

CHIMIE GÉNÉRALE

Chapitre 1

Classification périodique des éléments

1 1,008 H Hydrogène																	2 4,00 He Hélium						
3 6,940 Li Lithium	4 9,012 Be Béryllium	<p><i>Légende</i></p> <p>Numéro atomique Z Masse atomique A</p> <p>X Nom UICPA</p> <p>élément</p>																5 10,81 B Bore	6 12,01 C Carbone	7 14,01 N Azote	8 16,00 O Oxygène	9 19,00 F Fluor	10 20,18 Ne Néon
11 22,99 Na Sodium	12 24,31 Mg Magnésium																	13 26,98 Al Aluminium	14 28,09 Si Silicium	15 30,97 P Phosphore	16 32,06 S Soufre	17 35,45 Cl Chlore	18 39,95 Ar Argon
19 39,10 K Potassium	20 40,08 Ca Calcium	21 44,96 Sc Scandium	22 47,90 Ti Titane	23 50,94 V Vanadium	24 52,00 Cr Chrome	25 54,94 Mn Manganèse	26 55,85 Fe Fer	27 58,93 Co Cobalt	28 8,71 Ni Nickel	29 3,54 Cu Cuivre	30 65,37 Zn Zinc	31 69,72 Ga Gallium	32 72,59 Ge Germanium	33 74,92 As Arsenic	34 78,96 Se Sélénium	35 79,91 Br Brome	36 83,80 Kr Krypton						
37 85,47 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Strontium	39 88,90 Y Yttrium	40 91,22 Zr Zirconium	41 92,91 Nb Niobium	42 95,94 Mo Molybdène	43 (98) Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,7 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon						
55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57-71 Lanthanides →	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,8 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 (210) Po Polonium	85 (210) At Astate	86 (222) Rn Radon						
87 (223) Fr Francium	88 (226) Ra Radium	89-103 Actinides ⇒	104 (261) Rf Rutherfordium	105 (268) Db Dubnium	106 (266) Sg Seaborgium	107 (267) Bh Bohrium	108 (277) Hs Hassium	109 (268) Mt Meitnerium	110 (281) Ds Darmstadtium	111 (280) Rg Roentgenium	112 (285) Unb Ununbium	113 (284) Unt Ununtrium	114 (289) Uuq Ununquadium	115 (288) Unp Ununpentium	116 (292) Uuh Ununhexium	118 (294) Uuo Ununoctium							

→	57 138,9 La Lanthane	58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 (147) Pm Prométhium	62 150,3 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,2 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutécium
⇒	89 (227) Ac Actinium	87 (223) Fr Francium	91 (237) Pa Protactinium	92 (238) U Uranium	93 (237) Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Américium	96 (247) Cm Curium	97 (247) Bk Berkélium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (258) Md Mendélévium	102 (259) No Nobélium	103 (262) Lr Lawrencium

Élément métallique	X Élément solide à 25°C, 1 bar	X Élément ne possédant aucun isotope stable. La masse atomique indiquée entre parenthèses est celle de l'isotope connu de plus grande période.
Élément non métallique	X Élément liquide à 25°C, 1 bar	
Élément artificiel	X Élément gazeux à 25°C, 1 bar	

1.1. Le tableau périodique des éléments

Bref historique

Les éléments classés dans l'ordre croissant de leurs masses atomiques présentent une certaine périodicité de leurs propriétés physiques et chimiques. À partir de 1860, plusieurs systèmes de classification, basés sur cette observation, furent proposés par différents chimistes. L'histoire retient principalement la contribution décisive du chimiste russe *Mendeleïev*, qui proposa en 1869 une classification périodique dans laquelle n'apparaissaient pas les *gaz nobles* ni les éléments que l'on appelle aujourd'hui *terres rares* : ces corps purs n'étaient pas encore identifiés.

Mendeleïev eut l'idée de laisser des places vides dans son tableau des éléments, affirmant que l'on identifierait plus tard les éléments absents dont il prédisait certaines propriétés physiques et chimiques. Son mérite principal fut de clarifier la distinction nécessaire entre :

- *corps simple* ou *composé*, qui appelle le terme de *molécule*, et
- *élément*, qui appelle le terme d'*atome*, terme réservé pour caractériser les particules matérielles qui forment les corps simples.

Principe de classification

Le tableau des éléments doit être présenté de telle sorte que, pour une lecture usuelle par lignes de gauche à droite et de haut en bas, les éléments soient disposés par ordre croissant des *numéros atomiques Z*.

Chaque colonne correspond à un groupe d'éléments présentant des analogies de comportement physico-chimique. Plusieurs présentations répondant à cet ensemble de critères sont possibles mais nous ne retiendrons que la présentation en dix-huit colonnes préconisée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC). C'est la représentation la plus souvent utilisée. Les éléments lanthanides et actinides sont alors représentés sur deux lignes supplémentaires en bas du tableau.

1																	18		
¹ H																		² He	
³ Li	⁴ Be												⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne	
¹¹ Na	¹² Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar		
Métaux alcalins	Métaux alcalino-terreux	Métaux de transition						²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn						Halogènes	Gaz nobles
		Métaux de transition, 2 ^e ligne									⁴⁷ Ag								
		→	Métaux de transition, 3 ^e ligne									⁷⁹ Au							
		⇒																	
→	⁵⁷ La	Lanthanides ou « terres rares »																	
⇒	⁸⁹ Ac	Actinides																	

Il convient de préciser le sens d'un certain nombre de termes de vocabulaire couramment utilisés en chimie.

Métaux et non-métaux

Un corps pur simple est considéré comme métallique s'il est cristallisé dans une structure produisant des électrons de conduction. Ces électrons sont libres de se déplacer dans le réseau d'ions positifs lorsqu'ils sont soumis à l'action d'un champ électrique électromoteur.

L'agitation thermique du réseau cristallin fait obstacle à cette conduction électronique : la conductivité électrique des métaux est invariablement fonction décroissante de la température.

Les corps purs simples solides non métalliques sont généralement mauvais conducteurs de l'électricité. Les électrons ne sont pas libres de se déplacer dans le réseau cristallin. Soumis à un champ électrique faible, ils ne peuvent se déplacer qu'après avoir été portés à un niveau d'énergie supérieur à leur état normal, par exemple du fait de l'interaction thermique avec le réseau. En conséquence, la conductivité électrique des non-métaux est invariablement fonction croissante de la température.

Remarque : certains non-métaux ont des conductivités électriques particulièrement importantes, y compris aux températures usuelles. C'est typiquement le cas du germanium et du silicium que l'on qualifie en conséquence de semi-conducteurs.



Attention ! Le caractère métallique ou non métallique n'est pas une caractéristique de l'élément — c'est-à-dire de l'atome —, mais du corps pur simple associé. Ainsi, l'étain est métallique dans les conditions usuelles de température : il s'agit de l'étain β , ou « étain blanc », dont la densité par rapport à l'eau est égale à 7,31. À plus basse température ($t < 13,2^\circ\text{C}$), la variété allotropique stable est l'étain α , ou « étain gris », dont la densité par rapport à l'eau est égale à 5,75 : l'étain gris, cristallisé dans une structure moins dense, n'est pas métallique.

Notons que, de la même façon, les propriétés magnétiques ou diélectriques des corps purs simples ne sont pas caractéristiques des seuls éléments, mais aussi de la structure.

Valences des éléments

La valence d'un élément dans un composé hydrogéné est définie comme le nombre d'atomes d'hydrogène entrant en jeu dans la formule chimique brute du composé, quel que soit son état — solide, liquide ou gazeux —, quelle que soit la nature — ionique ou covalente — des liaisons.

Exemple 1 : dans NH_3 , l'azote N a la valence 3.

Exemple 2 : dans Li^+H^- , le lithium est monovalent.

La valence d'un élément peut également être définie dans un oxyde comme le double du rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et le nombre d'atomes de l'élément entrant en jeu dans la formule chimique brute de l'oxyde.

Exemple 1 : dans Al_2O_3 , l'aluminium a la valence 3.

Exemple 2 : dans $(\text{Na}^+)_2\text{O}^{2-}$, le sodium est monovalent.

Familles « verticales » d'éléments

La première colonne est constituée de l'hydrogène (H) et des *métaux alcalins* {lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb) et césium (Cs)}. Ces éléments sont toujours monovalents et perdent très facilement un électron. Les ions Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ sont particulièrement stables.

La deuxième colonne est constituée du béryllium (Be), du magnésium (Mg) et des *métaux alcalino-terreux* {calcium (Ca), strontium (Sr) et baryum (Ba)}. Ces éléments, tous métalliques, sont principalement divalents et perdent très facilement deux électrons. Les ions Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} sont très stables.

Dans la colonne 13, le premier élément, le bore (B), est un non-métal. Les éléments suivants {aluminium (Al), gallium (Ga), indium (In) et thallium (Tl)} sont des métaux trivalents dont le caractère métallique est très atténué par rapport à la deuxième colonne.

Dans la colonne 14, les trois premiers éléments {carbone (C), silicium (Si) et germanium (Ge)} sont des non-métaux, tandis que les deux plus massifs {étain (Sn) et plomb (Pb)} sont métalliques. Il s'agit d'éléments principalement tétravalents.

Avec la colonne 15 {azote (N), phosphore (P), arsenic (As), antimoine (Sb) et bismuth (Bi)}, tout caractère métallique disparaît pratiquement, sauf pour le plus massif. Les valences 3 et 5 sont les plus fréquentes.

Pour la colonne 16 {oxygène (O), soufre (S), sélénium (Se) et tellure (Te)}, non métalliques, la valence 2 est la plus fréquente. Les valences 4 et 6 sont également possibles.

La colonne 17 rassemble les *halogènes* {fluor (F), chlore (Cl), brome (Br) et iode (I)}. Ces éléments sont caractérisés par une très forte avidité d'électrons. Les anions F^- , Cl^- , Br^- et I^- sont particulièrement stables. Toutes les valences sont possibles jusqu'à la valeur maximale 7.

Enfin, la colonne 18 rassemble les *gaz nobles* {hélium (He), néon (Ne), argon (Ar), krypton (Kr) et xénon (Xe)}, caractérisés par une grande inertie chimique. L'argon constitue 1 % de l'atmosphère terrestre, tandis que les quatre autres y sont présents à l'état de traces.

Familles « horizontales » d'éléments

L'évolution des propriétés physico-chimiques est radicale d'un élément à l'élément suivant pour les deux premières colonnes et pour les six dernières.

Pour les colonnes 3 à 12, la différence est moins marquée : nous distinguons ainsi trois familles horizontales de *métaux de transition*. Toutes les valences existent entre les valeurs extrêmes 1 et 7. La valence 2 est quasi générale. Pour ces métaux, on reconnaît aussi bien des analogies horizontales comme pour la triade {fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni)} — trois métaux ferromagnétiques — ou verticales telles que {cuivre (Cu), argent (Ag), or (Au)} — trois métaux particulièrement peu oxydables.

Notons enfin que l'évolution des propriétés chimiques est quasi inexistante pour les *terres rares* ou *lanthanides* dont des propriétés physiques et chimiques sont tellement semblables du lanthane (La) au lutécium (Lu) qu'il est très difficile de séparer ces éléments qui sont principalement des métaux de valence 3.

1.2. L'atome d'hydrogène

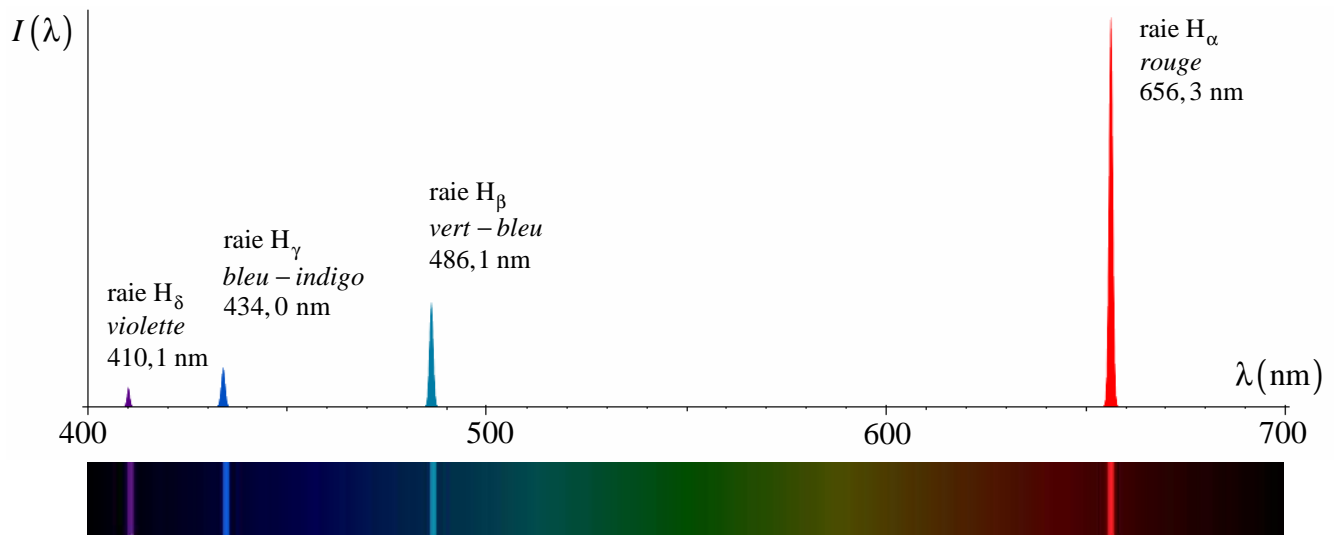
Spectre d'émission et d'absorption de l'hydrogène monoatomique

Chaque élément chimique, chaque espèce moléculaire, est caractérisé par une signature électromagnétique. La matière est capable d'émettre les fréquences qu'elle peut absorber. Cette interaction entre le rayonnement et la matière, symétrique en émission et en absorption, est le signe principal de la quantification de l'énergie des atomes.

Pour l'hydrogène monoatomique, l'atome H — qu'il ne faut pas confondre avec le dihydrogène moléculaire H_2 —, le spectre d'émission est particulièrement simple : il est constitué, pour sa partie visible, de quatre raies.

En 1885, le physicien suisse Balmer proposa, sans aucune justification théorique, une formule empirique qui exprime les longueurs d'ondes de ces quatre raies sous forme des quatre premiers termes d'une série. La formule de Balmer fut exprimée par le Suédois Rydberg quelques années plus tard sous la forme plus intéressante qui suit :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n = 2 \\ p = 3, 4, 5 \text{ et } 6 \end{cases}$$



spectre d'émission de l'hydrogène monoatomique

L'intérêt de la formule empirique de Balmer est renforcé par la découverte en 1906 et en 1908, par *Lyman* et *Paschen*, de deux nouvelles séries de raies dans le spectre de l'atome H, correspondant à des valeurs de n égales à 1 et 3, respectivement dans le domaine ultraviolet et dans le domaine infrarouge.

L'interprétation de Bohr

Le physicien danois Bohr proposa en 1913 un modèle théorique de l'atome d'hydrogène bâti sur la base d'un certain nombre d'idées nouvelles, en rupture avec les modèles classiques.

Quantification du rayonnement

Bohr avait connaissance de la quantification du rayonnement électromagnétique proposé par l'Allemand *Planck* en 1900 dans sa théorie du rayonnement thermique. Les échanges d'énergie entre le rayonnement et la matière sont quantifiés et le quantum d'énergie électromagnétique est proportionnel à la fréquence du rayonnement : $\mathcal{E} = h\nu$. La constante de proportionnalité, notée h , est appelée constante de Planck :

$$h = 6,62608 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

Bohr connaissait également les travaux du physicien allemand *Einstein* qui avait introduit en 1905, avec la théorie de la relativité restreinte, le concept de photon. Cette particule sans masse possède néanmoins une énergie et une quantité de mouvement dont les caractéristiques sont les suivantes :

Énergie du photon : $\mathcal{E} = h\nu$

Quantité de mouvement du photon : $p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

Bohr appliqua le principe de conservation de l'énergie à l'atome : en multipliant le nombre d'ondes $\sigma = \lambda^{-1}$ par la constante universelle hc , on obtient l'énergie $\mathcal{E} = h\nu$ du photon émis — ou absorbé — par l'atome :

$$h\nu_{np} = \mathcal{E}_p - \mathcal{E}_n \quad \text{avec} \quad \mathcal{E} < 0$$

Les atomes ne peuvent prendre pour énergie que des valeurs choisies dans une série discrète. Autrement dit, l'énergie des atomes est quantifiée, les valeurs permises étant de la forme :

$$\mathcal{E}_n = -\frac{hcR}{n^2} \quad n \in \mathbb{N}^*$$

Ces énergies sont des énergies de liaison. On les exprime traditionnellement en prenant pour origine l'ionisation, c'est-à-dire l'état de séparation des charges, sans énergie cinétique. Avec cette convention, l'énergie d'un atome est négative. La valeur absolue de cette énergie de liaison correspond à l'énergie minimale qu'il faut apporter pour arracher tous les électrons au noyau. la constante hcR vaut 13,6 eV et correspond à l'énergie d'ionisation de l'hydrogène.

Modèle planétaire de l'atome

Bohr proposa un modèle « planétaire » de l'atome d'hydrogène : l'électron et le proton s'attirent réciproquement du fait de leurs charges électriques opposées. L'inertie du noyau est telle que cette force a pour effet principal de faire tourner l'électron autour du proton sur une orbite dont le rayon dépend de l'énergie totale du système. Bohr fera l'hypothèse supplémentaire d'orbites circulaires.

La théorie classique de ce mouvement circulaire prévoit une variation de l'énergie comme l'inverse du carré du module L du moment cinétique total du système. Le moment cinétique, moment de la quantité de mouvement, est défini par un produit vectoriel dans le référentiel du centre de masse de l'atome :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \mu \vec{v}$$

\vec{L} est une constante dans un mouvement à force centrale. Pour un mouvement circulaire uniforme induit par la force attractive de Coulomb entre le proton et l'électron, on démontre aisément la relation :

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu e^4}{L^2}$$

où ϵ_0 est la *permittivité diélectrique* du vide et $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \approx m_e$ est la masse réduite de l'électron.

Niels Bohr remarqua que la quantification en $\frac{1}{n^2}$ de l'énergie de l'atome d'hydrogène équivalait à une quantification fondamentale du moment cinétique. Il affirma donc que le module du moment cinétique total de l'atome d'hydrogène était nécessairement un multiple entier du quantum d'action \hbar , défini comme égal à la constante de Planck divisée par 2π :

$$L = n\hbar = n \frac{h}{2\pi} \quad n \in \mathbb{N}^*$$

Cette hypothèse, qui n'est bâtie sur aucun autre argument que celui de la simplicité, permet d'établir une expression théorique de l'énergie de l'atome d'hydrogène, conforme aux indications expérimentales provenant de l'observation du spectre d'émission-absorption de l'hydrogène :

$$\mathcal{E}_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$

à chacune de ces énergies correspond un rayon d'orbite croissant comme le carré de n :

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} n^2 = 53 n^2 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Le diagramme énergétique de la page suivante permet de visualiser les transitions qui définissent le spectre d'émission-absorption de l'hydrogène atomique.

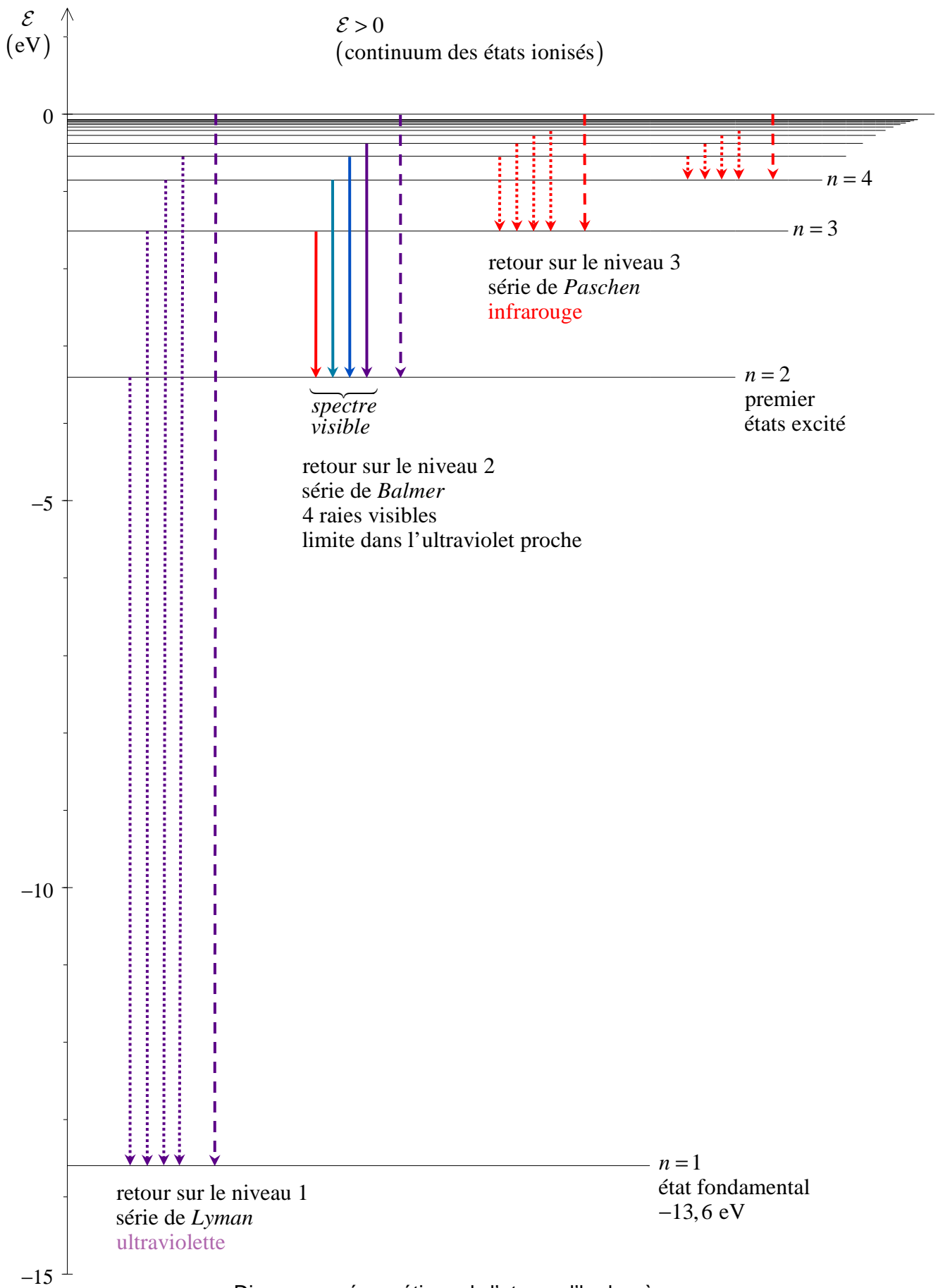


Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

L'aube de la physique quantique

Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène est un exemple de théorie extraordinairement féconde. Les prévisions concernant l'énergie s'avèrent exactes avec une excellente précision.

Toutefois quelque chose d'important ne convient pas : l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, a une symétrie sphérique et son moment cinétique est nul et non pas égal à \hbar , comme le suggère Bohr.

La *mécanique ondulatoire* de Louis de Broglie et, quelques années plus tard, la *théorie quantique* permettront l'élaboration d'un modèle théorique plus satisfaisant de l'atome d'hydrogène. Dans ce nouveau cadre théorique, les expressions établies par Niels Bohr pour l'énergie de l'atome H sont confirmées tandis que de nouvelles règles de quantification du moment cinétique sont édictées.

Le concept d'*orbitale* se substitue aux orbites, mais la valeur de 53 pm du rayon de Bohr reste un bon ordre de grandeur, à retenir, du rayon de l'atome d'hydrogène.

Fonction d'onde quantique

Fonction d'onde réduite de l'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est constitué d'un proton et d'un électron formant un système lié par interaction électromagnétique. En mécanique quantique, on décrira l'état de l'atome dans le référentiel du centre de masse des deux particules. On démontre alors la même propriété qu'en physique classique : l'état de l'atome peut être décrit de la même façon que l'on décrirait l'état d'une particule réduite, unique, dans le référentiel d'inertie associé à l'atome. Cette particule fictive doit avoir les propriétés suivantes :

- sa masse, que l'on appelle *masse réduite de l'électron*, a pour valeur $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$
- son état est décrit de la même façon que l'on décrirait le mouvement relatif des deux particules.

Par abus de langage très largement toléré, on parlera non pas de la fonction d'onde réduite de l'atome, mais de la *fonction d'onde électronique*. En effet, le rapport des masses entre l'électron et le proton est tel que cette description est très peu différente de la description du comportement d'un électron qui serait lié à un centre attracteur de masse infinie.

États propres stationnaires, orbitales

L'atome d'hydrogène dans son état fondamental est stable. Son état est invariant par translation dans le temps, on dit aussi bien que c'est un état stationnaire. Il s'ensuit qu'il s'agit d'un état propre d'énergie, c'est-à-dire un état dont l'énergie est parfaitement définie.

Une fonction $\psi(x, y, z)$, appelée fonction d'onde indépendante du temps, décrit complètement l'état stationnaire de l'atome. On emploiera le terme d'*orbitale* pour désigner les fonctions d'ondes électroniques indépendantes du temps.

Le module au carré de $\psi(x, y, z)$ correspond à la densité spatiale de probabilité de présence de l'électron en un point de l'espace, ce qui signifie que la probabilité élémentaire de trouver l'électron dans un volume élémentaire δV autour d'un point M de coordonnées (x, y, z) a pour expression : $\delta P = |\psi(x, y, z)|^2 \delta V$.

Dégénérescence

Pour une énergie donnée, il existera parfois plusieurs fonctions d'onde différentes possibles. Ces fonctions d'onde, non proportionnelles, correspondent à des états différents de l'atome. Nous dirons, dans ce cas, que le niveau d'énergie est *dégénéré*.

On appelle degré de dégénérescence d'un niveau d'énergie (symbole g) le nombre d'états différents de même énergie. Nous verrons par la suite que, dans le cas de l'atome d'hydrogène, on connaît toujours parfaitement le degré de dégénérescence des différents niveaux d'énergie.

Nombres quantiques

Quantification de l'énergie

Pour tout système confiné, des solutions stationnaires ne sont possibles que pour certaines énergies discrètes. L'atome d'hydrogène est constitué de deux particules entre lesquelles se manifeste une énergie potentielle coulombienne

$$\mathcal{E}_p = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

Dans ce cas, les solutions stationnaires correspondent à des énergies quantifiées par un seul nombre entier non nul n , que l'on appelle nombre quantique principal :

$$\mathcal{E}_n = - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu e^4}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = \frac{\mathcal{E}_1}{n^2}$$

Le niveau fondamental, correspondant à $n = 1$, a pour valeur $\mathcal{E}_1 = -13,6$ eV.

Quantification du moment cinétique orbital

Les différents états correspondant à une même énergie peuvent être décrits comme des états propres du module L du moment cinétique orbital et de la composante L_z du moment cinétique orbital sur l'axe Oz.

En mécanique quantique, les moments cinétiques orbitaux obéissent aux règles de quantification suivantes, qui sont très générales.

Le *nombre quantique secondaire* ℓ quantifie le module du moment cinétique orbital, selon la règle suivante :

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar \quad \text{avec} \quad \ell \in \{0, 1, \dots, n-1\}$$

ℓ peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre 0 et $n-1$, soit un total de n valeurs.

Le nombre quantique magnétique m_ℓ quantifie la composante du moment cinétique orbital sur un axe que l'on a choisi arbitrairement. m_ℓ peut prendre toutes les valeurs algébriques entières entre $-\ell$ et $+\ell$, en passant par la valeur 0, soit $2\ell+1$ valeurs.

$$L_z = m_\ell \hbar \quad \text{avec} \quad m_\ell \in \{-\ell, \dots, -1, 0, +1, \dots, +\ell\}$$

Remarque : le niveau fondamental correspond aux nombres quantiques $n=1$, $\ell=0$ et $m_\ell=0$. C'est un état de symétrie sphérique correspondant à un moment cinétique orbital nul. Dans cet état de l'atome, il n'y a pas de direction privilégiée.

La dégénérescence g d'un niveau d'énergie se calcule en sommant de $\ell=0$ à $\ell=n-1$ les dégénérescences de projection du moment cinétique.

$$g = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = n^2$$

Le tableau suivant illustre ce calcul en donnant pour chaque couple (n, ℓ) les valeurs possibles de m_ℓ :

- K, L, M, N, \dots sont les notations utilisées en spectroscopie pour désigner les niveaux d'énergie,
- s, p, d, f, \dots sont les notations utilisées en spectroscopie pour désigner le module du moment cinétique orbital.

	s $\ell = 0$	p $\ell = 1$	d $\ell = 2$	f $\ell = 3$...
K $n = 1$	0				$g = 1$
L $n = 2$	0	-1 0 +1			$g = 4$
M $n = 3$	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2		$g = 9$
N $n = 4$	0	-1 0 +1	-2 -1 0 +1 +2	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	$g = 16$
	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots



Attention ! Cette analyse de la dégénérescence des états stationnaires de l'atome d'hydrogène en états propres de L et L_z n'est pas la seule possible. Il ne faut pas penser qu'un atome d'hydrogène se trouve obligatoirement dans un état propre de L_z : pour l'atome d'hydrogène « seul dans l'espace », il n'y a pas d'axe privilégié.

L'atome d'hydrogène sera souvent dans un mélange d'états correspondant de façon équiprobable à toutes les valeurs de m_ℓ .

En présence d'une direction privilégiée imposée à l'extérieur — par exemple par application d'un champ magnétique —, l'atome pourra effectivement se trouver dans un état propre de L_z .

C'est la raison pour laquelle m_ℓ s'appelle *nombre quantique magnétique*.

Nombre quantique de spin

Des expériences relativement simples, comme l'expérience de *Stern et Gerlach*, mettent en évidence l'existence d'un moment magnétique élémentaire propre de l'électron qui s'ajoute à son moment magnétique orbital. La théorie quantique relativiste, élaborée principalement par *Dirac* apporte une interprétation claire de ce moment cinétique propre de l'électron. Cette théorie prévoit l'existence, pour toute particule élémentaire, d'un moment cinétique propre que l'on appelle *spin*¹. Les particules élémentaires sont alors classées en deux catégories :

- les *fermions*, dont les projections de spin S_z sont des multiples entiers impairs de $\hbar/2$,
- les *bosons*, dont les projections de spin S_z sont des multiples entiers de \hbar .

L'électron est une particule élémentaire dont la projection de spin S_z sur un axe particulier est égale soit à $+\hbar/2$, soit à $-\hbar/2$. On dit plus rapidement que l'électron est une particule de spin 1/2. L'état d'un électron n'est pas entièrement déterminé par les nombres quantiques orbitaux n , ℓ , m_ℓ : il faut en plus préciser l'état du spin par le nombre quantique de spin m_s qui précise l'état de projection du moment cinétique intrinsèque sur l'axe :

$$S_z = m_s \hbar \quad \text{avec} \quad m_s \in \left\{ -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\}$$

Cela a pour effet de doubler le nombre d'états électroniques de l'atome d'hydrogène, puisque m_s peut prendre les deux valeurs $-1/2$ et $+1/2$.

¹ Le mot « spin » est un mot anglais qui signifie « tournoiement ». Il est toutefois erroné d'interpréter le spin des électrons comme étant dû à quelque mouvement de rotation que ce soit. Pour toutes les expériences réalisées à ce jour, l'électron apparaît comme strictement ponctuel, dépourvu de toute structure interne.

Remarque : il ne faut pas en conclure que l'électron se trouve nécessairement dans un état propre de spin. Les états de spin opposés sont souvent des états de même énergie et l'électron se trouve dans un mélange équiprobable des deux états de spin.

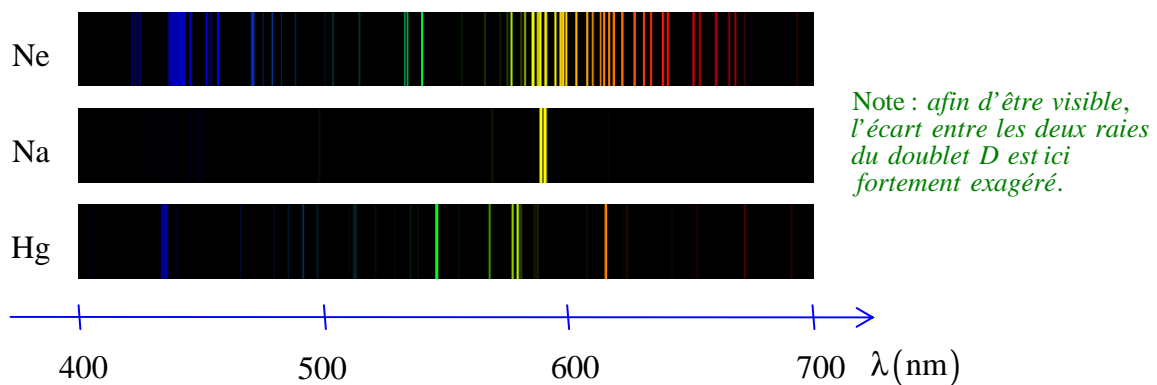
1.3. Structure électronique des atomes

Quantification de l'énergie des atomes

Spectres atomiques

Chaque élément chimique peut être identifié par un spectre d'émission tout à fait caractéristique. Ces spectres sont très variés et comptent, dans le domaine visible, un nombre de raies spectrales qui peut varier de quelques unités à plusieurs centaines selon l'élément, les intensités d'émission pour les différentes longueurs d'ondes étant souvent inégales.

Voici, à titre d'exemple, les spectres d'émission du néon (spectre très riche, la teinte résultante étant plutôt rosée), du sodium (spectre constitué principalement d'une raie double dans le jaune que l'on appelle le « doublet D » du sodium) et enfin du mercure (la teinte résultante est plutôt verdâtre). Nous utiliserons en travaux pratiques d'optique des lampes émettant de tels spectres.



Principe de combinaison de Ritz

La découverte par Ritz, en 1908, du principe de combinaison qui porte son nom fut de la plus grande importance : les nombres d'ondes des radiations émises par un même atome peuvent être exprimés sous forme de différence entre deux termes spectraux. Le nombre de termes spectraux nécessaires pour bâtir le spectre d'un atome étant alors très inférieur au nombre de raies observées.

$$\sigma_{np} = \frac{1}{\lambda_{np}} = T_n - T_p$$

L'existence des termes spectraux signifie alors que les atomes ne peuvent prendre pour énergie que des valeurs choisies dans une série discrète. Autrement dit, l'énergie des atomes est quantifiée, les valeurs permises étant de la forme $\mathcal{E}_n = -hcT_n$. Toutefois, pour les éléments autres que l'hydrogène, aucune expression littérale simple de ces énergies ne peut être établie.

Niveaux d'énergie

L'approximation du champ central consiste à décrire l'atome comme étant constitué d'électrons indépendants, chaque électron ayant une énergie propre de liaison à l'atome. Cette énergie est fonction, non seulement du numéro atomique Z de l'atome et du nombre quantique principal n , mais aussi du

nombre quantique secondaire ℓ , traduisant la quantification du module du moment cinétique de l'électron. Nous noterons ces énergies $\mathcal{E}_{Z,n,\ell}$.

Le nombre quantique secondaire ℓ intervient de façon aussi déterminante dans l'expression de l'énergie d'un électron que le nombre quantique principal n .

L'énergie électronique totale de l'atome est alors égale à la somme des énergies individuelles des

$$\text{électrons : } \mathcal{E} = \sum_{i=1}^Z \mathcal{E}_i$$

Configuration électronique : principe de Pauli, règles de Klechkowski et de Hund

État électronique

Il est possible de considérer le « nuage » électronique entourant le noyau d'un atome à plusieurs électrons comme un ensemble de Z électrons se trouvant chacun dans un état d'énergie descriptible — comme dans le cas de l'hydrogène — par deux nombres quantiques n et ℓ . Chacun de ces niveaux d'énergie est dégénéré, en ce sens qu'il existe $2\ell + 1$ valeurs propres possibles de la projection du moment cinétique sur un axe quelconque et 2 valeurs possibles du spin.

Comme dans le cas des états excités de l'atome d'hydrogène, un état électronique $\{n, \ell\}$ d'énergie donnée a pour fonction d'onde une combinaison linéaire des fonctions d'onde de même énergie correspondant aux états propres de projection de moment cinétique et de spin, définies par un ensemble de quatre nombres quantiques $\{n, \ell, m_\ell, m_s\}$.

Rappelons que le nombre quantique m_ℓ , que l'on appelle nombre quantique magnétique, peut prendre l'une quelconque des $2\ell + 1$ valeurs algébriques entières entre $-\ell$ et $+\ell$. Le nombre quantique de spin m_s peut prendre l'une des deux valeurs $-1/2$ ou $+1/2$.

Principe de Pauli

Il faut ajouter à cela le fait que les électrons sont des fermions — particules de spin demi-entier — assujettis à ce titre au *principe d'exclusion de Pauli* : dans une collection de fermions, deux fermions ne peuvent coexister dans des états quantiques identiques. La traduction de ce principe dans le cas précis qui nous intéresse s'écrit de la manière suivante :

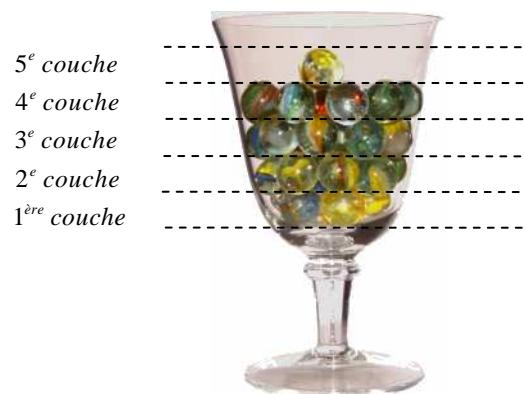
Principe de Pauli, application à l'atome

Dans un atome à plusieurs électrons, deux électrons ne peuvent être dans le même état quantique : leurs quatre nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ et m_s ne peuvent être identiques.

Les électrons dans un atome se comportent un peu comme des billes dans un verre : aucune ne peut se trouver dans le même état — c'est-à-dire au même endroit — qu'une autre. Néanmoins, plusieurs peuvent se trouver à la même hauteur, dans une même « couche », ayant ainsi la même énergie.

Cette analogie est d'autant plus opportune que la raison physique interdisant l'interpénétrabilité des solides est tout à fait de cette nature.

En physique quantique, on dira que des électrons ayant la même énergie appartiennent à une même *sous-couche*.



On gardera le terme de *couche* pour identifier les électrons ayant le même nombre quantique principal n . Rappelons que n est un nombre entier non nul. Les valeurs 0, 1, 2, etc., correspondent aux lettres majuscules K, L, M , etc. dans le symbolisme de la spectroscopie.

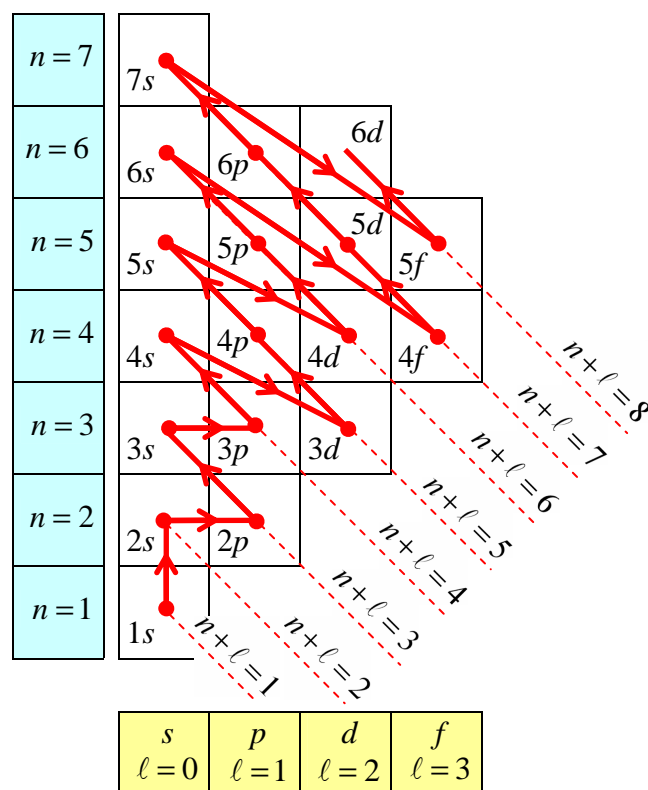
Chaque couche comprend n sous-couches, correspondant aux nombres quantiques entiers allant de $\ell = 0$ à $\ell = n - 1$. Les valeurs $\ell = 0, 1, 2, 3$ correspondent traditionnellement aux lettres minuscules s, p, d, f . Chaque sous-couche, rappelons-le, peut recevoir $2(2\ell + 1)$ électrons.

Les sous-couches les plus profondes — celles dont l'énergie est la plus basse — correspondent aux électrons les plus liés à l'atome, dont on ne peut connaître les propriétés que par spectroscopie X : on les appelle *électrons de cœur*. Les sous-couches superficielles correspondent au contraire aux électrons dont l'énergie de liaison à l'atome est la plus petite. Il s'agira des électrons responsables des propriétés chimiques : on les appelle *électrons de valence*.

Dans son état fondamental, l'atome est organisé de telle sorte que son énergie soit minimale. Aussi vrai que les billes s'entassent en remplissant prioritairement le fond du verre, l'énergie potentielle de pesanteur étant ainsi minimale, les électrons d'un atome à plusieurs électrons remplissent prioritairement les états de moindre énergie.

Règle de Klechkowski

Il se trouve que l'ordre de remplissage des sous-couches correspond à quelques exceptions près à une règle mnémotechnique simple que l'on appelle *règle de Klechkowski* : pour un atome à plusieurs électrons, les énergies $\mathcal{E}_{Z,n,\ell}$ sont fonctions croissantes de $n + \ell$, et pour une même valeur de $n + \ell$, fonctions décroissantes de ℓ . Le diagramme suivant représente l'ordre de remplissage des différentes sous-couches tel que le prédit la règle de Klechkowski.



Pour écrire, conformément à la règle de Klechkowski, la configuration électronique d'un atome de numéro atomique Z , il suffit de remplir successivement les sous-couches de plus basses énergies, en les saturant à 2, 6, 10 ou 14 électrons selon qu'il s'agit de sous-couches s, p, d ou f . La dernière sous-couche, qui contient le Z° électron, est éventuellement incomplète.

Pour les premières lignes, la règle de Klechkowski donne les bonnes configurations électroniques. De nombreuses exceptions apparaissent dans le remplissage des sous-couches d et f .

La configuration électronique d'un atome est usuellement représentée en écrivant sur une même ligne les différentes sous-couches dans l'ordre des énergies croissantes, avec indication, en exposant, du nombre d'électrons que contient chaque niveau.

Exemples : le tableau suivant donne quelques configurations électroniques conformes à la règle de Klechkovski :

$Z = 1$	Hydrogène	H	$1s^1$
$Z = 2$	Hélium	He	$1s^2$
$Z = 3$	Lithium	Li	$1s^2 2s^1$
$Z = 4$	Béryllium	Be	$1s^2 2s^2$
$Z = 5$	Bore	B	$1s^2 2s^2 2p^1$
$Z = 10$	Néon	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
$Z = 26$	Fer	Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
$Z = 30$	Zinc	Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
$Z = 58$	Cérium	Ce	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2$
$Z = 82$	Plomb	Pb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

On n'indique généralement que les dernières sous-couches, celles qui définissent principalement les propriétés chimiques des atomes.

Les premières exceptions à la règle de Klechkowski apparaissent pour le chrome ($Z = 24$) dont la configuration électronique réelle est $[\text{Ar}], 4s^1, 3d^5$ au lieu de $[\text{Ar}], 4s^2, 3d^4$ et le cuivre ($Z = 29$) dont la configuration électronique réelle est $[\text{Ar}], 4s^1, 3d^{10}$ au lieu de $[\text{Ar}], 4s^2, 3d^9$ comme le laisserait supposer la règle. Pour les plus grandes valeurs de Z , les exceptions sont plus nombreuses.

Construction du tableau périodique

Les propriétés chimiques des éléments dépendent principalement des électrons de valence, les moins attachés à l'atome. Le tableau des éléments est construit dans l'intention de faire apparaître dans une même colonne les éléments présentant des similitudes de comportement.

Dans ce but, nous construisons le squelette du tableau périodique en représentant les sous-couches dans leur ordre du remplissage selon la règle de Klechkovski et en leur réservant un nombre de colonnes égal à leur degré de dégénérescence.

Le tableau se présenterait alors sous forme de sept lignes et 32 colonnes.

	s	f (14 colonnes)	d (10 colonnes)	p (6 colonnes)
1 ^{ère} ligne	$1s$			
2 ^{ème} ligne	$2s$			$2p$
3 ^{ème} ligne	$3s$			$3p$
4 ^{ème} ligne	$4s$		$3d$	$4p$
5 ^{ème} ligne	$5s$		$4d$	$5p$
6 ^{ème} ligne	$6s$	$4f$	$5d$	$6p$
7 ^{ème} ligne	$7s$	$5f$	$6d$	

Pour des raisons pratiques, afin d'améliorer le *ratio* de présentation, il est d'usage de représenter les familles de 14 éléments correspondant au remplissage des sous-couches 4*f* (lanthanides) et 5*f* (actinides) sur deux lignes supplémentaires en bas du tableau.

Enfin, l'hélium est représenté sur la colonne des gaz nobles auxquels il s'identifie par ses propriétés chimiques.

Nous obtenons le tableau périodique dans la présentation en 18 colonnes préconisée par l'UICPA, telle qu'il apparaît en première page de ce chapitre.

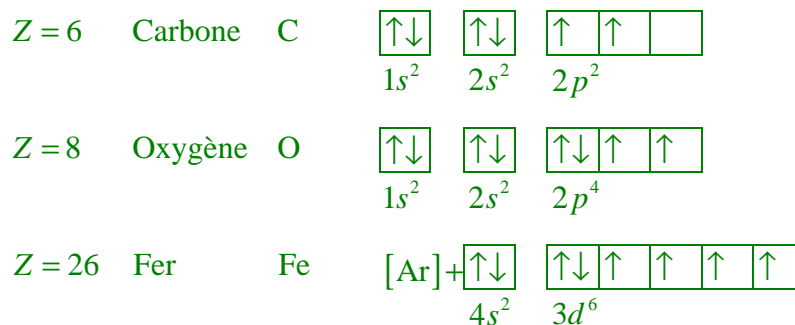
Règle de Hund

Dans une sous-couche pleine, les électrons sont nécessairement appariés, c'est-à-dire groupés par paires correspondant à des spins opposés. Deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques n , m_l et sont décrits par la même fonction d'onde d'espace. On dit qu'ils sont dans une même *case quantique*.

Le phénomène d'appariement sera symbolisé par le schéma suivant : $\boxed{\uparrow\downarrow}$

La règle de Hund précise les conditions d'appariement des spins électroniques pour des sous-couches non saturées d'électrons : la configuration électronique de l'état fondamental correspond à un minimum d'électrons appariés. Les électrons non appariés — ou électrons « célibataires » — déterminent des propriétés magnétiques particulières.

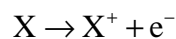
Exemples : voici les configurations électroniques du carbone C ($Z = 6$), de l'oxygène O ($Z = 8$) et du fer Fe ($Z = 26$).



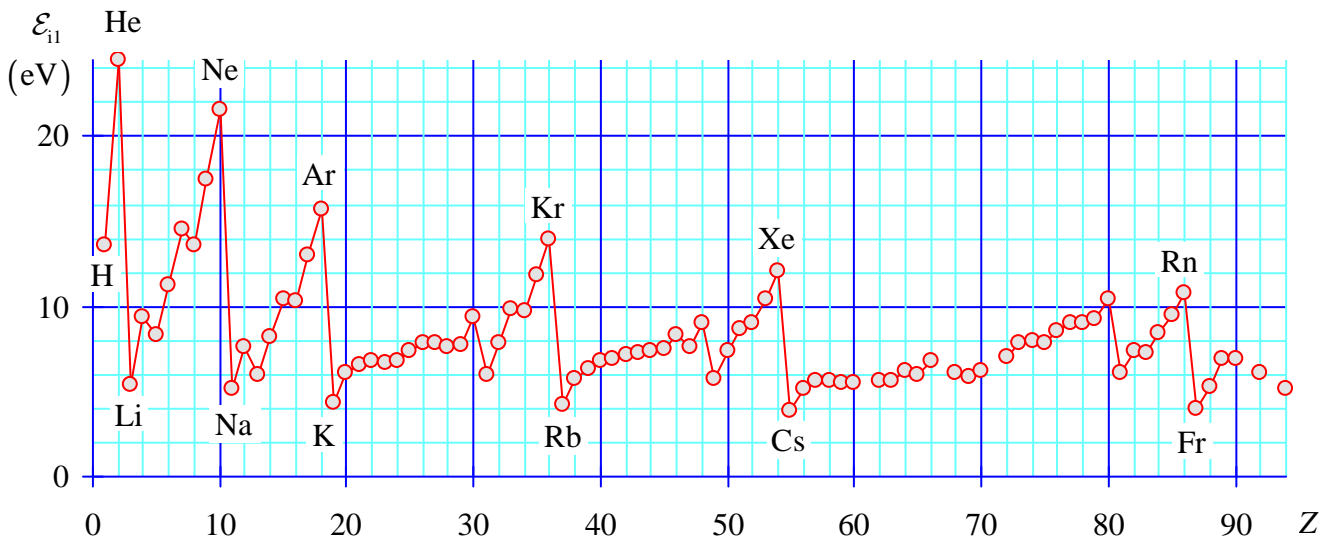
1.4. Électronégativité

Première ionisation

Pour chaque atome libre à l'état gazeux, il est possible de mesurer l'énergie de première ionisation \mathcal{E}_{i1} , c'est-à-dire l'énergie minimale nécessaire pour arracher le premier électron à l'édifice atomique neutre :



Cette énergie est différente pour chaque élément. Elle varie entre la valeur minimale $\mathcal{E}_{i1}(\text{Cs}) = 3,9 \text{ eV}$ pour l'atome de césium et la valeur maximale $\mathcal{E}_{i1}(\text{He}) = 24,5 \text{ eV}$ pour l'atome d'hélium. Cette énergie d'ionisation caractérise l'aptitude d'un atome à céder un électron : plus cette énergie est faible, plus volontiers l'atome cédera son électron pour d'éventuelles liaisons chimiques.

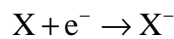


On remarque une stabilité particulière des atomes de gaz nobles {He, Ne, Ar, Kr et Xe}. Ces éléments ont une structure électronique correspondant à une sous-couche p complète.

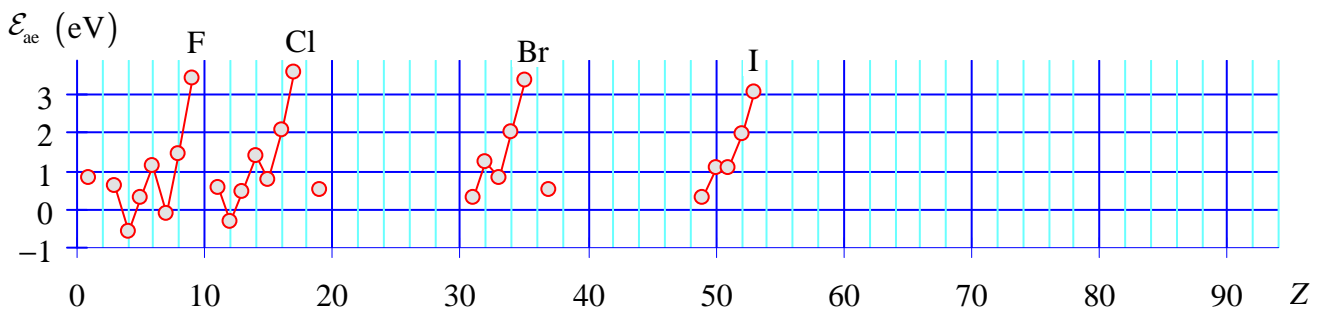
On remarquera également la réactivité particulière des atomes alcalins {Li, Na, K, Rb, Cs et Fr}. Dans chaque cas, la perte d'un électron produit un cation dont la structure électronique correspond à une sous-couche p complète.

Affinité électronique

L'affinité électronique ϵ_{ae} est définie comme l'énergie libérée par la fixation d'un électron par un atome libre de toute structure chimique (état gazeux) :



Les affinités électroniques ϵ_{ae} ne sont mesurables que pour un nombre restreint d'atomes, lorsque les anions sont suffisamment stables.



Les halogènes ont des affinités électroniques particulièrement élevées, supérieures à 3 eV. C'est la traduction énergétique de la stabilité remarquable des anions halogénures qui correspondent, comme les gaz nobles, à une sous-couche p complète.

Électronégativité : échelle de Pauling, échelle de Mulliken

Définition qualitative

Les propriétés énergétiques de l'atome hors de toute liaison chimique permettent de comprendre quelques comportements de ces atomes dans un environnement chimique. l'électronégativité est une notion relative que l'on peut définir qualitativement de la façon suivante.

Définition de l'électronégativité

Dans une liaison chimique A—B, l'élément A est plus électronégatif que B si, sans autre influence extérieure, la liaison A—B tend à se polariser par déplacement vers A des charges négatives.

Toujours qualitativement, on conçoit bien que les éléments de grande affinité électronique — tels que les halogènes — auront *a priori* une forte tendance électronégative. De même, les éléments de faible énergie d'ionisation — tels que les métaux alcalins — auront *a priori* une faible tendance électronégative. Le fait est que l'élément le plus électronégatif est le fluor — halogène léger — tandis que l'élément le moins électronégatif est le césium — alcalin lourd.

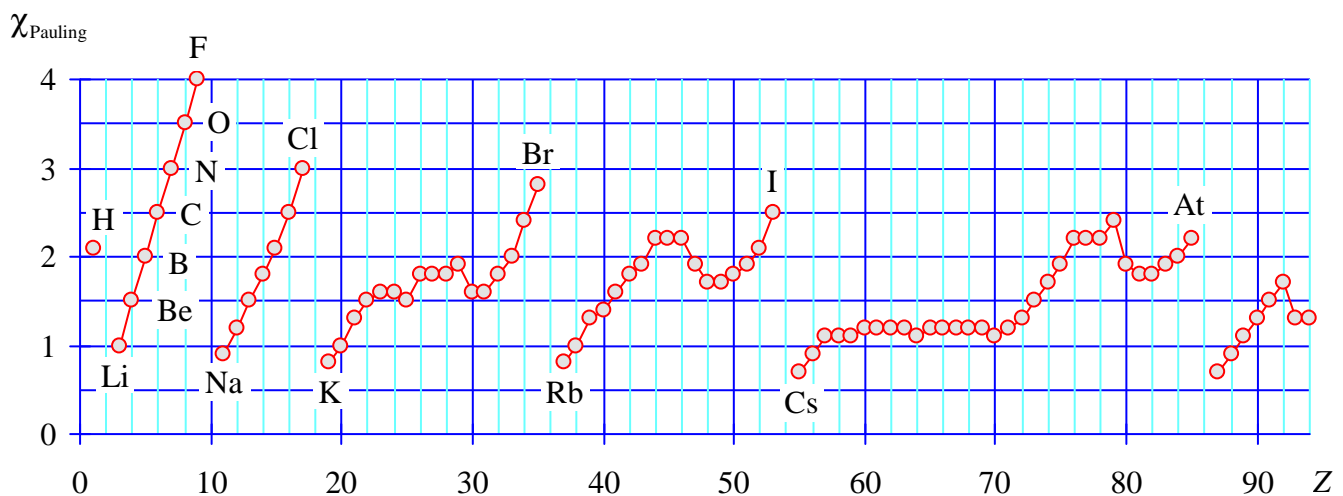
Échelle d'électronégativité de Pauling

Le chimiste américain Pauling a défini une échelle quantitative d'électronégativité des éléments à partir de considérations énergétiques concernant les liaisons entre atomes dans les composés moléculaires diatomiques. Dans l'échelle de Pauling, les électronégativités extrêmes vont de la valeur minimale $\chi(\text{Cs})=0,7$ pour le césium à la valeur maximale $\chi(\text{F})=4,0$ pour le fluor. L'hydrogène a pour électronégativité $\chi(\text{H})=2,1$.

1																		18
H 2.1																		
Li 1.0	Be 1.5																	
Cs 0,7																		

χ décroissant

Pour chaque ligne du tableau périodique, les électronégativités sont croissantes de l'alcalin à l'halogène et particulièrement pour la deuxième ligne, l'électronégativité de Pauling varie de $\chi(\text{Li})=1,0$ pour le lithium à $\chi(\text{F})=4,0$ pour le fluor en passant par toutes les valeurs demi-entières. Dans une même colonne, les électronégativités sont des fonctions décroissantes du numéro atomique Z.



Exemple : l'échelle d'électronégativité de Pauling permet de comprendre les structures des composés hydrogénés les plus simples. L'hydrogène, beaucoup plus électronégatif que les alcalins et alcalino-terreux, forme avec ces métaux des hydrides métalliques dans lesquels il apparaît sous la forme ionique H^- .

Avec un métal trivalent de la colonne 13 tel que l'aluminium, les électronégativités étant très proches, l'hydride formé AlH_3 n'est plus ionique mais covalent.

Avec les éléments des colonnes 14, 15, 16 et 17, les composés hydrogénés sont également covalents.

Des molécules comme HF , H_2O , HCl et NH_3 sont même fortement polaires : l'hydrogène étant l'élément le moins électronégatif dans ces combinaisons, il est porteur des charges positives.

Échelle d'électronégativité de Mulliken

Il existe d'autres échelles quantitatives d'électronégativité et toutes traduisent la même idée qualitative. L'échelle de Pauling a l'avantage de l'antériorité, la plupart des échelles qui furent définies ensuite étant peu différentes. Citons notamment l'échelle de *Mulliken*, définie pour chaque orbitale électronique comme étant égale à la demi somme de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique, exprimée en électronvolt :

$$\chi_{\text{Mulliken}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{il}} + \mathcal{E}_{\text{ae}}}{2}$$

Cette échelle présente l'inconvénient lié à la difficulté de mesurer les affinités électroniques. Pour les éléments dont on connaît la valeur de \mathcal{E}_{ae} , le tableau suivant donne l'expression des électronégativités selon Mulliken.

χ_{Mulliken} (eV)

