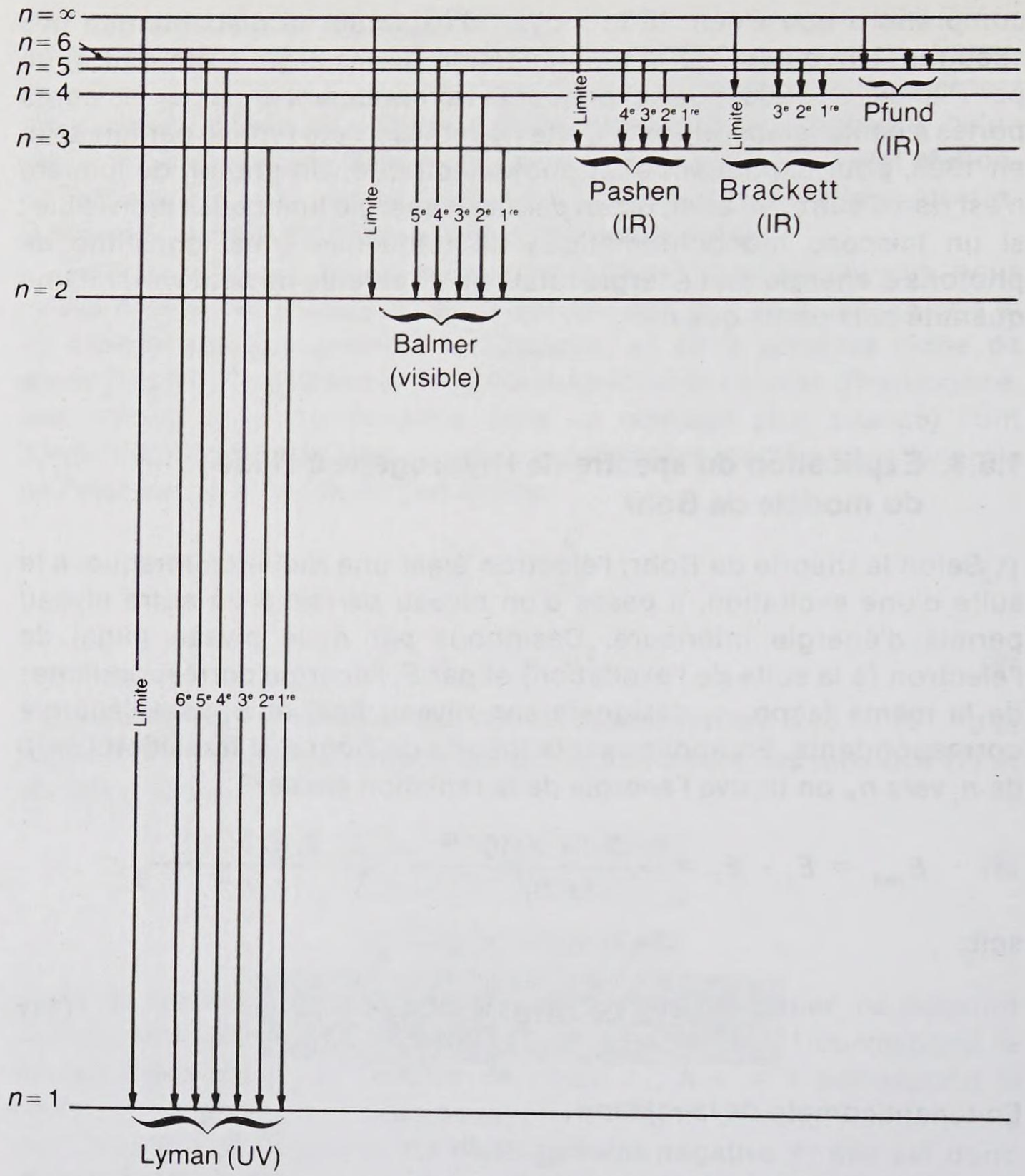


FIGURE 17

Transitions correspondant aux séries de Lyman, Balmer, Pashen, Brackett et Pfund

Lyman est bien supérieure à la plus grande fréquence de la série de Balmer. De la même façon, l'écart d'énergie encore important entre le niveau 2 et le niveau 3 explique que la série de Balmer se détache nettement des séries suivantes, situées dans l'infrarouge. En effet, la plus petite fréquence de la série de Balmer est supérieure à la plus grande fréquence de la série de Pashen. Les séries de raies situées dans l'infrarouge ne se détachent plus les unes des autres, parce que les écarts entre les niveaux d'énergie s'amenuisent rapidement lorsque n augmente. Ce rétrécissement des écarts explique aussi que, **à l'intérieur de chaque série, les raies se rapprochent de plus en plus les unes des autres, au fur et à mesure que la fréquence augmente** [21].

1.7. Mécanique quantique

1.7.1. Insuffisances du modèle de Bohr

Le modèle de l'atome d'hydrogène développé par Bohr a fourni une interprétation complète du spectre donné à la figure 14, et a permis

21. **Remarque**: Au-delà d'une certaine valeur de n, les niveaux sont si rapprochés que les raies ne sont plus séparées les unes des autres. Il y a donc, à la fin de chaque série (du côté des grandes fréquences), **une zone du spectre qui apparaît continue**. Dans le cas de la série de Lyman, par exemple, la limite de cette zone continue correspond à la fréquence :

$$\nu = \lim_{n \to \infty} 3{,}29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) =$$

$$3{,}29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) = 3{,}29 \times 10^{15}\ s^{-1}$$

également un calcul théorique de la constante de Rydberg (relation 12), que l'on avait auparavant trouvée empiriquement (relation 6). Toutefois, la théorie de Bohr s'est heurtée à de nouveaux résultats expérimentaux [22] qu'elle n'a pu expliquer. C'est pourquoi **elle n'a constitué qu'une étape, mais une étape capitale**, vers la conception actuelle de la structure interne de l'atome. Mis à part le fait qu'il est incapable d'expliquer un certain nombre de résultats expérimentaux, le modèle de Bohr présente, au niveau même de sa conception, la lacune suivante : alors qu'il nous donne une description extrêmement précise du mouvement de l'électron, lorsque celui-ci se trouve dans un état d'énergie permis (orbite circulaire), il ne nous fournit pas la moindre indication sur la façon dont se produisent les transitions brusques d'un état d'énergie permis à un autre. Si l'électron décrit une trajectoire précise, comment peut-il passer d'une orbite permise à une autre orbite permise, puisque la zone intermédiaire lui est interdite ? Sans doute est-ce là une manière simpliste d'exprimer les insuffisances du modèle de Bohr. Toutefois, un examen approfondi du calcul théorique, qui a conduit aux relations (7) et (8), montrerait que celui-ci fait intervenir, **à la fois, le concept de quantification et les lois de la mécanique applicables aux objets macroscopiques** (visibles à l'œil nu). Il est vrai que la quantification paraît nécessaire pour expliquer la discontinuité des spectres des atomes. Mais la quantification ne semble pas s'appliquer aux variations de position et d'énergie que nous sommes à même d'observer à l'échelle macroscopique. Par exemple, on n'imagine pas un mobile « sautant » brusquement d'un point A à un point B (situés à une distance finie l'un de l'autre), sans passer par une série de points intermédiaires compris entre A et B ; de même, si l'on hisse un objet au-dessus du niveau du sol, on ne conçoit pas comment son énergie potentielle pourrait augmenter par « sauts » brusques. Cela se comprend d'ailleurs assez bien, si l'on songe à la quantité d'énergie que représente un ***quantum d'énergie h*ν**, c'est-à-dire un *atome d'énergie*. D'après le modèle de Bohr, le quantum d'énergie qui correspond par exemple à la transition de l'électron du niveau 1 au niveau 2 peut être fourni par une radiation de fréquence $2{,}5 \times 10^{15}\ s^{-1}$. Ce quantum a donc pour valeur :

$$E = h\nu = 6{,}6 \times 10^{-34} \times 2{,}5 \times 10^{15} = 1{,}6 \times 10^{-18}\ J$$

Il est évident que cela représente une quantité d'énergie si petite qu'elle est inobservable à l'échelle macroscopique. Même si l'énergie d'un mobile visible à l'œil nu varie par « sauts brusques » de $1{,}6 \times 10^{-18}$ J, on ne risque certainement pas de détecter ces sauts, et la variation d'énergie paraîtra tout à fait continue. Par contre, une telle variation d'énergie n'est plus du tout négligeable lorsqu'elle concerne un électron d'un atome. Il y a donc lieu de croire que **la quantification s'applique à l'échelle atomique** (elle se manifeste par la discontinuité des spectres), mais qu'**elle ne peut se manifester à l'échelle macroscopique, à cause de la petitesse extrême du quantum d'énergie**. Cela suggère que, à l'échelle atomique, on ne peut pas traiter les problèmes de la même manière qu'à l'échelle macroscopique, à cause de l'écart considérable des ordres de grandeur. En particulier, les lois de la mécanique conçues pour l'échelle macroscopique ne s'appliquent probablement pas à l'échelle atomique, et c'est sans doute pour cette raison que le modèle de Bohr n'est pas en mesure de fournir une représentation adéquate de la structure interne de l'atome. Bohr fut d'ailleurs l'un des premiers à s'en rendre compte, et c'est lui-même qui fit valoir la nécessité de

22. **Remarque** : En utilisant un spectroscope à pouvoir de résolution plus élevé, on obtient un spectre de l'hydrogène plus détaillé que celui de la figure 14. Ce spectre plus détaillé montre que certaines des raies qui apparaissent uniques à la figure 14 possèdent une ***structure fine***, c'est-à-dire qu'elles sont en réalité constituées de plusieurs raies distinctes, mais extrêmement rapprochées les unes des autres. Pour tenter d'expliquer cette structure fine, Sommerfeld a apporté au modèle de Bohr des perfectionnements intéressants. Il a pris en considération la possibilité d'orbites elliptiques, et il a appliqué à l'électron la mécanique relativiste (pour les grandes vitesses), proposée par Einstein en 1905. Cela a donné ce que l'on appelle le modèle de Bohr-Sommerfeld, qui a permis d'expliquer en partie la structure fine, mais pas complètement.

s'engager sur des voies nouvelles pour progresser dans la compréhension de l'échelle atomique.

1.7.2. Onde associée de De Broglie (1924)

De Broglie fut le premier à s'engager sur les « voies nouvelles » préconisées par Bohr, en formulant l'hypothèse de l'***onde associée***, en 1924. Selon cette hypothèse, il existe une onde associée au mouvement de tout corpuscule matériel. La longueur d'onde de cette onde est donnée par la relation :

$$\lambda = \frac{h}{m\,v} \qquad (13)$$

où h est la constante de Planck, m la masse du corpuscule et v sa vitesse. L'idée de l'onde associée fut suggérée à De Broglie par le double caractère, corpusculaire et ondulatoire, de la lumière. On se souviendra que la lumière manifeste son caractère ondulatoire dans les expériences d'interférences, et qu'elle manifeste son caractère corpusculaire dans l'effet photoélectrique. De Broglie se dit donc que si la lumière pouvait se comporter à la fois comme une onde et comme un corpuscule, il se pourrait bien que toutes les particules, à l'échelle atomique, puissent en faire autant. Dès 1927, des expériences confirmèrent l'hypothèse de De Broglie [23].

On peut faire, à propos de l'onde associée de De Broglie, une remarque analogue à celle qui a été faite précédemment au sujet du quantum d'énergie $h\nu$. Appliquée à l'échelle macroscopique, disons par exemple à un objet de 100 kg se déplaçant à une vitesse de 50 $m.s^{-1}$, la relation (13) donne :

$$\lambda = \frac{6{,}6 \times 10^{-34}}{100 \times 50} = 1{,}3 \times 10^{-37}\ \text{m}$$

Il est bien évident que si l'objet de 100 kg est animé d'un mouvement vibratoire de longueur d'onde égale à 10^{-37} m, une telle vibration ne peut certainement pas être observée à l'échelle macroscopique. Ainsi, **comme la quantification**, il y a lieu de croire que **le comportement ondulatoire de la matière existe à l'échelle atomique, mais qu'il n'est pas observable à l'échelle macroscopique**.

1.7.3. Principe d'incertitude d'Heisenberg (1927)

Heisenberg partit de l'idée de base qu'il fallait construire un **modèle de l'atome duquel serait éliminé tout ce qui n'est pas observable**. En particulier, il s'attaqua à la **trajectoire** de l'électron, qui occupe une place très importante dans le modèle de Bohr. Selon Heisenberg, le concept de trajectoire devait être banni du modèle de l'atome, car il est impossible d'observer la trajectoire de l'électron.

Avant d'en arriver à une justification de cette affirmation, précisons tout d'abord qu'**il faut être en mesure de connaître, à chaque instant, la position exacte et la vitesse exacte** (en grandeur, sens et direction) **d'un mobile pour pouvoir prédire sa trajectoire**. Supposons en effet que l'on connaisse la position exacte d'un mobile à un instant donné, mais que l'on ignore sa vitesse : il est évident que l'on ne peut prédire l'endroit où se trouvera ce mobile un instant plus tard, ce qui signifie que l'on ne peut prédire sa trajectoire (figure 18). Il en va de même si l'on connaît avec précision la vitesse d'un mobile à un instant donné, mais que l'on ignore sa position à ce même instant. Ainsi, dans l'hypothèse où l'**on ne peut connaître, à chaque instant, la position exacte et la vitesse exacte d'un mobile, il n'est pas possible de prédire sa trajectoire**. Nous allons voir que cette hypothèse s'applique précisément à l'électron, ainsi qu'à toutes les particules de l'échelle atomique, et c'est à Heisenberg que revient le mérite d'avoir mis cela en évidence.

λ : longueur d'onde de l'onde associée à la particule (en m) ;
h : constante de Planck ($h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J.s.) ;
m : masse de la particule (en kg) ;
v : vitesse de la particule (en $m.s.^{-1}$).

23. **Remarque** : En 1927, en envoyant un faisceau d'électrons sur un cristal de nickel, Davisson et Germer découvrirent que le faisceau d'électrons se comportait exactement comme s'il s'était agi d'un faisceau de radiations électromagnétiques. Plus précisément, ils obtinrent des figures de diffraction (comme les interférences, la diffraction s'explique en postulant l'existence d'ondes qui se superposent) absolument analogues à celles déjà obtenues avec des rayons X (Von Laue, 1912). De plus, en analysant les figures de diffraction obtenues, ils purent constater que la relation (13) était parfaitement vérifiée par l'expérience. Plus tard, des figures de diffraction semblables furent obtenues avec des particules autres que l'électron (notamment des molécules H_2 et des atomes He), ce qui montra que le comportement ondulatoire est une propriété générale de la matière à l'échelle atomique.

Comme l'indique la relation (13), la longueur d'onde associée à une particule est d'autant plus courte que sa masse est plus grande. Il en résulte, en particulier, que la longueur d'onde associée à un électron est beaucoup plus courte que celle associée à un photon visible. C'est ainsi que le **microscope électronique**, où l'on remplace le faisceau lumineux par un flux d'électrons, constitue une application remarquable de la théorie de l'onde associée de De Broglie. Le pouvoir de résolution d'un microscope est en effet de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde employée et, comme la longueur d'onde associée à un électron est beaucoup plus petite que celle associée à un photon visible, le microscope électronique permet de voir des détails beaucoup plus fins qu'un microscope utilisant de la lumière visible. L'utilisation de radiations X

Imaginons que l'on dispose d'un microscope doué d'une puissance extraordinaire pour déterminer la position exacte d'un électron, à un instant donné. Aussi puissant soit-il, un microscope ne permet pas de déceler des détails plus petits que la longueur d'onde de la radiation utilisée pour éclairer ce que l'on observe. On aurait donc, de toute manière, une incertitude sur la position de l'électron au moins égale à la longueur d'onde des radiations employées. Pour minimiser le plus possible cette incertitude, on pourrait théoriquement se servir d'une radiation de longueur d'onde extrêmement courte. Or, les relations :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad E = h\,\nu$$

nous indiquent que l'énergie d'une radiation est d'autant plus grande que sa longueur d'onde est plus courte. Ainsi, pour déterminer la position d'un électron avec une grande précision, il faudrait employer un photon de grande énergie. Lors de la collision électron-photon, un tel photon pourrait modifier la vitesse de l'électron d'une façon significative, ce qui rendrait impossible la mesure de la vitesse qu'avait l'électron avant la collision des deux particules. Il résulterait de ceci une incertitude sur la vitesse de l'électron d'autant plus grande que l'on connaîtrait sa position avec plus de précision. Ce dilemme a été clairement perçu par Heisenberg, qui l'a formulé mathématiquement, par l'intermédiaire de ses célèbres **relations d'incertitude**.

Si l'on désigne par Δp l'incertitude que l'on a sur la position d'une particule, par exemple un électron, et par Δv l'incertitude que l'on a sur sa vitesse, la relation d'incertitude d'Heisenberg [24] se formule ainsi :

$$\Delta p \cdot \Delta v \geqslant \frac{h}{2\pi\, m} \qquad (14)$$

où h est la constante de Planck, et m la masse de la particule. La relation précédente implique que, plus Δp est petit (beaucoup de précision sur la position), plus Δv est grand (beaucoup d'imprécision sur la vitesse). Une application numérique permettra de mieux se rendre compte de ce que signifie concrètement cette relation d'incertitude. Comme le rayon de l'atome est de l'ordre de 10^{-10} m, admettons comme acceptable une incertitude sur la position de l'électron de l'ordre du centième de ce rayon, soit :

$$\Delta p \approx 10^{-12}\ \text{m}$$

La relation (14) nous donne alors :

$$\Delta v \geqslant \frac{6{,}6 \times 10^{-34}}{2 \times 3{,}14 \times 9{,}1 \times 10^{-31} \times 10^{-12}}$$

soit :

$$\Delta v \geqslant 1{,}2 \times 10^{8}\ \text{m.s}^{-1}$$

Nous trouvons que **l'incertitude** sur la vitesse de l'électron est au moins égale au tiers de la vitesse de la lumière ! Avec pareille incertitude, autant dire que nous ne connaissons pas le moindrement la vitesse de l'électron. Compte tenu du raisonnement qui a été fait précédemment, nous devons en conclure qu'**il est impossible de prédire la trajectoire de l'électron.**

Comme nous l'avons fait plus tôt pour la longueur d'onde de l'onde associée de De Broglie, appliquons la relation d'incertitude d'Heisenberg à l'échelle macroscopique. Considérons pour cela un mobile de masse égale à 25 g, dont nous pouvons connaître la position à 5 mm près. Nous avons dans ces conditions :

$$\Delta p = \pm\, 5 \times 10^{-3}\ \text{m}$$

ou γ, dont les longueurs d'onde sont beaucoup plus courtes que celles des radiations visibles, permettrait aussi, en principe, d'augmenter le pouvoir de résolution. Mais lorsqu'ils entrent en contact avec la matière, les photons peuvent lui communiquer entièrement leur énergie, et disparaître complètement, ce qui ne se produit pas dans le cas des électrons. Étant très énergétiques, les photons X ou γ seraient susceptibles de détériorer ou de détruire l'objet observé, d'où l'intérêt des électrons.

24. **Remarque** : Il existe une relation d'incertitude analogue où interviennent l'incertitude ΔE sur l'énergie et l'incertitude Δt sur le temps, soit :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geqslant \frac{h}{2\pi}$$

Δp : incertitude sur la position de la particule (en m) ;
Δv : incertitude sur la vitesse de la particule (en m.s^{-1}) ;
h : constante de Planck ($h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J.s) ;
m : masse de la particule (en kg).

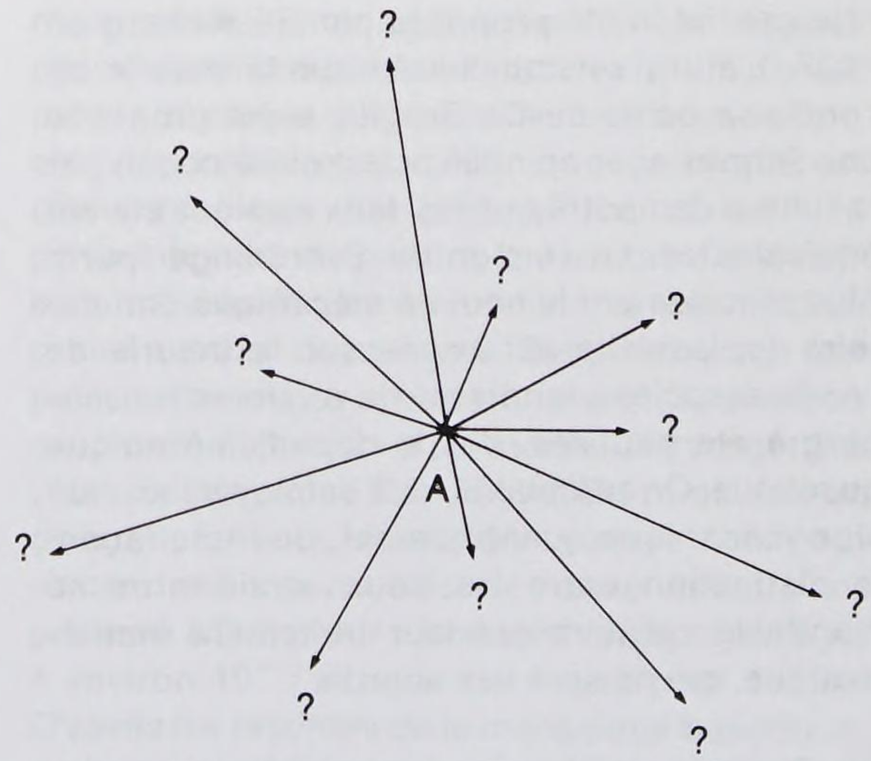


FIGURE 18

Si l'on connaît la position A d'un mobile, à un instant donné, mais que l'on ne connaît pas sa vitesse, on ne peut prédire sa position un instant plus tard.

ce qui donne :

$$\Delta v \geqslant \frac{6{,}6 \times 10^{-34}}{2 \times 3{,}14 \times 25 \times 10^{-3} \times 5 \times 10^{-3}}$$

soit :

$$\Delta v \geqslant 8{,}4 \times 10^{-31}\ \mathrm{m.s^{-1}}$$

Une incertitude sur la vitesse aussi ridiculement petite équivaut, en pratique, à une certitude totale ! À l'échelle macroscopique, le principe d'incertitude n'interdit donc absolument pas une grande précision sur la position et une grande précision sur la vitesse. Cela veut dire qu'**il est tout à fait possible de prédire la trajectoire d'un mobile à l'échelle macroscopique**, comme nous l'enseignent les lois de la physique applicables à cette échelle.

1.7.4. Mécanique quantique et notion de probabilité de présence

L'application, à l'échelle macroscopique, des relations de De Broglie et d'Heisenberg a permis de mettre en relief l'écart considérable qui sépare l'échelle atomique de l'échelle macroscopique. Cet écart est si grand que les lois de la physique applicables à l'échelle macroscopique ne sont pas transposables à l'échelle atomique[25]. Au cours des années 1920 à 1930, plusieurs physiciens devinrent peu à peu conscients de ce fait, ce qui les amena à élaborer une mécanique entièrement nouvelle, conçue pour l'échelle atomique. Les idées de De Broglie, ainsi que celles d'Heisenberg, sont à la base de cette mécanique nouvelle[26], que l'on nommera **mécanique quantique**, puisque le concept de quantification y est omniprésent (la quantification s'est avérée le seul moyen d'expliquer la discontinuité des spectres des atomes). Une fois la mécanique quantique venue au monde, la mécanique traditionnelle, applicable à l'échelle macroscopique, devint la **mécanique classique**[27]. Il va de soi que la mécanique classique est tout autant valable aujourd'hui qu'elle l'était par exemple en 1900, mais on sait aujourd'hui qu'elle n'est pas applicable à l'échelle atomique, alors qu'en 1900 on ne le soupçonnait pas encore. La mécanique quantique est d'un accès difficile, car elle repose sur un formalisme mathématique extrêmement sophistiqué, beaucoup plus complexe que celui auquel fait appel la mécanique classique. On se contentera donc, ici, d'énoncer certains résultats de la mécanique quantique, sans aucunement aborder le traitement mathématique. Ajoutons que, jusqu'à maintenant, **les prédictions de la mécanique quantique ont toujours été confirmées par l'expérience**, de sorte qu'elle n'a pas encore fait l'objet d'une véritable remise en question, et qu'elle peut être considérée comme universellement admise.

Conformément aux idées d'Heisenberg, la notion même de trajectoire est complètement bannie de la mécanique quantique. Qui plus est, il ne semble pas du tout évident que l'électron décrive effectivement une trajectoire, au sens où on l'entend habituellement, à savoir : une ligne représentant le chemin suivi par un mobile lors de son déplacement. Admettre que l'électron décrit une trajectoire suppose, en effet, qu'on le considère comme une particule. Mais, selon la théorie de De Broglie et les résultats expérimentaux qui l'ont confirmée, l'électron se comporte aussi comme une onde. Alors qu'**une particule est bien localisée dans l'espace**, il est difficile de préciser la position exacte d'une onde. Si l'on pense, par exemple, à une onde mécanique se traduisant par la déformation d'un milieu matériel (vagues à la surface de l'eau), **l'onde**

25. **Remarque** : Einstein fut sans doute le premier à se rendre compte que les lois de la physique, valables à une échelle, ne sont pas transposables à une autre échelle. C'est ainsi qu'avec sa théorie de la relativité (1905), il créa une ***mécanique*** dite ***relativiste***, applicable aux grandes masses et aux grandes vitesses.

26. **Remarque** : Il existe en réalité deux versions, considérées comme équivalentes, de cette mécanique nouvelle. Ces deux versions, développées à un an d'intervalle, font usage de formalismes mathématiques tout à fait différents, mais conduisent aux mêmes résultats (au moins dans l'approximation non relativiste). L'une de ces versions, où le principe d'incertitude joue un rôle central, a été proposée par Heisenberg en 1927. L'autre version, basée sur la théorie de l'onde associée de De Broglie, a été proposée par Schrödinger en 1926 ; c'est celui-ci qui, par la suite, a démontré que les deux versions étaient équivalentes. La version de Schrödinger porte plus précisément le nom de **mécanique ondulatoire** (puisqu'elle est basée sur la théorie de l'onde associée), tandis que la version d'Heisenberg a été baptisée, dès le départ, **mécanique quantique**. On se limitera, ici, à employer l'expression mécanique quantique car, de toute façon, la distinction entre les deux versions ne se manifeste qu'à travers leur traitement mathématique, qui ne sera pas abordé.

27. **Remarque** : Non seulement la mécanique, mais la physique dans son ensemble fut renouvelée pour s'adapter à l'échelle atomique. C'est ainsi que fut créée la **physique quantique**, appelée **physique moderne**, tandis que la physique traditionnelle devint la **physique classique**.

est partout dans la région affectée par la déformation. En fait, on ne dispose pas d'une image qui permettrait de se faire une idée concrète du véritable comportement de l'électron. Ce sont les équations de la mécanique quantique qui traduisent le mieux ce comportement, mais leur compréhension est réservée à quelques initiés. Le problème vient de ce qu'il n'existe pas d'exemples, dans le monde qui nous environne, de comportements semblables à celui de l'électron (et des autres particules de l'échelle atomique). Ce n'est pas vraiment surprenant, compte tenu de l'écart des ordres de grandeur, mais cela limite énormément la qualité de la représentation (autre que mathématique) que l'on peut se faire de la structure interne de l'atome. En prendre conscience, et même le prendre pour acquis dès maintenant, évitera des désillusions par la suite !

Même si sa signification est avant tout exprimée par des équations mathématiques, la mécanique quantique a tout de même donné lieu à une interprétation physique d'une très grande importance : il s'agit de la notion de **probabilité de présence**. En mécanique quantique, les renseignements dont on dispose sur une particule, par exemple un électron d'un atome, sont contenus dans une équation qui nous fournit l'amplitude de l'onde associée à l'électron. Cette amplitude est appelée **fonction d'onde** et désignée par la lettre grecque Ψ (psi). Or, selon l'interprétation due à Max Born, et universellement adoptée, **la valeur du carré du module de la fonction d'onde $|\Psi|^2$, en un point donné de l'espace, représente la probabilité que l'on a de rencontrer l'électron en ce point**. Cette interprétation fait, en quelque sorte, la synthèse du comportement ondulatoire et du comportement corpusculaire de l'électron. On ignore en réalité où se trouve l'électron (comportement ondulatoire), mais on connaît la probabilité que l'on a de le rencontrer en un point donné de l'espace (comportement corpusculaire). Dans le cas, par exemple, de l'électron de **l'atome d'hydrogène à l'état fondamental**, la mécanique quantique nous apprend ceci : si l'on se déplaçait sur un axe issu du noyau, on s'apercevrait que **la probabilité de rencontrer l'électron diminue graduellement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du noyau, et cela de la même façon dans toutes les directions de l'espace**. Pour traduire ce résultat, on utilise une représentation imagée que l'on appelle le **nuage électronique**. La figure 19 représente une coupe du nuage électronique de l'électron de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental. C'est aux endroits où les points sont les plus rapprochés que l'on a le plus de chances de rencontrer l'électron [28].

Au lieu de parler de l'**orbite** de l'électron, comme on le fait dans le cadre de la théorie de Bohr, on parle en mécanique quantique de l'**orbitale** de l'électron. On peut définir l'orbitale d'un électron comme étant **la distribution de sa probabilité de présence dans l'espace entourant le noyau**. Cette distribution est évidemment donnée par la fonction mathématique $|\Psi|^2$, mais le nuage électronique en donne une bonne représentation imagée. Dans le langage courant, on emploie souvent, plus ou moins à tort, les mots orbitale et nuage électronique comme des synonymes. Disons que, plus rigoureusement, le terme orbitale fait référence à la fonction mathématique qui fournit la probabilité de présence de l'électron en chaque point entourant le noyau, tandis que le terme nuage électronique fait référence à la représentation imagée (à l'aide d'un ensemble de points) de l'information contenue dans la fonction mathématique.

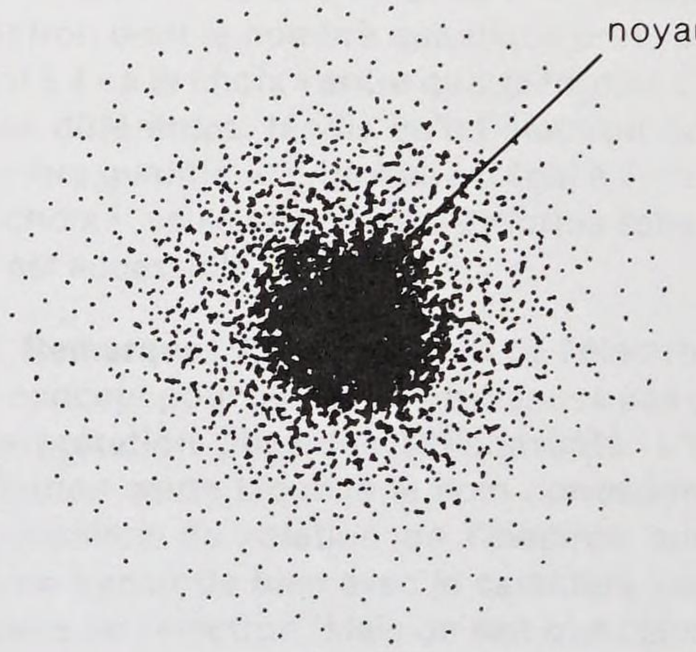


FIGURE 19

Coupe du nuage électronique de l'atome d'hydrogène à l'état fondamental

28. **Remarque** : La mécanique classique est une mécanique dite **déterministe**, car elle permet de prédire la position exacte et la vitesse exacte d'un mobile à un instant donné, si l'on dispose des informations pertinentes, telles que la vitesse initiale, la masse du mobile, la résistance de l'air, etc. Au contraire, la mécanique quantique est une mécanique dite **probabiliste**, car elle ne permet jamais de prédire le résultat d'une mesure individuelle, mais seulement le résultat d'un grand nombre de mesures. Supposons que l'on puisse mesurer, à un instant donné, la position exacte de l'électron d'un atome d'hydrogène à l'état fondamental. Dans l'hypothèse où l'on ne pourrait faire qu'une seule mesure, on peut s'attendre à trouver l'électron absolument n'importe où à l'intérieur d'une sphère, de rayon égal à environ 10^{-10} m, ayant le noyau pour centre. D'après les résultats de la mécanique quantique, il n'y a, en effet, aucun endroit de cette sphère où la probabilité de rencontrer l'électron soit nulle. Par contre, dans l'hypothèse où l'on pourrait faire un grand nombre de mesures, on peut s'attendre à trouver une distribution qui correspond au nuage électronique de la figure 19.

2. Modèle de l'atome selon la mécanique quantique

2.1. Nombres quantiques

Nous avons vu précédemment comment le modèle de Bohr permet d'interpréter le caractère discontinu du spectre de l'atome d'hydrogène, que l'on avait observé expérimentalement bien avant l'éclosion de la théorie de Bohr. C'est en fait la présence du nombre entier n dans la relation :

$$E_n = - \frac{2{,}18 \times 10^{-18}}{n^2} \qquad (9)$$

qui rend compte de la discontinuité du spectre. En imposant des valeurs entières à ce nombre n, les énergies E_n, fournies par la relation (9), se trouvent limitées à une suite discontinue de valeurs. Il s'ensuit que le nombre de transitions prévues par cette même relation est limité, ce qui coïncide avec le fait expérimental que le nombre de raies du spectre est limité. Parce qu'il ne peut prendre que des valeurs entières, le nombre n est appelé **nombre quantique**. C'est en effet sa présence dans la relation (9) qui permet de trouver une suite discontinue de valeurs pour E_n, ce qui traduit le fait que l'énergie de l'électron est **quantifiée**.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le nombre quantique n de la relation (9) suffit à interpréter toutes les raies du spectre de l'atome d'hydrogène donné à la figure 14. Ce spectre n'est cependant pas le plus complet que l'on connaisse. En utilisant un spectroscope à pouvoir séparateur très élevé, ou encore en soumettant l'atome d'hydrogène à un champ magnétique intense, on obtient un spectre comportant un plus grand nombre de raies qu'il n'en apparaît à la figure 14. Le nombre n s'avère alors insuffisant pour interpréter toutes les raies observées, de sorte qu'il faut postuler l'existence d'autres nombres quantiques. En plus du nombre quantique n, **trois autres nombres quantiques, désignés par *l*, *m* et *s*, sont nécessaires pour interpréter les diverses raies** présentes dans les spectres des atomes. Tout comme le nombre n, les autres nombres quantiques, ainsi que les valeurs qui leur sont permises, **ont été trouvés par les spectroscopistes, grâce à l'analyse empirique des spectres**. Par ailleurs, la résolution des équations de la mécanique quantique a fait apparaître la nécessité de l'existence de quatre nombres quantiques ne pouvant prendre que des valeurs entières (ou demi-entières). Cela constitue évidemment une preuve importante de la validité de la mécanique quantique, d'autant plus que les **valeurs permises trouvées théoriquement** (c'est-à-dire par calcul mathématique) **coïncident exactement avec celles déduites empiriquement de l'analyse des spectres**.

Les valeurs permises et la signification physique des quatre nombres quantiques n, l, m et s sont les suivantes :

Le nombre quantique ***n***, appelé nombre quantique *principal*, peut prendre **toutes les valeurs entières égales ou supérieures à 1**, soit 1, 2, 3, 4, ... Dans une large mesure, le nombre quantique n définit **l'énergie de l'électron**, ainsi que **la taille de l'orbitale** qu'il

décrit. De façon générale, l'énergie de l'électron, ainsi que la taille de l'orbitale qu'il décrit, **augmentent au fur et à mesure que *n* augmente**.

Le nombre quantique ***l***, appelé nombre quantique *secondaire*, peut prendre **toutes les valeurs entières comprises entre 0 et *n*–1**. Par exemple, si $n = 2$, l peut être égal à 0 ou à 1. C'est principalement **la forme de l'orbitale** que définit le nombre quantique l. Nous verrons qu'à $l = 0$ correspond une orbitale de forme sphérique, à $l = 1$ correspond une orbitale de forme « bi-lobée », à $l = 2$ correspond une orbitale comportant quatre lobes (« trèfle à quatre feuilles »), à $l = 3$ correspond une orbitale comportant huit lobes, etc. : **plus la valeur de *l* est élevée, plus la forme de l'orbitale est complexe**[29]. Précisons également que, dans le cas des atomes à plusieurs électrons, c'est-à-dire autres que l'hydrogène, le nombre quantique l contribue aussi à définir **l'énergie de l'électron et sa distance moyenne au noyau.**

Le nombre quantique ***m*** peut prendre **toutes les valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$**. Ce nombre quantique définit **l'orientation de l'orbitale** décrite par l'électron. Par exemple, si $l = 1$, il y a trois valeurs différentes permises à m, soit $m = +1$, ou $m = 0$, ou $m = -1$. Cela veut dire qu'il y a trois orientations différentes possibles pour une orbitale de forme « bi-lobée » ($l = 1$). De même que les valeurs permises à l sont tributaires de la valeur de n, les valeurs permises à m sont tributaires de la valeur de l : **plus l est élevé, c'est-à-dire plus la forme de l'orbitale est complexe, plus il y a d'orientations différentes possibles pour cette orbitale.**

Le nombre quantique ***s*** peut prendre **la valeur + 1/2 ou la valeur - 1/2**, et cela, **quelles que soient les valeurs des trois autres nombres quantiques**. Le nombre quantique s définit le **spin** de l'électron, dont l'interprétation la plus simple consiste à admettre qu'il s'agit du mouvement de rotation de l'électron sur lui-même. À un sens de rotation correspondrait le spin + 1/2, et au sens opposé de rotation, le spin - 1/2[30].

Lorsqu'on connaît la valeur numérique des nombres quantiques n, l, m et s d'un électron, on connaît par le fait même son énergie, la forme, la taille et l'orientation de l'orbitale qu'il décrit, et enfin son spin. Cela représente la totalité des renseignements qu'il est possible d'avoir au sujet de l'électron, de sorte que si n, l, m et s sont connus, ***l'état*** de l'électron (du moins, ce que l'on peut en savoir) est également connu. En conséquence, on dit que :

— un ensemble permis des **quatre nombres quantiques** n, l, m et s définit **un état permis** de l'électron ;
— à chaque ensemble permis différent des quatre nombres quantiques n, l, m et s correspond un état quantique permis différent[31].

29. **Remarque** : Les valeurs permises à l sont tributaires de la valeur de n : plus n est élevé, plus il y a de valeurs permises à l, donc plus il y a de formes différentes possibles pour l'orbitale de l'électron. Par exemple, si $n = 1$, il y a une seule valeur permise à l, soit $l = 0$. Par contre, si $n = 4$, il y a quatre valeurs permises à l, soit $l = 0$, ou $l = 1$, ou $l = 2$, ou $l = 3$. Ainsi, un électron dont le nombre quantique principal est égal à 4 « a le choix » entre quatre formes d'orbitales différentes, tandis qu'un électron dont le nombre quantique principal est égal à 1 n'a « pas de choix » : seule une orbitale de forme sphérique lui est accessible.

30. **Remarque** : En fait, le spin de l'électron est un concept pour lequel on ne dispose pas d'une interprétation physique satisfaisante. L'interprétation selon laquelle le spin correspond au mouvement de rotation de l'électron sur lui-même s'accorde bien avec le caractère corpusculaire de l'électron. Mais on sait que l'électron a également un caractère ondulatoire, et on imagine difficilement ce que signifierait la rotation d'une onde sur elle-même.

D'ailleurs, la mécanique quantique ne permet de retrouver que les trois premiers nombres quantiques, n, l et m, lorsqu'on se limite à l'approximation non relativiste : il n'y a alors que les trois variables d'espace, x, y et z, qui interviennent. Pour retrouver les quatre nombres quantiques, n, l, m et s, il faut prendre en considération les phénomènes relativistes (ce qui complique considérablement le problème). Il y a alors quatre variables qui interviennent, soit les trois variables d'espace, x, y et z, et la variable temps. Il semble donc que le spin est lié au fait que la théorie de la relativité est nécessaire pour décrire correctement le comportement de l'électron. Il n'est pas surprenant, dans ces conditions, que l'interprétation physique du spin soit passablement ardue.

31. **Remarque** : L'ensemble des quatre nombres quantiques constitue en quelque sorte la « carte d'identité » de l'électron. De même que l'on peut, par exemple, identifier une personne à l'aide d'un certain nombre de renseignements, tels que son nom, son âge, sa taille, la teinte de ses yeux, etc., on identifie un électron à l'aide de quatre renseignements, qui sont les valeurs de ses nombres quantiques n, l, m et s.

Des quatre nombres quantiques n, l, m et s, les trois premiers concernent l'orbitale que décrit l'électron et ils fournissent tous les renseignements que l'on peut avoir au sujet de cette orbitale. En conséquence, on dit que :

— un ensemble permis des **trois nombres quantiques** n, l et m définit **une orbitale** de l'électron ;
— à chaque ensemble permis différent des trois nombres quantiques n, l et m correspond une orbitale différente.

Par exemple, l'ensemble suivant de trois nombres quantiques **définit une orbitale** :

$$n = 4, \quad l = 3, \quad m = -3,$$

tandis que l'ensemble suivant de quatre nombres quantiques **définit un état permis de l'électron** :

$$n = 4, \quad l = 3, \quad m = -3, \quad s = +1/2$$

Pour simplifier la désignation d'une orbitale ou d'un état de l'électron, on a adopté une notation symbolique. Dans le cas d'une orbitale, cette notation comporte un chiffre indiquant la valeur de n, une lettre correspondant à la valeur de l et un indice inférieur indiquant la valeur de m. Les lettres choisies pour représenter l sont les suivantes :

s pour $l = 0$
p pour $l = 1$
d pour $l = 2$
f pour $l = 3$

Par exemple :

symbole de l'orbitale	valeur des nombres quantiques
$4f_{-2}$	$n = 4, \quad l = 3, \quad m = -2$
$2p_{+1}$	$n = 2, \quad l = 1, \quad m = +1$
5s	$n = 5, \quad l = 0, \quad m = 0$ [32]

Pour désigner l'état d'un électron, il faut ajouter une indication permettant de préciser le spin. Dans le cas du spin $-1/2$, on ajoute un tiret au-dessus du symbole de l'orbitale. Dans le cas du spin $+1/2$, on utilise le même symbole pour l'électron que pour l'orbitale : cela n'est pas censé créer de confusion car, d'après le contexte, on sait s'il est question de l'état d'un électron, ou s'il est question d'une orbitale.

Par exemple :

symbole de l'état de l'électron	valeur des nombres quantiques
3 s	$n = 3, \quad l = 0, \quad m = 0, \quad s = +1/2$
$4d_{+1}$	$n = 4, \quad l = 2, \quad m = +1, \quad s = -1/2$

32. **Remarque** : Dans le cas des orbitales s, on omet d'indiquer la valeur de m en indice, puisque seule la valeur $m = 0$ est permise lorsque $l = 0$.

Le tableau 1 fournit, jusqu'à $n = 4$, un résumé de toutes les indications qui précèdent. On notera que pour **une valeur donnée de *n***, il y a **n^2 orbitales permises et 2 n^2 états quantiques permis**.

n	l=0,1,2,3,...n—1 s,p,d,f	$m = -l$ à $+l$	Orbitales	Nombre d'orbitales	États quantiques	Nombre d'états quantiques
1	0 (1s)	0	1s	1	$1s, \overline{1s}$	2
2	0 (2s) 1 (2p)	0 +1,0,—1	2s $2p_{+1}, 2p_0, 2p_{-1}$	4	$2s, \overline{2s}$ $2p_{+1}, \overline{2p_{+1}}, 2p_0, \overline{2p_0}, 2p_{-1}, \overline{2p_{-1}}$	8
3	0 (3s) 1 (3p) 2 (3d)	0 +1,0,—1 +2,+1,0,—1,—2	3s $3p_{+1}, 3p_0, 3p_{-1}$ $3d_{+2}, 3d_{+1}, 3d_0,$ $3d_{-1}, 3d_{-2}$	9	$3s, \overline{3s}$ $3p_{+1}, \overline{3p_{+1}}, 3p_0, \overline{3p_0}, 3p_{-1}, \overline{3p_{-1}}$ $3d_{+2}, \overline{3d_{+2}}, 3d_{+1}, \overline{3d_{+1}}, 3d_0,$ $\overline{3d_0}, 3d_{-1}, \overline{3d_{-1}}, 3d_{-2}, \overline{3d_{-2}}$	18
4	0 (4s) 1 (4p) 2 (4d) 3 (4f)	0 +1,0,—1 +2,+1,0,—1,—2 +3,+2,+1,0,—1,—2,—3	4s $4p_{+1}, 4p_0, 4p_{-1}$ $4d_{+2}, 4d_{+1}, 4d_0,$ $4d_{-1}, 4d_{-2}$ $4f_{+3}, 4f_{+2}, 4f_{+1}, 4f_0,$ $4f_{-1}, 4f_{-2}, 4f_{-3}$	16	$4s, \overline{4s}$ $4p_{+1}, \overline{4p_{+1}}, 4p_0, \overline{4p_0}, 4p_{-1}, \overline{4p_{-1}}$ $4d_{+2}, \overline{4d_{+2}}, 4d_{+1}, \overline{4d_{+1}}, 4d_0,$ $\overline{4d_0}, 4d_{-1}, \overline{4d_{-1}}, 4d_{-2}, \overline{4d_{-2}}$ $4f_{+3}, \overline{4f_{+3}}, 4f_{+2}, \overline{4f_{+2}}, 4f_{+1},$ $\overline{4f_{+1}}, 4f_0, \overline{4f_0}, 4f_{-1}, \overline{4f_{-1}},$ $4f_{-2}, \overline{4f_{-2}}, 4f_{-3}, \overline{4f_{-3}}$	32

TABLEAU 1
Listes des orbitales et des états quantiques permis pour les quatre premières valeurs de n.

2.2. Forme et taille des orbitales

2.2.1. Orbitales de l'état s ($l = 0$)

Puisque la valeur de l définit la forme de l'orbitale décrite par l'électron, **toutes les orbitales ayant la même valeur de l ont la même forme** : dans le cas de $l = 0$, cette forme est **sphérique**. Comme on a pu le constater au tableau 1, **il existe une orbitale s, et une seule, pour chaque valeur de *n***. Ainsi, les orbitales 1s, 2s, 3s, 4s ... ont toutes une forme sphérique. Ce qui distingue ces orbitales, c'est leur taille et la présence de zones, appelées **zones nodales**, où la probabilité de présence de l'électron est nulle.

Comme on le montre à la figure 20, **la taille des orbitales s augmente lorsque *n* augmente**, ce qui traduit le fait que **la distance moyenne de**

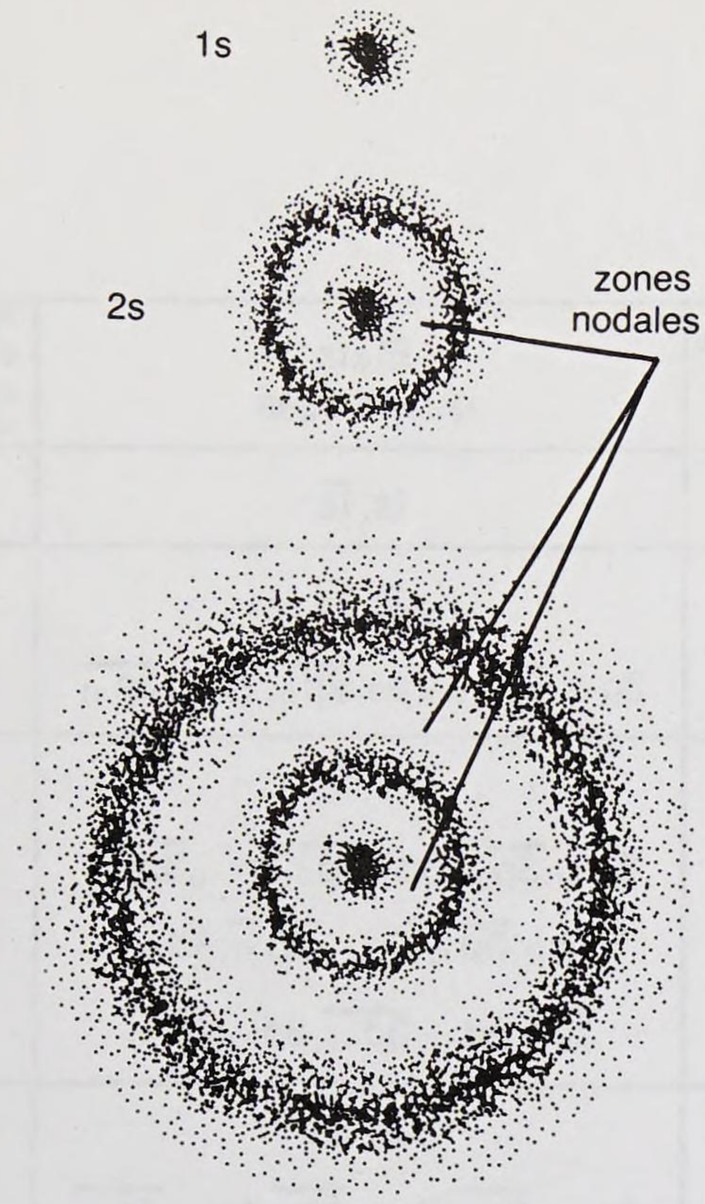


FIGURE 20

Coupe des nuages électroniques 1s, 2s et 3s

l'électron au noyau augmente lorsque *n* augmente. On notera toutefois que, même s'il est en moyenne plus éloigné du noyau que l'électron 1s, **l'électron 2s a aussi une probabilité de présence élevée dans la région située au voisinage du noyau**. De même, le domaine dans lequel évolue un électron 3s s'étend plus loin du noyau que celui dans lequel évolue un électron 2s, **mais l'électron 3s a une probabilité non nulle de se trouver au voisinage immédiat du noyau**, comme l'électron 2s et comme l'électron 1s.

D'après la coupe du nuage électronique 1s, il apparaît que la probabilité de présence de l'électron en un point donné décroît graduellement, **sans interruption**, au fur et à mesure que l'on s'éloigne du noyau. Par contre, le nuage électronique 2s comporte une **zone nodale sphérique** ayant le noyau pour centre. Cela veut dire qu'à l'intérieur du domaine où évolue l'électron 2s, il y a une région, en principe infiniment mince, où l'électron a une probabilité nulle de se trouver. Dans le cas du nuage électronique 3s, il y a deux zones nodales de forme sphérique, concentriques. De façon générale, le nombre de zones nodales augmente d'une unité chaque fois que *n* augmente d'une unité.

Comme toutes les orientations d'une sphère dans l'espace sont équivalentes, on ne peut pas définir l'orientation d'une orbitale s. On a toutefois convenu d'adopter la valeur 0 pour le nombre quantique *m*, qui définit l'orientation dans l'espace : ainsi, pour toutes les orbitales s, on a $m = 0$.

2.2.2. Orbitales de l'état p ($l = 1$)

Alors que les orbitales s ont une forme sphérique, **les orbitales p ont une forme *bi-lobée***: l'électron se trouve à l'intérieur de deux lobes, c'est-à-dire de deux domaines, situés de part et d'autre du noyau. Étant donné que le nombre quantique *m* peut prendre trois valeurs différentes ($m = +1$, ou $m = 0$, ou $m = -1$) lorsque $l = 1$, il existe trois orientations différentes possibles pour une orbitale p. On a représenté, à la figure 21, les trois orientations possibles d'une orbitale 2p : à $m = +1$ correspond l'orbitale $2p_x$, qui admet l'axe des x comme axe de symétrie de révolution ; à $m = -1$ correspond l'orbitale $2p_y$, qui admet l'axe des y comme axe de symétrie de révolution ; et à $m = 0$ correspond l'orbitale $2p_z$, qui admet l'axe des z comme axe de symétrie de révolution. On doit retenir que les orbitales $2p_{+1}$, $2p_{-1}$ et $2p_0$, que l'on note également $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$, **constituent trois orbitales différentes**, c'est-à-dire trois domaines différents de l'espace que peut occuper un électron 2p.

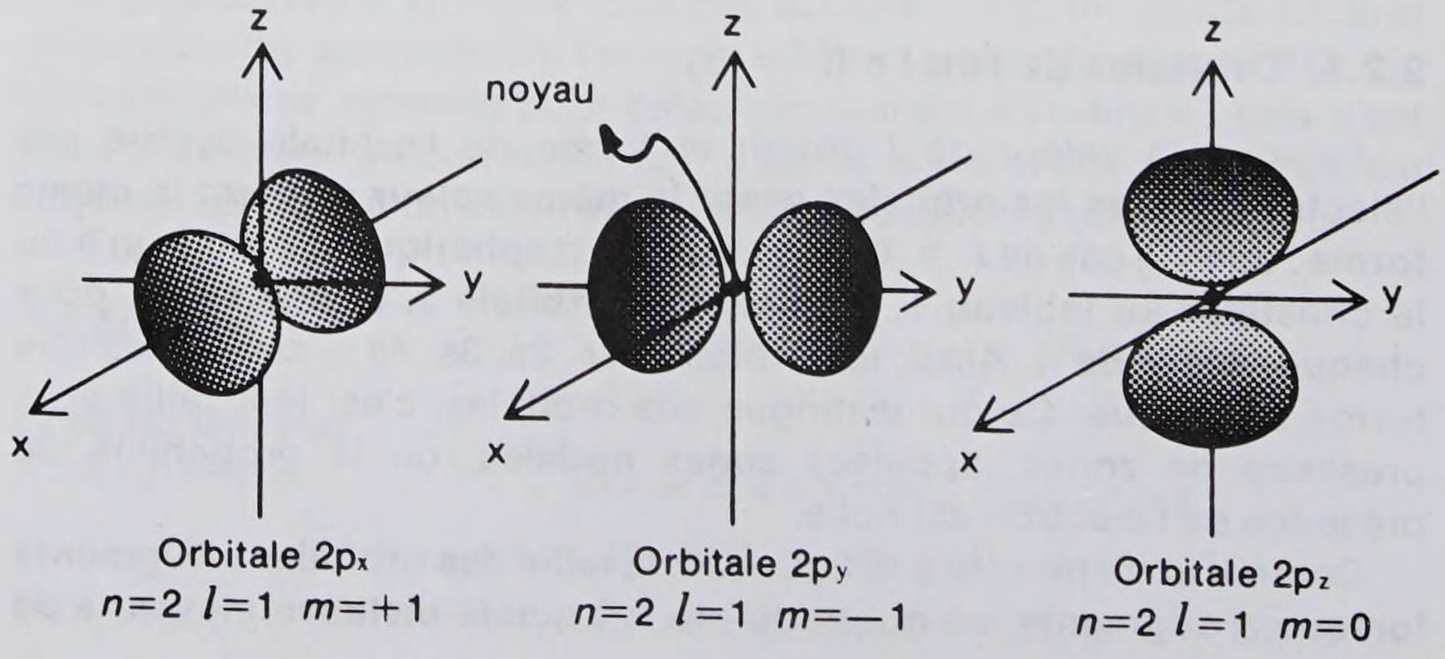


FIGURE 21

Forme et orientations des trois orbitales 2p

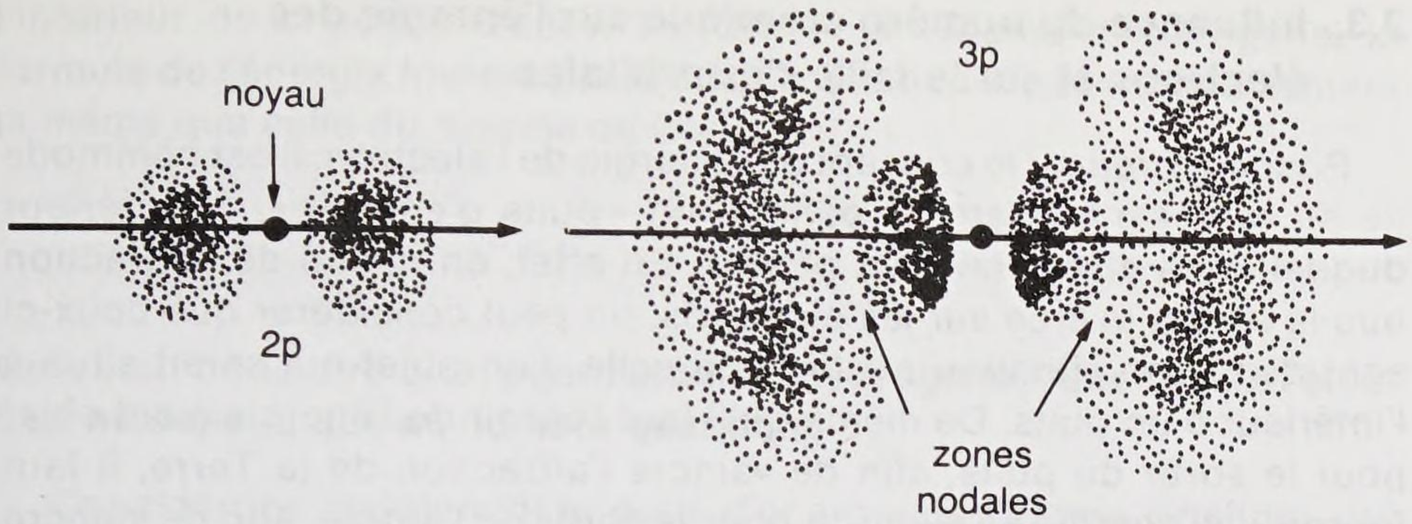


FIGURE 22

Coupe des nuages électroniques
2p et 3p

À partir de $n = 2$, il existe trois, et seulement trois orbitales p pour chaque valeur de *n*. Pour $n = 3$, ce sont les orbitales $3p_{+1}$, $3p_0$, $3p_{-1}$; pour $n = 4$, ce sont les orbitales $4p_{+1}$, $4p_0$, $4p_{-1}$, et ainsi de suite. Comme pour les orbitales s, **la taille des orbitales p, ainsi que le nombre de zones nodales qu'elles comportent, augmentent lorsque *n* augmente**. La taille d'une orbitale 2p est à peu près la même que celle d'une orbitale 2s, de sorte qu'un électron 2p est, en moyenne, approximativement à la même distance du noyau qu'un électron 2s. De même, une orbitale 3p a à peu près la même taille qu'une orbitale 3s. Une zone nodale apparaît à l'intérieur de chaque lobe à partir des orbitales 3p (figure 22), et ensuite il y a une zone nodale de plus par lobe, chaque fois que *n* augmente d'une unité [33].

2.2.3. Orbitales de l'état d ($l = 2$)

Une orbitale d comporte en principe **quatre lobes**, c'est-à-dire quatre domaines de probabilité de présence, répartis autour du noyau. Comme il existe cinq valeurs possibles pour m, lorsque $l = 2$, il y a cinq orientations différentes pour une orbitale d, ce qui implique qu'**il y a cinq, et seulement cinq orbitales d différentes pour chaque valeur de *n*** (si $n \geqslant 3$). À $n = 3$ correspondent les orbitales $3d_{+2}$, $3d_{-2}$, $3d_{+1}$, $3d_{-1}$, $3d_0$; à $n = 4$ correspondent les orbitales $4d_{+2}$, $4d_{-2}$, $4d_{+1}$, $4d_{-1}$, $4d_0$ et ainsi de suite. À la figure 24, où l'on a représenté les cinq orbitales 3d, on peut constater que l'orbitale $3d_0$ n'a pas la même forme que les quatre autres, même si la valeur de l est la même. Grâce à un artifice mathématique, on peut cependant montrer que la forme de l'orbitale $3d_0$ « équivaut » à celle des autres orbitales 3d, même si cela n'est pas apparent.

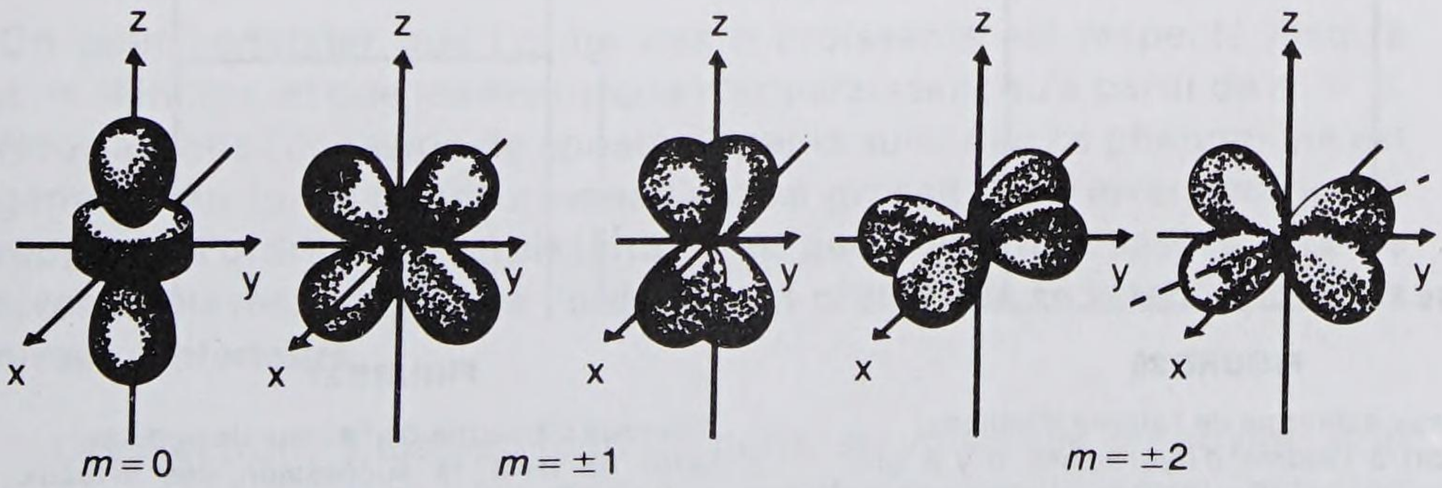


FIGURE 24

Formes et orientations des cinq orbitales 3d

33. **Remarque** : Comment un électron peut-il se trouver de part et d'autre d'une région où il ne peut jamais se trouver ? Si l'on considère l'électron comme une particule, cela apparaît évidemment incompréhensible. Par contre, si l'on considère l'électron comme une onde, cela se conçoit plus facilement. Considérons par exemple un fil élastique tendu entre deux points fixes A et B. En éloignant ce fil de sa position d'équilibre, des vibrations transversales y prennent naissance (et un son se fait entendre). Si l'on pince le fil en un endroit approprié, on peut obtenir un système d'***ondes stationnaires*** comportant, par exemple, deux **nœuds** et trois **ventres** (comme on le montre à la figure 23). Les ventres correspondent aux endroits où l'amplitude de la vibration est maximale, tandis que les nœuds correspondent aux endroits où l'amplitude de la vibration est nulle. On voit donc que, même si l'ensemble du fil est animé d'un mouvement vibratoire, il y a des points où le fil est immobile. Puisque l'électron se comporte comme une onde, ainsi que des expériences l'ont prouvé, on peut concevoir qu'il y a des similitudes entre son comportement et celui d'un objet animé d'un mouvement vibratoire. En particulier, il existe une analogie certaine entre les zones nodales du nuage électronique et les nœuds qui caractérisent les ondes stationnaires.

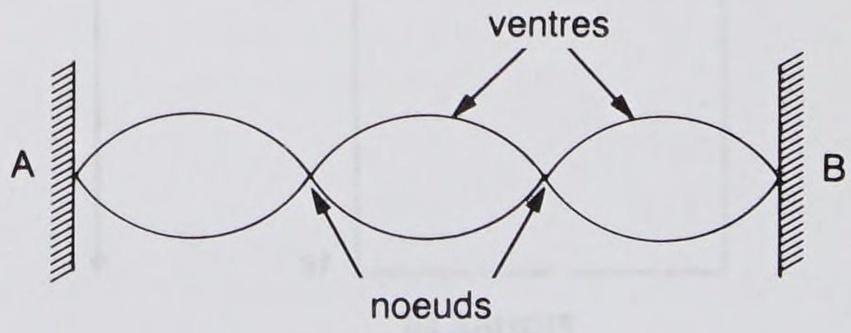


FIGURE 23

Ondes stationnaires résultant de la vibration transversale d'un fil élastique tendu entre deux points A et B

2.3. Influence du numéro atomique sur l'énergie des électrons et sur la taille des orbitales

Pour concrétiser le concept de l'énergie de l'électron, il est commode de se représenter l'atome comme un « puits d'énergie », à l'intérieur duquel il y a divers niveaux permis. En effet, en raison de l'attraction que le noyau exerce sur les électrons, on peut considérer que ceux-ci sont dans une situation analogue à celle d'un objet qui serait situé à l'intérieur d'un puits. De même qu'il faut fournir de l'énergie à cet objet pour le sortir du puits, afin de vaincre l'attraction de la Terre, il faut fournir de l'énergie à l'électron pour le sortir de l'atome, afin de vaincre l'attraction du noyau. Considérons d'abord le puits d'énergie correspondant à l'atome d'hydrogène (figure 25). Lorsque l'électron occupe l'orbitale 1s, il se trouve tout à fait au fond du puits (*état fondamental*), et c'est alors qu'il faut fournir le plus d'énergie pour le sortir de l'atome. Entre le fond du puits et la périphérie de l'atome, il y a plusieurs niveaux d'énergie permis à l'électron. Comme l'indique la figure 25, **ces niveaux d'énergie sont entièrement définis par le seul nombre quantique *n***. Ainsi, lorsque son nombre quantique principal est $n = 2$, l'électron de l'atome d'hydrogène peut occuper 4 orbitales différentes ($2s$, $2p_{+1}$, $2p_0$, $2p_{-1}$), mais il possède la même énergie à l'intérieur de chacune de ces orbitales. De même, lorsque $n = 3$, l'électron de l'atome d'hydrogène peut occuper 9 orbitales différentes, mais son énergie est la même à

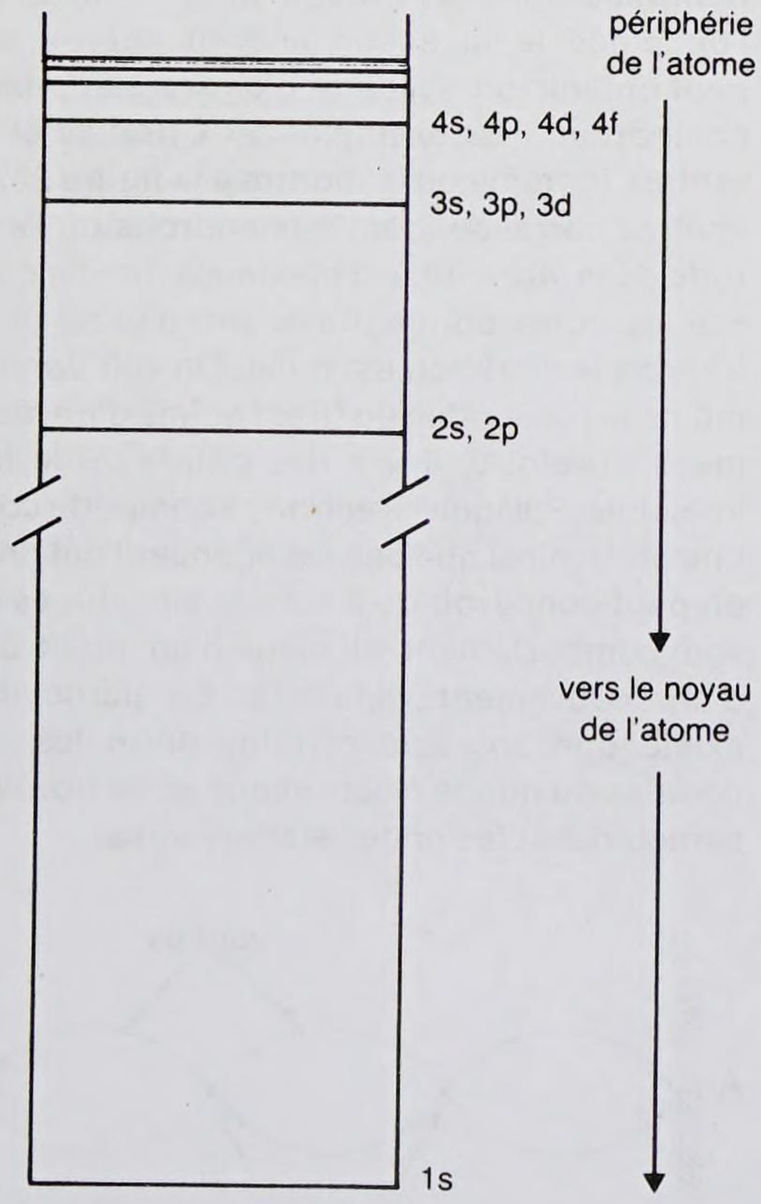


FIGURE 25

Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène : toutes les orbitales de même n sont situées au même niveau à l'intérieur du puits.

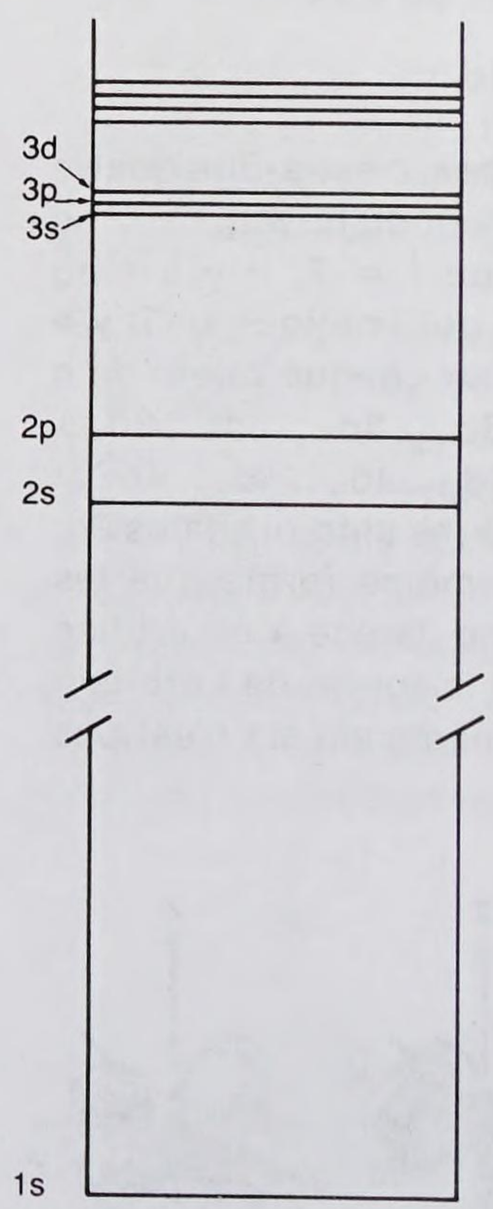


FIGURE 26

Niveaux d'énergie de l'atome d'hélium : par rapport à l'atome d'hydrogène, il y a une subdivision des niveaux d'énergie, de sorte que, pour un n donné, l'énergie augmente avec l.

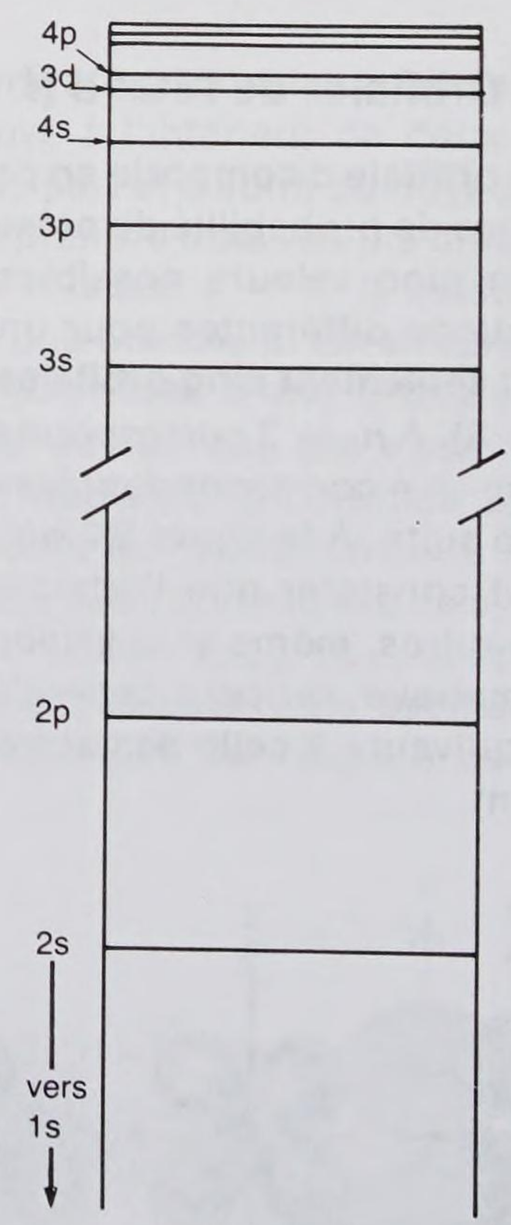


FIGURE 27

Niveaux d'énergie de l'atome de sodium : à partir de $n = 3$, la succession des niveaux d'énergie ne respecte plus l'ordre des n croissants : l'orbitale 4s est à un niveau d'énergie inférieur à celui des orbitales 3d.

l'intérieur de chacune d'elles. En fait, pour l'atome d'hydrogène, la formule de l'énergie fournie par la mécanique quantique est exactement la même que celle du modèle de Bohr, soit :

$$E_n = - \frac{2{,}18 \times 10^{-18}}{n^2}$$

Cela veut donc dire que, **pour l'atome d'hydrogène, l'énergie de l'électron ne dépend que du nombre quantique *n***.

Considérons maintenant le puits d'énergie de l'atome d'hélium, qui possède deux électrons (figure 26). Par rapport à l'atome d'hydrogène, on observe qu'il se produit une subdivision des niveaux d'énergie. Ainsi, les trois orbitales 2p sont situées à un niveau d'énergie plus élevé que l'orbitale 2s. De même, l'énergie augmente légèrement de 3s à 3p et à 3d. Ce phénomène se retrouve dans le cas de tous les atomes à plusieurs électrons. De façon générale, **l'énergie des électrons d'un atome à plusieurs électrons dépend de *n* et de *l***: pour un *n* donné, l'énergie augmente avec *l*. Par contre, **l'énergie ne dépend pas du nombre quantique *m***. Ainsi, les trois orbitales 2p sont au même niveau d'énergie.

Examinons enfin le puits d'énergie de l'atome de sodium, qui possède 11 électrons (figure 27). Un phénomène nouveau, qui n'existait pas pour l'hélium, apparaît : la succession des niveaux d'énergie ne respecte plus systématiquement l'ordre des *n* croissants, puisque les orbitales 3d sont à un niveau d'énergie supérieur à celui de l'orbitale 4s. Nous allons voir, par la suite, que de telles « inversions », par rapport à l'ordre des *n* croissants, sont fréquentes et se répercutent sur la configuration électronique des éléments à l'état fondamental. Malgré ces inversions, il reste vrai, dans l'ensemble, que l'énergie des électrons augmente avec *n*. En effet, l'ordre croissant des niveaux d'énergie permis aux électrons se modifie graduellement lorsque le numéro atomique change. Au fur et à mesure que celui-ci augmente, et que des électrons s'ajoutent, **l'ordre des *n* croissants se rétablit pour les électrons des couches internes, tandis que les inversions persistent pour les électrons situés à la périphérie de l'atome.** Dans le cas, par exemple, de l'atome de mercure qui possède 80 électrons, l'ordre croissant des niveaux d'énergie est le suivant :

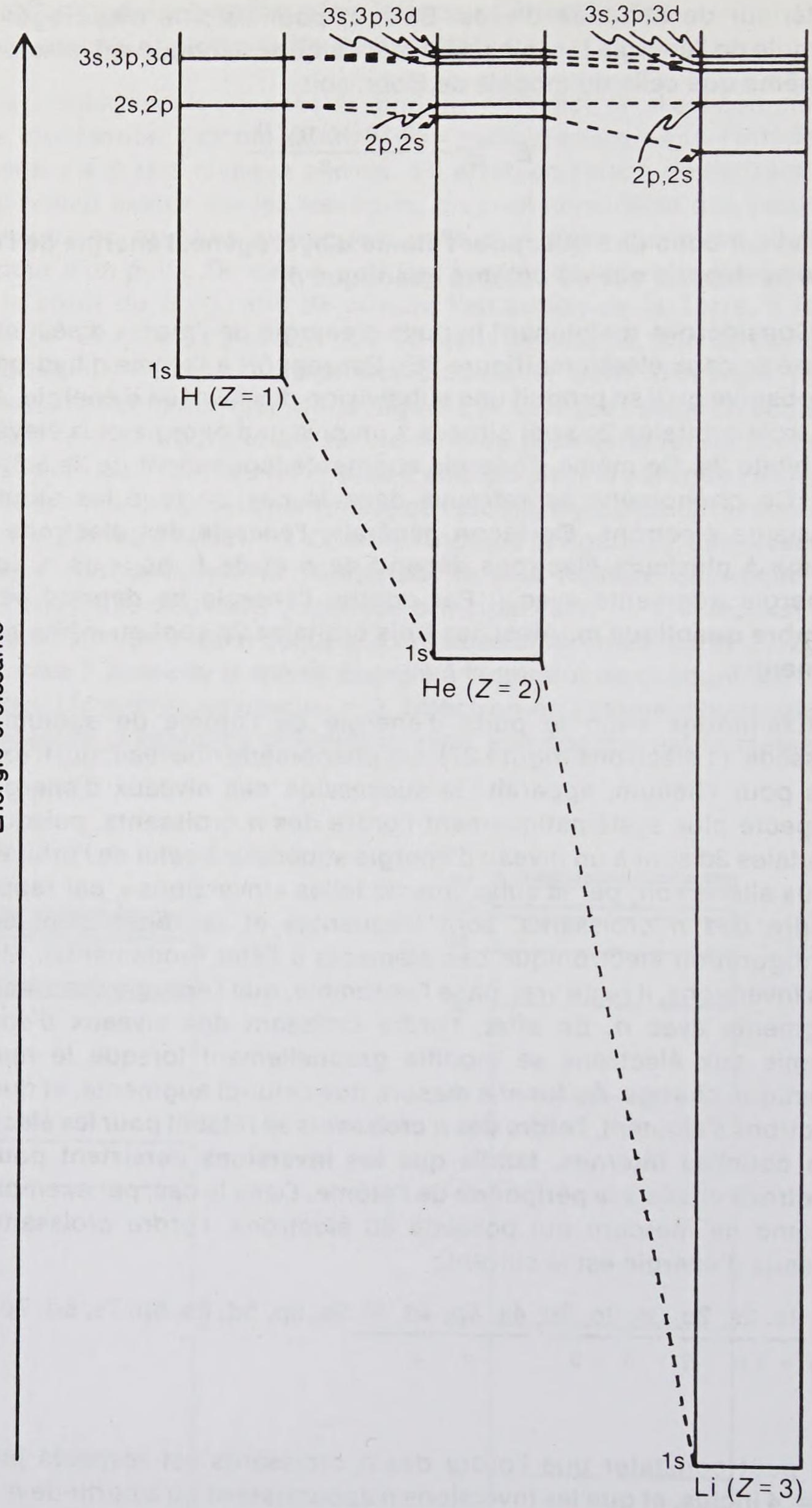
$$\underbrace{1s}_{n=1},\ \underbrace{2s,\ 2p}_{n=2},\ \underbrace{3s,\ 3p,\ 3d}_{n=3},\ \underbrace{4s,\ 4p,\ 4d,\ 4f}_{n=4},\ 5s,\ 5p,\ 5d,\ 6s,\ 6p,\ 7s,\ 6d,\ 7p,\ 5f...$$

On peut constater que l'ordre des *n* croissants est respecté jusqu'à $n = 4$ inclus, et que les inversions n'apparaissent qu'à partir de $n = 5$. Nous aurons l'occasion de constater par la suite que ce phénomène est général. Au fur et à mesure que l'atome grossit, **les « inversions », par rapport à l'ordre des *n* croissants, sont peu à peu repoussées vers les niveaux élevés, tandis que l'ordre des *n* croissants se rétablit pour les niveaux inférieurs.**

Les électrons situés au fond du puits, au voisinage du noyau, sont évidemment d'autant plus difficiles à extraire que le noyau est plus fortement chargé. Ainsi, le puits d'énergie que constitue l'atome devient **de plus en plus profond au fur et à mesure que le numéro atomique**

FIGURE 28

Influence du numéro atomique sur les niveaux d'énergie permis des électrons



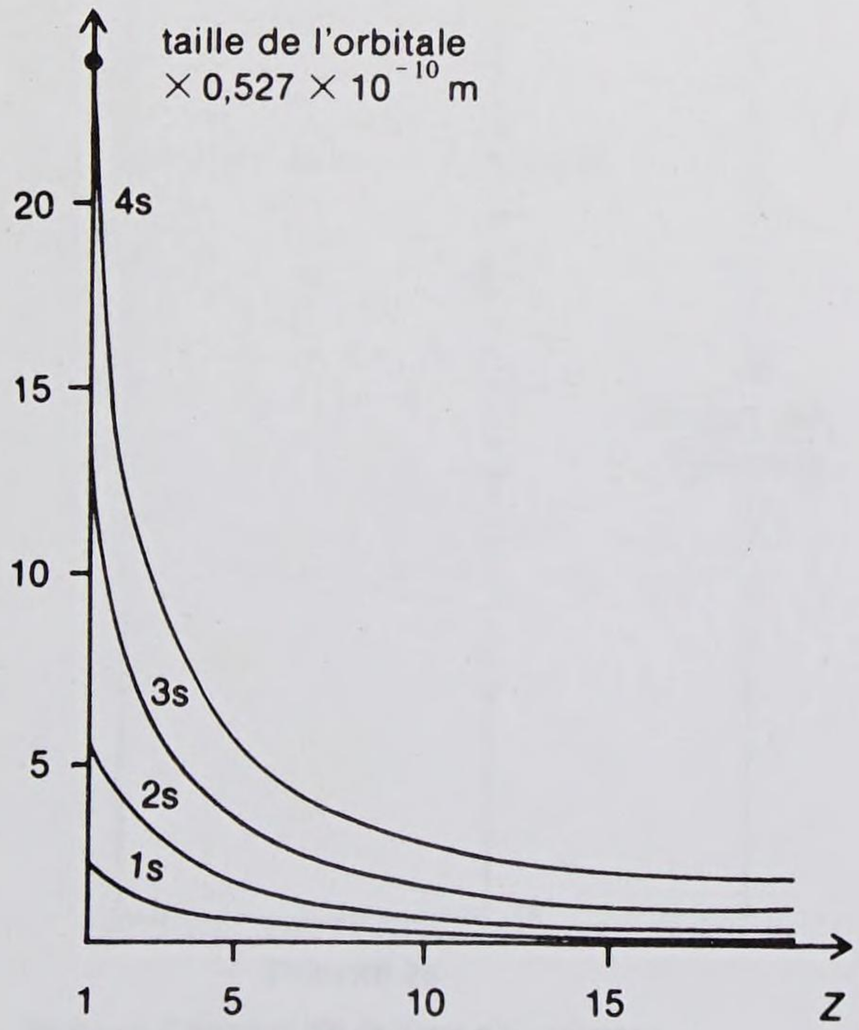


FIGURE 29

Variations des tailles des orbitales en fonction du numéro atomique Z.

augmente, c'est-à-dire que l'atome grossit. Cela est illustré à la figure 28 pour les trois premiers éléments. De façon générale, **le niveau d'énergie d'un électron occupant une orbitale donnée diminue constamment lorsque Z augmente**. Par exemple, un électron occupant l'orbitale 2s d'un atome de sodium ($Z = 11$) est à un niveau d'énergie plus bas, c'est-à-dire plus difficile à extraire, qu'un électron occupant l'orbitale 2s d'un atome de lithium ($Z = 3$).

Parallèlement à la diminution des niveaux d'énergie, et pour la même raison, **il se produit une diminution graduelle de la taille de toutes les**

orbitales lorsque *Z* augmente. En effet, plus un noyau est chargé, plus il est en mesure de retenir solidement les électrons (d'où la diminution de l'énergie de ces derniers), et de les maintenir près de lui (d'où la diminution de la taille des orbitales). On peut voir, par exemple, à la figure 29, que l'orbitale 1s d'un atome de bore ($Z = 5$) est plus petite que l'orbitale 1s d'un atome d'hydrogène ; de même, l'orbitale 2s d'un atome de bore est plus petite que l'orbitale 2s d'un atome d'hydrogène. Bien entendu, il reste toujours vrai que **la taille des orbitales d'un atome donné augmente avec *n***. Ainsi, pour un atome de bore, par exemple, la taille des orbitales augmente lorsqu'on passe de 1s à 2s, puis à 3s, et ainsi de suite. Cela aussi apparaît clairement à la figure 29.

2.4. Configurations électroniques des éléments à l'état fondamental

L'état fondamental étant l'état d'énergie le plus bas, c'est aussi **l'état le plus stable.** On peut donc prendre pour acquis que **la structure interne des atomes correspond à leur état fondamental**, sauf lorsqu'ils ont fait l'objet d'une excitation provoquée par un apport d'énergie extérieur. Le retour à l'état fondamental se produit alors spontanément, et presque instantanément, et ce retour s'accompagne de l'émission de radiations.

La succession des niveaux d'énergie permis aux électrons des atomes montre que l'état 1s est celui dont l'énergie est la plus basse. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, qui ne possède qu'un seul électron, cet électron occupe évidemment l'orbitale 1s à l'état fondamental. Mais qu'en est-il pour les atomes à plusieurs électrons ? On imagine mal, par exemple, que les 11 électrons d'un atome de sodium à l'état fondamental occupent l'orbitale 1s. Il en résulterait un encombrement de cette orbitale, difficile à concevoir. En outre, l'atome de sodium devrait, dans ces conditions, être beaucoup plus petit que l'atome d'hydrogène, puisque l'orbitale 1s d'un atome de sodium est beaucoup plus petite que l'orbitale 1s d'un atome d'hydrogène (figure 29). Or, l'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi, l'atome de sodium étant un peu plus gros que l'atome d'hydrogène (voir paragraphe 4.4).

2.4.1. Concept de couche électronique

De 1916 à 1921, soit plusieurs années avant l'éclosion de la mécanique quantique, les chimistes Kossel, Lewis et Langmuir développèrent le concept de ***couches électroniques*** [34], selon lequel les électrons d'un atome sont répartis de façon à former des couches concentriques, appelées K, L, M, etc. Du noyau vers la périphérie de l'atome, on rencontre d'abord les électrons de la couche K, qui sont les plus liés au noyau, viennent ensuite ceux de la couche L, puis ceux de la couche M, et ainsi de suite. L'idée des couches électroniques fut suggérée à ces chercheurs par le fait que les atomes ne sont que légèrement altérés lors d'une réaction chimique. Cela s'explique si l'on admet que seule la couche externe d'électrons intervient lors des transformations chimiques, tandis que les couches internes restent intactes. Ces mêmes chimistes postulèrent également l'hypothèse voulant qu'il existe un **nombre**

34. **Remarque** : L'hypothèse des couches électroniques fut fort utile aux spectroscopistes qui avaient fort à faire pour analyser les divers spectres des atomes à plusieurs électrons. Ces spectres sont classés dans deux catégories : les spectres dits « optiques », comprenant des radiations ultraviolettes, visibles ou infrarouges, et les spectres de rayons X. Il existe une distinction essentielle entre ces deux catégories de spectres. Alors que les spectres optiques sont semblables pour les éléments d'un même groupe, mais diffèrent beaucoup pour des éléments de groupes différents, les spectres de rayons X ont le même aspect pour tous les éléments. L'hypothèse de la saturation des couches électroniques permit d'interpréter ce fait. Si l'on admet qu'une couche électronique est saturée lorsqu'elle contient un nombre donné d'électrons, on en conclut que les couches internes d'éléments différents sont identiques (si, cependant, le nombre total d'électrons de ces éléments est approximativement le même). Il y a alors lieu de penser que les spectres de rayons X proviennent de transitions d'électrons se produisant au niveau des couches internes, ce qui explique que ces spectres aient le même aspect, bien qu'il s'agisse d'éléments différents. Au contraire, les spectres optiques sont vraisemblablement émis lors de transitions d'électrons se produisant au niveau de la périphérie de l'atome. Comme la couche externe diffère d'un élément à l'autre, le spectre optique diffère aussi (la similitude des spectres optiques des éléments d'un même groupe s'explique évidemment par la similitude des couches externes de ces éléments). Lorsque l'hypothèse des couches électroniques fut formulée, le modèle de Bohr était déjà connu, et il était donc admis que les écarts entre les niveaux d'énergie permis aux électrons s'amenuisent au fur et à mesure que ceux-ci s'éloignent du noyau. Cela est tout à fait en accord avec l'interprétation précédente selon laquelle, en effet, les radiations les plus énergétiques (rayons X) proviennent de transitions d'électrons se produisant au niveau des couches internes, entre lesquelles les écarts d'énergie sont les plus grands, tandis que les radiations les moins énergétiques (UV, visibles et IR) proviennent de transitions se produisant au niveau des couches externes, entre lesquelles les écarts d'énergie sont faibles.

35. **Remarque** : Le concept de couche électronique amène à se représenter les électrons évoluant à l'intérieur de *pelures*, d'une certaine épaisseur, empilées les unes à la suite des autres, autour du noyau. Or, la mécanique quantique nous apprend que les électrons occupent des orbitales qui, compte tenu de leur forme, ne peuvent pas du tout se loger dans des pelures successives disposées autour du noyau. Quelle que soit l'orbitale qu'un électron occupe, il a une probabilité de présence non nulle en beaucoup de points autour du noyau, y compris très près et très loin de celui-ci. En particulier, tous les électrons qui décrivent une orbitale s, et pas seulement ceux qui décrivent l'orbitale 1s, peuvent s'approcher très près du noyau (on dit qu'ils ont un grand *pouvoir de pénétration*). Cependant, si l'on y regarde de moins près, et que l'on se limite à considérer la distance moyenne de l'électron au noyau, on se rend compte que le concept de couche électronique correspond à une première approximation (assez grossière, il est vrai) : les électrons de $n = 1$ sont en moyenne les plus près du noyau (couche K), viennent ensuite ceux de $n = 2$ (couche L), puis ceux de $n = 3$ (couche M), et ainsi de suite.

Une autre critique que l'on peut faire au concept de couche électronique concerne la stabilité, plus ou moins mystérieuse, qu'il incite à attribuer à une couche saturée, puisque cela explique particulièrement bien l'inertie chimique des gaz nobles. Nous verrons, en étudiant les variations des énergies de 1re ionisation et des affinités électroniques, aux paragraphes 4.1 et 4.2, que l'inertie chimique des gaz nobles s'explique très bien par le fait que ceux-ci possèdent à la fois les énergies d'ionisation les plus élevées et les affinités électroniques les plus faibles, ou presque. Ils ne libèrent donc que très difficilement des électrons, sans pour autant être aptes à en capter, ce qui élimine pour eux la possibilité de former des liaisons ioniques. En outre, ils ne possèdent pas d'électron(s) célibataire(s) à l'état fondamental, ce qui, de prime abord, élimine aussi la possibilité de former des liaisons covalentes. L'inertie chimique des gaz nobles n'a donc rien de mystérieux et s'explique parfaitement sans faire appel à la stabilité de leur couche externe.

36. **Remarque** : Les trois autres nombres quantiques, n, l et m avaient été découverts empiriquement par les spectroscopistes, grâce à l'analyse des spectres. Ils furent retrouvés théoriquement par la suite (en 1926-1927), grâce à la résolution des équations de la mécanique quantique.

maximum d'électrons susceptibles d'occuper une couche donnée. Une fois ce nombre atteint, la couche est dite ***saturée*** et les électrons qui s'ajoutent sont relégués à la couche suivante. En particulier, le nombre maximum d'électrons est de 2 pour la couche K, et de 8 pour la couche L. Cela permet d'expliquer l'inertie chimique de l'hélium qui possède 2 électrons, et celle du néon, qui possède 10 électrons (2 dans la couche K et 8 dans la couche L) : si l'hélium et le néon n'ont pas tendance à se combiner à d'autres éléments, c'est afin de conserver intacte leur couche externe saturée, douée, semble-t-il, d'une stabilité particulière.

Même si le concept de couche appelle plusieurs réserves[35], il a rendu de très grands services. En plus de faciliter la tâche des spectroscopistes, il a permis de comprendre l'origine de la périodicité des propriétés des éléments, déjà bien établie par la classification de Mendeleïev. Considérons en effet le lithium qui possède 3 électrons. Si l'on admet que la couche K est complète avec 2 électrons, le 3e électron se place dans la couche L. Celle-ci se remplit peu à peu lorsqu'on parcourt la deuxième période de la classification, selon l'ordre des Z croissants, c'est-à-dire de Li à Ne. Si la couche L est complète dans le cas du néon, la couche M commence à se remplir à partir du sodium qui possède 11 électrons. Le sodium a donc vraisemblablement un seul électron dans sa couche externe, exactement comme le lithium dont les propriétés sont semblables. Lorsqu'on parcourt ensuite la 3e période de la classification, on retrouve, dans chaque *case*, un élément ayant à la fois les mêmes propriétés et le même nombre d'électrons externes que l'élément de la *case* au-dessus. Il y a donc tout lieu de croire que **le nombre d'électrons de la couche externe détermine les propriétés d'un élément, et que les couches K et L comportent bien 2 et 8 électrons respectivement.**

2.4.2. Principe d'exclusion de Pauli

Ce fut Pauli qui, grâce à son *principe d'exclusion*, apporta l'explication du phénomène de saturation des couches électroniques. La première formulation du principe de Pauli remonte à 1924, alors que le spin de l'électron n'était pas encore connu[36]. Dans sa thèse de doctorat qu'il soutint en 1924, Pauli montra comment la saturation des couches électroniques s'explique si l'on admet que deux électrons seulement peuvent occuper un état quantique permis, défini par les trois nombres quantiques n, l et m. Transposée à la lumière de la mécanique quantique, cette contrainte est ainsi formulée : **deux électrons seulement peuvent occuper une orbitale donnée**, puisqu'une orbitale est définie par les trois nombres quantiques n, l et m. Les deux électrons de l'atome d'hélium sont donc censés occuper l'orbitale 1s. Comme celle-ci est la seule orbitale permise au niveau correspondant à $n = 1$, cela explique que la première couche (couche K) soit saturée avec deux électrons. La couche suivante (couche L) est censée correspondre à l'occupation des quatre orbitales permises au niveau $n = 2$, soit 2s, $2p_{+1}$, $2p_0$ et $2p_{-1}$. Avec deux électrons seulement par orbitale, cela donne bien une deuxième couche susceptible de contenir un maximum de huit électrons.

Pour expliquer le fait que deux électrons seulement peuvent occuper une orbitale donnée, Pauli fut amené à postuler l'existence d'une propriété de l'électron, inconnue jusque-là, qu'il appela une « double

valeur impossible à décrire par la théorie classique». Cette propriété n'était autre que le spin de l'électron, découvert un an plus tard, en 1925, par les Hollandais Uhlenbeck et Goudsmit. En analysant le spectre détaillé du sodium, ceux-ci en vinrent à la conclusion qu'il devait exister un nouveau nombre quantique, propre à l'électron, susceptible de prendre seulement deux valeurs, + 1/2 et - 1/2.

À la suite de la découverte du spin, Pauli reformula de la façon suivante son principe du maximum de deux électrons par orbitale :

> **Il ne peut y avoir, dans un même atome, deux électrons se trouvant dans le même état quantique, c'est-à-dire deux électrons ayant le même ensemble de nombres quantiques *n*, *l*, *m* et *s*.**

Comme il n'existe que deux valeurs permises pour le nombre quantique *s*, cette nouvelle formulation du principe de Pauli signifie qu'il ne peut y avoir plus de deux électrons dans une même orbitale, l'un de spin + 1/2, et l'autre de spin - 1/2. La présence, dans un atome, d'un électron ayant un ensemble donné de nombres quantiques exclut la présence, dans ce même atome, d'un autre électron ayant exactement le même ensemble de nombres quantiques. C'est la raison pour laquelle le principe de Pauli s'appelle aussi « principe ***d'exclusion*** »[37].

2.4.3. Mode d'écriture et signification des configurations électroniques des éléments à l'état fondamental

La configuration électronique d'un élément à l'état fondamental est un outil dont on se sert **pour préciser quelles sont les orbitales occupées par les divers électrons**. Le principe de Pauli nous apprend qu'il y a un maximum de deux électrons par orbitale. Par ailleurs, comme il s'agit de l'état fondamental, ce sont les orbitales de plus basse énergie possible qui sont occupées. Pour connaître la configuration électronique d'un élément, il suffit de placer les électrons (un nombre égal au numéro atomique de l'élément) dans les orbitales, **en suivant l'ordre croissant des énergies et en ne dépassant pas deux électrons par orbitale**. C'est ce que Pauli a appelé « ***Aufbau Prinzip*** », ce qui signifie principe de construction par empilement.

Nous avons indiqué précédemment que l'ordre croissant des énergies des orbitales n'est pas le même pour tous les atomes. Cependant, il est invariablement le suivant pour les premières orbitales :

1s, 2s, 2p, 3s, 3p

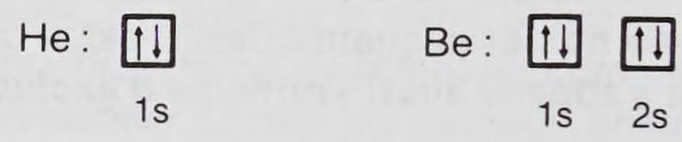
Les configurations électroniques des 18 premiers éléments de la classification sont donc les suivantes :

H 1s						He $1s^2$
Li [He]2s	Be $[He]2s^2$	B $[He]2s^22p$	C $[He]2s^22p^2$	N $[He]2s^22p^3$	O $[He]2s^22p^4$	F $[He]2s^22p^5$	Ne $[He]2s^22p^6$
Na [Ne]3s	Mg $[Ne]3s^2$	Al $[Ne]3s^23p$	Si $[Ne]3s^23p^2$	P $[Ne]3s^23p^3$	S $[Ne]3s^23p^4$	Cl $[Ne]3s^23p^5$	Ar $[Ne]3s^23p^6$

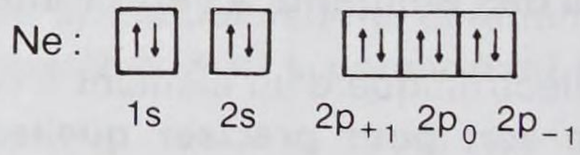
37. **Remarque** : Tout se passe, en définitive, comme si les électrons d'un même atome étaient en mesure de s'interdire mutuellement d'adopter des états quantiques identiques. On ne connaît pas la raison d'être d'un tel comportement, mais on sait en tout cas que le principe de Pauli n'a jamais été « violé » par aucun fait expérimental, et qu'il est vérifié par un très grand nombre de conséquences. L'une de ces conséquences est le fait que les enveloppes électroniques de deux atomes différents ne peuvent pas s'interpénétrer (exception faite des orbitales occupées par des électrons célibataires, lors de la formation des liaisons covalentes), même si, comme nous l'avons déjà fait remarquer, ces enveloppes électroniques sont extraordinairement peu denses, en comparaison du noyau. Si les électrons d'un atome venaient à s'insérer parmi ceux d'un autre atome, il y aurait alors, dans l'enveloppe électronique des deux noyaux, des électrons se trouvant dans le même état, et le principe de Pauli serait violé. Or, l'expérience montre que cela ne se produit jamais. Le professeur Richard Feynman, prix Nobel de physique, 1965, dit à ce propos que « l'on vérifie le principe de Pauli chaque fois que l'on appuie la main sur une table et que l'on en éprouve la résistance ».

L'exposant qui affecte le symbole d'une orbitale indique le nombre d'électrons présents dans cette orbitale ou dans l'ensemble des orbitales de même symbole. Lorsque cet exposant est 1, on omet de l'écrire. Par exemple, la configuration électronique du bore, $1s^2\ 2s^2\ 2p$ (ou encore [He] $2s^2\ 2p$), signifie que, à l'état fondamental, les cinq électrons de cet élément sont répartis comme suit : deux électrons dans l'orbitale 1s, deux électrons dans l'orbitale 2s et un électron dans une orbitale 2p. Rappelons qu'il existe **trois orbitales 2p différentes**, correspondant aux trois valeurs permises pour *m*, soit $2p_{+1}$, $2p_0$ et $2p_{-1}$. Comme il y a deux places disponibles dans chacune de ces orbitales, **un atome peut contenir au maximum 6 électrons 2p**. Ce maximum est atteint dans le cas du néon, ce que l'on indique en écrivant $2p^6$, à la suite de $1s^2\ 2s^2$.

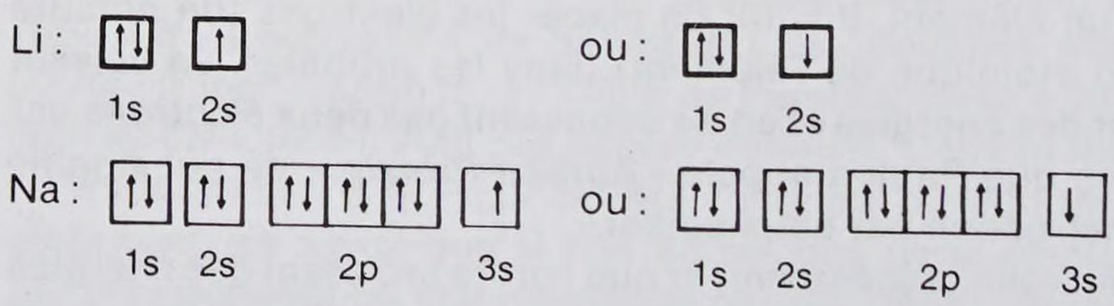
Pour exprimer les configurations électroniques des éléments, on utilise également la notation dite des ***cases quantiques***. Une case quantique est un petit carré représentant une orbitale. On symbolise un électron occupant une orbitale à l'aide d'une flèche dessinée dans le carré : conventionnellement, une flèche dirigée vers le haut représente un électron de spin + 1/2, et une flèche dirigée vers le bas un électron de spin - 1/2. À l'aide des cases quantiques, l'hélium et le béryllium se représentent ainsi :



Comme le niveau d'énergie des trois orbitales 2p est le même, on les représente en dessinant trois carrés « collés ». Ainsi, la configuration électronique du néon se représente comme suit :



Lorsqu'une orbitale n'est occupée que par un seul électron, comme l'orbitale 2s du lithium, ou l'orbitale 3s du sodium, cet électron peut avoir le spin + 1/2, ou bien le spin - 1/2. Il y a alors deux représentations possibles équivalentes :



Mentionnons qu'un électron occupant seul une orbitale est appelé **électron célibataire**, tandis que deux électrons de spins opposés occupant une même orbitale sont dits **électrons appariés** [38]. On notera que la couche externe du lithium et la couche externe du sodium renferment, l'une et l'autre, un électron célibataire. C'est ce qui explique la grande similitude des propriétés de ces deux éléments.

Il faut ajouter enfin que le remplissage des trois orbitales 2p ne se fait pas de façon quelconque, mais respecte au contraire la **règle de Hund**. Celle-ci stipule que [39] :

> Lorsque les électrons garnissent les orbitales correspondant à un même niveau d'énergie (ne différant que par la valeur du nombre quantique *m*), ils occupent successivement, avec des spins iden-

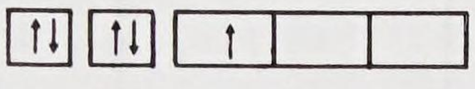
38. **Remarque** : Cela fait partie du répertoire d'expressions plaisantes que renferme le jargon scientifique. Malgré la réputation de sérieux, voire d'austérité, qui leur est faite en général, les scientifiques apprécient autant, semble-t-il, les amusements et la détente que la moyenne des individus. Ceux que ce sujet intéresse liront avec plaisir certains passages de l'ouvrage remarquable de Georges Gamow, intitulé « *Trente années qui ébranlèrent la physique* » (voir bibliographie). L'auteur y raconte plusieurs anecdotes drôles concernant quelques-uns des grands savants dont le nom est mentionné dans cet ouvrage.

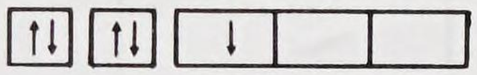
39. **Remarque** : Même si l'on admet, en première approximation, que la valeur de *m* n'a pas d'influence sur l'énergie de l'électron, ce qui implique que les trois orbitales 2p correspondent au même niveau d'énergie, ce n'est pas rigoureusement vrai. La règle de Hund constitue donc un raffinement de l'ordre croissant des énergies qui permet de procéder, de façon plus détaillée, au remplissage des orbitales ayant les mêmes valeurs de *n* et de *l*.

tiques, les différentes orbitales de ce niveau, jusqu'à ce que ce dernier soit à demi-rempli et, ceci, selon l'ordre décroissant des valeurs de *m*.

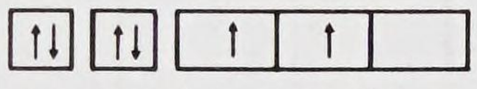
Il s'ensuit que les configurations électroniques de l'état fondamental du bore ($Z = 5$), du carbone ($Z = 6$) et de l'azote ($Z = 7$) sont les suivantes :

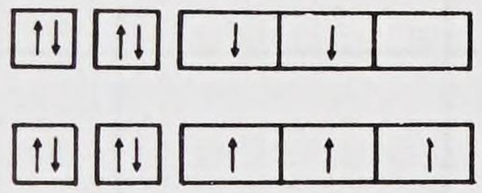
B : $1s^2 2s^2 2p$

ou : 

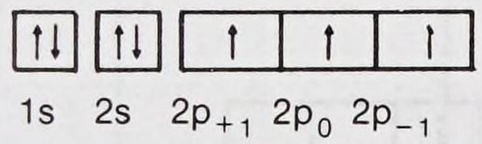
ou : 

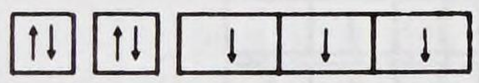
C : $1s^2 2s^2 2p^2$

ou : 

ou : 

N : $1s^2 2s^2 2p^3$

ou : 

ou : 

On trouvera au tableau 2, pour les 36 premiers éléments, les configurations électroniques de l'état fondamental représentées à l'aide des cases quantiques. Au tableau 3, on trouvera, pour tous les éléments, les orbitales occupées à l'état fondamental. Comme nous allons le revoir plus en détail par la suite, les configurations électroniques des éléments s'écrivent en appliquant **le principe de Pauli, la règle de Hund et le principe « du *Aufbau* »**. Pour appliquer ce dernier, il faut se référer à l'ordre de remplissage suivant :

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f

On notera que cet ordre ne respecte pas tout à fait l'ordre des *n* croissants, mais respecte par contre **l'ordre des $n + l$ croissants, avec prédominance de *n***. Par exemple :

— on remplit l'orbitale 4s avant les orbitales 3d, ce qui est conforme à l'ordre des $n + l$ croissants :

4s : $n + l = 4 + 0 = 4$
3d : $n + l = 3 + 2 = 5$

— lorsque $n + l$ est le même, l'ordre de remplissage respecte l'ordre des $\bar{n}$ croissants :

n croissant ↓
3d : $n + l = 5$
4p : $n + l = 5$
5s : $n + l = 5$

Z	Symbole	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
1	H	↑							
2	He	↑↓							
3	Li	↑↓	↑						
4	Be	↑↓	↑↓						
5	B	↑↓	↑↓	↑					
6	C	↑↓	↑↓	↑ ↑					
7	N	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑					
8	O	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑					
9	F	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑					
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓					
11	Na	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑				
12	Mg	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓				
13	Al	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑			
14	Si	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ↑			
15	P	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑			
16	S	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑			
17	Cl	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑			
18	Ar	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓			
19	K	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		↑	
20	Ca	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		↑↓	
21	Sc	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	↑↓	
22	Ti	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	↑↓	
23	V	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑	↑↓	
24	Cr	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑ ↑	↑	
25	Mn	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	
26	Fe	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓	
27	Co	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓	
28	Ni	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓	
29	Cu	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	
30	Zn	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	
31	Ga	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑
32	Ge	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ↑
33	As	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑
34	Se	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑
35	Br	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑
36	Kr	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓

TABLEAU 2

Configurations électroniques des 36 premiers éléments représentées à l'aide des cases quantiques

TABLEAU 3

Orbitales occupées à l'état fondamental

Z	Symbole	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	Période
1	H	1																			Première
2	He	2																			
3	Li	2	1																		Deuxième
4	Be	2	2																		
5	B	2	2	1																	
6	C	2	2	2																	
7	N	2	2	3																	
8	O	2	2	4																	
9	F	2	2	5																	
10	Ne	2	2	6																	
11	Na	2	2	6	1																Troisième
12	Mg	2	2	6	2																
13	Al	2	2	6	2	1															
14	Si	2	2	6	2	2															
15	P	2	2	6	2	3															
16	S	2	2	6	2	4															
17	Cl	2	2	6	2	5															
18	Ar	2	2	6	2	6															
19	K	2	2	6	2	6		1													Quatrième
20	Ca	2	2	6	2	6		2													
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2													
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2													
23	V	2	2	6	2	6	3	2													
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1													
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2													
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2													
27	Co	2	2	6	2	6	7	2													
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2													
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1													
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2													
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1												
32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2												
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3												
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4												
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5												
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6												
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1									Cinquième
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2									
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2									
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2									
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1									
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1									

Orbitales occupées a l'état fondamental (*suite*)

Z	Symbole	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	Période
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1									
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1									
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1									
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		0									
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1									
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2									
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1								Cinquième
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2								
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3								
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4								
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5								
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6								
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1					
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2					
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2					
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2					
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2					
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2					
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2					
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2					
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2					
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2					
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2					
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2					
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2					
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2					
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2					
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2					Sixième
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2					
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2					
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2					
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2					
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2					
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2					
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2					
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1					
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1					
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2					
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1				
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2				
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3				
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4				
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5				
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6				
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1	
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2	Septième
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2	

Orbitales occupées à l'état fondamental (*suite et fin*)

Z	Symbole	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	Période
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2	
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2	
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2	
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1		2	
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			2	
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2	
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2	Septième
97	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6			2	
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6			2	
99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6			2	
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6			2	
101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6			2	
102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6			2	
103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2	
104	—	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2		2	

Soulignons toutefois qu'il n'est pas vraiment utile de mémoriser l'ordre de remplissage donné à la page 47. Lors de l'interprétation de la classification périodique qui va suivre, on pourra constater que cet ordre est contenu dans la structure même de la classification. Si l'on utilise cette dernière, l'effort de mémoire requis pour trouver l'ordre de remplissage des orbitales est vraiment minime.

3. Interprétation de la classification périodique

3.1. Électrons de cœur et électrons de valence

On sait déjà que les éléments d'une même colonne de la classification constituent un **groupe** ou **famille chimique**, car ils ont des propriétés semblables, du fait qu'ils possèdent un nombre égal d'électrons dans leur couche externe. Les électrons de la couche externe, appelés **électrons de valence** [40], sont en effet les moins bien liés au noyau, et les seuls susceptibles d'intervenir lors d'une réaction chimique. Au contraire, les électrons des couches internes, appelés **électrons de cœur**, sont trop bien liés au noyau pour pouvoir s'en détacher lors des transformations chimiques. Dans le cas, par exemple, du lithium et du sodium, on a la répartition suivante :

	électrons de cœur	électrons de valence
Li :	$1s^2$	2s
Na :	$1s^2 2s^2 2p^6$	3s

Il apparaît que la configuration des électrons de cœur correspond à celle du gaz noble qui précède, tandis que **les électrons de valence sont ceux de nombre quantique *n* le plus élevé**. Cela est tout à fait normal puisque, au fur et à mesure que *n* augmente, les électrons sont de

40. **Remarque** : Initialement, la valence a été définie comme étant le nombre de liaisons qu'un élément est susceptible de former avec l'hydrogène. Par exemple, le chlore est dit *monovalent* parce qu'il se lie à un seul atome d'hydrogène (composé HCl). De même, l'oxygène est *divalent* (composé H_2O), l'azote *trivalent* (composé NH_3), le carbone *tétravalent* (composé CH_4). Par la suite, on a relié la valence d'un élément à sa configuration électronique, et l'on a appelé **électrons de valence** les électrons de la couche externe, puisque ce sont eux qui sont responsables de la formation des liaisons. On notera que la valence peut être égale au nombre d'électrons de valence, mais que ce n'est pas nécessairement le cas. Le sodium, par exemple, qui possède un unique électron de valence, est dit *monovalent*, parce qu'il existe à l'état d'ions Na^+ dans les composés ioniques qu'il forme. De même, le calcium, qui possède deux électrons de valence, est dit *divalent*, parce qu'il existe à l'état d'ions Ca^{2+} dans les composés qu'il forme. Par contre, l'oxygène est divalent, bien qu'il possède 6 électrons de valence. Cela est dû au fait que, parmi ces 6 électrons de valence, il y en a 4 qui sont appariés et inséparables dans le cas de cet atome : ils ne peuvent donc participer à la formation de liaisons.

moins en moins liés au noyau et en sont de plus en plus éloignés. On aura remarqué que le lithium et le sodium appartiennent au groupe numéroté IA (voir la classification à l'intérieur de la page couverture). **Le chiffre romain, qui apparaît tout en haut de chaque groupe, indique en effet le nombre d'électrons de valence des éléments de ce groupe.** Ce chiffre augmente d'une unité d'un groupe au suivant, parce qu'un électron de valence s'ajoute chaque fois. La lettre A ou B, qui accompagne le numéro du groupe, permet de distinguer les deux groupes qui portent le même numéro. Nous verrons en effet en étudiant la 4e période, au paragraphe suivant, qu'il existe deux groupes distincts d'éléments ayant l'un et l'autre un seul électron de valence. Les propriétés des éléments de ces deux groupes présentent certaines ressemblances, mais suffisamment de différences pour justifier la création de deux groupes : le groupe IA et le groupe IB. Le même phénomène se retrouve pour les groupes suivants, de sorte qu'il y a une série de groupes A, et une série de groupes B.

À ce qui vient d'être énoncé, il faut toutefois ajouter la précision suivante : c'est seulement pour les éléments **des trois premières périodes de la classification que le nombre d'électrons de valence est systématiquement égal au nombre d'électrons de nombre quantique *n* le plus élevé, et que le nombre d'électrons de cœur est systématiquement égal au nombre total d'électrons du gaz noble qui précède**. À partir de la 4e période, la situation se complique un peu. Au-delà du niveau 3p, on atteint en effet le stade où la succession des niveaux d'énergie des électrons de valence ne respecte plus rigoureusement l'ordre des *n* croissants. Nous avons déjà indiqué que ce phénomène ne concerne que les électrons de la couche externe, c'est-à-dire les électrons de valence, tandis que l'ordre des *n* croissants se rétablit pour les électrons des couches internes, c'est-à-dire pour les électrons de cœur[41].

3.2. 4e et 5e périodes de la classification

Les trois orbitales 3p étant complètes dans le cas de l'argon ($Z = 18$), qui termine la 3e période, le 19e électron et le 20e électron des éléments suivants, K et Ca, devront être placés dans une orbitale de niveau d'énergie supérieur à celui des orbitales 3p. Or, **lorsque le numéro atomique est de 20 environ, il s'avère que l'orbitale 4s, et non les orbitales 3d**, possède une énergie immédiatement supérieure à celle des orbitales 3p. Cette situation changera par la suite pour des valeurs de Z plus élevées, mais la configuration électronique du potassium et du calcium est déterminée par l'ordre croissant des énergies qui prévaut **au moment où $Z = 19$ et $Z = 20$.** On a donc :

K : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ ou [Ar] $4s$
Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ou [Ar] $4s^2$

Comme Li et Na, **K possède un électron de valence unique occupant une orbitale s**, ce qui explique la similitude des propriétés de ces trois éléments. Selon le principe de la classification des éléments, le potassium doit donc appartenir au groupe (colonne) du sodium et du lithium, et **c'est pour cela que la 4e période commence à $Z = 19$**. Une fois l'orbitale 4s complètement occupée, les électrons qui s'ajoutent se placent dans les 5 orbitales 3d car, pour les numéros atomiques

41. **Remarque** : Pour les éléments des trois premières périodes, on peut dire qu'à chaque valeur de *n* correspond une couche d'électrons : la couche K correspond à $n = 1$, la couche L à $n = 2$, et la couche M à $n = 3$. Par contre, nous allons voir que plusieurs des éléments de la 4e période comportent, dans leur couche de valence, des électrons de $n = 4$ et des électrons de $n = 3$. Il est bien difficile, dans ces conditions, d'associer une couche à une valeur précise de *n*. Cependant, de tels « mélanges » n'interviennent qu'au niveau des électrons de valence, de sorte que, en première approximation, on peut admettre qu'à chaque valeur de *n* correspond une couche d'électrons. Ceci étant dit, il faut souligner que le concept de couche a surtout un intérêt historique, et qu'il est très avantageusement remplacé par la configuration électronique, surtout à partir de la 4e période.

concernés, ce sont elles, et non les orbitales 4p, qui ont une énergie immédiatement supérieure à celle de l'orbitale 4s. La configuration électronique des éléments qui suivent le calcium est donc la suivante :

	cœur	valence
Sc :	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$4s^2 3d$
Ti :	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$4s^2 3d^2$
V :	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	$4s^2 3d^3$

etc.

Même s'il a un nombre quantique principal égal à 3, l'électron 3d du scandium est un peu moins lié au noyau que les électrons 4s. Il faut donc s'attendre à ce que cet électron 3d puisse intervenir lors des transformations chimiques, tout autant que les électrons 4s. Autrement dit, **le scandium possède 3 électrons de valence**. On remarquera toutefois que la configuration des électrons de valence du scandium diffère de celle du bore et de l'aluminium, qui ont aussi trois électrons de valence :

	cœur	valence
B :	$1s^2$	$2s^2 2p$
Al :	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p$

C'est pour cela que **le scandium n'appartient pas au groupe du bore et de l'aluminium**, et qu'il a fallu créer un deuxième groupe III pour le loger, d'où un étalement en largeur de la classification périodique. Cet étalement se poursuit pour les neuf éléments qui suivent le scandium, car les orbitales 3d, au nombre de 5, peuvent recevoir au total 10 électrons. Comme on peut le voir au tableau 2, le remplissage des orbitales 3d respecte, dans l'ensemble, la règle de Hund. Pendant que ce remplissage s'effectue, et que, par conséquent, le numéro atomique de l'élément concerné augmente, **l'énergie des orbitales 3d diminue plus rapidement que celle de l'orbitale 4s**. Nous avons vu en effet que l'énergie de toutes les orbitales diminue si Z augmente, mais cette diminution ne se fait pas au même rythme pour toutes les orbitales. Ainsi, l'écart d'énergie entre les orbitales 3d et 4s, déjà faible dans le cas du scandium, s'amenuise peu à peu dans le cas des éléments suivants [42]. Lorsqu'on atteint le cuivre ($Z = 29$), l'énergie des orbitales 3d est devenue inférieure à celle de l'orbitale 4s, de sorte que **les orbitales 3d se remplissent avant l'orbitale 4s à partir de ce moment-là**. Il s'ensuit que l'ordre croissant des énergies des orbitales respecte désormais l'ordre des n croissants jusqu'à $n = 3$ inclus, et que les configurations électroniques du cuivre et du zinc s'écrivent ainsi :

$$Cu : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$$

$$Zn : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$$

Lorsqu'on examine les propriétés des éléments de numéro atomique compris entre 20 et 30, on s'aperçoit qu'à partir du fer ($Z = 26$), le

42. **Remarque** : Cela permet d'expliquer le cas particulier que constitue le chrome ($Z = 24$), dont la configuration électronique renferme 6 électrons célibataires. Comme l'écart d'énergie entre l'orbitale 4s et les orbitales 3d est minime lorsque $Z = 24$, tout se passe en fait comme si la règle de Hund s'appliquait à ce moment-là aux orbitales 4s et 3d réunies, ce qui fait un total de 6 orbitales. C'est pour cela que la configuration électronique du chrome n'est pas :

Cr : [Ar] $4s^2\ 3d^4$

mais bien : Cr : [Ar] $4s\ 3d^5$

afin que soit maximisé le nombre total d'électrons célibataires. Si un phénomène analogue ne se produit pas pour les éléments qui précèdent (Sc, Ti, V), c'est parce que, dans leur cas, l'écart d'énergie entre l'orbitale 4s et les orbitales 3d est un peu plus grand, ce qui justifie de remplir complètement l'orbitale 4s avant de passer aux orbitales 3d.

nombre des électrons externes qui interviennent lors des changements chimiques diminue peu à peu. Cela peut s'expliquer en invoquant la diminution assez rapide de l'énergie des électrons 3d qui se produit à ce moment-là. Tout se passe comme si les électrons 3d « s'enfonçaient » peu à peu à l'intérieur du puits d'énergie que constitue l'atome, **tout en se transformant progressivement d'électrons de valence en électrons de cœur**. Il en résulte que les éléments Fe, Co et Ni, bien qu'ils possèdent théoriquement 8, 9 et 10 électrons de valence, ont en pratique des propriétés chimiques très semblables et forment ce que l'on appelle une **triade**. Ils ont donc tous été classés dans le groupe VIII. À partir du cuivre, on peut considérer que les électrons 3d sont devenus des électrons de cœur[43]. Cu et Zn possèdent donc respectivement un et deux électrons de valence, d'où l'apparition des groupes IB et IIB à cet endroit de la classification :

	cœur	valence
Zn :	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2$
Cu :	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s$

Du scandium ($Z = 21$) au cuivre ($Z = 29$), l'orbitale 4s et les orbitales 3d ont des énergies très voisines et, en outre, l'énergie des orbitales 4p n'est pas beaucoup plus élevée. Il y a donc, au total, 9 orbitales, occupées ou disponibles, correspondant à des niveaux d'énergie égaux ou voisins de celui des électrons de valence. Cela rend possible un certain nombre de transformations chimiques qui ne peuvent pas se produire avec d'autres éléments, pour lesquels on ne retrouve pas autant d'orbitales accessibles aux électrons de valence. Il s'ensuit que les éléments des groupes IIIA à IB ont en commun un ensemble de propriétés que l'on ne retrouve pas pour les autres éléments. C'est pourquoi on regroupe les éléments de la classification périodique en deux grandes catégories : les **éléments de transition**, comprenant ceux des groupes IIIA à IB (inclus), et les **éléments non transitionnels**, comprenant ceux des autres groupes[44].

Une fois les orbitales 3d et 4s complétées, ce sont les orbitales 4p qui ont une énergie immédiatement supérieure. Le gallium, qui suit le zinc, est donc placé juste au-dessous de l'aluminium, à cause de la similitude des configurations des électrons de valence :

	cœur	valence
Al :	$1s^2 2s^2 2p^6$	$3s^2 3p$
Ga :	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p$

Puisque les électrons 3d sont devenus des électrons de cœur, on retrouve en fait, de Ga à Kr, la même séquence que de Al à Ar, soit le remplissage progressif de trois orbitales p.

Après les orbitales 4p, c'est l'orbitale 5s qui a une énergie immédiatement supérieure. Le rubidium ($Z = 37$), qui suit le krypton, a donc pour configuration :

	cœur	valence
Rb :	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	$5s$

43. **Remarque** : La transformation des électrons 3d, d'électrons de valence en électrons de cœur, s'effectue de façon progressive, et non de façon brusque. Il s'ensuit que les propriétés des éléments affectés par cette transformation évoluent aussi de façon progressive et non de façon brusque. Le cuivre, en particulier, qui est censé n'avoir qu'un seul électron de valence, se comporte très souvent comme s'il en avait encore deux : c'est ainsi qu'il existe à l'état d'ion Cu^{2+} dans un grand nombre de ses composés, ce qui correspond à la perte de deux électrons.

44. **Remarque** : En principe, les éléments du groupe IIB ne sont pas inclus parmi les éléments de transition, parce que l'on ne retrouve pas, pour eux, toutes les propriétés qui caractérisent cette catégorie d'éléments. En particulier, la coloration des composés et l'existence de plusieurs nombres d'oxydation ne se retrouvent pas pour les éléments du groupe IIB. Néanmoins, ceux-ci ont quand même certaines propriétés en commun avec les éléments de transition. En particulier, ils ont la capacité de former des *ions complexes*, constitués d'un ion central entouré de molécules ou d'autres ions, unis à l'ion central par une *liaison de coordinence* (ex. : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$). C'est pourquoi, il est assez fréquent que l'on assimile les éléments du groupe IIB à des éléments de transition. En ce cas, les séries de transition s'étendent du groupe IIIA au groupe IIB inclus, ce qui correspond à l'étalement de la classification qui intervient à la 4e période.

Ayant un unique électron de valence dans une orbitale s, le rubidium se situe dans le groupe de Li, Na et K, qui ont une configuration de valence semblable : **c'est pour cela que la 5e période commence à $Z = 37$.** Après l'orbitale 5s viennent les orbitales 4d, puis les orbitales 5p. Puisque la séquence des orbitales qui se remplissent lorsqu'on parcourt la 5e période est la même qu'au cours de la 4e période, les explications données pour la 4e période peuvent donc être transposées à la 5e période.

3.3. 6e et 7e périodes de la classification

À la 6e période, la séquence des orbitales, occupées successivement par les électrons qui s'ajoutent, est approximativement la suivante :

6s, 4f, 5p, 6p

Par rapport à la 5e période, la 6e période comprend donc 14 éléments supplémentaires, puisque les orbitales 4f sont au nombre de 7, et peuvent donc loger 14 électrons. En principe, un nouvel étalement de la classification devrait avoir lieu puisqu'on rencontre, pour la première fois, des éléments ayant des électrons 4f dans leur couche externe. Cet étalement est illustré au tableau 4. L'ordre de remplissage indiqué ci-dessus n'est cependant qu'approximatif, car c'est seulement après l'ajout d'un électron dans une orbitale 5d que les électrons commencent à occuper les orbitales 4f. C'est pourquoi les 14 éléments qui s'additionnent à la 6e période ne sont pas situés immédiatement après le baryum ($Z = 56$), dont l'orbitale 6s est exactement complétée, mais après le lanthane ($Z = 57$) qui possède un électron 5d :

	cœur	valence
La :	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$	$6s^2 5d$

L'expérience montre que les 14 éléments qui suivent le lanthane (du cérium de numéro atomique 58 au lutécium de numéro atomique 71) ont des propriétés chimiques très similaires, qui ressemblent à celles du lanthane. On a donc donné le nom de **lanthanides** à cette série de 14 éléments. Un phénomène tout à fait analogue se reproduit à la période suivante : les 14 éléments qui suivent l'actinium (du thorium de numéro atomique 90 au lawrencium de numéro atomique 103) possèdent des propriétés semblables à celui-ci, c'est pourquoi ils ont été nommés **actinides**. Comme le lanthane et l'actinium, les 14 éléments constituant la série des lanthanides, de même que les 14 éléments constituant la série des actinides, peuvent être considérés comme appartenant au groupes IIIA. Sans doute pour des raisons d'ordre pratique (pour éviter que le tableau périodique ne devienne trop large et difficile à représenter sur une page standard), on n'utilise pas la présentation de la classification donnée au tableau 4, mais plutôt celle donnée à l'intérieur de la page couverture. Outre la commodité, il est sans doute assez normal de mettre à part les lanthanides et les actinides, puisque tous ces éléments peuvent être considérés comme faisant partie du groupe IIIA.

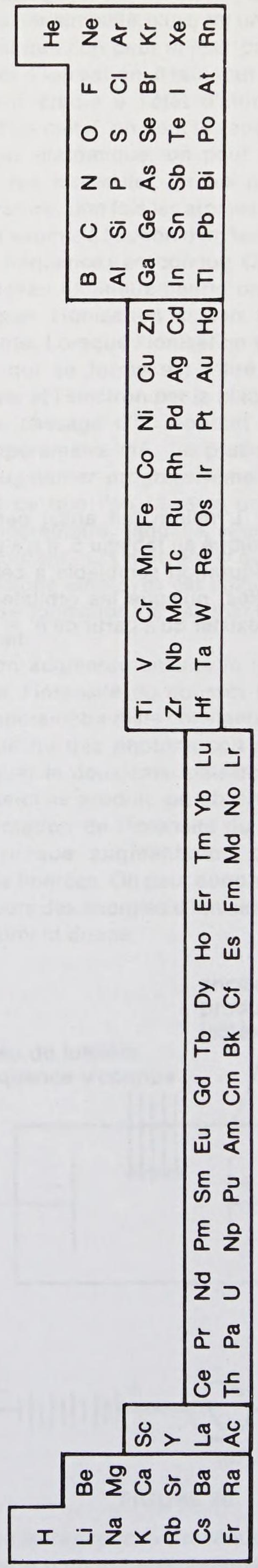


TABLEAU 4

Étalement de la classification permettant d'introduire les lanthanides à la 6e période et les actinides à la 7e période

3.4. Structure générale de la classification périodique

Le tableau 5 résume la structure générale de la classification périodique, vue à la lumière de la configuration électronique des éléments. Une période commence toujours lorsque le nouvel électron ajouté se place dans une orbitale **s**, et elle se termine lorsque le nouvel électron ajouté complète l'ensemble des trois orbitales **p** d'un niveau *n* donné. Au cours d'une période donnée, le nombre quantique *n* des électrons **s** et des électrons **p** ajoutés est identique au rang de la période. Le nombre quantique *n* des électrons **d** ajoutés est inférieur d'une unité au rang de la période, tandis que celui des électrons **f** est inférieur de deux unités au rang de la période.

Les électrons des divers éléments connus jusqu'ici occupent, à l'état fondamental, quatre orbitales de types différents, soit les orbitales **s**, les orbitales **p**, les orbitales **d** et les orbitales **f**. Il s'ensuit que la classification peut être considérée comme constituée de quatre blocs différents : **le bloc s, le bloc p, le bloc d et le bloc f**. Le bloc **s** correspond au remplissage de l'orbitale **s** et comporte donc deux colonnes, soit les groupes IA et IIA [45]. Le bloc **p** correspond au remplissage des orbitales **p** et comporte donc 6 colonnes, soit du groupe IIIB à celui des gaz nobles. Le bloc **d** correspond au remplissage des orbitales **d** et devrait, à priori, contenir 10 colonnes, soit du groupe IIIA au groupe IIB. Du fait, cependant, que deux électrons **d** s'ajoutent d'un seul coup (parce qu'un électron **s** se retranche), lorsqu'on passe du groupe VIII au groupe IB, le groupe IIB ne se trouve pas véritablement inclus dans le bloc **d** (cette précision n'est pas indiquée au tableau 5). Le bloc **f**, enfin, correspond au remplissage des orbitales **f** et comprend 14 colonnes. **Les éléments de transition sont ceux des blocs d et f**, tandis que **les éléments non transitionnels sont ceux des blocs s et p**. On peut dire que les éléments non transitionnels se distinguent par le fait que, dans leur cas, le nombre d'électrons de valence a une influence très nette sur les propriétés : d'un groupe au suivant, lorsqu'un électron de valence s'ajoute, les propriétés changent de façon significative. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle à chaque colonne du bloc **s**, et à chaque colonne du bloc **p**, correspond un groupe bien distinct. Dans le cas des éléments de transition, la relation entre les propriétés et le nombre d'électrons de valence est beaucoup moins évidente. Cette relation est même pratiquement inexistante pour les éléments du bloc **f**, qui ont des propriétés très semblables, ainsi que pour les éléments des trois colonnes qui constituent le groupe VIII.

45. **Remarque** : L'hélium fait aussi partie du bloc s, tel qu'indiqué au tableau 5. Il n'a pas, en effet, une configuration semblable à celle des autres gaz nobles, puisque les orbitales p ne commencent à exister qu'à partir de $n = 2$.

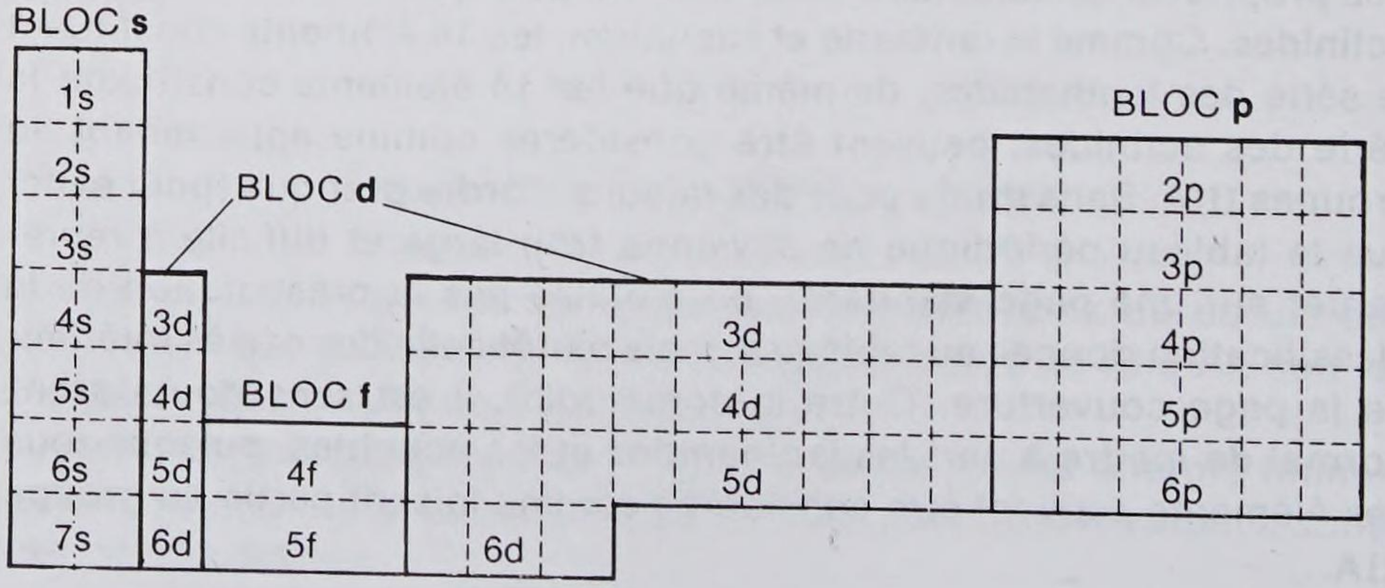


TABLEAU 5

Structure générale de la classification

En conclusion, on notera que **l'ordre de remplissage des orbitales indiqué précédemment** (p. 47) **est fourni par le tableau 5.** À partir de celui-ci, on peut écrire très facilement la configuration électronique de n'importe quel élément de numéro atomique connu (cas particuliers mis à part) ; on peut aussi retrouver rapidement, à partir de son numéro atomique, la position qu'occupe un élément dans la classification périodique.

4. Propriétés périodiques

4.1. Énergies d'ionisation

4.1.1. Définition

On entend par énergie d'ionisation l'énergie minimale requise pour arracher un électron à un atome ou à un ion. Comme il est possible d'extraire un, deux, trois... électrons (si le nombre d'électrons est suffisant), on distingue les énergies de 1^{re}, 2^{e}, 3^{e}... ionisation. Pour qu'il soit possible de comparer les énergies d'ionisation des divers éléments, il faut que ceux-ci soient dans des « états comparables » au moment où a lieu l'extraction de l'électron. Ce ne serait pas le cas si l'on effectuait les mesures avec les éléments pris tels qu'ils existent aux conditions ambiantes. L'aluminium, par exemple, est un métal au sein duquel les atomes sont liés par une liaison métallique, tandis que le dioxygène est un gaz constitué de molécules diatomiques O_2, dans lesquelles les deux atomes sont unis par une liaison covalente. Un atome d'aluminium du métal aluminium et un atome d'oxygène du gaz O_2 ne sont pas influencés de la même manière par leur environnement, et cela se répercute sur la stabilité de l'enveloppe électronique. On mesure donc les énergies d'ionisation des éléments après les avoir préalablement transformés en atomes isolés [46], qui constituent bien entendu un gaz, d'où l'indice (g) présent dans les équations ci-dessous.

On définit l'énergie de première ionisation d'un élément X comme étant l'énergie nécessaire pour extraire un électron d'un atome de cet élément, pris isolément à l'état gazeux, tel qu'indiqué par l'équation suivante :

$$X_{(g)} + \underset{1^{re}\text{ ionisation}}{\text{énergie de}} \longrightarrow X^{+}_{(g)} + e^{-}$$

On définit également les énergies de deuxième, troisième, quatrième... ionisation, correspondant à l'extraction du deuxième, troisième, quatrième... électron de l'atome, comme l'indiquent les équations suivantes :

$$X^{+}_{(g)} + \underset{2^{e}\text{ ionisation}}{\text{énergie de}} \longrightarrow X^{2+}_{(g)} + e^{-}$$

$$X^{2+}_{(g)} + \underset{3^{e}\text{ ionisation}}{\text{énergie de}} \longrightarrow X^{3+}_{(g)} + e^{-}$$

46. **Remarque** : On donne, à la figure 30, un schéma très simplifié, illustrant un montage expérimental que l'on peut utiliser pour mesurer les énergies d'ionisation. Il faut tout d'abord obtenir l'élément étudié à l'état d'atomes isolés. S'il s'agit d'un métal, on peut le vaporiser ; s'il s'agit d'un gaz diatomique, on peut également dissocier ses molécules en les portant à haute température. Une fois les atomes isolés produits, ils sont soumis à l'action d'un faisceau lumineux dont la fréquence ν est connue. Quand un photon du faisceau lumineux heurte un atome, il peut provoquer l'ionisation si son énergie $h\nu$ est suffisante. Lorsque l'ionisation se produit, l'ion positif qui se forme est attiré par la plaque négative, et l'électron par la plaque positive : il y a donc passage d'un courant indiqué par le milliampèremètre mA. En pratique, il s'agit de faire augmenter progressivement la fréquence jusqu'à ce que l'on observe une déviation du milliampèremètre, laquelle signale le passage d'un courant. On sait alors que l'énergie $h\nu$ des photons employés est égale à l'énergie de première ionisation de l'élément introduit dans l'appareil.

Si l'on augmente ensuite la fréquence de la lumière, l'intensité du courant indiquée par le milliampèremètre reste constante jusqu'à ce que l'énergie $h\nu$ des photons soit suffisante pour provoquer la deuxième ionisation. Au moment où celle-ci se produit, on observe une brusque augmentation de l'intensité du courant, due à une brusque augmentation du nombre de charges libérées. On peut donc ainsi déterminer les valeurs des énergies d'ionisation successives d'un élément donné.

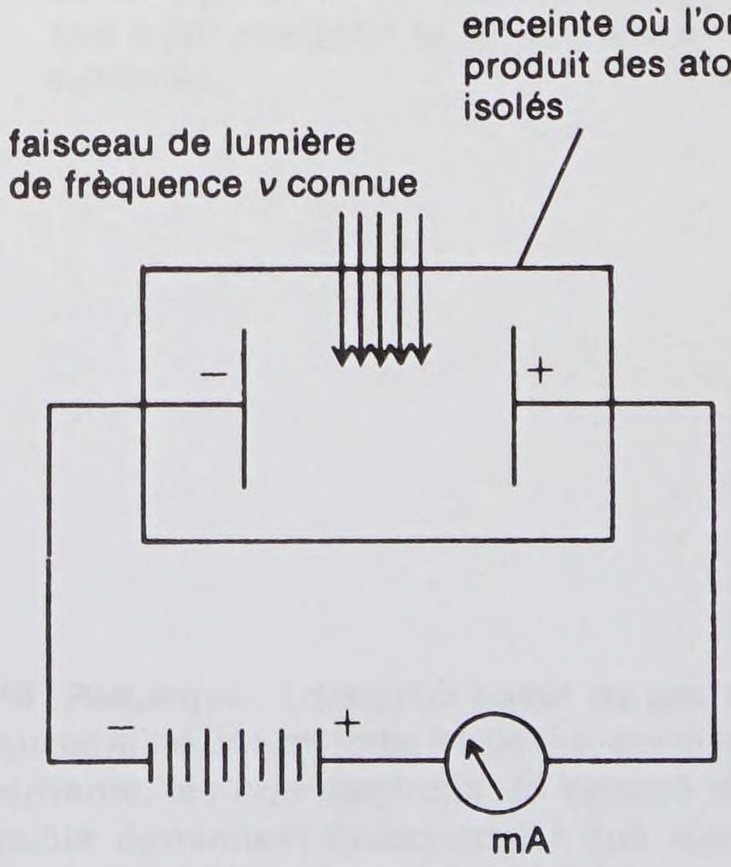


FIGURE 30

Lorsque la fréquence ν provoque l'ionisation, il y a passage d'un courant indiqué par le milliampèremètre mA.

4.1.2. Variations des énergies de 1re ionisation à l'intérieur d'une même période

Comme on peut le voir à la figure 31, les énergies de 1re ionisation ont très nettement un **caractère périodique**, les alcalins occupant les minima de la courbe en dents de scie, et les gaz nobles, les maxima. Bien qu'il y ait quelques irrégularités, on peut dire que, dans l'ensemble, **l'énergie d'ionisation augmente avec *Z* tout au long d'une période, depuis l'alcalin qui débute la période jusqu'au gaz noble qui la termine**. Cette augmentation signifie que l'électron extrait est retenu de plus en plus solidement par le noyau, au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. Deux effets antagonistes se produisent lorsqu'on passe d'un élément de la classification au suivant, et qu'ainsi s'ajoute un proton dans le noyau et un électron à la périphérie de l'atome : l'attraction que le noyau exerce sur les électrons s'accroît, mais les répulsions entre électrons s'accentuent. Les variations des énergies de 1re ionisation démontrent que, à l'intérieur d'une même période, l'effet de l'accroissement de la charge du noyau dépasse largement l'effet de l'accroissement des répulsions entre électrons. Mais pourquoi en est-il ainsi ? Considérons, par exemple, l'atome de carbone dont la configuration électronique à l'état fondamental est la suivante :

$$C : 1s^2 2s^2 2p^2$$

Les deux électrons 1s sont les électrons de cœur, tandis que les deux électrons 2s et les deux électrons 2p sont les électrons de valence. C'est l'un des électrons 2p que l'on extrait lors de la première ionisation, car

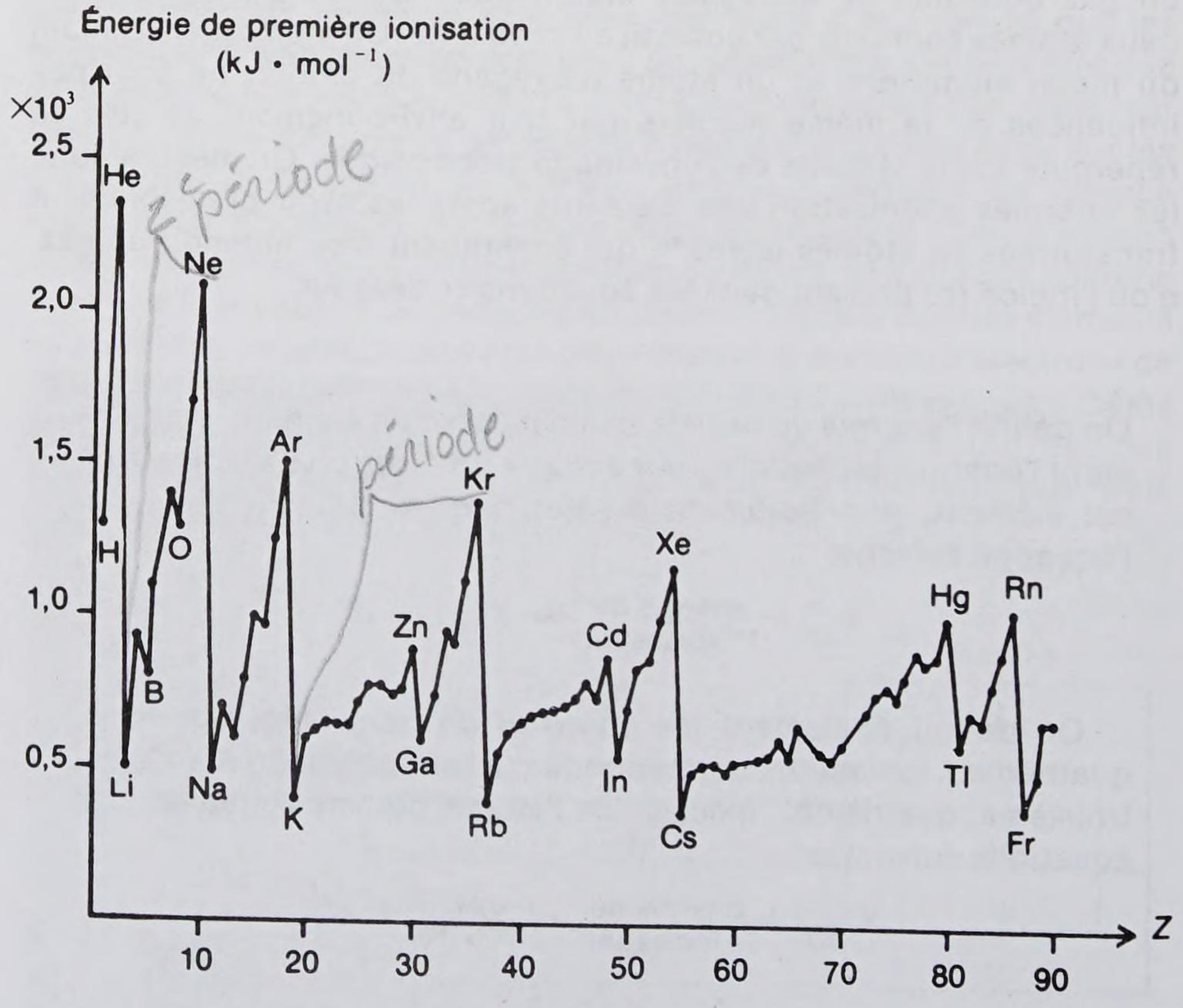


FIGURE 31

Variations des énergies de première ionisation en fonction du numéro atomique *Z*

les électrons 2p sont un peu moins liés au noyau que les électrons 2s. On peut dire qu'un électron 2p est soumis à trois sortes d'influences :

— l'attraction du noyau,
— la répulsion des électrons de cœur,
— la répulsion des autres électrons de valence.

Un peu comme une force qui exerce une pression d'autant plus grande qu'elle est répartie sur une plus petite surface, on peut dire que l'action d'une charge électrique, à courte distance, est d'autant plus grande que cette charge est concentrée dans un plus petit volume. Cela explique que l'effet des autres électrons de valence, sur un électron de valence donné, soit peu important en comparaison de l'effet du noyau et des électrons de cœur. Comme les électrons de cœur occupent des orbitales de plus petite taille que les électrons de valence, ils se situent, en moyenne, entre les électrons de valence et le noyau. On dit souvent que les électrons de cœur exercent un **effet d'écran** à l'égard de l'attraction du noyau sur les électrons de valence. En première approximation, on peut considérer que l'effet d'écran d'un électron de cœur est tel que la répulsion qu'il exerce annule l'attraction due à un proton. En négligeant la répulsion des autres électrons de valence (à cause de la «dispersion» de leur charge), on peut donc dire que l'électron 2p du carbone est soumis à l'attraction de :

6 protons - 2 électrons de cœur = 4 charges positives

Dans le cas de l'azote, qui suit le carbone, l'électron de valence extrait lors de l'ionisation est soumis à l'attraction de :

7 protons - 2 électrons de cœur = 5 charges positives

Autrement dit, l'augmentation de l'énergie de 1re ionisation, avec Z, à l'intérieur d'une période, s'explique par le fait que **la charge nucléaire augmente, tandis que le nombre d'élecrons de cœur reste constant** [47].

47. **Remarques** :

a) On constate à la figure 31 (ou au tableau 6), qu'il se produit une légère diminution de l'énergie de 1re ionisation lorsqu'on passe de Be à B, malgré l'augmentation de Z d'une unité. Cette diminution est due au fait que, pour une valeur donnée de Z, un électron 2p est un peu moins retenu qu'un électron 2s. C'est en effet un électron 2s que l'on extrait lors de la 1re ionisation de Be, tandis que l'on extrait un électron 2p lors de la 1re ionisation de B, d'où la diminution observée. Un phénomène tout à fait analogue se produit aux périodes suivantes.

b) Il n'est pas aussi facile d'expliquer la légère diminution de l'énergie de première ionisation que l'on observe lorsqu'on passe de N à O. À ce moment-là, l'électron qui s'ajoute doit se placer dans une orbitale 2p déjà occupée par un électron. Cela représente une situation nouvelle par rapport aux éléments précédents, puisque les orbitales p étaient jusque-là à demi remplies. Étant donné que l'énergie de 1re ionisation diminue, il faut donc admettre que l'accroissement de l'attraction, dû à l'addition d'un proton, n'est pas suffisant, dans ce cas particulier, pour compenser l'accroissement de la répulsion, dû à l'addition d'un électron. Pour les deux éléments suivants, l'électron qui s'ajoute se place aussi dans une orbitale 2p déjà occupée par un électron, mais ce n'est plus un phénomène nouveau, comme ce l'était pour l'oxygène. On peut penser alors que l'effet de l'augmentation de la charge nucléaire redevient prédominant, d'où l'accroissement de l'énergie de 1re ionisation. Un phénomène tout à fait analogue se produit aux périodes suivantes.

4.1.3. Variations des énergies de 1re ionisation à l'intérieur d'un même groupe

Contrairement à ce qui se produit à l'intérieur d'une période, l'énergie de 1re ionisation varie peu à l'intérieur d'un groupe, mais cette variation va dans le sens d'une **diminution de l'énergie de 1re ionisation lorsque le numéro atomique augmente**. Pour interpréter ces variations, appliquons au cas du lithium et du sodium l'argumentation utilisée précédemment pour le carbone et l'azote. L'unique électron de valence du lithium est soumis à l'attraction de :

3 protons - 2 électrons de cœur = 1 charge positive

L'unique électron de valence du sodium est soumis à l'attraction de :

11 protons - 10 électrons de cœur = 1 charge positive

La faible variation de l'énergie de première ionisation du lithium au sodium s'explique donc par le fait que **le nombre d'électrons de cœur ajoutés est exactement le même que le nombre de protons ajoutés** [48].

48. **Remarque** : Lorsqu'on passe du gaz noble, qui termine une période, à l'alcalin, qui débute la suivante, les huit électrons de valence du gaz noble deviennent brusquement huit électrons de cœur, tandis que le nombre quantique n de la nouvelle orbitale occupée augmente d'une unité. Le cumul de ces deux facteurs explique la brusque chute de l'énergie de 1re ionisation qui se produit à ce moment-là.

L'électron de valence du sodium est cependant un peu plus facile à extraire que celui du lithium, car il occupe une orbitale 3s, tandis que celui du lithium occupe une orbitale 2s. À charge nucléaire égale (ce qui est pratiquement le cas ici, puisqu'un électron de cœur annule l'effet d'un proton), nous avons vu que la taille des orbitales, et l'énergie des électrons qui les occupent, augmentent avec *n*.

4.1.4. Énergies de 2e, 3e, 4e... ionisation

Lorsqu'on examine les énergies d'ionisation successives données au tableau 6, on observe tout d'abord que l'énergie nécessaire pour arracher le premier électron est toujours la plus faible, et que les énergies augmentent ensuite à chaque ionisation. Cela est tout à fait normal puisque le nombre de protons du noyau reste le même, tandis que le nombre d'électrons diminue chaque fois. Les accroissements que l'on observe, d'une énergie d'ionisation à la suivante, nous renseignent sur le nombre d'électrons de valence de l'élément concerné. Ainsi, les alcalins — et des éléments du groupe IB, dans une moindre mesure — ont une énergie de 1re ionisation très faible, mais **il se produit une brusque augmentation à la deuxième ionisation**. Cela s'explique par le fait que ces éléments ont un unique électron de valence, facile à extraire. Dès la deuxième ionisation, il faut extraire un électron de cœur, beaucoup plus retenu par le noyau. Du point de vue du comportement chimique, cela se traduit par l'existence des alcalins à l'état d'ions positifs monovalents (Na^+, K^+, etc.) et par une grande réactivité chimique, puisqu'il suffit de très peu d'énergie pour qu'un atome d'un élément alcalin se transforme en cation.

Dans le cas des éléments du groupe IIA, on observe un phénomène analogue : **ce sont les deux premières énergies d'ionisation qui sont faibles, et l'augmentation se produit à la troisième ionisation**. L'explication est la même : les alcalino-terreux possèdent deux électrons de valence faciles à extraire et, à la troisième ionisation, il faut arracher un électron de cœur, fortement retenu par le noyau. Les alcalino-terreux existent donc à l'état d'ions positifs divalents (Mg^{2+}, Ca^{2+}, etc.) dans pratiquement tous leurs composés, et sont encore très réactifs chimiquement (quoiqu'un peu moins que les alcalins), car ils s'ionisent très facilement.

On peut appliquer un raisonnement semblable pour les groupes suivants de la classification périodique. Il faut toutefois préciser que, au fur et à mesure que le nombre d'électrons de valence augmente, la tendance à former des ions positifs s'estompe rapidement (tout au moins pour les éléments non transitionnels).

4.2. Affinité électronique

Alors qu'il faut toujours fournir de l'énergie pour extraire un électron d'un atome, il y a des atomes qui dégagent une certaine quantité d'énergie, appelée **affinité électronique**, lorsqu'ils captent un électron. Plus précisément :

On appelle affinité électronique d'un élément X l'énergie dégagée lorsqu'un atome de cet élément, pris isolément à l'état

TABLEAU 6

Énergies d'ionisation des éléments en kJ/mol

Z	Sym-bole	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
1	H	1312,0							
2	He	2372,3	5250,3						
3	Li	520,2	7297,9	11 815					
4	Be	899,4	1757,1	14 848	21 006				
5	B	800,1	2427,0	3659,7	25 025	32 825,8			
6	C	1086,4	2352,6	4620,4	6222,5	37 829,5	47 275,8		
7	N	1402,3	2856,0	4578,0	7474,9	9444,7	53 265,2	64 358,3	
8	O	1313,9	3388,2	5300,3	7469,1	10 989,2	13 326,1	71 332,8	84 075,8
9	F	1681,0	3374,1	6050,3	8407,5	11 022,4	15 163,7	17 867,3	92 035,7
10	Ne	2080,6	3952,2	6122	9367	12 177	15 237	19 998	23 069
11	Na	495,8	4562,4	6912	9543	13 352	16 610	20 114	25 489
12	Mg	737,6	1450,6	7732,6	10 540	13 630	17 994	21 703	25 655
13	Al	577,6	1816,6	2744,7	11 577	14 830	18 378	23 294	27 459
14	Si	786,4	1577,0	3231,5	4355,4	16 091	19 784	23 786	29 251
15	P	1011,7	1903,2	2912	4956	6274	21 268	25 397	29 853
16	S	999,58	2251	3361	4564	7013	8495,4	27 106	31 669
17	Cl	1251,1	2297	3822	5158	6542	9362	11 017,9	33 604
18	Ar	1520,5	2665,8	3931	5771	7238	8781	11 994,9	13 841,3
19	K	418,8	3051,3	4411	5877	7975	9648	11 343	14 942
20	Ca	589,8	1145,4	4911,8	6474	8144	10 496	12 320	14 206
21	Sc	631	1235	2389	7089	8844	10 710	13 310	15 310
22	Ti	658	1310	2652,5	4174,5	9573	11 516	13 590	16 260
23	V	650	1414	2828,0	4506,5	6294	12 362	14 489	16 760
24	Cr	652,8	1592	2987	4740	6690	8738	15 540	17 820
25	Mn	717,4	1509,0	3248,4	4940	6990	9200	11 508	18 955
26	Fe	759,3	1561	2957,4	5290	7240	9600	12 100	14 575
27	Co	758	1646	3232	4950	7670	9840	12 400	15 100
28	Ni	736,7	1752,9	3393	5300	7280	10 400	12 800	15 600
29	Cu	745,4	1957,9	3554	5330	7710	9940	13 400	16 000
30	Zn	906,4	1733,3	3832,6	5730	7970	10 400	12 900	16 800
31	Ga	578,8	1979	2963	6200				
32	Ge	762,1	1537,4	3302	4410	9020			
33	As	946	1797,8	2735,4	4837	6043	12 310		
34	Se	940,9	2044	2973,7	4143,4	6590	7883	14 990	
35	Br	1139,9	2100	3500	4560	5760	8550	9938	18 600
36	Kr	1350,7	2350,3	3565	5070	6240	7570	10 710	12 200
37	Rb	403,0	2632	3900	5080	6850	8140	9570	13 100
38	Sr	549,5	1064,2	4210	5500	6910	8760	10 200	11 800
39	Y	615	1181	1980	5960	7430	8970	11 200	12 400
40	Zr	660	1267	2218	3313	7860			
41	Nb	664	1382	2416	3700	4877	9899	12 100	
42	Mo	684,9	1558	2621	4480	5900	6600	12 234	14 800
43	Tc	702	1472	2850					
44	Ru	711	1617	2747					
45	Rh	720	1744	2997					
46	Pd	805	1875	3177					
47	Ag	731,0	2074	3361					

TABLEAU 6

Énergies d'ionisation des éléments en kJ/mol *(suite et fin)*

Z	Sym-bole	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
48	Cd	867,7	1631,4	3616					
49	In	558,3	1820,6	2704	5200				
50	Sn	708,6	1411,8	2943,0	3930,2				
51	Sb	833,7	1595	2440	4260	5400	10 400		
52	Te	869,2	1790	2698	3610	5668	6820	13 200	
53	I	1 008,4	1845,8	3200					
54	Xe	1170,4	2046	3100					
55	Cs	375,7	2420						
56	Ba	502,9	965,4						
57	La	537,6	1067	1850,1					
58	Ce	528	998,6	1949	3543				
59	Pr	523	1018	2086	3758	5543			
60	Nd	530	1034						
61	Pm	536	1052						
62	Sm	543	1068						
63	Eu	547	1085						
64	Gd	592	1168						
65	Tb	564	1111						
66	Dy	572	1126						
67	Ho	581	1138						
68	Er	589	1151						
69	Tm	596	1163	2288					
70	Yb	603,4	1174	2430					
71	Lu	523,5	1340						
72	Hf	680	1440	2250	3210				
73	Ta	761							
74	W	770							
75	Re	760							
76	Os	840							
77	Ir	880							
78	Pt	870	1791,0						
79	Au	890,1	1978						
80	Hg	1007,0	1809,7	3300					
81	Tl	589,3	1971,0	2878					
82	Pb	715,5	1450,4	3081,4	4083	6640			
83	Bi	703,3	1610	2466	4370	5400	8520		
84	Po	812							
85	At	920							
86	Rn	1037							
87	Fr	400							
88	Ra	509,3	979,0						
89	Ac	670	1170						
90	Th	671	1110	1930	2280				
91	Pa								
92	U	587							
93	Np								
94	Pu	560							
95	Am	580							

gazeux, capte un électron pour devenir un ion de charge – 1, tel qu'indiqué dans l'équation suivante :

$$X_{(g)} + e^- \rightarrow X^-_{(g)} + \underset{\text{électronique}}{\text{affinité}}$$

L'affinité électronique d'un atome est donc d'autant plus grande que celui-ci a davantage tendance à retenir un électron supplémentaire. En se fondant sur les variations des énergies de 1re ionisation vues précédemment, on peut prévoir que :

— **les éléments de la gauche de la classification**, qui retiennent peu leurs propres électrons de valence (puisque leurs premières énergies d'ionisation sont faibles), devraient retenir encore plus difficilement un électron supplémentaire et avoir, par conséquent, de **faibles affinités électroniques** ;

— **les éléments de la droite de la classification** (gaz nobles exceptés), qui retiennent bien leurs propres électrons de valence (puisque leurs énergies d'ionisation sont élevées), devraient être en mesure de retenir un électron supplémentaire et avoir, par conséquent, des **affinités électroniques élevées** ;

— les éléments d'un même groupe, qui retiennent à peu près également leurs propres électrons de valence, devraient avoir des affinités électroniques relativement semblables.

Les valeurs données au tableau 7 montrent que ces prédictions sont exactes, dans l'ensemble, bien que les variations des affinités électroniques s'avèrent beaucoup moins régulières que celles des énergies d'ionisation. Il faut dire que les affinités électroniques sont beaucoup plus difficiles à mesurer que les énergies d'ionisation[49]. En effet, on peut en principe toujours mesurer une énergie d'ionisation, en fournissant une énergie suffisante à l'atome neutre pris à l'état gazeux. Par contre, la mesure de l'affinité électronique s'avère souvent beaucoup plus délicate, parce qu'il n'est pas toujours facile d'obtenir les ions négatifs. Cela semble être particulièrement difficile dans le cas des gaz inertes et des alcalino-terreux. Leur affinité électronique est calculée théoriquement en évaluant l'effet combiné, sur un électron qui s'ajouterait, de l'attraction du noyau et de la répulsion des électrons. Les valeurs négatives obtenues pour l'affinité électronique des éléments de ces deux groupes signifient qu'il faut, en principe, fournir de l'énergie pour qu'un atome de ces éléments (à l'état fondamental) se transforme en ion négatif[50].

On retiendra tout particulièrement que **les halogènes** (groupe VIIB), ainsi que **l'oxygène et le soufre**, ont des affinités électroniques suffisamment élevées pour **former facilement des ions négatifs**. En se combinant aux métaux, ces éléments forment en effet des composés ioniques, à l'intérieur desquels ils existent à l'état d'ions négatifs. Par exemple, le fluor et le potassium forment le composé ionique KF constitué des ions K^+ et F^-, le calcium et l'oxygène forment le composé ionique CaO constitué des ions Ca^{2+} et O^{2-}, le chlore et le baryum forment le composé ionique $BaCl_2$ constitué des ions Ba^{2+} et Cl^-, etc. Lors de l'étude de la liaison ionique, nous reviendrons plus en détail sur la structure de ces composés.

49. **Remarque** : L'une des méthodes de mesure des affinités électroniques consiste à produire des ions négatifs, par exemple en vaporisant des composés ioniques, et à mesurer leur énergie d'ionisation, comme on le fait pour la mesure des énergies d'ionisation des atomes neutres ou des ions positifs. Lorsqu'on arrache un électron à un ion négatif, il se produit la réaction suivante :

$$X^-_{(g)} + \underset{1^{re}\text{ ionisation}}{\text{énergie de}} \rightarrow X_{(g)} + e^-$$

Cette réaction est exactement l'inverse de celle qui exprime la définition de l'affinité électronique de l'élément X. On peut donc dire que **l'affinité électronique de l'élément X est identique à l'énergie de 1re ionisation de l'ion X^-**.

50. **Remarques** :

a) L'affinité électronique négative du béryllium, et des alcalino-terreux en général, s'explique de la même manière que la diminution de l'énergie de 1re ionisation que l'on observe du béryllium au bore, ou du magnésium à l'aluminium. Si le béryllium captait un électron supplémentaire, celui-ci devrait aller occuper une orbitale 2p. Il se situerait donc à un niveau d'énergie un peu plus élevé que les électrons de valence, ce qui explique qu'il ne puisse être retenu par le noyau dont la charge ne varie pas.

b) La chute de l'affinité électronique observée dans le cas des éléments de la famille de l'azote s'explique de la même manière que la diminution de l'énergie de 1re ionisation observée lorsqu'on passe de l'azote à l'oxygène. Lorsque l'azote capte un électron supplémentaire, celui-ci doit aller se placer dans une orbitale 2p déjà occupée par un électron. Il en résulte une diminution de la stabilité de l'enveloppe électronique, qui explique la valeur approximativement nulle de l'affinité électronique de l'azote.

c) La valeur négative de l'affinité électronique des gaz nobles va de pair avec la brusque chute de l'énergie de 1re ionisation qui se produit lorsqu'on passe du gaz noble d'une période à l'alcalin de la période suivante. Si un gaz noble captait un électron supplémentaire, il aurait exactement la même configuration électronique que l'alcalin qui le suit, mais avec un proton en moins dans son noyau. Comme l'alcalin retient lui-même très peu son électron de valence, puisque son énergie de 1re ionisation est particulièrement faible, on comprend que le gaz noble soit incapable de retenir un électron supplémentaire.

Par définition, AE est énergie dégagée par ...
AE Cl = -348,7

H 72,8					**He** - 21,2 *
Li 59,8	**Be** - 241 *	**B** 23	**C** 122	**N** ~ 0	**O** 141,3 - 780	**F** 322,2	**Ne** - 28,9 *
Na 52,9	**Mg** - 231,6 *	**Al** 44	**Si** 120	**P** 74	**S** 200,4 - 588	**Cl** 348,7	**Ar** - 34 *
K 48,4	**Ca** - 156 *	**Ga** 36 *	**Ge** 116	**As** 77	**Se** 194,9 - 424	**Br** 324,5	**Kr** - 38 *
Rb 46,9	**Sr** - 168 *	**In** 34	**Sn** 121	**Sb** 101	**Te** 190,2	**I** 295,3	**Xe** - 40 *
Cs 45,5	**Ba** - 52 *	**Tl** 48	**Pb** 101	**Bi** 101	**Po** 174 *	**At** 270 *	**Rn** - 40,5 *

TABLEAU 7

Affinités électroniques en kJ/mol

Les valeurs accompagnées d'un astérisque ont été déterminées par calcul.
La deuxième valeur indiquée pour l'oxygène, le soufre et le sélénium est celle de la deuxième affinité électronique : elle correspond à la formation de l'ion de charge - 2 à partir de l'ion de charge - 1. Dans le cas de l'oxygène, on a donc :

$$O^-_{(g)} + e^- + 780\ kJ \longrightarrow O^{2-}_{(g)}$$

ce qui veut dire qu'il faut fournir 780 kJ à l'ion O^- pour qu'il se transforme en O^{2-}.

ΔH = énergie impliquée → variation d'énergie du système.

Energie dégagé = énergie negative (ΔH<0)

nergie qu'il faut fournir = énergie positive (ΔH>0)

ΔH = — → le système perd (ou dégage) de l'énergie.

4.3. Électronégativité

4.3.1. Définition

L'électronégativité ne peut se définir de la même façon que l'énergie d'ionisation ou l'affinité électronique, car cette propriété ne se manifeste pas lorsqu'un atome est isolé, mais seulement lorsqu'une liaison chimique l'unit à un autre atome. Nous avons déjà fait allusion aux deux catégories de liaisons chimiques qui unissent les atomes entre eux dans les composés chimiques, à savoir : la liaison ionique et la liaison covalente. La liaison ionique résulte de l'attraction électrique qui s'exerce entre deux ions de charges opposées, par exemple, entre les ions Na^+ et Cl^- qui constituent le composé NaCl. La liaison covalente résulte, au contraire, de la mise en commun d'électrons célibataires entre deux atomes. Dans le composé HCl, par exemple, les deux atomes H et Cl constituant une molécule HCl sont unis entre eux par une liaison covalente, qui s'établit grâce à la mise en commun de

l'électron célibataire de l'hydrogène et de l'électron célibataire du chlore :

H : Cl

De même, dans la molécule Cl_2, la liaison covalente qui unit les deux atomes Cl s'établit grâce à la mise en commun de l'électron célibataire de chacun des atomes de chlore :

Cl : Cl

Il y a cependant une différence importante entre la liaison covalente présente dans la molécule HCl et celle qui existe dans la molécule Cl_2. En effet, lorsque des molécules HCl se trouvent placées entre la plaque positive et la plaque négative d'un condensateur, elles s'orientent toutes de la même façon : les atomes de chlore vers la plaque positive, et les atomes d'hydrogène vers la plaque négative (figure 32). Par contre, un tel phénomène ne se produit pas dans le cas des molécules Cl_2. On explique l'orientation systématique des molécules HCl en admettant que ces molécules possèdent deux pôles : un pôle positif du côté de l'hydrogène, et un pôle négatif du côté du chlore. Chacune des molécules HCl constitue donc un **dipôle électrique** (figure 33), et l'on dit que la liaison covalente qui unit H et Cl est une **liaison covalente polaire**. Mais si l'atome d'hydrogène porte une charge positive, et l'atome de chlore une charge négative, c'est que l'atome de chlore exerce une plus grande attraction que l'atome d'hydrogène sur le doublet de liaison covalente, et c'est pourquoi ce doublet se trouve déplacé vers l'atome de chlore.

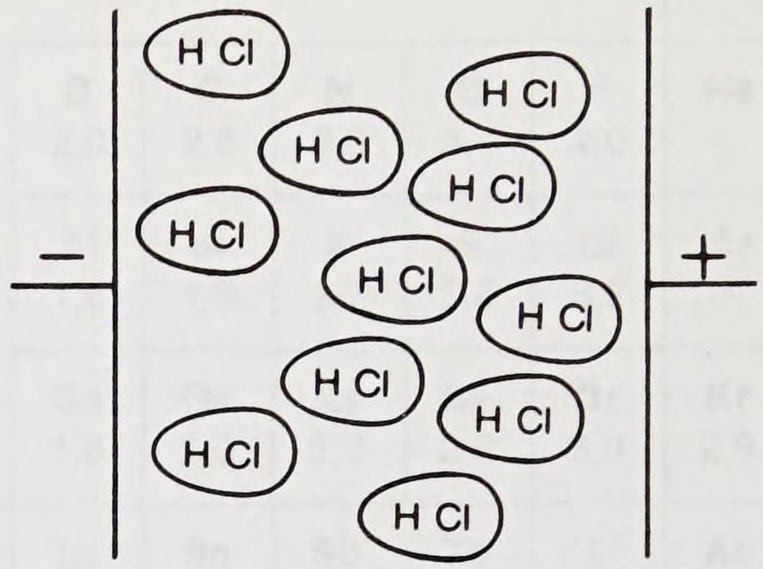


FIGURE 32

Placées entre les plaques d'un condensateur, les molécules HCl s'orientent toutes de la même façon.

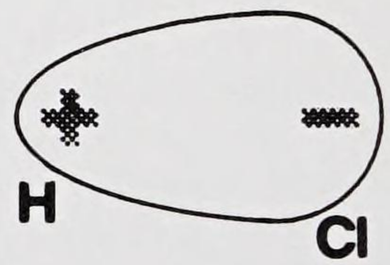


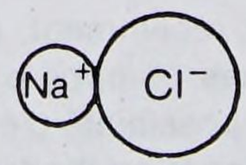
FIGURE 33

Polarité de la molécule HCl

On exprime le fait que le chlore est plus apte que l'hydrogène à attirer le doublet de liaison en disant que **le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène** ; par ailleurs, la liaison covalente qui unit deux atomes d'électronégativités différentes est une **liaison covalente polaire.**

On peut ainsi définir l'électronégativité d'un atome comme traduisant sa tendance à attirer vers lui le doublet de liaison qui l'unit à un autre atome. Plus la différence d'électronégativité entre deux atomes est grande, plus le doublet de la liaison qui les unit est déplacé vers l'atome le plus électronégatif et, conséquemment, plus le caractère polaire de la liaison est prononcé.

Au fur et à mesure que la différence d'électronégativité entre deux atomes s'accroît, il arrive un moment où cette différence d'électronégativité est tellement grande que le doublet de liaison se trouve complètement accaparé par l'atome le plus électronégatif. **Tout se passe à ce moment-là comme s'il y avait eu transfert d'un électron de l'atome le moins électronégatif à l'atome le plus électronégatif**. C'est par exemple ce qui se produit lorsqu'une liaison s'établit entre les atomes Na et Cl. La différence d'électronégativité entre ces deux atomes est assez grande pour que le doublet, qui serait constitué de l'électron célibataire de Na et de l'électron célibataire de Cl, soit complètement accaparé par le chlore. Il se forme donc l'ion Na^+ et l'ion Cl^-. Tel qu'illustré ci-contre, la liaison entre les deux ions provient de l'attraction électrique qui existe entre eux, du fait de leurs charges opposées. Une



liaison ionique

telle liaison, appelée **liaison ionique**, se forme entre deux atomes s'il existe entre eux une grande différence d'électronégativité.

En résumé :
— lorsque la différence d'électronégativité entre deux atomes est **nulle** (notamment si les deux atomes sont identiques), la liaison qui s'établit entre eux est une **liaison covalente non polaire**.
— lorsque la différence d'électronégativité entre deux atomes est **grande**, la liaison qui s'établit entre eux est une **liaison ionique** ;
— dans les **cas intermédiaires**, il s'établit une **liaison covalente polaire**, dont le caractère polaire est d'autant plus marqué que la différence d'électronégativité entre les atomes est plus grande.

4.3.2. Variations des électronégativités des atomes

La définition de l'électronégativité qui précède laisse entendre que, lorsqu'une liaison covalente s'établit entre deux atomes, il existe une compétition entre les noyaux des deux atomes pour attirer le doublet de liaison : **c'est l'atome le plus électronégatif qui l'emporte dans cette compétition**. Habituellement, l'un des électrons du doublet de liaison qui unit deux atomes est issu de l'un des atomes, tandis que l'autre électron est issu de l'autre atome. La performance d'un atome fortement électronégatif consiste donc à être capable d'attirer davantage vers lui un électron qui lui appartenait initialement, et un électron qui appartenait initialement à un autre atome. Il est prévisible qu'un atome possédant une énergie de 1re ionisation élevée sera capable d'attirer fortement vers lui l'électron qui lui appartenait ; par ailleurs, on conçoit qu'un atome possédant une affinité électronique élevée sera capable d'attirer fortement vers lui un électron qui appartenait à un autre atome. En fin de compte, un élément ayant, **à la fois, une énergie de 1re ionisation élevée et une affinité électronique élevée devrait avoir également une électronégativité élevée**. Or, nous avons vu que les énergies de 1re ionisation, ainsi que les affinités électroniques, augmentent lorsqu'on parcourt une période de gauche à droite. Toutefois, les affinités électroniques cessent d'augmenter lorsqu'on a atteint les halogènes, puisque les gaz nobles sont incapables de retenir un électron supplémentaire. On peut donc prévoir que l'électronégativité augmente avez Z tout au long d'une période, de l'alcalin à l'halogène. Par contre, l'électronégativité des éléments d'un même groupe devrait rester relativement constante.

Les valeurs des électronégativités données au tableau 8 démontrent que, dans l'ensemble, ces prédictions sont exactes[51]. En observant ce tableau, on constate que :

— **dans une période, l'électronégativité augmente avez Z de l'alcalin à l'halogène ;**

— **dans un groupe, l'électronégativité diminue lorsque Z augmente** ; cela peut être attribué au fait que l'atome grossit un peu, et que le noyau a de plus en plus de difficulté à retenir les électrons externes, car ceux-ci occupent des orbitales de nombre quantique n plus élevé.

51. **Remarque** : Comme l'électronégativité n'est pas une grandeur que l'on peut mesurer directement, diverses méthodes indirectes ont été employées pour l'évaluer, d'où l'existence de plusieurs échelles d'électronégativités. La plus connue est celle de Linus Pauling (prix Nobel de chimie 1954 et prix Nobel de la paix 1962), basée sur une évaluation de l'écart entre l'énergie de la liaison X – Y et la moyenne (géométrique) des énergies des liaisons X – X et Y – Y. Auparavant, l'échelle de Pauling ne comportait pas de valeurs d'électronégativité pour les gaz nobles, car on ne connaissait pas de composés de ces éléments. Assez récemment, on est parvenu à produire quelques composés du xénon et du krypton, d'où la possibilité d'évaluer leurs électronégativités avec la méthode de Pauling.

H 2,2																	**He** —
Li 0,98	**Be** 1,6											**B** 2,0	**C** 2,6	**N** 3,0	**O** 3,4	**F** 4,0	**Ne** —
Na 0,93	**Mg** 1,3											**Al** 1,6	**Si** 1,9	**P** 2,2	**S** 2,6	**Cl** 3,2	**Ar** —
K 0,82	**Ca** 1,0	**Sc** 1,4	**Ti** 1,4	**V** 1,6	**Cr** 1,7	**Mn** 1,6	**Fe** 1,8	**Co** 1,9	**Ni** 1,9	**Cu** 1,9	**Zn** 1,7	**Ga** 1,8	**Ge** 2,0	**As** 2,2	**Se** 2,6	**Br** 3,0	**Kr** 2,9
Rb 0,82	**Sr** 1,0	**Y** 1,2	**Zr** 1,3	**Nb** 1,6	**Mo** 2,2	**Tc** 1,9	**Ru** 2,2	**Rh** 2,3	**Pd** 2,2	**Ag** 1,9	**Cd** 1,7	**In** 1,8	**Sn** 2,0	**Sb** 2,0	**Te** 2,1	**I** 2,7	**Xe** 2,6
Cs 0,79	**Ba** 0,9	**La** 1,0	**Hf** 1,3	**Ta** 1,5	**W** 2,4	**Re** 1,9	**Os** 2,2	**Ir** 2,2	**Pt** 2,3	**Au** 2,5	**Hg** 2,0	**Tl** 2,0	**Pb** 2,3	**Bi** 2,0	**Po** 2,0	**At** 2,2	**Rn** —

TABLEAU 8

Échelle d'électronégativités de Pauling

En résumé, on peut dire que l'électronégativité augmente selon une direction oblique allant approximativement du cæsium (Cs) au fluor (F) : **les éléments les moins électronégatifs sont situés à gauche et en bas de la classification, et les éléments les plus électronégatifs sont situés en haut et à droite de la classification** (gaz nobles exceptés). Autrement dit, l'électronégativité augmente lorsqu'on se dirige vers la droite de la classification, ou vers le haut, ou les deux à la fois.

4.4. Dimensions géométriques des atomes

4.4.1. Volume molaire à l'état solide

L'une des premières vérifications systématiques de la périodicité des propriétés des éléments fut effectuée par Lothar Meyer, en 1869, l'année même où Mendeleïev publiait la classification des éléments. Lothar Meyer eut l'idée de faire le rapport entre la masse atomique relative de chaque élément et sa masse volumique à l'état solide. Dans le cas du cuivre, par exemple, la masse atomique relative est de 63,5 (ce qui veut dire que la masse molaire est de 63,5 g/mol), et la masse volumique est de 8,92 g/cm^3 (ce qui veut dire que 1 cm^3 de cuivre a une masse de 8,92 g). Le rapport effectué par Lothar Meyer donne donc le volume occupé par 1 mol de cuivre, soit :

$$\frac{63{,}5 \text{ g/mol}}{8{,}92 \text{ g/cm}^3} = 7{,}12 \text{ cm}^3\text{/mol}$$

En représentant graphiquement le volume molaire à l'état solide, en fonction de la masse atomique de l'élément, Lothar Meyer obtint une courbe en dents de scie. Cette courbe a été reproduite à la figure 34, mais en remplaçant, en

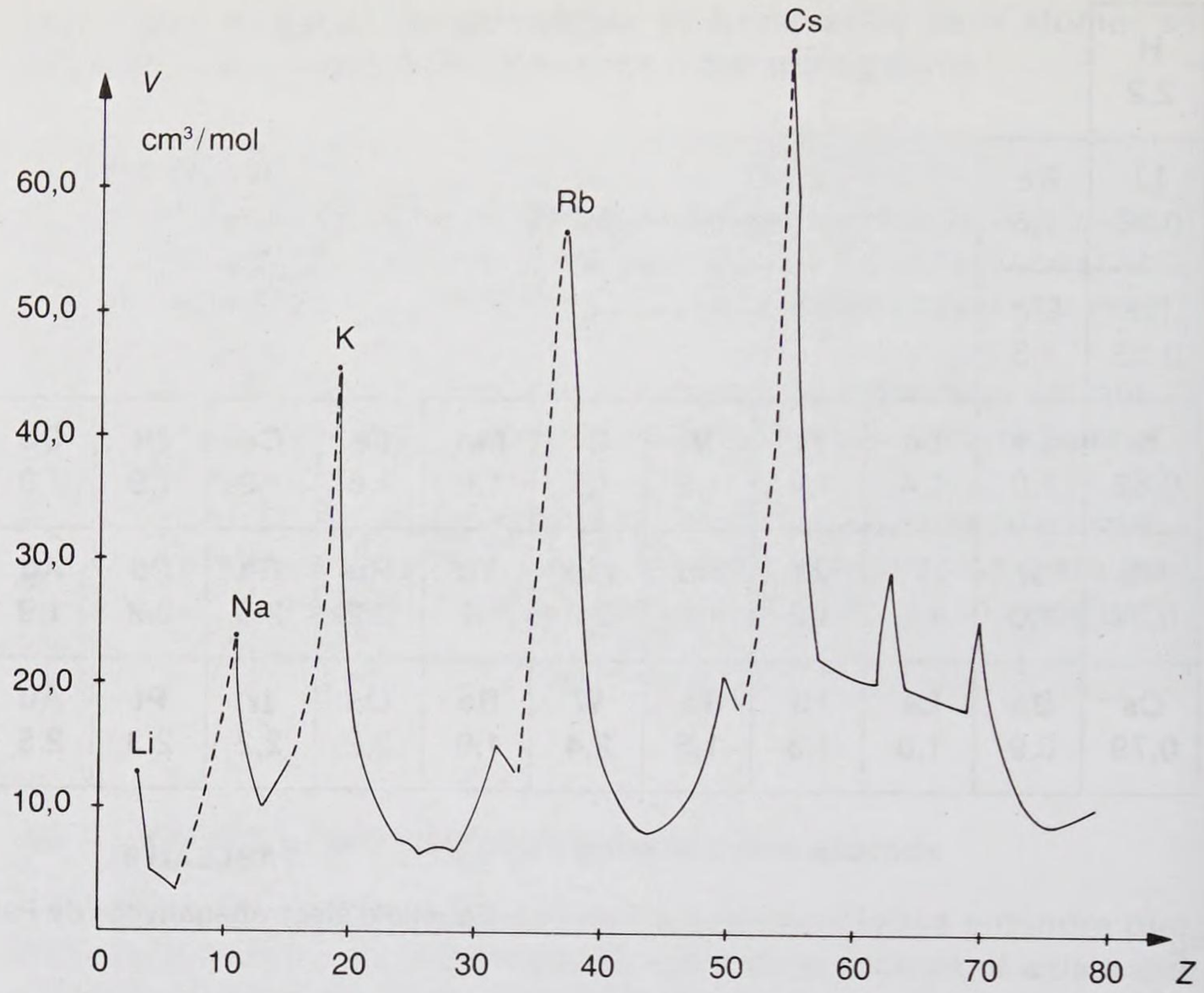


FIGURE 34

Variations du volume molaire à l'état solide en fonction du numéro atomique

52. **Remarques** :

a) Il ne faut évidemment pas confondre le volume molaire à l'état solide et le volume molaire à l'état gazeux, qui est le même pour tous les gaz, dans des conditions données de température et de pression. Aux conditions normales (0° C et 101,3 kPa), le volume molaire à l'état gazeux est de 22,4 dm^3/mol (pour un gaz parfait), soit environ 1000 fois plus grand que les volumes molaires à l'état solide. Cela confirme que, à l'état gazeux, les molécules sont très éloignées les unes des autres, et que le volume qu'elles occupent réellement est négligeable en comparaison de l'espace vide qu'il y a entre elles.

b) Du volume molaire du cuivre à l'état solide, on peut déduire le volume moyen occupé par un atome de cuivre dans le métal, en se servant du nombre d'Avogadro :

$$\frac{7{,}12\ cm^3/mol}{6{,}022 \times 10^{23}\ at/mol} =$$

$$1{,}18 \times 10^{-23}\ cm^3/atome$$

Si l'on admet que, dans le métal, les atomes de cuivre sont assimilables à des sphères de rayon r, entassées de manières à être tangentes les unes aux autres, on peut estimer leur rayon en écrivant que :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = 1{,}18 \times 10^{-23}\ cm^3$$

soit : $r = 1{,}4 \times 10^{-8}\ cm$

En réalité, le rayon de l'atome de cuivre est un peu plus petit, car il y a des « trous » entre les sphères, qui ont été comptés dans le calcul précédent, comme faisant partie du volume de la sphère. L'analyse du cuivre aux rayons X montre que la distance des noyaux de deux atomes de cuivre voisins est de $2{,}56 \times 10^{-8}$ cm, ce qui signifie que les atomes de cuivre peuvent être assimilés à des sphères de rayon $1{,}28 \times 10^{-8}$ cm, valeur en bon accord avec l'estimation précédente.

abscisse, les masses atomiques par les numéros atomiques, puisque l'on sait maintenant que la périodicité des propriétés est fonction du numéro atomique plutôt que de la masse atomique. On constate facilement, en observant cette courbe, que le volume molaire à l'état solide[52] est une fonction périodique du numéro atomique : les alcalins correspondent aux pointes de la courbe et, d'un alcalin à l'autre, l'allure des variations se répète. Cette courbe présente cependant surtout un intérêt historique, car les données qu'elle fournit sont à la fois peu précises et difficiles à interpréter. Pour connaître les dimensions géométriques d'un atome, on procède à l'heure actuelle à des analyses aux rayons X, qui permettent de mesurer la distance séparant les noyaux de deux atomes voisins. Par ailleurs, les dimensions géométriques des atomes d'un élément donné dépendent non seulement de la position qu'occupe celui-ci dans la classification, mais aussi de la nature des liaisons impliquées. C'est pourquoi, comme nous allons le voir, on est amené à définir autant de types différents de dimensions géométriques qu'il y a de types différents de liaisons.

4.4.2. Rayon métallique

Lorsqu'ils ne sont pas combinés, les métaux — situés à gauche et au centre de la classification — forment des solides métalliques, dont la cohésion est assurée par la liaison métallique. Sans expliquer en quoi consiste cette dernière, on peut se représenter un métal comme un empilement de sphères indéformables, tangentes les unes aux autres. Le rayon de ces sphères dures, que l'on peut considérer comme le **rayon métallique**, est égal à la moitié de la distance séparant les noyaux de deux atomes voisins. En observant les quelques valeurs de rayons métalliques données au tableau 9, on constate tout d'abord que ces rayons varient peu si on les compare au nombre d'électrons. Ainsi, du

Li 0,155	**Be** 0,112								
Na 0,190	**Mg** 0,160	**Al** 0,143							
K 0,235	**Ca** 0,197	**Sc** 0,162	**Ti** 0,147	**V** 0,134	**Cr** 0,128	**Mn** 0,127	**Fe** 0,126	**Co** 0,125	**Ni** 0,124
Rb 0,248	**Sr** 0,215	**Y** 0,180	**Zr** 0,160	**Nb** 0,146	**Mo** 0,139	**Tc** 0,136	**Ru** 0,134	**Rh** 0,134	**Pd** 0,137
Cs 0,267	**Ba** 0,222	**La** 0,187	**Hf** 0,159	**Ta** 0,146	**W** 0,139	**Re** 0,137	**Os** 0,135	**Ir** 0,135	**Pt** 0,138

TABLEAU 9

Rayons métalliques de quelques éléments, en nanomètres

lithium ($Z = 3$) au cæsium ($Z = 55$), le nombre d'électrons est environ 20 fois plus grand, alors que le rayon métallique n'a même pas doublé. Cela s'explique par le fait que l'accroissement de la charge nucléaire et l'accroissement du nombre des électrons ont des effets inverses, qui se compensent en grande partie. **Pour les éléments d'une même période**, on peut voir que **le rayon métallique diminue lorsque *Z* augmente**. Ceci s'explique de la même façon que l'augmentation de l'énergie de 1re ionisation qui va de pair : du fait que la charge du noyau augmente, mais que le nombre d'électrons de cœur reste constant, le noyau retient les électrons plus près de lui, et le rayon diminue. **Pour les éléments d'un même groupe, le rayon métallique augmente lorsque *Z* augmente**, ce qui s'explique encore de la même façon que la diminution de l'énergie de 1re ionisation qui va de pair : comme les électrons de cœur et les protons s'ajoutent dans ce cas en nombre égal, leurs effets se compensent, et l'augmentation du rayon métallique peut être attribuée à l'accroissement du nombre quantique *n* des électrons de valence.

4.4.3. Rayon ionique

Les composés ioniques, toujours solides à la température ambiante, peuvent aussi être considérés comme formés d'un empilement de sphères indéformables, constituées par les ions positifs et les ions négatifs : le rayon de ces sphères est appelé **rayon ionique**. Les ions positifs et les ions négatifs alternent évidemment les uns avec les autres, et ils sont agencés de façon que les ions voisins de charges opposées soient tangents entre eux (figure 35). Dans ces conditions, la distance des noyaux A et B de deux ions voisins, de charges opposées, est égale à la somme du rayon de l'ion positif et du rayon de l'ion négatif, soit :

$$r_{AB} = r_+ + r_-$$

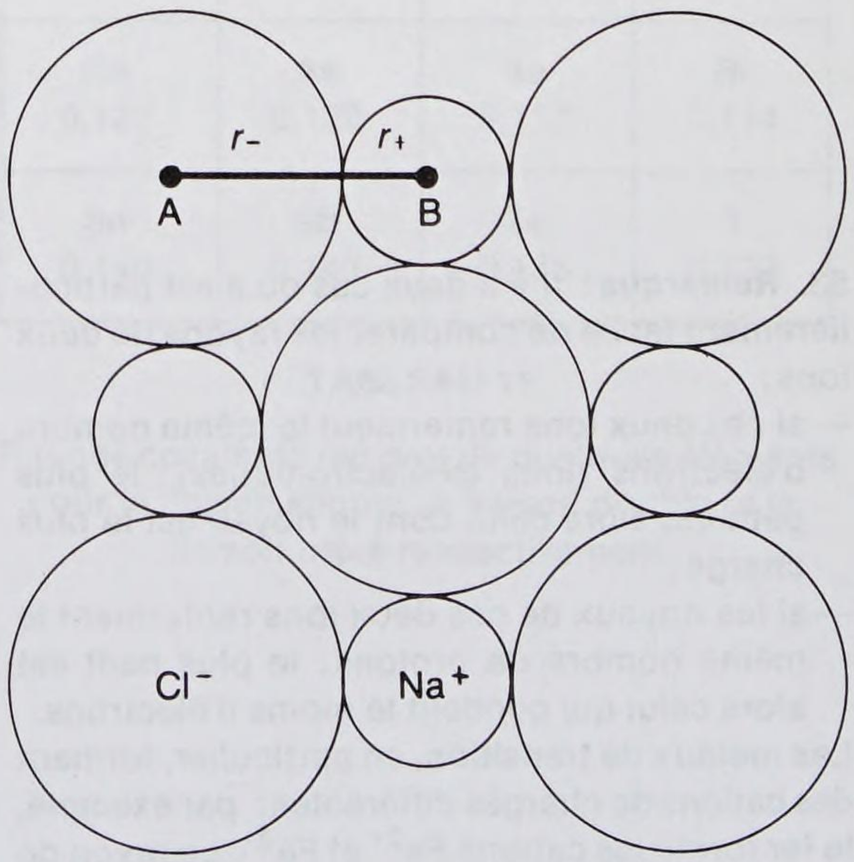


FIGURE 35

Disposition des ions dans un plan du cristal ionique NaCl

		Li^+ 0,060	Be^{2+} 0,035	
O^{2-} 0,140	F^- 0,135	Na^+ 0,095	Mg^{2+} 0,065	Al^{3+} 0,050
S^{2-} 0,184	Cl^- 0,181	K^+ 0,133	Ca^{2+} 0,099	Sc^{3+} 0,08
Se^{2-} 0,198	Br^- 0,195	Rb^+ 0,148	Sr^{2+} 0,112	Y^{3+} 0,089
Te^{2-} 0,221	I^- 0,216	Cs^+ 0,169	Ba^{2+} 0,134	La^{3+} 0,115

TABLEAU 10

Rayons de quelques ions en nanomètres

Les valeurs des rayons ioniques données au tableau 10 permettent de faire les observations suivantes :

— **les rayons ioniques des cations sont très inférieurs aux rayons métalliques des mêmes éléments**. Par exemple, le rayon métallique de Na est de 0,190 mm, alors que le rayon ionique de Na^+ est de 0,095 mm. Cette diminution est tout à fait normale, puisque la formation de l'ion Na^+ correspond à la perte, pour l'atome Na, de l'électron le plus éloigné du noyau ;

— de façon générale, **les rayons des ions négatifs sont plus grands que les rayons des ions positifs**, ce qui est également facile à comprendre. Alors que le rayon diminue lorsqu'un atome neutre se transforme en ion positif (puisqu'il y a perte d'électron(s) sans variation de la charge du noyau), ce même rayon est censé augmenter lorsqu'un atome neutre se transforme en ion négatif (puisqu'il y a gain d'électron(s) sans variation de la charge du noyau) ;

— **les rayons des ions constituant une série isoélectronique** (même nombre d'électrons) **diminuent lorsque *Z* augmente**. Par exemple, les ions O^{2-}, F^-, Na^+, Mg^{2+} et Al^{3+} constituent une série isoélectronique, puisqu'ils renferment tous 10 électrons : on constate bien que le rayon de ces ions diminue de O^{2-} à Al^{3+}. Pour un nombre donné d'électrons, il est normal en effet que le rayon de l'ion diminue lorsqu'il y a plus de protons dans le noyau pour attirer les électrons [53] ;

— **les rayons des ions, de charges identiques, formés par les éléments d'un même groupe, augmentent lorsque *Z* augmente**. Comme dans le cas des rayons métalliques des éléments d'un même groupe, qui augmente aussi avec *Z*, l'accroissement du rayon ionique est peu important en comparaison de l'accroissement du nombre des électrons : Par exemple, de Li^+ à Cs^+, le nombre des électrons est 27 fois plus grand, alors que le rayon ionique est seulement 2,8 fois plus grand. La faible augmentation, avec *Z*, du rayon ionique des éléments d'un même groupe s'explique par le fait que, même si l'effet des électrons qui s'ajoutent est à peu près compensé par l'effet des protons qui s'ajoutent, le nombre quantique *n* des électrons les plus éloignés du noyau augmente lorsque *Z* augmente.

53. **Remarque** : Il y a deux cas où il est particulièrement facile de comparer les rayons de deux ions :

— si ces deux ions renferment le même nombre d'électrons (ions isoélectroniques) : le plus petit est alors celui dont le noyau est le plus chargé ;

— si les noyaux de ces deux ions renferment le même nombre de protons : le plus petit est alors celui qui contient le moins d'électrons.

Les métaux de transition, en particulier, forment des cations de charges différentes : par exemple, le fer forme les cations Fe^{2+} et Fe^{3+}. Le rayon de Fe^{3+} (0,064 nm) est évidemment plus petit que le rayon de Fe^{2+} (0,074 nm), puisque Fe^{3+} contient un électron de moins pour un même nombre de protons.

4.4.4. Rayon covalent

Lorsque des atomes entre lesquels il existe une différence d'électronégativité nulle, ou faible, s'unissent, ce ne sont pas des liaisons ioniques qui s'établissent, mais des liaisons covalentes non polaires, ou covalentes polaires. Nous avons vu précédemment que les deux atomes de chlore d'une molécule Cl_2 sont unis par une liaison covalente non polaire, tandis que l'atome d'hydrogène et l'atome de chlore d'une molécule HCl sont unis par une liaison covalente polaire. La distance qui sépare les noyaux de deux atomes liés par une liaison covalente, non polaire ou polaire, est égale à la somme des **rayons covalents** de ces atomes. Ainsi, la distance qui sépare les deux atomes de chlore de la **molécule Cl_2** est égale au **double du rayon covalent du chlore**, tandis que la distance qui sépare les noyaux de l'atome d'hydrogène et de l'atome de chlore de la **molécule HCl** est égale à la **somme du rayon covalent de l'hydrogène et du rayon covalent du chlore**.

Il y a aussi des atomes susceptibles de former des liaisons covalentes multiples. C'est notamment le cas du carbone et de l'azote qui peuvent former des liaisons covalentes simples, comme l'hydrogène et le chlore dans les molécules HCl et Cl_2, et également des liaisons covalentes **doubles** ou des liaisons covalentes **triples**. Par exemple, dans la molécule N_2, les deux atomes d'azote sont unis par une liaison covalente triple, constituée de **trois doublets d'électrons**, tandis que dans la molécule CO_2, l'atome de carbone est lié à chaque atome d'oxygène par une liaison covalente double, constituée de **deux doublets d'électrons** (diagrammes ci-contre). On est ainsi amené à distinguer le rayon covalent pour la liaison simple, le rayon covalent pour la liaison double et le rayon covalent pour la liaison triple. Comme on peut le constater au tableau 11, le rayon covalent d'un atome donné diminue de la liaison simple à la liaison double, puis à la liaison triple. Nous verrons en effet en étudiant la liaison covalente que, plus il y a de doublets mis en commun entre deux atomes, plus la liaison est solide, et plus les noyaux sont rapprochés. Les valeurs données au tableau 11 montrent, par ailleurs, que les variations des rayons covalents obéissent aux mêmes tendances que celles observées pour les rayons métalliques et pour les rayons ioniques :

— **pour les éléments d'une même période, le rayon covalent diminue lorsque *Z* augmente** ; cela s'explique par le fait que la charge du noyau s'accroît, tandis que le nombre d'électrons de cœur ne varie pas ;

— **pour les éléments d'un même groupe, le rayon covalent augmente lorsque *Z* augmente** ; cela s'explique par le fait que le nombre quantique *n* des électrons externes s'accroît.

N ⁝⁝ N

Diagramme de N_2

O ⁝⁝ C ⁝⁝ O

Diagramme de CO_2

C 0,0772 0,0667 0,0603	**N** 0,075 0,062 0,055	**O** 0,073 0,062	**F** 0,071
Si 0,118 0,107	**P** 0,110 0,100	**S** 0,102 0,094	**Cl** 0,099
Ge 0,122	**As** 0,122	**Se** 0,117	**Br** 0,114
Sn 0,140	**Sb** 0,143	**Te** 0,135	**I** 0,133

TABLEAU 11

Rayons covalents (en nm) de quelques éléments pour la liaison simple, la liaison double et la liaison triple respectivement

4.4.5. Rayons de Van der Waals

Presque toutes les substances peuvent exister à l'état liquide et à l'état solide, si on les refroidit suffisamment. Par exemple, le diazote N_2 est gazeux à la température ambiante, mais il est solide à des températures inférieures à – 210° C. Dans le solide constitué de molécules N_2, celles-ci sont entassées les unes contre les autres, et il existe des liaisons qui les unissent entre elles : ces liaisons sont appelées **liaisons de Van der Waals**, du nom du chercheur qui les a étudiées. Les liaisons de Van der Waals sont très fragiles en comparaison des liaisons

Rayon / Élément	Rayon covalent (liaison simple) en nm	Rayon de Van der Waals en nm
F	0,071	0,155
Cl	0,099	0,180
Br	0,14	0,190
I	0,133	0,195

TABLEAU 12

Comparaison du rayon de Van der Waals et du rayon covalent des halogènes

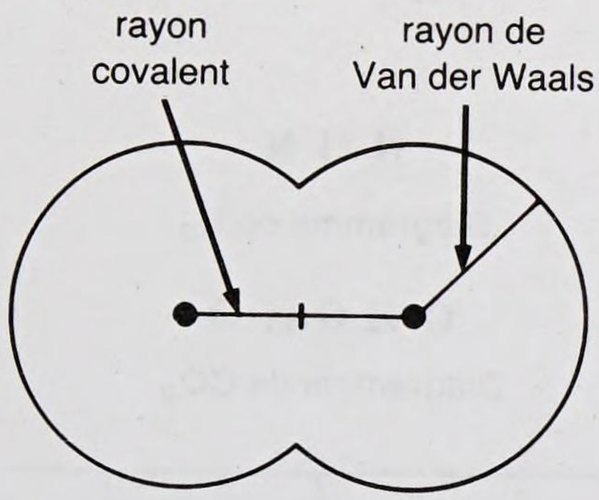


FIGURE 36

Représentation schématique de la molécule Cl_2

covalentes (nous verrons pourquoi au module suivant). En outre, la distance qui sépare les noyaux de deux atomes de chlore voisins appartenant à deux molécules voisines est beaucoup plus grande que celle qui sépare les noyaux de deux atomes de chlore appartenant à la même molécule. Autrement dit, la taille du même atome de chlore n'est pas la même dans toutes les directions : elle est beaucoup plus petite dans la direction de la liaison covalente que dans les autres directions. La taille de l'atome de chlore dans la direction de la liaison covalente est indiquée par le rayon covalent. Sa taille dans les autres directions, où peuvent s'établir des liaisons de Van der Waals, est indiquée par le **rayon de Van der Waals**. Celui-ci est égal à la moitié de la distance qui sépare les noyaux de deux atomes de chlore voisins appartenant à deux molécules différentes. Les valeurs données au tableau 12, pour les halogènes, montrent que le rayon de Van der Waals est nettement plus grand que le rayon covalent pour la liaison simple. Cela peut s'interpréter en admettant que la formation de la liaison covalente entre deux atomes s'accompagne d'une interpénétration des nuages électroniques, laquelle se produit évidemment dans la direction de la liaison covalente (figure 36).

QUESTIONS ET EXERCICES

A. De la théorie atomique de Dalton à la mécanique quantique

A-1. Quelle est la loi stipulant que la composition d'une espèce chimique donnée est invariable, quelle que soit son origine ?

A-2. Quelle est la loi stipulant que la masse totale des produits d'une réaction chimique est égale à la masse totale des réactifs ?

A-3. Environ combien de temps, après sa publication, la théorie atomique de Dalton fut-elle adoptée par l'ensemble de la communauté scientifique ?

A-4. De quoi est constitué le rayonnement cathodique ?

A-5. Comment appelle-t-on les ondes dont est constituée la lumière ?

A-6. Comment appelle-t-on l'état de plus basse énergie d'un atome ?

A-7. Qui est l'auteur du modèle de l'atome décrivant celui-ci comme une sphère portant une charge positive distribuée uniformément, à l'intérieur de laquelle les électrons seraient répartis à la manière de raisins secs dans un gâteau ?

A-8. Qui eut le premier l'idée de représenter les éléments et les composés chimiques à l'aide de symboles, et de construire la première échelle de masses atomiques ?

A-9. Comment désigne-t-on l'ensemble des radiations électromagnétiques connues ?

A-10. Comment appelle-t-on la lumière constituée de toutes les fréquences du visible ?

A-11. Quelle théorie scientifique a permis d'interpréter la loi de Balmer ?

A-12. Comment qualifie-t-on un atome ne se trouvant pas à son état fondamental ?

A-13. Comment s'appelle le modèle de l'atome qui a permis une interprétation satisfaisante de l'expérience de Geiger, Mardsen et Rutherford ?

A-14. Si l'on grossissait l'ensemble d'un atome jusqu'à ce que son noyau ait atteint la taille d'une orange, à quoi pourrait se comparer la taille globale de l'atome ?

A-15. Comment appelle-t-on, respectivement, une radiation électromagnétique constituée d'une seule fréquence, et une radiation électromagnétique constituée de plusieurs fréquences ?

A-16. Qu'est-ce qui provoqua l'adhésion générale de la communauté scientifique à la théorie atomique de Dalton ?

A-17. Quels sont les noms des cinq séries constituant le spectre de l'hydrogène, et dans quel domaine du spectre électromagnétique chacune d'elles est-elle située ?

A-18. Comment s'appelle l'hypothèse, retenue par Bohr, introduisant la discontinuité de l'énergie de l'électron et la discontinuité du rayon de son orbite ?

A-19. En envoyant un faisceau d'électrons sur un cristal de nickel, Davisson et Germer obtinrent des figures de diffraction. Quelle hypothèse cela confirmait-il ?

A-20. Comment appelle-t-on l'instrument permettant d'analyser une radiation polychromatique ?

A-21. Quelle est la couleur de la lumière émise par l'hydrogène excité ?

A-22. Comment s'appelle le phénomène au cours duquel on utilise des radiations électromagnétiques pour extraire des électrons d'une surface métallique ?

A-23. Comment appelle-t-on un quanta d'énergie lumineuse ?

A-24. À l'aide de quoi peut-on identifier n'importe quel élément, sans risques d'erreur ?

A-25. En plus d'être entiers, positifs, et différents de zéro, quelle est la contrainte générale à laquelle sont soumis les paramètres m et n de la relation 6 ?

A-26. Comment appelle-t-on, respectivement, la mécanique applicable à l'échelle macroscopique, et la mécanique conçue pour l'échelle atomique ?

A-27. Quelles grandeurs doit-on pouvoir connaître, en même temps et de façon suffisamment précise, pour être en mesure de prédire la trajectoire d'une particule ?

A-28. Quel instrument peut être considéré comme une application de la théorie de l'onde associée de De Broglie ?

A-29. De combien de raies est constitué le spectre visible de l'hydrogène, et quelles sont les couleurs de ces raies ?

A-30. Nommez trois éléments qui ont été découverts grâce à leur spectre ?

A-31. Quel aspect du modèle de Bohr ne se retrouve pas dans le modèle de l'atome conçu dans le cadre de la mécanique quantique ?

A-32. Qu'est-ce qui, en mécanique quantique, renferme les renseignements que l'on peut avoir sur une particule ?

A-33. Qui eut l'idée de construire un modèle de l'atome duquel serait éliminé tout ce qui n'est pas observable, en particulier la trajectoire de l'électron ?

A-34. En mécanique quantique, par quoi remplace-t-on le concept d'orbite du modèle de Bohr ?

A-35. Quelle est la signification physique de la valeur, en un point donné de l'espace, du carré du module de la fonction d'onde associée à une particule ?

A-36. Quel est l'ordre de grandeur :

a) du rayon de l'atome ?
b) du rayon du noyau de l'atome ?
c) du rapport rayon du noyau/rayon de l'atome ?
d) du rapport volume du noyau/volume de l'atome ?

A-37. Comment appelle-t-on :

a) la distance séparant deux crêtes consécutives d'une onde ?
b) le temps que met une onde pour parcourir une longueur d'onde ?
c) le nombre de longueurs d'onde qu'une onde parcourt en une seconde ?

A-38. De quel domaine du spectre électromagnétique font partie :

a) les radiations d'énergie immédiatement supérieure à celle des radiations visibles ?
b) les radiations d'énergie immédiatement inférieure à celle des radiations visibles ?
c) les radiations d'énergie la plus élevée ?

A-39. Quelle est la couleur du visible :

a) la plus déviée par le prisme ?
b) correspondant à l'énergie la plus élevée ?
c) correspondant à l'énergie la plus faible ?

A-40. Nommez un type d'expérience dans lequel se manifeste :

a) le caractère ondulatoire de la lumière ;
b) le caractère corpusculaire de la lumière.

A-41. À chaque hypothèse, théorie, principe ou découverte énumérés ci-dessous, associez l'un des noms et l'une des dates suivantes :

Noms : Planck, Heisenberg, Dalton, Lavoisier, Mendeleïev, Thomson, Balmer, Einstein, Rutherford, De Broglie, Millikan, Bohr, Loschmidt.

Dates : 1869, 1905, 1924, 1900, 1808, 1913, 1865, 1927, 1897, 1885, 1783, 1909, 1911.

a) mesure de la charge de l'électron ;
b) loi de conservation de la masse ;
c) hypothèse de la quantification ;
d) théorie atomique ;
e) hypothèse du photon ;
f) première évaluation de la constante d'Avogadro ;
g) théorie de l'onde associée ;
h) mesure du rapport $|e|/m$ de l'électron ;
i) loi permettant de retrouver les fréquences du spectre de l'hydrogène ;
j) classification périodique ;
k) principe d'incertitude ;
l) découverte du noyau de l'atome ;
m) utilisation de l'hypothèse de la quantification dans l'élaboration d'un modèle de l'atome d'hydrogène.

A-42. Les énoncés suivants sont-ils vrais ou faux ?

a) quelle que soit leur nature, les ondes transportent toujours de l'énergie ;
b) on dit qu'il y a décharge électrique lorsqu'un courant d'électrons se déplace sans le support d'un conducteur ;
c) selon la théorie atomique de Dalton, un atome est une particule indivisible ;
d) des expériences réalisées au cours des dernières années sont en contradiction avec les prédictions de la mécanique quantique ;
e) les rayons X sont les radiations les plus énergétiques que l'on connaisse à l'heure actuelle ;
f) les radiations électromagnétiques les plus énergétiques sont celles dont la vitesse est la plus élevée ;
g) une relation empirique ne repose pas sur une théorie scientifique, mais sur la seule analyse des faits ;
h) c'est en se basant sur l'ordre des masses atomiques croissantes, et non sur l'ordre des numéros atomiques croissants, que Mendeleïev construisit sa première classification périodique ;
i) quelle que soit leur nature, les ondes peuvent toujours se déplacer dans le vide ;
j) plus une radiation électromagnétique est déviée par un prisme, plus sa fréquence est faible ;
k) la différence entre une onde mécanique et une onde électromagnétique réside dans le fait que la première transporte de la matière, et que la seconde transporte de l'énergie.

A-43. Les énoncés suivants concernant le modèle de Bohr sont-ils vrais ou faux ?

a) en supposant que l'énergie de l'électron ne varie pas lorsqu'il décrit une orbite circulaire, Bohr a passé outre aux lois de l'électromagnétisme ;
b) d'après le modèle de Bohr, l'hypothèse de la quantification s'applique à la fois à l'énergie de l'électron et au rayon de l'orbite qu'il décrit ;
c) lorsque l'électron décrit une orbite circulaire de Bohr, on dit qu'il se trouve dans un état stationnaire d'énergie, parce que son énergie ne varie pas ;
d) les relations 9 et 10 indiquent que c'est aux rayons les plus grands que correspondent les plus petites énergies ;
e) le modèle de Bohr est une théorie, tandis que la loi de Balmer est une loi empirique ;
f) le modèle de Bohr permet d'interpréter les raies visibles du spectre de l'hydrogène, mais la mécanique quantique est nécessaire pour interpréter les raies situées dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge ;
g) plus n augmente, moins il y a d'écart entre les rayons des orbites de Bohr ;
h) d'après le modèle de Bohr, l'énergie de l'électron est d'autant plus grande que celui-ci est plus éloigné du noyau ;
i) d'après le modèle de Bohr, l'électron se trouve toujours dans un état stationnaire d'énergie, sauf lorsqu'il passe d'une orbite à une autre ;
j) plus n augmente, plus les écarts augmentent entre les énergies permises à l'électron ;
k) c'est pour expliquer la discontinuité du spectre de l'hydrogène que Bohr a supposé l'existence d'une suite discontinue de valeurs permises à l'énergie de l'électron.

A-44. Calculez :

a) la longueur d'onde d'une radiation de fréquence $6{,}7 \times 10^{8}\ s^{-1}$;
b) la fréquence d'une radiation de longueur d'onde $4{,}8 \times 10^{-12}$ m ;
c) l'énergie d'une radiation de fréquence $3{,}6 \times 10^{9}\ s^{-1}$;
d) la fréquence d'une radiation de longueur d'onde $9{,}2 \times 10^{-7}$ cm ;
e) l'énergie d'une radiation de longueur d'onde $8{,}2 \times 10^{-8}$ m ;
f) la fréquence d'une radiation d'énergie $2{,}1 \times 10^{-14}$ J ;
g) la longueur d'onde d'une radiation d'énergie $5{,}2 \times 10^{-22}$ J ;

A-45. D'après le modèle de Bohr :

a) quelles sont les valeurs extrêmes des énergies permises à l'électron ?
b) quelles sont les valeurs extrêmes des rayons des orbites permises à l'électron ?
c) combien faudrait-il fournir d'énergie pour extraire d'un atome d'hydrogène un électron se trouvant à l'état fondamental ?

A-46. Calculez :

a) le rayon de la deuxième orbite de Bohr ;
b) l'énergie de l'électron lorsqu'il décrit la quatrième orbite de Bohr ;
c) le rang de l'orbite de Bohr de rayon $1{,}3 \times 10^{-7}$ cm ;
d) le rang de l'orbite de Bohr correspondant à une énergie de $-2{,}4 \times 10^{-19}$ J ;
e) l'énergie nécessaire pour extraire l'électron de l'atome d'hydrogène, si cet électron occupe la cinquième orbite de Bohr ;
f) la longueur d'onde de la radiation émise lorsque l'électron de l'atome d'hydrogène passe de la quatrième à la première orbite de Bohr.

A-47. En appliquant la relation 5, calculez la fréquence de la raie turquoise du spectre de l'hydrogène.

A-48. Sachant qu'une radiation de fréquence $2{,}3 \times 10^{14} s^{-1}$ appartient à la série de Pashen, calculez la valeur de n correspondante en appliquant la relation 6.

A-49. On considère un atome d'hydrogène dont l'électron décrit à un instant initial la cinquième orbite de Bohr. En supposant que cet électron émet une radiation de fréquence $6{,}9 \times 10^{14}\ s^{-1}$, calculez ou indiquez :

a) l'énergie de la radiation émise ;
b) la diminution d'énergie subie par l'électron à la suite de l'émission de cette radiation ;
c) l'énergie de l'électron après l'émission de cette radiation ;
d) le niveau n de l'électron après l'émission de cette radiation ;
e) le domaine du spectre électromagnétique dans lequel se trouve la radiation émise.

A-50. Sachant que l'électron d'un atome d'hydrogène a émis une radiation d'énergie égale à $4{,}1 \times 10^{-19}$ J, et que cette radiation est visible, trouvez :

a) l'énergie de l'électron à la suite de l'émission de cette radiation ;
b) l'énergie initiale de l'électron ;
c) la valeur de n correspondant au niveau initial de l'électron ;
d) la couleur de la radiation émise.

A-51. Si l'électron d'un atome d'hydrogène se trouvant à l'état fondamental absorbe $2{,}09 \times 10^{-18}$ J, quelle orbite de Bohr atteint-il ?

A-52. Bien qu'une telle supposition ne soit pas du tout réaliste, supposons que l'on ait, dans un tube de verre scellé, une collection (un grand nombre) d'atomes d'hydrogène se trouvant tous dans un état excité correspondant à $n = 3$. Combien de radiations différentes pourrait-on observer, par suite du retour spontané des électrons à l'état fondamental, et quelles seraient les fréquences de ces diverses radiations ?

A-53. Quelle est la longueur d'onde de la 3e raie de la série de Lyman, de la 3e raie de la série de Balmer et de la 3e raie de la série de Pashen ?

A-54. Quelle est la couleur de la raie du spectre de l'hydrogène d'énergie égale à $4{,}6 \times 10^{-19}$ J ?

A-55. Sachant que l'électron d'un atome d'hydrogène a émis une radiation visible, et que la valeur de n n'a varié que d'une unité, identifiez la série à laquelle appartient cette radiation, le rang occupé par la radiation dans cette série, et la couleur correspondante.

B. Modèle de l'atome selon la mécanique quantique

B-1. Combien de nombres quantiques sont nécessaires pour définir un état permis de l'électron ?

B-2. Combien de nombres quantiques sont nécessaires pour identifier une orbitale permise à l'électron ?

B-3. Quel est le symbole de l'orbitale correspondant à chaque ensemble suivant de nombres quantiques :

a) $n = 3$; $l = 2$ et $m = -1$
b) $n = 4$; $l = 1$ et $m = 0$
c) $n = 6$; $l = 0$ et $m = 0$
d) $n = 5$; $l = 3$ et $m = +3$

B-4. Quel est le symbole de l'état quantique correspondant à chaque ensemble suivant de nombres quantiques :

a) $n = 4$; $l = 3$; $m = -2$ et $s = -1/2$
b) $n = 1$; $l = 0$; $m = 0$ et $s = +1/2$
c) $n = 3$; $l = 1$; $m = +1$ et $s = -1/2$
d) $n = 5$; $l = 2$; $m = 0$ et $s = +1/2$

B-5. À combien d'orbitales différentes un électron a-t-il accès lorsque :

a) $n = 3$
b) $n = 7$
c) $n = 2$ et $l = 1$
d) $n = 5$ et $l = 0$
e) $n = 4$; $l = 2$ et $m = -1$
f) $n = 6$; $l = 3$ et $m = -3$

B-6. Combien y a-t-il d'états différents permis à un électron lorsque :

a) $n = 5$
b) $n = 1$
c) $n = 4$ et $l = 3$
d) $n = 6$ et $l = 0$
e) $n = 3$; $l = 1$ et $m = +1$
f) $n = 7$; $l = 2$ et $m = -2$
g) $n = 2$; $l = 1$; $m = -1$ et $s = +1/2$
h) $n = 4$; $l = 3$; $m = -3$ et $s = -1/2$

B-7. Quels sont les symboles de toutes les orbitales permises à l'électron lorsque :

a) $n = 2$
b) $n = 4$
c) $n = 3$ et $l = 2$
d) $n = 5$ et $l = 0$
e) $n = 6$; $l = 3$ et $m = -2$
f) $n = 7$; $l = 1$ et $m = 0$

B-8. Quels sont les symboles de tous les états permis à un électron lorsque :

a) $n = 3$
b) $n = 1$
c) $n = 4$ et $l = 2$
d) $n = 6$ et $l = 1$
e) $n = 5$; $l = 3$ et $m = -2$
f) $n = 2$; $l = 1$ et $m = 0$
g) $n = 5$; $l = 3$; $m = -1$ et $s = -1/2$
h) $n = 7$; $l = 0$; $m = 0$ et $s = +1/2$

B-9. Lesquels des états suivants ne peuvent exister ?

$3d_{+2}$, $\overline{2d_{-1}}$, $5f_{-3}$, $\overline{6s}$, $7p_{-2}$, $3f_{+1}$, $\overline{7f_0}$, $\overline{5d_{+3}}$, $\overline{5p_{+1}}$, 9s, $6f_{-4}$, $4p_o$

B-10. Combien y a-t-il d'orbitales différentes permises, et d'états quantiques permis, à l'électron d'un atome d'hydrogène dont l'énergie égale $-6{,}1 \times 10^{-20}$ J ?

B-11. Parmi toutes les orbitales auxquelles l'électron a accès, combien y a-t-il de formes différentes lorsque :

a) $n = 3$
b) $n = 5$ et $l = 1$
c) $n = 7$ et $m = 0$
d) $n = 4$ et $m = +2$

B-12. Quelle énergie faut-il fournir pour extraire l'électron d'un atome d'hydrogène, si cet électron occupe :

a) l'orbitale $2p_{+1}$
b) l'orbitale 3s
c) l'orbitale $3d_{-2}$
d) l'orbitale $7f_{-1}$
e) l'orbitale $7p_0$

B-13. Si $m = +3$, quelles sont toutes les valeurs permises à n et à l ?

B-14. Comment s'appelle le principe stipulant qu'un même atome ne peut contenir deux électrons se trouvant dans le même état quantique ?

B-15. Quelles sont toutes les valeurs entières, positives et différentes de zéro, interdites à n si :

a) $l = 2$
b) $l \geqslant 3$
c) $3 \leqslant l \leqslant 7$

B-16. Les énoncés suivants concernant les nombres quantiques sont-ils vrais ou faux ?

a) un nombre quantique ne peut prendre que des valeurs entières ;
b) les trois nombres quantiques n, l et m suffisent à expliquer les raies présentes dans les spectres ;
c) un électron dont le nombre quantique l est égal à 3 a accès à trois orbitales de formes différentes ;
d) le nombre quantique s n'a pas été trouvé par les spectroscopistes, mais découvert lors de la résolution des équations de la mécanique quantique ;
e) un électron dont le nombre quantique n est élevé ne peut décrire une orbitale de forme simple, comme une orbitale sphérique ;
f) un nombre quantique ne peut prendre qu'une suite discontinue de valeurs ;
g) il existe trois orientations différentes pour une orbitale 2p, cinq orientations différentes pour une orbitale 3p, sept orientations différentes pour une orbitale 4p, et ainsi de suite ;
h) les valeurs permises aux nombres quantiques, trouvées théoriquement grâce à la résolution des équations de la mécanique quantique, coïncident exactement avec celles déduites empiriquement de l'analyse des spectres.

B-17. Les énoncés suivants concernant la structure des orbitales sont-ils vrais ou faux ?

a) c'est seulement lorsque $n = 1$ qu'un électron **s** peut se trouver au voisinage immédiat du noyau ;
b) une orbitale **p** comporte toujours deux lobes, quel que soit le nombre d'électrons de l'atome considéré ;
c) quelle que soit la valeur de n, un électron décrit nécessairement une orbitale de forme sphérique si $l = 0$;
d) une orbitale **s** contient un nombre de zones nodales égal à $n - 1$;
e) une orbitale $5p_{+1}$ et une orbitale $5p_{-1}$ ont la même forme, la même taille et le même nombre de zones nodales ; seule leur orientation n'est pas la même ;
f) qu'elle appartienne à un atome d'oxygène ($Z = 8$), ou à un atome d'uranium ($Z = 92$), une orbitale 2p a toujours une forme bi-lobée et ne comporte pas de zone nodale ;
g) chacun des lobes d'une orbitale **d** contient $n - 3$ zones nodales ;
h) une orbitale **f** comprend plus de lobes qu'une orbitale **d** ;
i) pour un atome donné, la taille des orbitales 3s, 3p et 3d est approximativement la même ;
j) pour un atome donné, au fur et à mesure que n augmente, la distance moyenne au noyau d'un électron **s** augmente, mais un tel électron conserve toujours une probabilité non nulle de se trouver au voisinage immédiat du noyau.

B-18. Les énoncés suivants concernant les configurations électroniques sont-ils vrais ou faux ?

a) selon le principe de Pauli, une même orbitale ne peut être occupée que par deux électrons de spins opposés ;
b) la règle de Hund concerne le garnissage des orbitales correspondant à une même valeur de n et de l ;
c) l'ordre croissant des niveaux d'énergie (1s, 2s, 2p, etc.) est le même pour tous les atomes ;
d) quel que soit l'atome considéré, l'ensemble des orbitales d'un niveau np (2p, 3p, 4p, etc.) peut contenir au maximum six électrons ;
e) même si l'orbitale 3s d'un atome de lithium ($Z = 3$) est inoccupée lorsque celui-ci est à l'état fondamental, il est possible qu'elle le soit lorsque l'atome est dans un état excité ;
f) selon le principe de Pauli, la présence, dans un atome, d'un électron ayant un ensemble donné de nombres quantiques exclut la présence, dans ce même atome, d'un autre électron ayant exactement le même ensemble de nombres quantiques ;
g) de façon générale, la succession des niveaux d'énergie respecte l'ordre des n croissants, sauf pour les électrons situés à la périphérie de l'atome.

B-19. Les énoncés suivants concernant l'énergie des électrons et la taille des orbitales sont-ils vrais ou faux ?

a) pour un atome donné, la taille des orbitales 2p, 3p et 4p est approximativement la même ;
b) comme l'atome d'hydrogène ne possède qu'un seul électron, les diverses orbitales qu'il peut décrire ont à peu près la même taille ;
c) une orbitale 2p d'un atome d'azote ($Z = 7$) est plus petite qu'une orbitale 2p d'un atome de soufre ($Z = 16$) ;
d) l'énergie d'un électron appartenant à un atome à plusieurs électrons est en grande partie définie par n, mais elle dépend aussi de l ;
e) qu'il occupe une orbitale 3s, ou une orbitale $3p_0$, ou une orbitale $3d_{-1}$, un électron d'un atome d'hydrogène possède la même énergie ;
f) dans un atome d'aluminium ($Z = 13$), un électron occupant une orbitale 3p se trouve à un niveau d'énergie un peu plus élevé qu'un électron occupant une orbitale 3s ;
g) dans n'importe quel atome, une orbitale 3p est plus petite qu'une orbitale 2p ;
h) dans un atome de silicium ($Z = 14$), un électron occupant une orbitale 2s et un électron occupant une orbitale 2p sont également liés au noyau ;
i) dans n'importe quel atome, un électron occupant une orbitale 4s est plus facile à extraire qu'un électron occupant une orbitale 3s ;

j) pour un atome donné, la forme de toutes les orbitales de même nombre quantique l est la même, mais leur taille augmente avec n ;
k) c'est seulement dans le cas de l'atome d'hydrogène que l'énergie de l'électron est entièrement définie par n ;
l) quel que soit le nombre total d'électrons de l'atome, un électron occupant une orbitale 3d se trouve toujours à un niveau d'énergie plus élevé qu'un électron occupant une orbitale 4s ;
m) un électron occupant une orbitale 3s est plus difficile à extraire s'il appartient à un atome de sodium ($Z = 11$) que s'il appartient à un atome de potassium ($Z = 19$) ;
n) une orbitale 2p d'un atome de chlore ($Z = 17$) est plus petite qu'une orbitale 2p d'un atome de fluor ($Z = 9$) ;
o) pour les électrons internes d'un atome donné, la succession des niveaux d'énergie respecte l'ordre des n croissants.

B-20. Parmi les configurations électroniques suivantes :

A - $1s^2 2s^2 2p^6$
B - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
C - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
D - $1s^2 2s^2 2p^3$
E - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p$
F - $1s^2 2s^2 2p^5 3s$

laquelle est celle d'un atome :

a) renfermant 14 électrons au total ;
b) renfermant cinq, et seulement cinq, électrons de $n = 2$;
c) renfermant un seul électron célibataire ;
d) renfermant huit, et seulement huit, électrons de $l = 1$;
e) renfermant cinq, et seulement cinq, électrons de $n = 3$ et $l = 2$;
f) se trouvant dans un état excité ;
g) renfermant deux, et seulement deux, électrons célibataires de $l = 1$;
h) dans lequel six, et seulement six, orbitales sont complètement occupées ;
i) renfermant cinq, et seulement cinq, électrons de $l = 0$;
j) renfermant cinq, et seulement cinq, électrons de $m = 0$;
k) renfermant sept électrons de $m = +1$;
l) renfermant un seul électron de $m = +1$;
m) renfermant un seul électron de $m = +2$;
n) renfermant, à coup sûr, autant d'électrons de spin + 1/2 que d'électrons de spin - 1/2.

B-21. Écrivez la configuration électronique de l'état fondamental de chacune des espèces suivantes : K^+ ($Z = 19$), S^{2-} ($Z = 16$), Ar($Z = 18$), Ca^{2+} ($Z = 20$), Cl^- ($Z = 17$).

C. Structure de la classification périodique et propriétés périodiques

C-1. Quelle est la période la plus longue de la classification ? Combien d'éléments comprend-elle ?

C-2. Combien d'éléments le groupe IIIA comprend-il ?

C-3. Comment appelle-t-on l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome isolé ?

C-4. Quel nom donne-t-on à la série d'éléments de numéros atomiques compris entre 58 et 71 ?

C-5. Quel nom donne-t-on à la série d'éléments de numéros atomiques compris entre 90 et 103 ?

C-6. Combien de groupes comportent, respectivement, le bloc **s** et le bloc **p** ?

C-7. À quels blocs appartiennent les éléments de transition ?

C-8. Comment appelle-t-on l'énergie dégagée lorsqu'un atome isolé capte un électron ?

C-9. Quels sont les deux groupes d'éléments se transformant le plus difficilement en ions négatifs ?

C-10. Énumérez les éléments dont les affinités électroniques sont telles qu'ils forment facilement des ions négatifs ?

C-11. Comment appelle-t-on la propriété qu'a un atome d'attirer plus ou moins vers lui le doublet de liaison qui le lie à un autre atome ?

C-12. Quels sont les éléments dont les volumes molaires à l'état solide sont les plus élevés ?

C-13. Énumérez toutes les périodes de la classification ne comprenant que des éléments dont le nombre d'électrons de valence est égal au nombre d'électrons de n le plus élevé.

C-14. Énumérez tous les groupes de la classification ne comprenant que des éléments dont le nombre d'électrons de valence est égal au nombre d'électrons de n le plus élevé.

C-15. Par qui a été proposée l'échelle d'électronégativité la plus utilisée ?

C-16. Quel type de liaison peut s'établir entre deux atomes :

a) s'il n'existe entre eux aucune différence d'électronégativité ?
b) s'il existe entre eux une très grande différence d'électronégativité ?
c) s'il existe entre eux une petite différence d'électronégativité ?

C-17. Quels sont, d'après l'échelle de Pauling :

a) les trois éléments dont les électronégativités sont les plus élevées ?
b) les trois éléments dont les électronégativités sont les plus faibles ?

C-18. Classez selon l'ordre croissant des électronégativités les éléments de numéros atomiques suivants : 16, 51, 56, 38, 9, 55, 17, 49, 15.

C-19. Sachant que la masse volumique de l'aluminium solide est de 2,7 g/cm^3, calculez le volume occupé par une mole d'atomes d'aluminium à l'état solide.

C-20. En supposant que le métal aluminium est constitué d'un empilement de sphères de rayon égal à 0,143 nm :

a) calculez le volume d'un atome d'aluminium ;
b) calculez le volume d'une mole d'atomes d'aluminium à l'état solide, en négligeant les espaces vides entre les atomes ;
c) expliquez la différence entre la valeur obtenue en b) et celle obtenue à l'exercice précédent.

C-21. En utilisant le tableau 5, écrivez la configuration électronique des éléments de numéros atomiques : 16, 26, 38, 47, 71, 80, 83, 89.

C-22. Quel est le nombre d'électrons de valence, et quel est le nombre d'électrons de cœur, des éléments dont les numéros atomiques sont les suivants : 18, 40, 55, 79, 30, 12, 85, 75 ?

C-23. Quel est le numéro atomique de l'élément (considéré à l'état fondamental) :

a) appartenant à la 4^e période et au groupe VB ?
b) appartenant à la 4^e période, et possédant seulement trois électrons de $l = 2$?
c) appartenant à la 3^e période, et possédant trois électrons célibataires ?
d) appartenant à la 2^e période, et ne possédant pas d'électrons appariés parmi ses électrons de valence ?
e) appartenant au groupe des halogènes, et ne possédant que des électrons de $n = 5$ parmi ses électrons de valence ?
f) possédant 12 électrons de $m = 0$ au total, et 4 électrons de valence au total ?
g) terminant une période, et ayant au total 12 électrons de $l = 1$ parmi ses électrons de cœur ?
h) dont la configuration des électrons de valence est $5s^2 5p$?
i) de la 5^e période ayant le plus d'électrons de valence ?

C-24. Quelle est l'énergie nécessaire pour effectuer les réactions suivantes :

a) $Ca_{(g)} \rightarrow Ca^{2+}_{(g)} + 2\,e^-$

b) $V^{3+}_{(g)} \rightarrow V^{4+}_{(g)} + e^-$

c) $K^{+}_{(g)} \rightarrow K^{3+}_{(g)} + 2\,e^-$

d) $Be_{(g)} \rightarrow Be^{4+}_{(g)} + 4\,e^-$

e) $Fe^{2+}_{(g)} \rightarrow Fe^{5+}_{(g)} + 3\,e^-$

C-25. Quelle est l'énergie nécessaire pour effectuer les réactions suivantes :

a) $F^-_{(g)} \rightarrow F_{(g)} + e^-$

b) $Cl^-_{(g)} \rightarrow Cl^{2+}_{(g)} + 3\,e^-$

c) $O_{(g)} + 2\,e^- \rightarrow O^{2-}_{(g)}$

d) $Al^-_{(g)} \rightarrow Al^{3+}_{(g)} + 4\,e^-$

e) $S^-_{(g)} \rightarrow S^+_{(g)} + 2\,e^-$

C-26. Quel est le numéro atomique de l'élément :

a) de la 3^e période, dont les quatre premières énergies d'ionisation égalent environ : 500 kJ, 4600 kJ, 6900 kJ et 9500 kJ ;
b) de la 4^e période, et du bloc **s**, dont les quatre premières énergies d'ionisation égalent environ : 600 kJ, 1200 kJ, 5000 kJ et 6500 kJ ;
c) de la 2^e période, dont les quatre premières énergies d'ionisation égalent environ : 900 kJ, 1800 kJ, 14 800 kJ et 21 000 kJ ;
d) transitionnel, de la 5^e période, dont les quatre premières énergies d'ionisation égalent environ : 600 kJ, 1200 kJ, 2000 kJ, 6000 kJ.

C-27. On considère les éléments identifiés par les numéros atomiques suivants : 7, 14, 20, 55, 12, 9 :

a) classez ces éléments selon l'ordre croissant de leurs énergies de première ionisation ;

b) pour lequel de ces éléments peut-on prévoir (sans consulter les valeurs numériques) une grande différence entre l'énergie de 1re ionisation et l'énergie de 2e ionisation ?
c) pour lesquels de ces éléments peut-on prévoir (sans consulter les valeurs numériques) une grande différence entre l'énergie de 2e ionisation et l'énergie de 3e ionisation ?
d) lequel de ces éléments possède l'affinité électronique la plus élevée ?
e) lequel de ces éléments possède le plus d'électrons de valence ?
f) lesquels de ces éléments possèdent au moins deux électrons célibataires parmi leurs électrons de valence ?

C-28. En utilisant les valeurs données aux tableaux 9, 10, 11, et 12, et sachant que le rayon covalent de l'hydrogène est de 0,037 nm, et que son rayon de Van der Waals est de 0,12 nm, calculez la distance séparant :

a) les noyaux de deux ions de charges opposées voisins, dans le solide KF ;
b) les noyaux des deux atomes d'azote de la molécule N_2 ;
c) le noyau de l'atome d'oxygène de celui d'un atome d'hydrogène, dans la molécule H_2O ;
d) le noyau de l'atome de carbone de celui d'un atome d'oxygène, dans la molécule CO_2 ;
e) le noyau de l'atome de carbone de celui d'un atome d'hydrogène, dans la molécule CH_4 ;
f) les noyaux de deux atomes voisins, dans le magnésium métallique ;
g) les noyaux de deux atomes d'iode voisins, appartenant à deux molécules différentes, dans le solide I_2 ;
h) les noyaux d'un atome d'hydrogène et d'un atome de brome, voisins l'un de l'autre, mais appartenant à deux molécules différentes, dans le solide HBr.

C-29. Voici les valeurs des rayons des ions de charge + 2 pour quelques éléments de la première série de transition : Ti^{2+} : 0,094 nm ; Cr^{2+} : 0,089 nm ; Mn^{2+} : 0,080 nm ; Fe^{2+} : 0,074 nm ; Ni^{2+} : 0,069 nm. Comment peut-on interpréter l'évolution de ces valeurs lorsque Z augmente ?

C-30. Classez les espèces de chacune des séries suivantes selon l'ordre des rayons ioniques croissants :

a) Ca^{2+}, Se^{2-}, Al^{3+}, Br^-, Mg^{2+}, F^- ;
b) Cs^+, Sc^{3+}, S^{2-}, Te^{2-}, K^+, Cl^- ;
c) Cl^-, V^{2+}, Te^{2-}, I^-, V^{5+}, Ti^{2+}.

C-31. Les énoncés suivants concernant la classification périodique sont-ils vrais ou faux (en considérant toujours l'état fondamental des éléments) ?

a) lorsque Z augmente, entre $Z = 20$ et $Z = 30$, l'énergie de l'orbitale 4s diminue plus rapidement que celle des orbitales 3d ;
b) quelle que soit la période à laquelle un élément appartient, la configuration électronique de ses électrons de cœur est toujours la même que celle du gaz noble qui le précède ;
c) quelle que soit la période à laquelle ils appartiennent, tous les éléments non transitionnels ont un nombre d'électrons de valence égal au numéro du groupe dont ils font partie ;
d) bien qu'il n'y ait pas de groupe X, il existe, parmi les éléments de transition, des éléments ayant en principe 10 électrons de valence ;
e) on dit que les éléments Fe, Co et Ni forment une triade parce qu'ils possèdent des propriétés semblables ;
f) la 4e et la 5e période comprennent 9 éléments de transition, tandis que la 6e en comprend 23 ;
g) chacune des périodes de la classification commence avec le remplissage d'une orbitale **s** ;
h) le nombre quantique n des électrons **s** et des électrons **p** qui s'ajoutent au cours d'une période est toujours égal au rang de la période ;
i) les orbitales 4f se garnissent au cours de la 6e période ;
j) les lanthanides, de même que les actinides, appartiennent au groupe IIIA ;
k) le nombre quantique n des électrons **d** qui s'ajoutent au cours d'une période est inférieur de deux unités au rang de la période.

C-32. Les énoncés suivants concernant les énergies d'ionisation sont-ils vrais ou faux ?

a) de façon générale, les alcalins sont les éléments dont les énergies de première ionisation sont les plus faibles, et les gaz nobles sont les éléments dont les énergies de première ionisation sont les plus élevées ;
b) l'énergie de 4e ionisation de l'élément X est l'énergie requise pour extraire l'électron le moins lié de l'ion $X^{3+}_{(g)}$;
c) comme le chlore possède 17 protons et 10 électrons de cœur, on peut dire que ses électrons de valence sont approximativement soumis à l'attraction de 7 charges positives ;
d) lorsqu'on parcourt une période dans le sens des numéros atomiques croissants, les électrons de valence sont de moins en moins attirés par le noyau, à cause de l'accroissement des répulsions entre électrons ;
e) pour les éléments d'un même groupe, l'énergie de première ionisation varie peu, d'un élément à l'autre, parce que l'écart entre le nombre de protons et le nombre d'électrons de cœur reste constant ;
f) l'attraction de la part du noyau à laquelle sont soumis les électrons de valence est plus importante, en valeur

absolue, que la répulsion qu'ils subissent de la part des électrons de cœur ;

g) l'effet d'écran compense d'autant plus l'attraction du noyau que l'élément concerné est situé plus à gauche dans la classification ;

h) pour un nombre donné d'électrons de cœur, l'énergie de première ionisation d'un élément est d'autant plus grande que son numéro atomique est plus élevé.

D. Récapitulation

D-1. Classez les événements scientifiques suivants selon l'ordre chronologique :

A - énoncé du principe de Pauli ;
B - modèle de l'atome de Bohr ;
C - mesure de la charge de l'électron ;
D - hypothèse des couches électroniques ;
E - hypothèse du photon ;
F - principe d'incertitude d'Heisenberg ;
G - analyse empirique du spectre de l'hydrogène (loi de Balmer) ;
H - hypothèse de la quantification.

D-2. Nommez trois événements scientifiques, relatifs à la chimie, qui ont eu lieu en 1869.

D-3. Calculez la longueur d'onde de la radiation la moins énergétique de chacune des cinq séries du spectre de l'hydrogène.

D-4. Classez les orbitales suivantes selon l'ordre des tailles décroissantes :

A - l'orbitale 3s d'un atome de baryum ($Z = 56$) ;
B - l'orbitale 3s d'un atome d'aluminium ($Z = 13$) ;
C - l'orbitale 5s d'un atome de lithium ($Z = 3$) ;
D - l'orbitale 1s d'un atome d'uranium ($Z = 92$) ;
E - l'orbitale 1s d'un atome de baryum ($Z = 56$) ;
F - l'orbitale 3s d'un atome de phosphore ($Z = 15$) ;
G - l'orbitale 7s d'un atome d'hydrogène ($Z = 1$).

D-5. Les énoncés suivants concernant les nombres quantiques sont-ils vrais ou faux ?

a) si $l = 2$, il y a trois formes différentes possibles pour l'orbitale de l'électron ;
b) si $m = +4$, les valeurs permises à n sont supérieures ou égales à 4 ;
c) dans un même atome, il y a au total neuf orbitales différentes de $n = 3$;
d) dans n'importe quel atome, et si $n \geqslant 3$, il y a toujours cinq, et seulement cinq, orbitales **d** ;
e) à l'état fondamental, les orbitales 4d sont complètement occupées pour $Z = 47$, et au-delà ;
f) si $m = +2$, seules des orbitales **d** sont permises ;
g) lorsque $l = 0$, toutes les valeurs entières supérieures à 0 sont permises pour n ;
h) le fait que $s = -1/2$ n'impose aucune restriction aux valeurs des autres nombres quantiques ;
i) pour une forme donnée de l'orbitale, il suffit de connaître la valeur de n pour pouvoir déterminer le nombre de zones nodales.

D-6. Les énoncés suivants concernant les propriétés périodiques sont-ils vrais ou faux ?

a) lorsqu'il existe une très grande différence d'électronégativité entre deux éléments, ce n'est pas une liaison covalente polaire qui se forme, mais une liaison ionique ;
b) on peut prévoir qu'un élément, possédant à la fois une énergie de première ionisation élevée et une affinité électronique élevée, possédera aussi une électronégativité élevée ;
c) exception faite des gaz nobles, l'électronégativité augmente avec Z au cours d'une même période ;
d) les affinités électroniques négatives des alcalino-terreux et des gaz nobles s'expliquent par le fait que, dans les deux cas, un électron supplémentaire devrait aller occuper une orbitale de nombre quantique n plus élevé que celui des électrons les moins liés déjà présents dans l'atome ;
e) le rayon métallique augmente avec Z au cours d'une même période ;
f) lorsqu'on parcourt un groupe dans le sens des Z croissants, les électrons de valence occupent des orbitales de nombres quantiques n croissants : c'est ce qui explique la diminution graduelle des énergies de première ionisation ;
g) le rayon métallique du sodium ($Z = 11$) est plus petit que celui du potassium ($Z = 19$), mais plus grand que celui du magnésium ($Z = 12$) ;
h) à l'intérieur d'une période, les rayons covalents (pour la liaison simple) diminuent lorsque Z augmente, tandis qu'à l'intérieur d'un groupe, ils augmentent lorsque Z augmente.

D-7. Sachant que, parmi les configurations électroniques suivantes, il y a celles :

a) de l'anion formé par l'halogène de la 4^{e} période ;
b) du cation de charge $+3$ formé par un élément de la 6^{e} période ;
c) du cation de charge $+1$ formé par un élément de transition de la 4^{e} période ;
d) du cation de charge $+2$ formé par un élément non transitionnel de la 4^{e} période ;
e) du cation de charge $+1$ formé par un élément de la 2^{e} période ;

f) de l'anion de charge – 1 formé par un élément de la 2e période ;

identifiez l'ion correspondant à chacune de ces configurations :

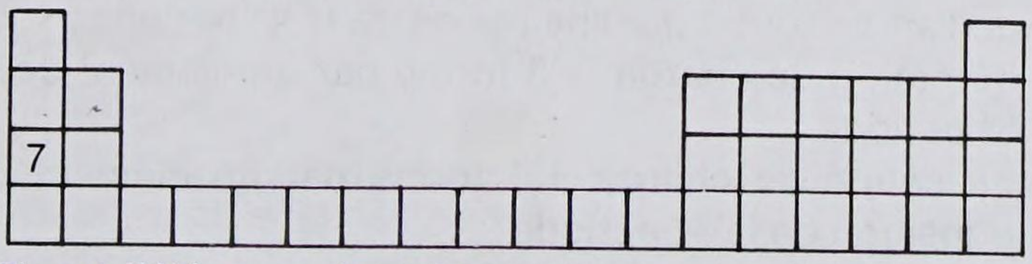
A – $1s^2$
B – $1s^2 2s^2 2p^6$
C – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
D – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$
E – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
F – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

D-8. Expliquez pourquoi le rayon de l'ion Cu^+ (0,096 nm) est plus petit que celui de l'ion K^+ (0,133 nm), bien que l'ion K^+ comporte 18 électrons, et l'ion Cu^+, 28 électrons.

D-9. Parmi les éléments identifiés à l'aide des numéros atomiques suivants : 12, 7, 15, 13, 9, 37, 11 :

a) lequel possède la plus grande énergie de première ionisation ?
b) lequel possède la plus petite énergie de première ionisation ?
c) lequel possède la plus grande électronégativité ?
d) lequel possède la plus petite électronégativité ?
e) lequel possède la plus grande affinité électronique ?
f) lequel possède la plus petite affinité électronique ?
g) pour lequel peut-on prévoir (sans consulter les valeurs numériques) le plus de différence entre la 2e et la 3e énergie d'ionisation ?
h) pour lequel peut-on prévoir (sans consulter les valeurs numériques) le plus de différence entre la 3e et la 4e énergie d'ionisation ?
i) lequel existe à l'état d'ions négatifs, dans plusieurs des composés qu'il forme ?
j) lequel, parmi les métaux, possède le rayon métallique le plus petit ?
k) lequel, parmi les non-métaux, possède le rayon covalent (liaison simple) le plus petit ?

D-10. Soient les éléments des quatre premières périodes de la classification : chacun d'eux est désigné par un nombre entre parenthèses, compris entre 1 et 36, sans rapport avec le numéro atomique de l'élément concerné. À l'aide des énoncés qui suivent, lus dans l'ordre où ils sont donnés, et s'appliquant toujours à l'état fondamental, il s'agit de les situer correctement dans la grille ci-dessous. Ex : (7) est l'alcalin de la 3e période.



(36) est l'élément dont l'énergie de première ionisation est la plus élevée ;
(22) appartient au bloc **d** et possède trois électrons de valence ;
(19) est l'élément dont l'électronégativité est la plus élevée ;
(35) est l'élément dont l'énergie de première ionisation est la plus faible ;
$(5)^{2-}$, $(19)^-$, (12), $(7)^+$, $(16)^{2+}$ et $(30)^{3+}$ sont isoélectroniques ;
(13) est l'élément de la 2e période dont l'affinité électronique est la plus faible ;
la configuration des électrons de valence de (23) est identique à celle de (9), et celui-ci est un alcalino-terreux ;
(6) est l'élément de transition ayant le plus grand nombre d'électrons de valence ;
(14) est l'élément de la 3e période possédant trois électrons célibataires ;
(28) est l'élément de la 2e période dont l'énergie de 1re ionisation est la plus faible ;
(24) est le plus petit atome de la 3e période ;
$(17)^{6+}$ ne possède aucun électron ;
(3) appartient au groupe des alcalins, mais n'en est pas un ;
(4) est l'halogène de la 4e période ;
(34) possède quatre électrons de valence et 28 électrons de cœur ;
des 36 premiers éléments, (25) est celui qui possède le plus d'électrons célibataires ;
(2) est l'élément du bloc **p** dont le numéro atomique est le plus petit ;
(11) est un élément de transition ayant le même nombre d'électrons de valence qu'un halogène ;
(15) possède 18 électrons occupant une orbitale de forme bi-lobée ;
(21) est l'élément du groupe VB dont l'énergie de 1re ionisation est la plus élevée ;
(27) possède un seul électron de valence, et deux électrons 3d de plus que l'élément qui le précède ;
(1) possède quatre électrons de valence, dont deux de $n = 4$ et deux de $n = 3$;
(20) est le plus utilisé de tous les métaux ;
(31) est un élément de transition dont le spin total égale 3/2, en valeur absolue, et dont aucune orbitale 3d n'est vide ;
(29) est l'élément du groupe de l'oxygène dont l'orbitale 1s est la plus petite ;
$(10)^{2-}$ a pour configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$;
(26) possède autant d'électrons célibataires que (10) et appartient à la même période ;
(8) occupe l'une des « cases » vides laissées par Mendeleïev ;
(33) et (18) possèdent cinq électrons de valence, et appartiennent à la même période, mais (33) est un élément de transition, et (18) un élément non transitionnel ;
(32) est un élément de la 3e période formant facilement un anion de charge – 1.

RÉPONSES

A-1. loi des proportions définies

A-2. loi de conservation de la masse

A-3. environ un siècle **A-4.** d'électrons

A-5. ondes électromagnétiques

A-6. état fondamental **A-7.** Thomson

A-8. Dalton **A-9.** spectre électromagnétique

A-10. lumière blanche **A-11.** le modèle de Bohr

A-12. excité **A-13.** modèle planétaire

A-14. à une grande ville

A-15. radiation monochromatique ; radiation polychromatique

A-16. l'obtention de valeurs concordantes de la constante d'Avogadro

A-17. série de Lyman : U.V. ; série de Balmer : visible ; série de Pashen : I.R. ; série de Brackett : I.R. ; série de Pfund : I.R.

A-18. hypothèse de la quantification

A-19. hypothèse de l'onde associée de De Broglie

A-20. spectroscope **A-21.** rosée

A-22. effet photoélectrique **A-23.** photon

A-24. le spectre de la lumière qu'il émet sous l'effet d'une excitation

A-25. $n > m$

A-26. mécanique classique ; mécanique quantique

A-27. la position et la vitesse de la particule

A-28. le microscope électronique

A-29. quatre : rouge, turquoise, indigo, violette

A-30. hélium, cæsium, rubidium

A-31. l'orbite de l'électron

A-32. la fonction d'onde **A-33.** Heisenberg

A-34. orbitale

A-35. probabilité de présence de la particule en ce point

A-36. a) 10^{-10} m b) 10^{-14} m
c) 10^{-4} d) 10^{-12}

A-37. a) longueur d'onde b) période
c) fréquence

A-38. a) ultra violet b) infrarouge
c) rayons γ

A-39. a) violet b) violet c) rouge

A-40. a) interférences b) effet photoélectrique

A-41. a) Millikan : 1909 b) Lavoisier : 1783
c) Planck : 1900 d) Dalton : 1808
e) Einstein : 1905 f) Loschmidt : 1865
g) De Broglie : 1924 h) Thomson : 1897
i) Balmer : 1885 j) Mendeleïev : 1869
k) Heisenberg : 1927 l) Rutherford : 1911
m) Bohr : 1913

A-42. a) V b) V c) V d) F e) F
f) F g) V h) V i) F j) F
k) F

A-43. a) V b) V c) V d) F e) V
f) F g) F h) V i) V j) F
k) V

A-44. a) 0,45 m b) $6{,}2 \times 10^{19}\ s^{-1}$
c) $2{,}4 \times 10^{-24}$ J d) $3{,}3 \times 10^{16}\ s^{-1}$
e) $2{,}4 \times 10^{1-18}$ J f) $3{,}2 \times 10^{19}\ s^{-1}$
g) $3{,}8 \times 10^{-4}$ m

A-45. a) $-2{,}18 \times 10^{-18}$ J et 0 J
b) $5{,}29 \times 10^{-11}$ m et ∞ c) $2{,}18 \times 10^{-18}$ J

A-46. a) $2{,}12 \times 10^{-10}$ m b) $-1{,}36 \times 10^{-19}$ J
c) 5^e d) 3^e
e) $8{,}7 \times 10^{-20}$ J f) $9{,}7 \times 10^{-8}$ m

A-47. $6{,}17 \times 10^{14}\ s^{-1}$ **A-48.** $n = 5$

A-49. a) $4{,}6 \times 10^{-19}$ J b) $4{,}6 \times 10^{-19}$ J
c) $-5{,}5 \times 10^{-19}$ J d) 2
e) visible

A-50. a) $-5{,}45 \times 10^{-19}$ J b) $-1{,}4 \times 10^{-19}$ J
c) 4 d) turquoise

A-51. 5e

A-52. trois : $2{,}92 \times 10^{15}\ s^{-1}$; $4{,}57 \times 10^{14}\ s^{-1}$; $2{,}47 \times 10^{15}\ s^{-1}$

A-53. $9{,}73 \times 10^{-8}$ m ; $4{,}34 \times 10^{-7}$ m ; $1{,}09 \times 10^{-6}$ m

A-54. indigo

A-55. série de Balmer ; 1re raie ; rouge

B-1. quatre

B-2. trois

B-3. a) $3d_{-1}$ b) $4p_0$ c) $6s$ d) $5f_{+3}$

B-4. a) $\overline{4f_{-2}}$ b) $1s$ c) $\overline{3p_{+1}}$ d) $5d_0$

B-5. a) 9 b) 49 c) 3 d) 1 e) 1 f) 1

B-6. a) 50 b) 2 c) 14 d) 2 e) 2 f) 2
g) 1 h) 1

B-7. a) $2s, 2p_{+1}, 2p_0, 2p_{-1}$
b) $4s, 4p_{+1}, 4p_0, 4p_{-1}, 4d_{+2}, 4d_{+1}, 4d_0, 4d_{-1}, 4d_{-2}, 4f_{+3}, 4f_{+2}, 4f_{+1}, 4f_0, 4f_{-1}, 4f_{-2}, 4f_{-3}$
c) $3d_{+2}, 3d_{+1}, 3d_0, 3d_{-1}, 3d_{-2}$
d) 5s e) $6f_{-2}$ f) $7p_0$

B-8. a) $3s, \overline{3s}, 3p_{+1}, \overline{3p_{+1}}, 3p_0, \overline{3p_0}, 3p_{-1}, \overline{3p_{-1}}, \overline{3d_{+2}}, 3d_{+2}, \overline{3d_{+1}}, 3d_{+1}, \overline{3d_0}, 3d_0, \overline{3d_{-1}}, 3d_{-1}, \overline{3d_{-2}}, 3d_{-2}$
b) $1s, \overline{1s}$
c) $4d_{+2}, \overline{4d_{+2}}, 4d_{+1}, \overline{4d_{+1}}, 4d_0, \overline{4d_0}, 4d_{-1}, \overline{4d_{-1}}, 4d_{-2}, \overline{4d_{-2}}$
d) $6p_{+1}, \overline{6p_{+1}}, 6p_0, \overline{6p_0}, 6p_{-1}, \overline{6p_{-1}}$
e) $5f_{-2}, \overline{5f_{-2}}$ f) $2p_0, \overline{2p_0}$
g) $\overline{5f_{-1}}$ h) 7s

B-9. $\overline{2d_{-1}}, 7p_{-2}, 3f_{+1}, \overline{5d_{+3}}, 6f_{-4}$

B-10. 36 orbitales ; 72 états

B-11. a) 3 b) 1 c) 7 d) 2

B-12. a) $5{,}45 \times 10^{-19}$ J b) $2{,}42 \times 10^{-19}$ J
c) $2{,}42 \times 10^{-19}$ J d) $4{,}45 \times 10^{-20}$ J
e) $4{,}45 \times 10^{-20}$ J

B-13. $l \geqslant 3$; $n \geqslant 4$

B-14. principe de Pauli

B-15. a) 1 et 2 b) 1,2 et 3 c) 1,2 et 3

B-16. a) F b) F c) F d) F
e) F f) V g) F h) V

B-17. a) F b) V c) V d) V e) V
f) V g) V h) V i) V j) V

B-18. a) V b) V c) F d) V e) V
f) V g) V

B-19. a) F b) F c) F d) V e) V
f) V g) F h) F i) V j) V
k) V l) F m) F n) V o) V

B-20. a) B b) D c) E d) B e) C
f) F g) B h) B i) F j) D
k) E l) D m) C n) A

B-21. K^+ : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
S^{2-} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
Ar : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
Ca^{2+} : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$
Cl^- : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

C-1. 6e : 32 éléments

C-2. 32 éléments

C-3. énergie de 1re ionisation

C-4. lanthanides

C-5. actinides

C-6. 2 et 6

C-7. bloc **d** et bloc **f**

C-8. affinité électronique

C-9. alcalino-terreux et gaz nobles

C-10. F, Cl, Br, I, O, S

C-11. électronégativité

C-12. les alcalins

C-13. 1re, 2e, 3e

C-14. IA, IIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, gaz nobles

C-15. Linus Pauling

C-16. a) liaison covalente non polaire
b) liaison ionique
c) liaison covalente polaire

C-17. a) F, O, Cl b) Cs, Rb, K

C-18. 55, 56, 38, 49, 51, 15, 16, 17, 9

C-19. $1{,}0 \times 10^1\ cm^3/mol$

C-20. a) $1{,}22 \times 10^{-23}\ cm^3$ $7{,}37\ cm^3$
c) la différence entre les deux valeurs représente, en principe, le volume des espaces vides entre les atomes, puisque ceux-ci sont assimilés à des sphères.

C-21. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^6$
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 5s^2$
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s$

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 6s^2\ 5d$
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 6s^2$
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^6\ 7s^2\ 6d$

C-22. électrons de valence : 8, 4, 1, 1, 2, 2, 7, 7
électrons de cœur : 10, 36, 54, 78, 28, 10, 78, 68

C-23. a) 33 b) 23 c) 15 d) 3 e) 53
f) 22 g) 36 h) 49 i) 46

C-24. a) 1735,2 kJ/mol b) 4506,5 kJ/mol
c) 7462 kJ/mol d) 38 510 kJ/mol
e) 15 490 kJ/mol

C-25. a) 322,2 kJ/mol b) 3897 kJ/mol
c) 639 kJ/mol d) 5183 kJ/mol
e) 1200,0 kJ/mol

C-26. a) 11 b) 20 c) 4 d) 39

C-27. a) 55, 20, 12, 14, 7, 9 b) 55
c) 12 et 20 d) 9 e) 9 f) 14 et 7

C-28. a) 0,268 nm b) 0,110 nm c) 0,110 nm
d) 0,129 nm e) 0,114 nm f) 0,320 nm
g) 0,390 nm h) 0,31 nm

C-29. le rayon diminue lorsque *Z* augmente, parce que l'effet d'attraction dû à l'accroissement de la charge nucléaire est plus important que l'effet de répulsion dû à l'accroissement du nombre des électrons.

C-30. a) Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, F^-, Br^-, Se^{2-}
b) Sc^{3+}, K^+, Cs^+, Cl^-, S^{2-}, Te^{2-}
c) V^{5+}, V^{2+}, Ti^{2+}, Cl^-, I^-, Te^{2-}

C-31. a) F b) F c) V d) V
e) V f) V g) V h) V
i) V j) V k) F

C-32. a) V b) V c) V d) F
e) V f) V g) V h) V

D-1. G, H, E, C, B, D, A, F

D-2. classification périodique de Mendeleïev ; découverte de l'hélium ; courbe des variations des volumes molaires, à l'état solide, de Lothar Meyer

D-3. $1{,}22 \times 10^{-7}$ m ; $6{,}56 \times 10^{-7}$ m ; $1{,}88 \times 10^{-6}$ m ; $4{,}05 \times 10^{-6}$ m ; $7{,}46 \times 10^{-6}$ m

D-4. G, C, B, F, A, E, D

D-5. a) F b) F c) V d) V e) V
f) F g) V h) V i) V

D-6. a) V b) V c) V d) F e) F
f) V g) V h) V

D-7. a) E : Br^- b) F : La^{3+} c) D : Cu^+ d) C : Ca^{2+}
e) A : Li^+ f) B : F^-

D-8. Cu et K appartenant à la même période, l'effet de l'accroissement du nombre de protons est plus important que l'effet de l'accroissement du nombre d'électrons.

D-9. a) 9 b) 37 c) 9 d) 37
e) 9 f) 12 g) 12 h) 13
i) 9 j) 13 k) 9

D-10.

3																	36
28	13											2	17	21	5	19	12
7	16											30	26	14	10	32	24
35	9	22	1	33	25	11	20	31	6	27	23	8	34	18	29	4	15

Bibliographie

BORN, Max, *Structure atomique de la matière*, Paris, Armand Colin, 1971.

De BROGLIE, L.V., *La physique nouvelle et les quanta*, 2e éd., Paris, Flammarion, 1973.

FAYARD, Michel, *Structure électronique des atomes et des molécules simples*, Paris, Hermann, 1969.

GAMOW, G., *Trente années qui ébranlèrent la physique* (trad.), Paris, Dunod, 1968.

GARRIC, M., *Chimie générale*, Paris, Bordas, 1976.

GRAY, Harry B., *Les électrons et la liaison chimique* (trad.), Paris, Édiscience, 1969.

GRAY, Harry B., et HAIGHT, Gilbert P., *Principes de chimie* (trad.), Paris, Édiscience, 1973.

HLADIK, Jean, *Éléments de chimie quantique*, Paris, Dunod, 1971.

JULG, A., *Atomes et liaisons*, Paris, Armand Colin, 1970.

KARPLUS, M. et PORTER, R.N., *Atoms and molecules*, Don Mills (Ontario), Benjamin, 1970.

MASSAIN, R., *Chimie et chimistes*, 4e éd., Paris, Magnard, 1963.

MATHIEU, Jean-Paul, *Histoire de la constante d'Avogadro*, Paris, C.N.R.S., 1983.

MORALËS, P. et MORALËS, J.-C., *Structure de la matière*, Paris, Vuibert, 1982.

PERRIN, Jean, *Les atomes*, 3e éd., Paris, P.U.F., 1970.

WOJTKOWIAK, B., *Histoire de la chimie*, Paris, Technique et Documentation — Lavoisier, 1984.

INDEX

	Page
Actinides	55
Affinité électronique	60, 63-64
Atome de Bohr	21, 24–28
Aufbau Prinzip	45, 47
Avogadro (constante d')	13
Balmer (série de)	23-24, 27-28
Becquerel	13
Berzélius	12
blanche (lumière)	18
Bohr (atome de)	21, 24–28
Born (Max)	33
Brackett (série de)	24, 27-28
case quantique	46
cathodique (rayonnement)	14-15
célibataire (électron)	46
charge élémentaire	15
classification périodique	13-14, 51–57
cœur (électrons de)	51-52
configuration électronique	45–51
constante	
d'Avogadro	13
de Rydberg	23
corps	
composé	11
simple	11
couche électronique	43-44
covalent(e)	
(liaison)	65, 71
(rayon)	71
Dalton	11–13
Davisson	30
De Broglie	30
décharge électrique	14
dipôle électrique	65
Dumas	13
écran (effet d')	59-60
effet photoélectrique	18-19
Einstein	19, 27, 29, 32
électromagnétique (onde, radiation)	16
électron(s)	
appariés	46
célibataires	46
de cœur	51-52
(découverte de l')	14-15
de valence	51-52
électronégativité	64–67
électronique	
(affinité)	60, 63-64
(configuration)	45–51
(couche)	43-44
(microscope)	30
(nuage)	33
élément(s)	11
de transition	54
non transitionnels	54
énergie	
d'ionisation	57–60
(niveau d')	25–28, 40–43, 47
état	
excité	25
fondamental	25, 43, 45–51
permis de l'électron	35–37
stationnaire	26
excité (état)	25
exclusion (principe d')	44-45
famille chimique	51
fonction d'onde	33
fondamental (état)	25, 43, 45–51
fréquence	15–17
Geiger	19-20
Germer	30
groupe	51-52
Heisenberg	30–32
hélium	23
Hund (règle de)	46-47
incertitude (principe d')	30–32
interférences	18
ionique	
(liaison)	66
(rayon)	69-70
Kossel	43
Langmuir	43
lanthanides	55
Lavoisier	12
Lewis	43
liaison	
covalente polaire et non polaire	65-66
ionique	66

	Page
lois pondérales	12-13
longueur d'onde	15–17
Loschmidt	13
lumière blanche	18
Lyman (série de)	23-24, 27-28
Mardsen	19-20
mécanique	
classique	32
ondulatoire	32
quantique	28–33
Medeleïev	13-14
métallique (rayon)	68-69
Meyer (Lothar)	67
microscope électronique	30
Millikan	15
modèle	
de l'atome de Bohr	21, 24–28
planétaire	20-21
molaire (volume)	67-68
monochromatique	18
Moseley	14
nodale (zone)	37–39
nombres quantiques	34–37
noyau (découverte du)	19–21
nuage électronique	33
numéro atomique	14
onde(s)	
associée de De Broglie	30
électromagnétique	16
(fonction d')	33
(longueur d')	15–17
stationnaires	39
orbitale	33, 34, 35, 36, 37–43
orbite	25-26, 33
Pashen (série de)	24, 27-28
Pauli	44-45, 47
Pauling	66-67
période	16-17, 52–55
périodique	
classification	13-14, 51–57
propriétés	57–72
Pfund (série de)	24, 27-28
photoélectrique (effet)	18-19
photon	15, 18-19, 27
Planck	19, 27
planétaire (modèle)	20-21
polychromatique	18, 22
pondérales (lois)	12-13
principe	
d'exclusion	44-45, 47
d'incertitude	30–32
probabilité de présence	32-33
Proust	12
quanta	26
quantification (hypothèse de la)	26, 28
quantique	
(case)	46
(mécanique)	28–33
(nombres)	34–37
radiation électromagnétique	16
radioactivité	13, 19, 20
raies (du spectre de l'hydrogène)	22–24
rayon	
covalent	71
de Van der Waals	71-72
ionique	69-70
métallique	68-69
rayonnement cathodique	14-15
règle de Hund	46-47
Rutherford	19–21
Rydberg (constante de)	23
Schrödinger	32
Sommerfeld	29
spectre(s)	
continu	18
de la lumière blanche	18
de l'hydrogène	22–24
de raies	22, 24
de rayons X	43
des atomes	21–24
discontinu	22, 24
électromagnétique	17
optiques	43
spectroscope	22
spin (de l'électron)	35
stationnaire (état)	26
Stoney	15
structure fine	29
théorie atomique	11–13
Thomson	13, 15
transition	
électronique	27-28
(éléments de)	54
transitionnels (éléments non)	54
triade	54
valence (électrons de)	51-52
Van der Waals (rayon de)	71-72
volume molaire	67-68
zone nodale	37–39

QUELQUES UNITÉS SI DÉRIVÉES DES UNITÉS DE BASE ET DÉSIGNÉES PAR DES NOMS SPÉCIAUX

Grandeur	Nom	Symbole	Expression en d'autres unités	Expression en unités de base
fréquence	hertz	Hz		s^{-1}
force	newton	N		$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
pression	pascal	Pa	N/m^2	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
énergie	joule	J	$N \cdot m$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
puissance	watt	W	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
charge électrique	coulomb	C		$s \cdot A$
différence de potentiel	volt	V	W/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$

QUELQUES FACTEURS DE CONVERSION

$1\ l = 1\ dm^3$

$1\ Å = 10^{-10}\ m = 0{,}1\ nm$

$1\ atm = 101{,}325\ kPa$

$1\ mmHg\ (0°C) = 133{,}322\ Pa$

$0°C = 273{,}15\ K$

$1\ cal = 4{,}1868\ J$

$1\ eV = 1{,}602 \times 10^{-19}\ J$

$1\ eV/entité = 96{,}49\ kJ/mol$

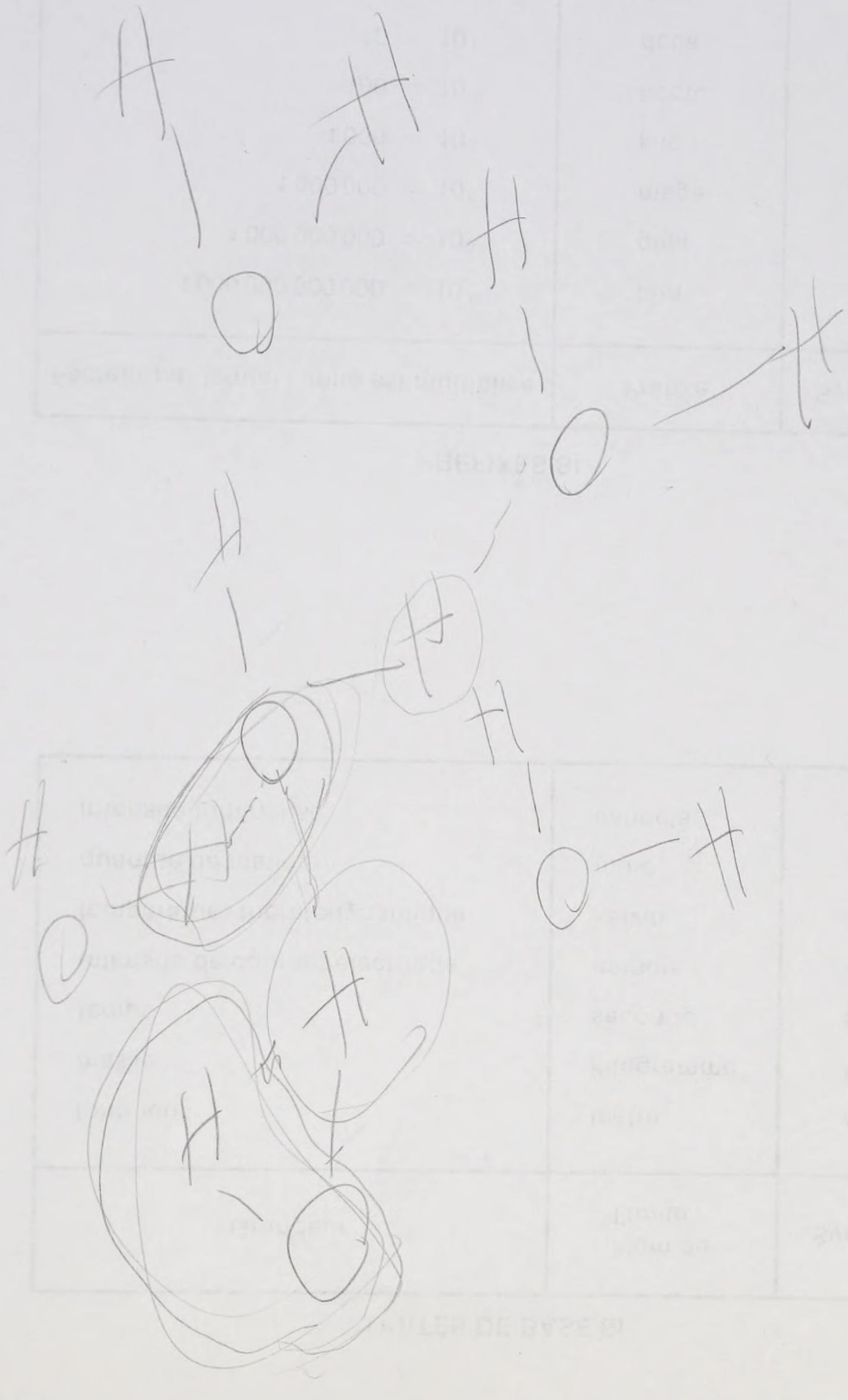
Grandeur	Symbole	Unité	Équivalence
Intensité	I	A	
Force	F	N	
Puissance	P	W	
Résistance électrique	R	Ω	
Différence de potentiel	U	V	

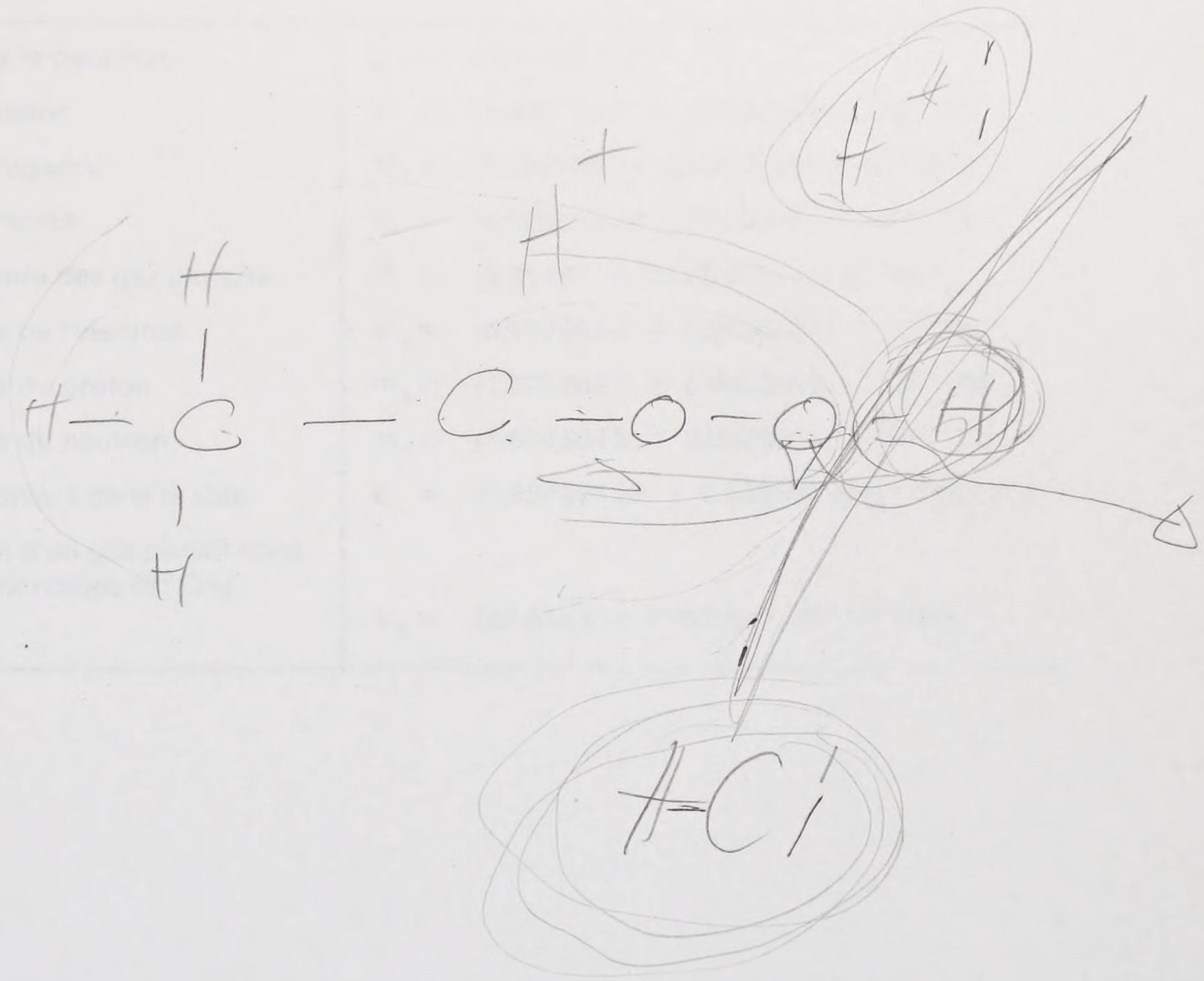
UNITÉS DE BASE SI

Grandeur	Nom de l'unité	Symbole
longueur	mètre	m
masse	kilogramme	kg
temps	seconde	s
intensité de courant électrique	ampère	A
température thermodynamique	kelvin	K
quantité de matière	mole	mol
intensité lumineuse	candela	cd

PRÉFIXES SI

Facteur par lequel l'unité est multipliée	Préfixe	Symbole
$1\,000\,000\,000\,000 = 10^{12}$	téra	T
$1\,000\,000\,000 = 10^{9}$	giga	G
$1\,000\,000 = 10^{6}$	méga	M
$1\,000 = 10^{3}$	kilo	k
$100 = 10^{2}$	hecto	h
$10 = 10^{1}$	déca	da
$0{,}1 = 10^{-1}$	déci	d
$0{,}01 = 10^{-2}$	centi	c
$0{,}001 = 10^{-3}$	milli	m
$0{,}000\,001 = 10^{-6}$	micro	μ
$0{,}000\,000\,001 = 10^{-9}$	nano	n
$0{,}000\,000\,000\,001 = 10^{-12}$	pico	p
$0{,}000\,000\,000\,000\,001 = 10^{-15}$	femto	f
$0{,}000\,000\,000\,000\,000\,001 = 10^{-18}$	atto	a





QUELQUES CONSTANTES UNIVERSELLES

Accélération de la pesanteur	g =	9,806 65 $m.s^{-2}$
Charge élémentaire	e =	(1,602 189 2 ± 0,000 0029) × 10^{-19} C
Constante d'Avogadro	N_A =	(6,022 045 ± 0,000 0051) × 10^{23} mol^{-1}
Constante de Planck	h =	(6,626 176 ± 0,000 0054) × 10^{-34} J.s
Constante molaire des gaz parfaits	R =	(8,314 41 ± 0,000 031) $J.mol^{-1}.K^{-1}$
Masse au repos de l'électron	m_e =	(0,910 953 4 ± 0,000 0051) × 10^{-30} kg
Masse au repos du proton	m_p =	(1,672 648 5 ± 0,000 0051) × 10^{-27} kg
Masse au repos du neutron	m_n =	(1,674 954 3 ± 0,000 0051) × 10^{-27} kg
Vitesse de la lumière dans le vide	c =	(2,997 924 58 ± 0,000 000 004) × 10^{8} $m.s^{-1}$
Volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions normales (0° C et 101,325 kPa)	V_o =	(22,414 8 ± 0,0031) × 10^{-3} $m^3.mol^{-1}$

CHIMIE *(3e ÉDITION)*

1. NOMENCLATURE ET STOECHIOMÉTRIE
2. STRUCTURE DE L'ATOME ET PÉRIODICITÉ
3. LIAISON CHIMIQUE
4. MÉTAUX ET NON-MÉTAUX
5. CHIMIE NUCLÉAIRE

9782761703413
11/14/2016 8:28-2
22

CEC
ucatif et Cultu
ain, Montréal (Québec) H1J 1J9 Tél.: (514) 351-6010

31381 312
12.95$1325