

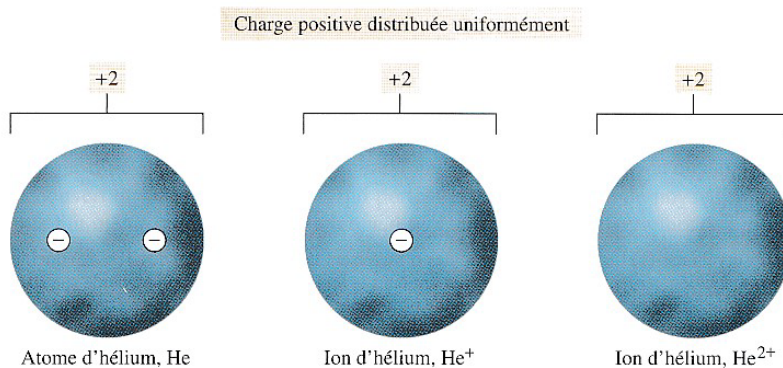
Extrait de Hill1:

- La structure de l'atome
- Le tableau périodique des éléments
- La stœchiométrie

Le modèle atomique, dit «pain aux raisins», de Thomson

Thomson ne savait pas exactement de quelle façon la charge positive est distribuée dans un atome. C'est pourquoi il étudia le cas le plus facile à décrire du point de vue mathématique. Il élaborait un modèle dans lequel la charge positive est distribuée uniformément dans une sphère, et les électrons sont insérés dans la sphère de manière que leur attraction pour les charges positives contrebalance exactement leur répulsion mutuelle. Cette structure évoque un pain aux raisins, où les raisins représentent les électrons «figés» et la mie du pain, l'ensemble des charges positives.

Concernant l'atome d'hydrogène, Thomson émet l'hypothèse qu'un électron occupe exactement le centre de la sphère. Dans le cas d'un atome renfermant deux électrons (l'hélium), ces derniers seraient situés sur une droite passant par le centre, chaque électron se trouvant à mi-distance entre le centre et la surface de la sphère (**figure 4.4**). Thomson analysa de la même façon les atomes ayant jusqu'à 100 électrons.



◀ **Figure 4.4**
Le modèle atomique, dit «pain aux raisins», de Thomson

Le modèle d'un atome d'hélium de Thomson est un gros nuage sphérique renfermant deux charges positives unitaires. Les deux électrons sont situés sur une droite qui passe par le centre du nuage. La perte d'un électron donne un ion He⁺, dans lequel l'électron se trouve au centre du nuage. La perte du second électron donne un ion He²⁺, constitué entièrement d'un nuage de charges positives.

Le modèle atomique nucléaire de Rutherford

Ernest Rutherford fut l'un des pionniers de l'étude de la radioactivité, ce phénomène par lequel des atomes lourds et instables émettent un rayonnement lorsqu'ils se désintègrent. Il découvrit que certains rayons, qu'on appelle *particules alpha* (α), sont identiques à des atomes d'hélium doublement ionisés, He²⁺. Nous allons maintenant décrire de quelle façon Rutherford utilisa les particules α pour analyser la structure de la matière.

Le modèle atomique de Thomson prédit que la plus grande portion d'un faisceau de particules α traverse des atomes sans être déviée. Cependant, Rutherford s'attendait à ce que toute particule α chargée positivement qui s'approcherait d'un électron serait plus ou moins déviée. Il espérait obtenir des informations sur la distribution des électrons dans un atome en mesurant la déviation de ces particules.

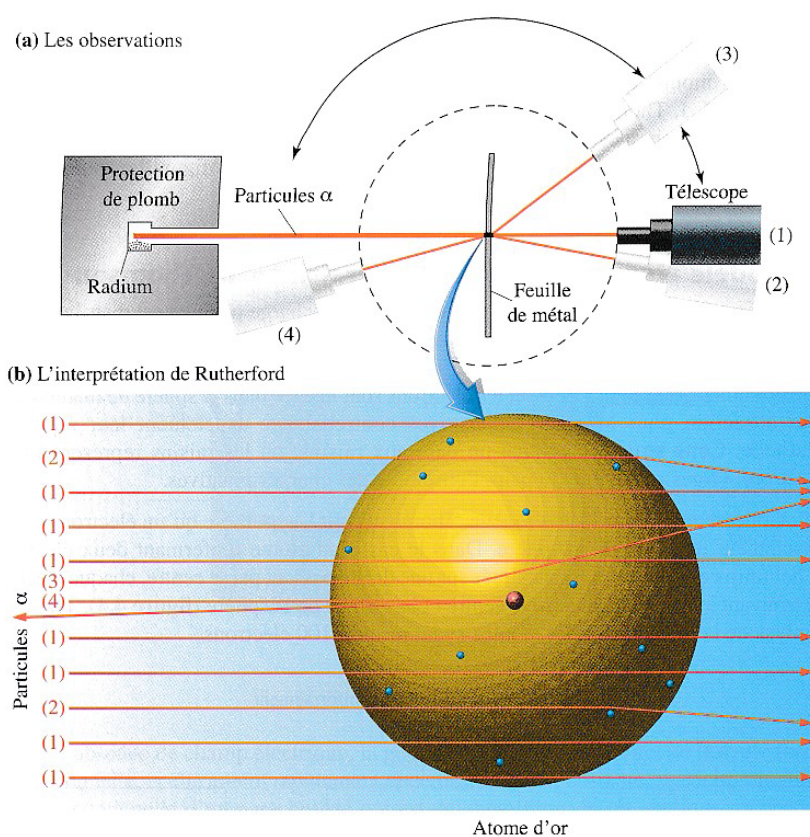
Rutherford confia à son assistant, Hans Geiger, et à un étudiant du baccalauréat, Ernest Marsden, le soin de réaliser l'expérience représentée dans la **figure 4.5**. Lorsqu'ils bombardèrent des feuilles de métal (en or, en argent, en platine, etc.) très minces à l'aide de particules α , les deux expérimentateurs constatèrent que la majorité des particules



On raconte qu'Ernest Rutherford (1871-1937) récoltait des pommes de terre sur la ferme de son père, en Nouvelle-Zélande, lorsqu'il apprit qu'il avait obtenu une bourse d'études lui permettant de travailler avec J. J. Thomson à Cambridge. Il aurait dit, en laissant tomber sa bêche: «C'est la dernière fois que j'arrache des pommes de terre.» Bien qu'il ait été physicien, Rutherford reçut le prix Nobel de chimie, en 1908, pour ses travaux innovateurs sur la radioactivité.

C'est aussi incroyable que de tirer un obus de 40 cm dans un mouchoir de papier, et de le voir rebondir vers soi.

Ernest Rutherford



▲ Figure 4.5

Dispersion de particules alpha (α) par une mince feuille de métal

(a) Les observations : (1) La plupart des particules α traversent la feuille sans être déviées ; (2) quelques particules α sont légèrement défléchies en pénétrant dans la feuille ; (3) environ une particule sur 20 000 subit une déviation importante ; (4) à peu près le même nombre de particules ne pénètre pas dans la feuille, mais est réfléchi vers la source. (b) L'interprétation de Rutherford : En supposant que les atomes de la feuille ont un noyau dense, chargé positivement, et que des électrons légers se trouvent à l'extérieur du noyau, on peut expliquer que : (1) une particule α traverse un atome sans être déviée (ce qui est le cas de la majorité des particules) ; (2) une particule α qui passe à proximité d'un électron est légèrement déviée ; (3) une particule α qui passe à proximité du noyau subit une forte déviation ; (4) une particule α est réfléchie vers la source lorsqu'elle se dirige vers le noyau.

n'étaient pas déviées, ou alors très peu, en traversant la feuille. Rutherford s'attendait exactement à ce résultat. Cependant, il fut très étonné d'apprendre que quelques particules subissaient une forte déviation et que, de temps à autre, une particule α revenait directement vers la source du faisceau.

Le modèle de Thomson, selon lequel la charge positive est distribuée uniformément dans un atome, n'explique pas les résultats des expériences de bombardements avec des particules α , conçues par Rutherford. Ce dernier en vint à la conclusion que toute la charge positive d'un atome est concentrée au centre de celui-ci, dans une infime partie de l'atome appelée *noyau*. Lorsqu'une particule α chargée positivement s'approche d'un noyau portant lui aussi une charge positive, le noyau la repousse fortement, d'où l'ampleur de la déviation observée. Étant donné que seulement quelques particules α avaient été déviées dans les expériences qu'il avait conçues, Rutherford en conclut que le noyau ne représente qu'une infime fraction de l'espace occupé par un atome. La majorité des particules α ont poursuivi leur trajectoire sans être déviées parce que, à l'exception du minuscule noyau et d'un petit nombre d'électrons autour de celui-ci, l'espace occupé par un atome est vide.

4.3 Les protons et les neutrons

Les expériences qui ont mené à la conception nucléaire de l'atome ont de plus fourni des données qui ont pu servir à déterminer le nombre de charges positives du noyau. Rutherford pensait que ces charges étaient portées par des particules appelées *protons*, que la charge du proton était l'unité fondamentale de charge positive et que le noyau d'un atome d'hydrogène était constitué d'un unique proton. Des expériences, réalisées quelques années après celles de Rutherford, ont démontré que le physicien avait vu juste. Ces expériences ont permis d'arracher des protons aux noyaux de divers atomes et de les comparer avec des noyaux d'atomes d'hydrogène ; on a ainsi constaté qu'il s'agissait de particules identiques.

Au début du XX^e siècle, les scientifiques utilisaient couramment la notion de *numéro atomique*, mais apparemment sans trop savoir sur quelles bases elle reposait. Ils considéraient le numéro atomique simplement comme une indication de la place qu'un élément occupe dans la classification en ordre croissant des masses atomiques : l'hydrogène vient en premier, l'hélium au deuxième rang, etc. Cependant, des expériences réalisées en 1914, et que nous décrirons dans le prochain chapitre, ont démontré que le numéro atomique d'un élément est égal au nombre d'unités de charge positive du noyau. Lorsqu'on a découvert que ce sont les protons qui portent la charge positive du noyau, on a montré par le fait même que le numéro atomique d'un élément est égal au nombre de protons que possède le noyau.

Si tous les protons ont la même masse, alors le nombre de protons d'un atome n'est pas assez grand pour expliquer la masse totale de l'atome (sauf dans le cas de l'hydrogène). Les électrons sont tellement légers qu'ils ne contribuent pas de façon importante à cette valeur. À quoi faut-il donc attribuer le reste de la masse de l'atome ? On a émis l'hypothèse que le noyau atomique contient également des particules dont la masse est à peu près identique à celle du proton, mais qui *ne portent pas de charge électrique*. James Chadwick a découvert des particules de ce type, en 1932, dans des rayons produits par le bombardement d'atomes de béryllium avec des particules α . On a démontré que les particules découvertes par Chadwick, et qu'on a appelées *neutrons*, ont effectivement une masse voisine de celle des protons et qu'elles ne sont pas chargées.

4.6 Les photons : des quanta d'énergie

À la fin du XIX^e siècle, certains scientifiques pensaient que la physique classique permettait de répondre à toutes les questions, mais d'autres étaient troublés par le fait qu'elle semblait incapable d'expliquer certains phénomènes naturels fondamentaux, dont l'existence des spectres de raies. Nous allons examiner maintenant un autre phénomène que la physique classique paraissait impuissante à expliquer.

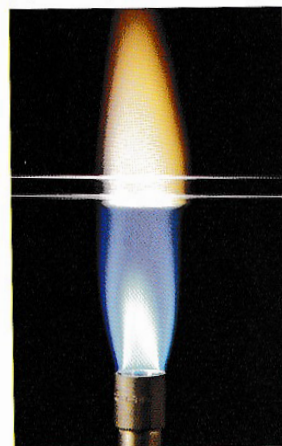
Tout solide émet un rayonnement électromagnétique, quelle que soit sa température, mais il s'agit, dans la majorité des cas, de rayons infrarouges (non visibles à l'œil nu). Par exemple, la surface de la Terre émet des rayons infrarouges qui sont emprisonnés par le CO₂ et d'autres gaz atmosphériques, créant l'effet de serre.

À haute température, les solides émettent un rayonnement que l'on peut généralement voir, c'est-à-dire que la longueur d'onde des rayons émis se situe dans la région du visible. Par exemple, à environ 750 °C, un solide émet une grande quantité de lumière rouge (comme un tisonnier chauffé au rouge). Si on élève encore davantage la température, des rayons appartenant aux régions jaune et bleue du spectre se mêlent à la lumière rouge et, si la température atteint 1200 °C, le solide émet une lueur blanche (d'où l'expression « chauffé à blanc »). Le rayonnement qui dépend uniquement de la température d'un solide, et non de sa composition, est appelé « rayonnement de corps noir ». Il existe donc une différence importante entre ce type de rayonnement et la lumière émise par des atomes gazeux à l'état excité. Le spectre de raies des atomes gazeux dépend en effet de la nature des éléments mis en présence.

L'hypothèse quantique de Planck

Selon la physique classique, les atomes d'un solide vibrent par rapport à des points fixes, et l'intensité de la vibration augmente avec la température. Le rayonnement de corps noir résulte simplement de la libération, sous forme de rayonnement électromagnétique, d'une

(a) Une lampe à vapeur de sodium



(b) Une émission de sodium sous la flamme

▲ Figure 4.14
Spectre d'émission du sodium

partie de l'énergie d'un système d'atomes en vibration. Une hypothèse de la physique classique fournit une explication satisfaisante de la relation existant entre la quantité d'énergie émise et la fréquence, lorsque celle-ci est élevée (c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde est petite). Une autre hypothèse fournit une explication satisfaisante dans les cas où la fréquence est faible (c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde est grande).

En latin, les mots qui se terminent en -um, au singulier, se terminent en -a, au pluriel. On parle d'un *quantum* et de *quanta*.

Quantum

La plus petite quantité d'énergie qu'un atome peut absorber ou émettre: $E = h\nu$.

En 1900, Max Planck établit une relation entre l'énergie et la fréquence du rayonnement émis par les corps noirs, relation applicable quelle que soit la fréquence. Cependant, pour y arriver, il dut définir une constante fondamentale, notée h . Comme il n'arrivait pas à justifier la présence de cette constante au moyen de la physique classique, il n'eut d'autre choix que de formuler une hypothèse révolutionnaire. Il supposa que les atomes en vibration d'un solide chauffé absorbent ou émettent de l'énergie électromagnétique, mais uniquement en quantités discrètes. La plus petite quantité qu'un atome peut absorber ou émettre est appelée **quantum**, et elle est donnée par l'équation

Équation de Planck

$$E = h\nu$$

(4.5)

Constante de Planck (h)

Constante, égale à $6,626 \times 10^{-34}$ J·s, reliant l'énergie d'un photon et sa fréquence: $E = h\nu$.

La constante h , appelée aujourd'hui **constante de Planck**, est définie par

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

L'hypothèse quantique de Planck stipule que l'énergie d'un rayonnement est absorbée ou émise uniquement par quanta ou par *multiples entiers* d'un quantum. Autrement dit, toute variation de l'énergie est égale à l'une des valeurs $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, etc.; elle ne peut pas être égale, par exemple, à $1,5h\nu$ ou à $3,06h\nu$. Selon la physique classique, la quantité d'énergie qu'un système peut acquérir ou perdre n'est soumise à aucune contrainte: l'énergie varie de façon continue. Par contre, dans la théorie quantique, toute variation de l'énergie est une quantité discrète: l'énergie varie de façon *discontinue*. On peut considérer la quantification de l'énergie comme une «atomisation» de cette grandeur. La constante de Planck, h , est une quantité extrêmement petite, ce qui signifie que les quanta d'énergie sont eux aussi très petits. Par conséquent, la quantification de l'énergie est particulièrement importante à l'échelle microscopique, où les quantités d'énergie étudiées sont minuscules. Des situations de la vie quotidienne font intervenir des grandeurs «quantifiées». Par exemple, certains distributeurs automatiques n'acceptent que des pièces de 0,05 \$, de 0,10 \$, de 0,25 \$ ou de 1 \$. Le prix des articles vendus doit donc être un multiple de 0,05 \$: ainsi, un article peut coûter 0,55 \$, mais pas 0,57 \$.

Les contemporains de Planck, et Planck lui-même, avaient de la difficulté à accepter la théorie quantique, qui leur paraissait très étrange. Albert Einstein et Niels Bohr ont provoqué un revirement de la situation en appliquant avec succès la théorie de Planck à divers domaines où la physique classique ne donnait pas de résultats satisfaisants. Planck reçut le prix Nobel de physique en 1918 pour avoir modifié à jamais la façon dont les scientifiques voient le monde.

L'effet photoélectrique: Einstein et les photons

En 1905, Albert Einstein généralisa la théorie quantique de Planck, dont il se servit pour expliquer le phénomène appelé *effet photoélectrique*. Lorsqu'un faisceau de lumière (d'où le préfixe *photo-*) frappe certaines surfaces, et en particulier certains métaux, des électrons contenus dans le métal sont éjectés, et un faisceau d'électrons se produit (d'où la terminaison -*électrique*).

La physique classique n'explique pas l'effet photoélectrique. Selon cette théorie, au moment où les électrons quittent la surface d'une substance, leur énergie cinétique devrait dépendre de l'intensité, ou de la *brillance*, de la lumière, mais il n'en est rien. L'énergie cinétique des électrons dépend plutôt de la *fréquence* (la couleur) de la lumière (**figure 4.15**). Une faible lumière bleue produit des photoélectrons dont l'énergie est plus grande que celle des photoélectrons produits par une lumière rouge intense. En outre, si la fréquence de la lumière est inférieure à une valeur donnée, appelée *seuil de fréquence*, on n'observe aucun effet photoélectrique.

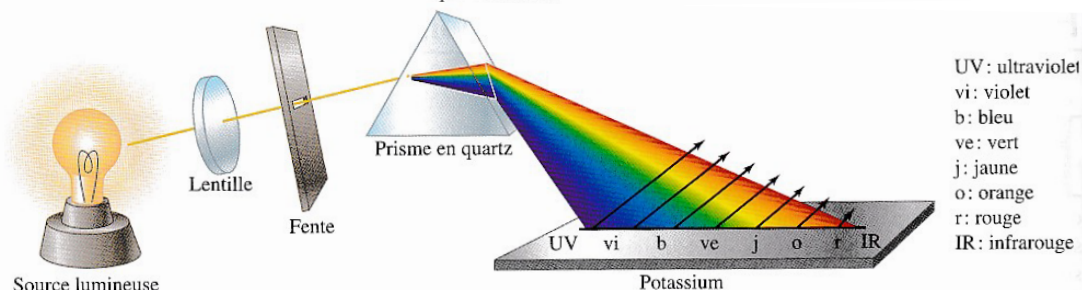
Einstein interpréta comme suit la quantification du rayonnement électromagnétique de Planck. Il supposa que l'énergie électromagnétique existe sous la forme de petites entités individuelles appelées **photons**, l'énergie d'un photon étant égale au quantum d'énergie de Planck. Ainsi, dans le cas d'un faisceau lumineux de fréquence ν ,

$$\text{Énergie d'un photon} = E = h\nu$$

Einstein expliqua l'effet photoélectrique comme suit : en frappant les atomes de la surface d'un échantillon de métal, les photons d'un faisceau lumineux transmettent leur énergie à des électrons de ces atomes. Les électrons excités échappent à l'attraction que les noyaux des atomes exercent sur eux, et ils quittent la surface métallique. Pour que cela se produise, il faut que l'énergie des photons dépasse une valeur minimale, qui correspond au seuil de fréquence. Si l'énergie des photons est supérieure à la valeur minimale, l'excès d'énergie se transforme en énergie cinétique des électrons éjectés. Cependant, un grand nombre de collisions entre des photons peu énergétiques et les atomes de la surface métallique ne permet pas aux électrons de quitter cette surface : un seul photon doit transmettre suffisamment d'énergie à un unique électron.

Photons

Petite entité d'énergie électromagnétique égale au quantum de Planck : énergie d'un photon = $E = h\nu$.



▲ **Figure 4.15 Effet photoélectrique et fréquence de la lumière**

Un faisceau de lumière blanche se disperse en ses composantes de longueurs d'onde différentes en passant à travers un prisme de quartz, puis il frappe un échantillon de métal (dans le cas présent, du potassium). La lumière ayant la plus haute fréquence (constituée de rayons violets et ultraviolets) produit les photoélectrons les plus énergétiques (les flèches les plus longues) ; la lumière ayant la plus basse fréquence (par exemple les rayons orangés) produit les photoélectrons les moins énergétiques (les flèches les plus courtes). Quelle que soit son intensité (ou sa brillance), un rayon lumineux dont la fréquence est inférieure à $4,23 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (ce qui correspond à une longueur d'onde de 710 nm) ne produit pas d'effet photoélectrique dans le cas du potassium.

Dans certaines applications de l'effet photoélectrique, on fait passer un faisceau de lumière par une petite ouverture, de manière que ce faisceau frappe une pièce de métal d'une cellule photoélectrique. Le métal cède une partie de ses électrons, ce qui produit un courant électrique. Si une personne s'interpose entre la source lumineuse et la cellule, le courant électrique est interrompu, et un interrupteur déclenche l'ouverture d'une porte ou une alarme sonore. Dans le cas de certains détecteurs de fumée, c'est la fumée qui empêche la transmission de la lumière à la cellule photoélectrique.

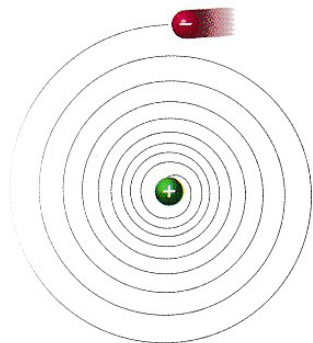
Pour mettre en évidence le fait que $E = h\nu$ représente l'énergie d'un seul photon d'un faisceau lumineux, on exprime la constante de Planck sous la forme $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s/photon}$. Nous allons voir, dans l'exemple 4.3, que l'énergie d'un photon est extrêmement faible. Par contre, la quantité d'énergie associée à une mole de photons est comparable à la variation d'énergie qui se produit au cours d'une réaction chimique. Dans l'exemple 4.4, nous allons voir que l'énergie d'une mole de photons est égale au quantum de Planck multiplié par le nombre d'Avogadro.

$$E = N_A (\text{photons/mol}) \times h (\text{J} \cdot \text{s/photon}) \times \nu (\text{s}^{-1})$$

(4.6)

C'est la conception classique des ondes électromagnétiques qui est encore la plus appropriée pour décrire certains phénomènes dans lesquels intervient la lumière ; dans d'autres cas, il faut faire appel aux notions de quantum et de photon. Si on considère le photon comme une « particule » de lumière, alors la lumière est à la fois de nature ondulatoire et de nature corpusculaire. Cette dualité joue un rôle important relativement à des concepts que nous étudierons plus loin dans le présent chapitre.

La conception quantique de la structure de l'atome



▲ **Figure 4.16**
Modèle non valable de l'atome d'hydrogène

D'après la physique classique, les électrons tournent autour du noyau en émettant de la lumière. Si c'était le cas, ils perdraient continuellement de l'énergie, de sorte qu'ils se rapprocheraient de plus en plus du noyau, suivant une trajectoire hélicoïdale, pour s'écraser sur celui-ci.

4.7 Bohr : le modèle planétaire de l'atome d'hydrogène

En 1913, Niels Bohr utilisa des notions empruntées à la physique classique et à la nouvelle théorie quantique pour expliquer la structure de l'atome d'hydrogène. Il fournit du même coup une explication du spectre de la lumière émise par l'hydrogène.

En s'appuyant sur les travaux de Planck et d'Einstein, Bohr supposa que le moment cinétique, une propriété des électrons, est quantifié, c'est-à-dire qu'il ne peut prendre que des valeurs bien définies. À l'aide de cette hypothèse fondamentale et de la physique classique, Bohr réussit à déterminer d'autres propriétés des électrons. Il découvrit notamment que l'énergie d'un électron (E_n) est, elle aussi, quantifiée. Chacune des valeurs $E_1, E_2, E_3, \dots$ est appelée **niveau d'énergie** de l'atome, et les valeurs permises sont données par l'équation

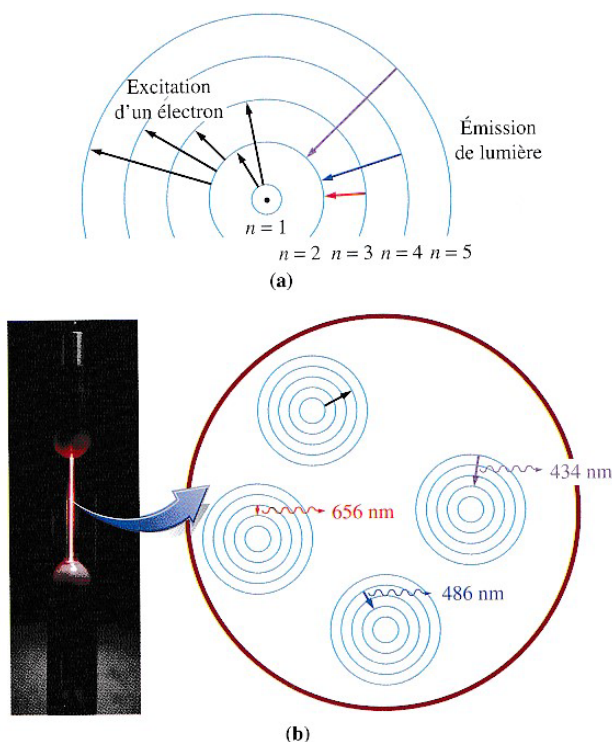
$$E_n = \frac{-B}{n^2} \quad (4.7)$$

où n est un entier ($n = 1, 2, 3, \dots$), et B est une constante dépendant de la constante de Planck ainsi que de la masse et de la charge de l'électron : $B = 2,179 \times 10^{-18} \text{ J}$. L'énergie E_n est nulle lorsque l'électron se trouve à une distance infiniment grande du noyau. La constante B est affectée du signe moins puisque, par définition, l'énergie associée à une force d'attraction prend une valeur *négative*.

Le postulat suivant est un élément particulièrement important de la théorie de Bohr : tant qu'un électron demeure à un niveau donné d'énergie, il ne peut pas émettre d'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. En vertu de ce principe, un électron appartenant à un atome d'hydrogène ne s'écrase pas sur le noyau en suivant une trajectoire hélicoïdale. Bohr supposa que chaque électron est en orbite autour du noyau, à la manière des planètes autour du Soleil. Selon ce modèle, chaque niveau d'énergie des électrons correspond à une orbite distincte, et les niveaux d'énergie sont des grandeurs discrètes comme le sont les orbites (figure 4.17). Le plus bas niveau d'énergie correspond à $n = 1$ et appartient à l'orbite la plus proche du noyau ; le niveau d'énergie suivant correspond à $n = 2$; et ainsi de suite.

Niveau d'énergie

État d'un atome déterminé par la localisation de ses électrons sur les principales couches et sous-couches de l'atome.



◀ **Figure 4.17**
Modèle de Bohr relatif à l'atome d'hydrogène

(a) Le schéma représente une partie du modèle de l'atome d'hydrogène, dans lequel le noyau occupe le centre de l'atome, et l'électron se trouve sur l'une des orbites discrètes : $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Lorsque l'atome est excité, l'électron passe à un niveau d'énergie plus élevé (les flèches noires). La transition d'un électron à un niveau d'énergie inférieur s'accompagne de l'émission de lumière.

(b) Représentations de transitions électroniques associées à la couleur violacée d'une lampe à hydrogène. Dans le sens des aiguilles d'une montre, en commençant par le haut, excitation d'un électron du niveau $n = 1$ au niveau $n = 4$; chute d'un électron du niveau $n = 5$ au niveau $n = 2$; chute d'un électron du niveau $n = 4$ au niveau $n = 2$; chute d'un électron du niveau $n = 3$ au niveau $n = 2$.



Niels Bohr (1885-1962) élabore son modèle de l'atome d'hydrogène dès le début de sa carrière et reçoit le prix Nobel de physique en 1922 pour ses travaux. Il dirigea par la suite l'Institut de physique théorique de Copenhague, où séjournèrent de nombreux physiciens théoriciens durant les années 1920 et 1930. Durant la Seconde Guerre mondiale, il collabora au projet visant à mettre au point la bombe atomique mais, après la guerre, il devint l'un des plus ardents défenseurs de l'utilisation de l'énergie atomique uniquement à des fins pacifiques.

L'explication par Bohr du spectre de raies

On emploie généralement l'équation de Bohr pour déterminer la variation d'énergie (ΔE) qui accompagne la transition d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre dans l'atome d'hydrogène. On définit ΔE comme la différence entre l'énergie du niveau final (E_f) et l'énergie du niveau initial (E_i) :

$$\Delta E = E_f - E_i$$

Les valeurs des niveaux final et initial sont données par

$$E_f = \frac{-B}{n_f^2} \quad E_i = \frac{-B}{n_i^2}$$

et la variation d'énergie entre n_f et n_i est

$$\Delta E = \frac{-B}{n_f^2} - \frac{-B}{n_i^2} = B \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (4.8)$$

Si $n_f > n_i$, l'électron *absorbe* un quantum d'énergie et s'éloigne du noyau, c'est-à-dire qu'il passe du niveau d'énergie n_i au niveau n_f , plus élevé, de sorte que ΔE est positif. Une telle absorption d'énergie a lieu, par exemple, lorsqu'une décharge électrique se produit dans un gaz à basse pression. Si $n_f < n_i$, l'électron passe d'un niveau d'énergie n_i à un niveau inférieur n_f , c'est-à-dire qu'il se rapproche du noyau, et il émet un quantum d'énergie sous la forme d'un photon, de sorte que ΔE est négatif. Lorsque survient un changement de niveau d'énergie, ou une transition, l'électron « saute » d'un niveau à un autre : il ne s'immobilise jamais entre deux niveaux. Dans les cas où $n_f < n_i$, chaque fois qu'un électron d'un atome d'hydrogène effectue une transition donnée, il émet un photon ayant une énergie donnée. L'ensemble de tous les photons possédant la même énergie produit une raie spectrale, et l'ensemble des raies correspondant aux différentes transitions possibles forme le spectre d'émission observé.

L'analogie suivante aide à comprendre le phénomène de transition. Une personne peut se tenir sur le premier, le deuxième, le troisième... barreau d'une échelle, mais elle ne peut se tenir debout entre deux barreaux. Lorsqu'elle passe d'un barreau à un autre, son énergie potentielle (associée à sa position) varie d'une quantité définie, ou quantum. De même, l'énergie totale d'un électron (la somme de son énergie potentielle et de son énergie cinétique) varie lorsqu'il passe d'un niveau d'énergie à un autre.

Il est facile de déterminer la fréquence et la longueur d'onde des photons émis lorsqu'un électron passe d'un niveau d'énergie donné à un niveau inférieur. On emploie la méthode utilisée dans l'exemple 4.6 pour calculer la variation d'énergie, ΔE , qui remplace la variable E dans l'équation de Planck :

$$\Delta E = h\nu$$

Cette équation permet de calculer la fréquence de la lumière qui est émise lorsqu'une variation donnée d'énergie se produit. Enfin, on emploie au besoin la relation

$$c = \nu\lambda$$

pour déterminer la longueur d'onde de la lumière.

Le spectre de raies de l'hydrogène

Le spectre d'émission de l'hydrogène est formé de plusieurs séries de raies. Les séries spectrales les plus courantes se situent dans la région ultraviolette, la région visible et la région de l'infrarouge. Les transitions de l'électron qui produisent ces raies spectrales sont représentées dans la **figure 4.18**. La série spectrale pour laquelle le niveau d'énergie de l'électron à la fin de chaque transition est $n = 1$ est appelée série spectrale de Lyman, et elle se situe dans l'ultraviolet. Quatre raies de la série spectrale de Balmer, correspondant à la chute d'un électron au niveau d'énergie $n = 2$, sont dans la région visible (figure 4.12, page 164), et les autres sont dans l'ultraviolet. Dans la série spectrale de Paschen, qui se situe dans la région infrarouge, le niveau d'énergie de l'électron que l'on observe à la fin de chaque transition est $n = 3$.

La figure 4.18 peut servir à expliquer l'ionisation d'un atome normal d'hydrogène, qui résulte du retrait de l'électron. Au cours de l'ionisation, l'électron est éjecté du niveau $n = 1$ et il passe à un niveau dont la valeur, n , est infiniment grande : $n \longrightarrow \infty$. Une énergie (E_∞) nulle correspond à un atome entièrement ionisé ($n \longrightarrow \infty$).

L'état fondamental et l'état excité

L'électron de l'atome d'hydrogène est généralement au niveau d'énergie le plus bas (qui correspond à l'orbite la plus proche du noyau). Lorsque les électrons d'un atome se situent au niveau d'énergie le plus bas, on dit que l'atome est à l'**état fondamental**. Si l'action d'une décharge électrique, d'une flamme ou d'une autre source d'énergie

État fondamental

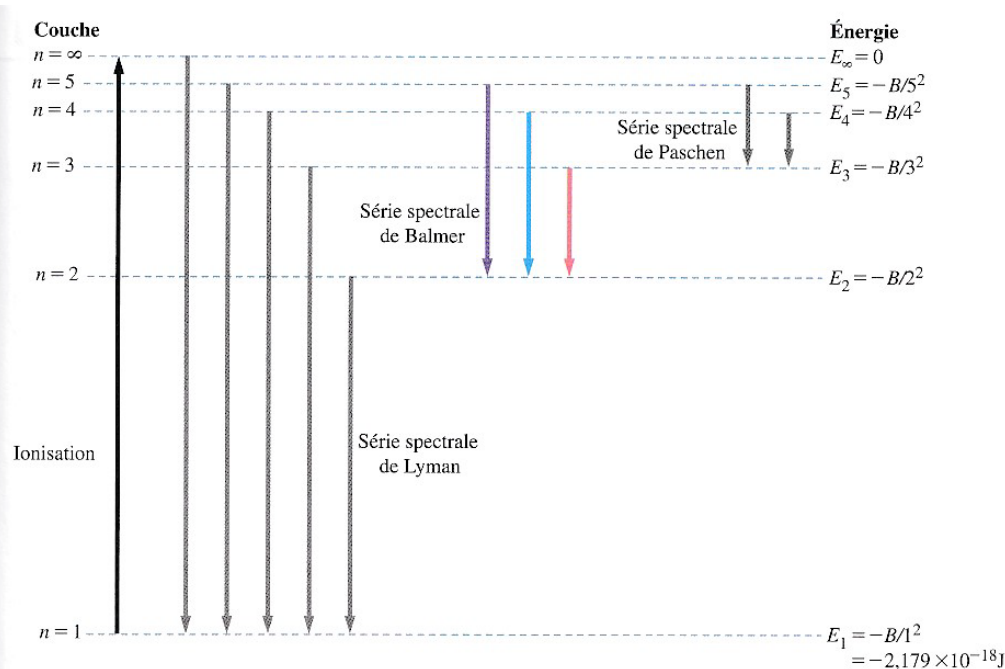
État d'un atome lorsque ses électrons sont au niveau d'énergie le plus bas.

provoque la transition d'un électron du plus bas niveau possible à un niveau supérieur, on dit que l'atome est passé à un **état excité**. Un atome excité émet de l'énergie sous forme de photons lorsqu'un électron revient à un niveau inférieur d'énergie ou à l'état fondamental.

C'est Bohr qui a introduit, dans sa théorie, l'important concept de niveau d'énergie de l'électron dans un atome, qui s'est révélé très utile pour expliquer le spectre de raies de l'atome d'hydrogène. Ce concept a également fourni de bons résultats dans le cas des autres espèces chimiques constituées d'un électron, notamment de He^+ et de Li^{2+} . Cependant, la théorie de Bohr ne s'applique pas aux atomes comportant plusieurs électrons. Il a fallu intégrer de nouvelles notions à la théorie quantique pour poursuivre l'étude de la structure atomique. Dans la prochaine section, nous les présenterons afin de décrire les bases de la mécanique quantique.

État excité

État d'un atome dont un ou plusieurs électrons sont passés du niveau d'énergie le plus bas à un niveau supérieur.



▲ **Figure 4.18 Niveaux d'énergie et raies spectrales de l'hydrogène**

Les distances entre les niveaux d'énergie ne sont pas à l'échelle. Trois des quatre raies visibles de la série spectrale de Balmer sont représentées. Chaque série spectrale porte le nom du scientifique qui l'a découverte ou qui en a décrit les caractéristiques.

4.8 La mécanique ondulatoire : la nature ondulatoire de la matière

Nous avons déjà noté que les rayons de lumière semblent se comporter à la fois comme des ondes et comme des particules ; c'est ce qu'on appelle la *dualité onde-particule* de la lumière. La dispersion de la lumière en un spectre, effectuée au moyen d'un prisme, met en évidence la nature ondulatoire de la lumière, et sa nature corpusculaire est démontrée par l'effet photoélectrique, par lequel des photons arrachent des électrons à une plaque de métal. On considère généralement que la matière est constituée de particules. Mais existe-t-il des conditions dans lesquelles la matière se comporte comme des ondes ? Cette question amena Louis de Broglie à élaborer, en 1923, une théorie révolutionnaire dans le cadre de sa thèse de doctorat. La théorie de Broglie provoqua à son tour la formulation d'une nouvelle description mathématique des atomes, qui a eu de nombreuses applications importantes en chimie moderne.

L'équation de Broglie

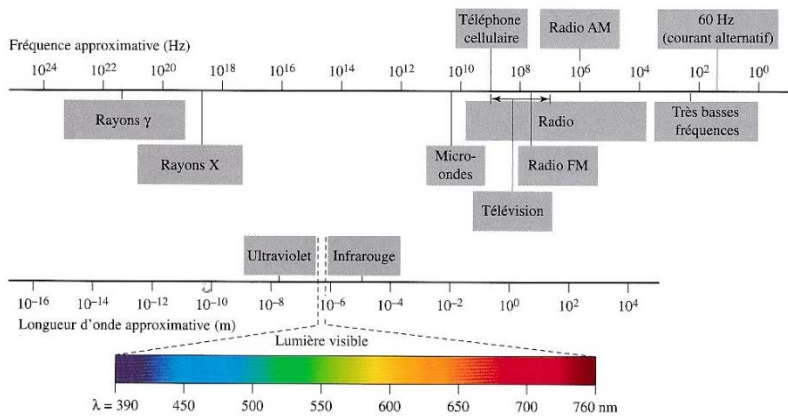
Broglie supposa qu'une particule de masse m qui se déplace à une vitesse v se comporte comme une onde dont la longueur d'onde est donnée par l'équation

Équation de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.9)$$

où le symbole h représente la constante de Planck.

Même les gros objets ont vraisemblablement des propriétés ondulatoires, mais il est impossible d'observer les ondes qui leur sont associées à cause de la petitesse de leur longueur d'onde. Par exemple, dans le cas d'une automobile de 1000 kg se déplaçant à 100 km/h, la longueur d'onde est de $2,39 \times 10^{-38}$ m. En nous reportant à la figure 4.10, à



▲ Figure 4.10 Spectre électromagnétique

la page 162, nous constatons que cette valeur est beaucoup plus petite que celle de la longueur d'onde de n'importe quel rayonnement du spectre électromagnétique. En fait, il est impossible de détecter une onde qui corresponde à une valeur aussi infime. Par contre, il est facile d'observer les propriétés ondulatoires des particules subatomiques, dont les masses sont beaucoup plus faibles.

L'hypothèse de Broglie sur la nature ondulatoire de la matière fut vérifiée six ans après qu'elle eut été formulée, et les travaux du chercheur ont amené l'invention du microscope électronique. Cet instrument, dont le fonctionnement repose sur la nature ondulatoire des électrons, fait maintenant partie de l'équipement de nombreux laboratoires de recherche. On peut ainsi obtenir des images pour des objets aussi petits que quelques centaines de picomètres ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

La fonction d'onde

Bien qu'il fasse appel à la théorie quantique, le modèle de l'atome d'hydrogène de Bohr repose essentiellement sur la physique classique et fournit une image plutôt concrète de l'atome : un électron qui tourne autour d'un noyau n'est pas sans rappeler la Terre en orbite autour du Soleil. On appelle **mécanique quantique**, ou *mécanique ondulatoire*, l'étude de la structure atomique fondée sur les propriétés ondulatoires de l'électron. En 1926, Erwin Schrödinger formula une équation, appelée « équation d'onde », qui décrit l'atome

d'hydrogène, et proposa une solution : la *fonction d'onde*. Une telle fonction, désignée par la lettre grecque ψ (psi), représente un état d'énergie de l'atome.

La mécanique ondulatoire fournit une représentation de l'atome d'hydrogène moins précise que ne le fait le modèle planétaire de Bohr, avec ses orbites bien définies. On ne parle plus de la position exacte de l'électron, mais de la *probabilité* que l'électron se trouve dans une région donnée de l'atome. Max Born (1882-1970) fut le premier à formuler une interprétation utile d'une fonction d'onde.

Le carré d'une fonction d'onde (ψ^2) est égal à la probabilité qu'un électron se trouve dans une portion donnée de l'espace occupé par un atome.

Si on considère l'électron comme un nuage de charges électriques négatives, et non comme une particule, la seule propriété que l'on puisse étudier est la densité de charge de différentes parties de l'atome. Ce modèle atomique, un peu « flou », est le seul qui soit acceptable, selon un important principe scientifique établi par Werner Heisenberg, en 1925.

Le **principe d'incertitude** de Heisenberg stipule essentiellement qu'il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse exactes d'une particule aussi petite qu'un électron. On peut facilement comprendre que, en essayant d'effectuer des mesures sur une particule infime, on ne peut faire autrement que d'agir sur celle-ci. Autrement dit, en mesurant une grandeur, on modifie nécessairement l'autre grandeur à mesurer (figure 4.21).

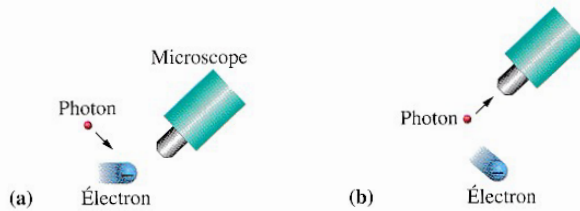
On appelle quantité de mouvement (p) d'une particule le produit de sa masse (m) par sa vitesse (v) : $p = mv$. Si on essaie de mesurer la quantité de mouvement d'une particule, on ne sait plus quelle est sa position (x) exacte, et si on tente de mesurer sa position, on ne sait plus quelle est exactement sa quantité de mouvement (p). Heisenberg établit la relation entre, d'une part, le produit des *incertitudes* liées à la position (Δx) et à la quantité de mouvement (Δp) et, d'autre part, la constante de Planck, h .



Werner Heisenberg (1901-1976) élaborait sa conception de la structure de l'atome alors qu'il prenait des vacances au bord de la mer du Nord, en 1925. Son approche, appelée *mécanique matricielle*, est purement mathématique, mais il a été démontré qu'elle est équivalente à l'équation d'onde de Schrödinger. Plus tard au cours de la même année, Heisenberg énonça son célèbre principe d'incertitude. Contrairement à Schrödinger, il ne quitta pas l'Allemagne nazie durant la Seconde Guerre mondiale, et il y dirigea un programme de mise au point de la bombe atomique qui n'aboutit jamais.

Principe d'incertitude

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (4.10)$$



Principe d'incertitude

Principe, énoncé par Heisenberg, stipulant qu'il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse exactes d'une particule fondamentale; le produit des incertitudes associées à la position et à la quantité de mouvement d'une particule est égal ou supérieur à $h/4\pi$, où h est la constante de Planck.

◀ **Figure 4.21**
Le principe d'incertitude

Un électron libre arrive au foyer d'un microscope hypothétique. (a) Il entre en collision avec un photon, qui lui transfère une partie de sa quantité de mouvement. L'observateur voit le photon réfléchi dans le microscope (b), mais l'électron a alors déjà changé de position : il n'est pas là où il semble être.

La valeur du membre de gauche, $h/4\pi$, est $5,3 \times 10^{-35}$, soit un nombre extrêmement petit. Quel que soit le degré de précision de la mesure de la position et de la quantité de mouvement d'un gros objet, le produit des incertitudes de ces grandeurs dépasse largement $5,3 \times 10^{-35}$, comme le prédit le principe de Heisenberg. Cela signifie, par exemple, qu'on peut facilement décrire avec précision l'orbite sur laquelle la Terre tourne autour du Soleil, ou celle du plus petit satellite artificiel qui est en orbite autour de la Terre, mais qu'il en est tout autrement dans le cas d'une particule aussi petite qu'un électron, dont la masse est seulement de $9,11 \times 10^{-31}$ kg. Les plus petites valeurs de l'incertitude de la position et de la quantité de mouvement qui satisfont au principe d'incertitude sont *relativement* grandes. Il est impossible de mesurer simultanément ces deux grandeurs de

façon exacte. Par conséquent, l'incertitude liée à la position d'un électron d'un atome est parfois aussi grande que la taille de l'atome.

Compte tenu du principe d'incertitude, le modèle de l'atome d'hydrogène de Bohr est partiellement inexact parce qu'il prédit des faits que l'on *ne peut pas* connaître de façon certaine. Il fournit une valeur précise de la position qu'occupe l'électron, soit une orbite donnée, de même qu'une valeur précise de la vitesse (et de la quantité de mouvement, mv) qui anime l'électron sur cette orbite.

4.9 Les nombres quantiques et les orbitales atomiques

Nombre quantique

Valeur entière bien définie de l'un des paramètres de la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène, qui permet d'obtenir une solution acceptable de l'équation.

Orbitale atomique

Fonction d'onde d'un électron correspondant à trois valeurs données des nombres quantiques n , l et m_l .

La fonction d'onde de l'atome d'hydrogène contient trois paramètres auxquels il faut assigner une valeur entière bien définie, appelée **nombre quantique**. On appelle **orbitale atomique** une fonction d'onde à laquelle correspond un ensemble de trois nombres quantiques. Bien qu'elles ne soient rien d'autre que des expressions mathématiques, les orbitales atomiques permettent de se représenter en trois dimensions une région d'un atome où il existe une probabilité élevée de trouver des électrons. On considère donc généralement les orbitales aussi bien comme des régions géométriques que comme des expressions mathématiques. Étant donné que les orbitales sont caractérisées par des nombres quantiques, nous allons examiner cette dernière notion de façon plus détaillée.

Les nombres quantiques

Voyons d'abord les trois premiers nombres quantiques et les valeurs qu'ils peuvent prendre. Si on assigne une valeur à chacun de ces trois nombres, on définit du même coup une orbitale atomique. En ce sens, il existe une analogie entre ces trois nombres quantiques et une adresse domiciliaire : un premier élément précise le pays ; un deuxième, la ville ; et un troisième, la rue. Les explications contenues dans les prochains paragraphes sont résumées dans le **tableau 4.1**, auquel vous pourrez vous reporter au besoin.

TABLEAU 4.1 Les couches électroniques, les orbitales et les trois premiers nombres quantiques

	Couche principale															
	1 ^{re}	2 ^e					3 ^e									
n	1	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
l	0	0	1	1	1	0	1	1	1	2	2	2	2	2	2	
m_l	0	0	-1	0	+1	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2		
Sous-couche et nom de l'orbitale	1s	2s	2p	2p	2p	3s	3p	3p	3p	3d	3d	3d	3d	3d		
Nombre d'orbitales dans la sous-couche	1	1	3			1	3			5						

Nombre quantique principal (n)

Premier des trois paramètres d'une fonction d'onde auxquels il faut assigner une valeur entière pour obtenir une solution acceptable de l'équation d'onde de Schrödinger de l'atome d'hydrogène : $n = 1, 2, 3, \dots$; la valeur de n détermine le niveau d'énergie principal d'un électron de l'atome.

Couche principale

Ensemble d'orbitales d'un atome pour lesquelles la valeur du nombre quantique principal, n , est la même.

- On assigne d'abord une valeur au **nombre quantique principal (n)** parce que les valeurs permises des deux autres nombres dépendent de la valeur de n , qui doit être un **entier positif** :

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$$

Le nombre quantique n est analogue à la variable n du modèle planétaire de Bohr. La grandeur d'une orbitale et l'énergie de son électron dépendent essentiellement du nombre quantique, n . Plus n est grand, plus le niveau d'énergie de l'électron est élevé et plus celui-ci passe de temps loin du noyau. On dit que les orbitales pour lesquelles la valeur de n est identique appartiennent à une même **couche principale**.

2. Le **nombre quantique secondaire (l)** détermine la *forme* d'une orbitale. Il peut prendre n'importe quelle valeur entière supérieure ou égale à 0 et allant jusqu'à $n - 1$.

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

Toutes les orbitales pour lesquelles la valeur de n et la valeur de l sont identiques appartiennent à une même couche principale et à une même **sous-couche**. Chaque sous-couche (représentée par la valeur de l) est associée à une forme d'orbitale, qui est représentée par une lettre (s, p, d, f) selon la convention suivante.

Valeur de l	0	1	2	3
Nom de l'orbitale et de la sous-couche	s	p	d	f

Chaque type d'orbitales décrit une région de l'espace ayant une forme particulière. Il est également à noter que le nombre de types différents d'orbitales et de *sous-couches* associées à une couche principale est égal au nombre quantique principal, n . Par exemple, la troisième couche principale ($n = 3$) comprend trois sous-couches et elle a trois types d'orbitales : s, p et d , qui correspondent respectivement aux valeurs 0, 1 et 2 de l .

3. Le **nombre quantique magnétique (m_l)** détermine l'orientation dans l'espace des orbitales d'un type donné d'une sous-couche. Il peut prendre n'importe laquelle des valeurs entières supérieures ou égales à $-l$ et inférieures ou égales à $+l$, y compris 0 :

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Par exemple, si $l = 0$, alors la valeur de m_l est nécessairement 0 ; si $l = 1$, alors m_l peut prendre l'une des trois valeurs suivantes : $-1, 0$ et $+1$, et ainsi de suite. Dans tous les cas, le nombre de valeurs possibles de m_l est égal à $2l + 1$, et cette expression fournit également le nombre d'orbitales que contient une sous-couche. On peut résumer la relation entre les nombres quantiques l et m_l comme suit :

Orbitales s	Orbitales p	Orbitales d	Orbitales f
$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$m_l = 0$	$m_l = 0, \pm 1$	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2$	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$
Une orbitale de type s	Trois orbitales de type p	Cinq orbitales de type d	Sept orbitales de type f

Pour désigner la couche principale à laquelle une orbitale appartient, on utilise un symbole formé du nombre quantique principal de cette couche et du nom de l'orbitale. Ainsi, le symbole $2p$ représente la sous-couche p de la deuxième couche principale.

L'exemple 4.10 vous permettra de vérifier votre compréhension des relations existant entre les nombres quantiques, et l'exemple 4.11 vous fournira l'occasion d'appliquer vos connaissances à des questions concernant les couches principales, les sous-couches et les orbitales atomiques.

Nombre quantique secondaire (l)

Deuxième des trois paramètres d'une fonction d'onde auxquels il faut assigner une valeur entière pour obtenir une solution acceptable de l'équation d'onde de Schrödinger de l'atome d'hydrogène : $l = 1, 2, 3, \dots, n - 1$; la valeur de l détermine la forme d'une orbitale et une sous-couche donnée d'une couche principale.

Sous-couche

Ensemble d'orbitales d'une même couche principale pour lesquelles les valeurs du nombre quantique principal, n , et du nombre quantique secondaire, l , sont identiques ; par exemple, il existe trois orbitales $2p$ dans la sous-couche $2p$.

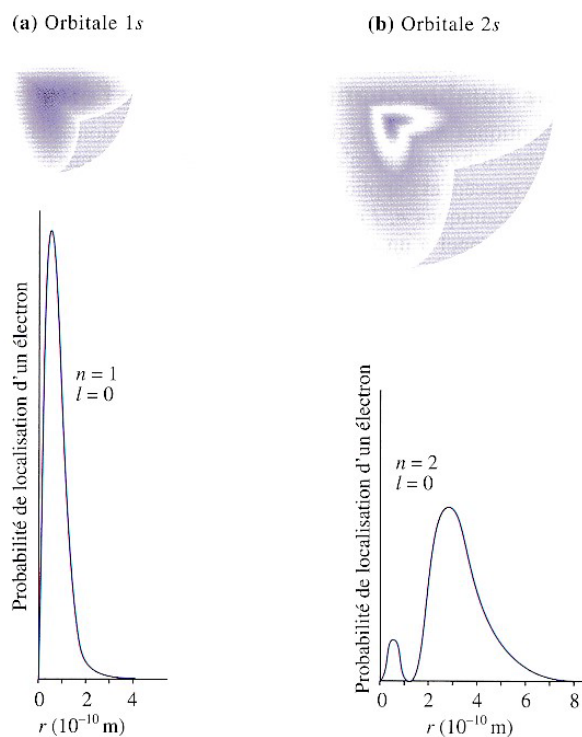
Nombre quantique magnétique (m_l)

Dernier des trois paramètres d'une fonction d'onde auxquels il faut assigner une valeur entière pour obtenir une solution acceptable de l'équation d'onde de Schrödinger de l'atome d'hydrogène : m_l est un entier supérieur ou égal à $-l$ et inférieur ou égal à l ; la valeur de m_l détermine l'orientation dans l'espace d'orbitales données d'une sous-couche.

La probabilité de localisation d'un électron et la forme d'une orbitale

À quoi les régions décrites par les orbitales atomiques, où il existe une forte probabilité de trouver un électron, ressemblent-elles ? Il est évidemment impossible de voir une telle région, mais on peut représenter l'expression mathématique d'une orbitale par une forme géométrique. La dimension d'une orbitale atomique doit, à proprement parler, être infinie pour que la probabilité d'y trouver un électron soit de 100 %, et il est impossible de représenter graphiquement cette situation. Cependant, en pratique, on peut dessiner une région dans laquelle il existe une probabilité donnée (par exemple 90 %) de trouver un électron. Par ailleurs, si on considère une orbitale comme un « nuage de charges », on peut dire d'une région qu'elle contient un pourcentage donné (par exemple 90 %) de la charge de l'électron.

Selon la mécanique ondulatoire, la représentation d'un électron d'une orbitale s ressemble à une balle aux contours flous, c'est-à-dire que l'orbitale présente une symétrie *sphérique*. La dimension d'une orbitale et la distribution de la probabilité de localisation d'un électron dépendent de la valeur de n . La **figure 4.22** évoque le fait que c'est près du noyau que la probabilité de trouver un électron dans une orbitale $1s$ est la plus grande, ce qui est représenté par la couleur plus foncée qu'on observe au centre de la sphère. Il peut



◀ **Figure 4.22**
Orbitales $1s$ et $2s$

Les régions géométriques définies par les orbitales s sont des *boules*, représentées dans la figure par un *quart de sphère* dont le centre correspond en principe à la position du noyau. (a) La forte densité de points qu'on observe au centre de l'orbitale $1s$ signifie que c'est à proximité du noyau que la probabilité de trouver un électron est la plus grande. Cette probabilité diminue graduellement au fur et à mesure qu'on s'éloigne du centre. (b) La configuration des points de l'orbitale $2s$ représente une région plus vaste que celle de l'orbitale $1s$. La partie plus pâle délimite une région (appelée *nœud*) dans laquelle la probabilité de trouver un électron est nulle. La localisation la plus probable de l'électron se trouve dans une enveloppe sphérique faisant partie du second anneau de points. Les graphiques montrent la variation de la probabilité qu'un électron soit présent en fonction de sa distance par rapport au noyau.

s'avérer également utile de connaître la probabilité qu'un électron se trouve à une distance donnée du noyau. Dans une représentation tridimensionnelle, le même calcul reviendrait à additionner les probabilités en tous points relatives à une mince enveloppe sphérique dont le centre représente le noyau. L'enveloppe sphérique dans laquelle un électron a la plus grande probabilité de se trouver a un rayon de 52,9 pm, cette quantité étant identique à la distance où se trouve la première orbite, dans le modèle de l'atome d'hydrogène de Bohr.

Il existe deux régions sphériques de l'orbitale $2s$ où la probabilité de trouver un électron est élevée. La région la plus proche du noyau est séparée de la seconde par un nœud sphérique, c'est-à-dire une enveloppe sphérique dans laquelle la probabilité de trouver un électron est nulle. La probabilité qu'un électron $2s$ se trouve dans une région plus éloignée du noyau est plus élevée.

La deuxième couche principale est formée de deux sous-couches, soit $2s$ et $2p$. La sous-couche $2s$ comprend une seule orbitale, soit l'orbitale $2s$ décrite ci-dessus. La sous-couche $2p$ est constituée de trois orbitales $2p$, qui correspondent à $l = 1$ et aux trois valeurs possibles de m_l . Les orbitales $2p$ décrivent des régions en forme d'haltère (**figure 4.23**) : on remarque deux parties renflées situées symétriquement sur un segment de droite, de part et d'autre du noyau, lequel occupe le centre du segment. Dans une orbitale $2p$, il y a un nœud planaire entre les deux « moitiés » de l'orbitale. On désigne parfois les différentes orbitales $2p$ par les symboles $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$, étant donné qu'elles sont mutuellement perpendiculaires, de sorte qu'on peut les tracer respectivement le long des axes x , y et z d'un système de coordonnées. La dimension des orbitales augmente avec la valeur de n .

La troisième couche principale se divise en trois sous-couches : une orbitale $3s$, trois orbitales $3p$ et cinq orbitales $3d$. Les orbitales d sont représentées dans la **figure 4.24**.

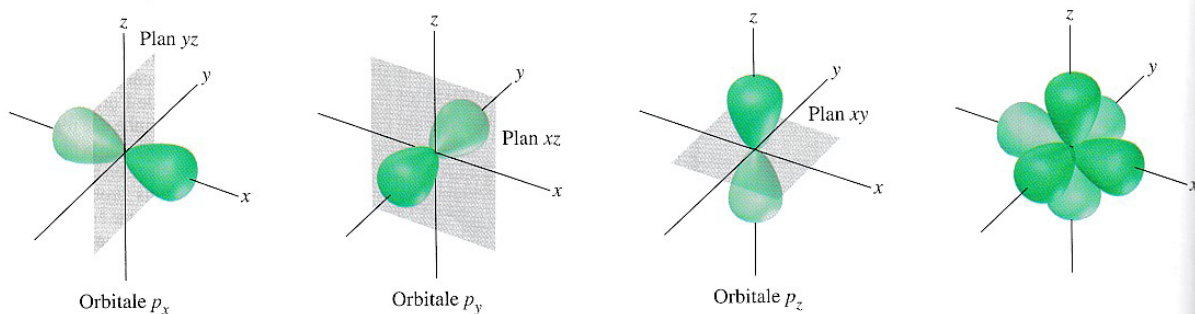
La quatrième couche principale se divise en quatre sous-couches : une sous-couche $4s$ comprenant une seule orbitale ; une sous-couche $4p$ comprenant trois orbitales ; une sous-couche $4d$ comprenant cinq orbitales ; une sous-couche $4f$ comprenant sept orbitales. La forme des sept orbitales f étant complexe, nous n'en traiterons pas dans le cadre du présent ouvrage.

▼ **Figure 4.23**
Trois orbitales $2p$

Les régions où la probabilité de trouver un électron est élevée ont la forme d'haltères et elles sont orientées respectivement selon les axes x , y et z d'un système de coordonnées. Chaque orbitale comprend un nœud *planaire*, c'est-à-dire une région plane passant par le noyau de l'atome, où la probabilité de trouver un électron est nulle.

Un quatrième nombre quantique : le spin de l'électron

Les nombres quantiques n , l et m_l découlent de la façon dont Schrödinger perçoit l'électron d'un atome d'hydrogène, c'est-à-dire qu'il l'associe à une onde de matière. On peut généraliser ce concept et l'appliquer aux électrons de divers autres atomes. Bien que les trois nombres quantiques n , l et m_l déterminent complètement les orbitales d'un atome, on doit faire appel à un quatrième nombre pour décrire les électrons qui se trouvent dans les différentes orbitales. Samuel Goudsmit et George Uhlenbeck proposèrent, en 1925, d'utiliser la valeur du spin de l'électron comme quatrième nombre quantique pour expliquer certaines caractéristiques subtiles du spectre d'émission



Nombre quantique de spin (m_s)

Quatrième nombre quantique servant à préciser les caractéristiques d'un électron d'une orbitale; ce nombre est égal au spin de l'électron et peut donc prendre l'une des valeurs $+1/2$ et $-1/2$.

► Figure 4.25 Représentation du spin de l'électron

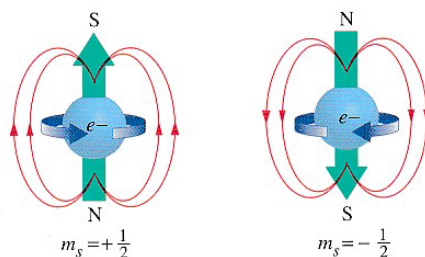
La représentation de l'électron pour chacune des deux valeurs possibles du spin comprend les champs magnétiques associés à celles-ci. (L'annexe B contient une représentation d'un champ magnétique.) Les champs magnétiques respectifs de deux électrons ayant des spins opposés s'annulent: aucun champ magnétique n'est associé à une telle paire d'électrons.

démontrant l'existence du spin de l'électron

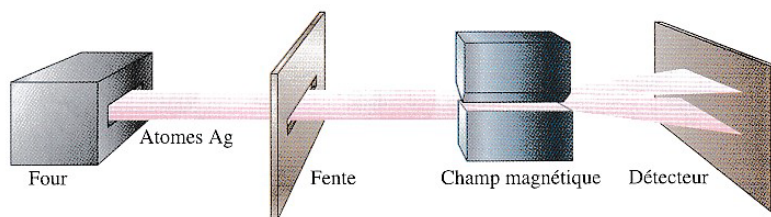
Des atomes d'argent vaporisés dans un four forment un jet en passant par une fente. Lorsque ce jet est soumis à un champ magnétique non uniforme, il se divise en deux. (Aucune force ne s'exercerait sur le jet d'atomes si le champ magnétique était uniforme. Celui-ci doit être plus intense dans certaines directions.)

atomique. Les deux valeurs possibles du **nombre quantique de spin** (m_s) sont $+1/2$ (représenté par une flèche orientée vers le haut: $\uparrow$) et $-1/2$ ($\downarrow$).

L'expression «nombre quantique de spin» suggère que l'électron est animé d'un mouvement de rotation (**figure 4.25**). Cependant, il est impossible de relier le spin à une caractéristique physique précise. On sait simplement qu'il permet d'interpréter certaines observations *expérimentales*.



Otto Stern et Walter Gerlach réalisèrent, en 1921, l'expérience illustrée dans la **figure 4.26**. Ils projetèrent un jet d'atomes d'argent gazeux dans un champ magnétique de haute intensité et constatèrent que le jet se divisait en deux, sous l'effet de ce champ, ce qui indique que les atomes eux-mêmes agissent comme de petits aimants.

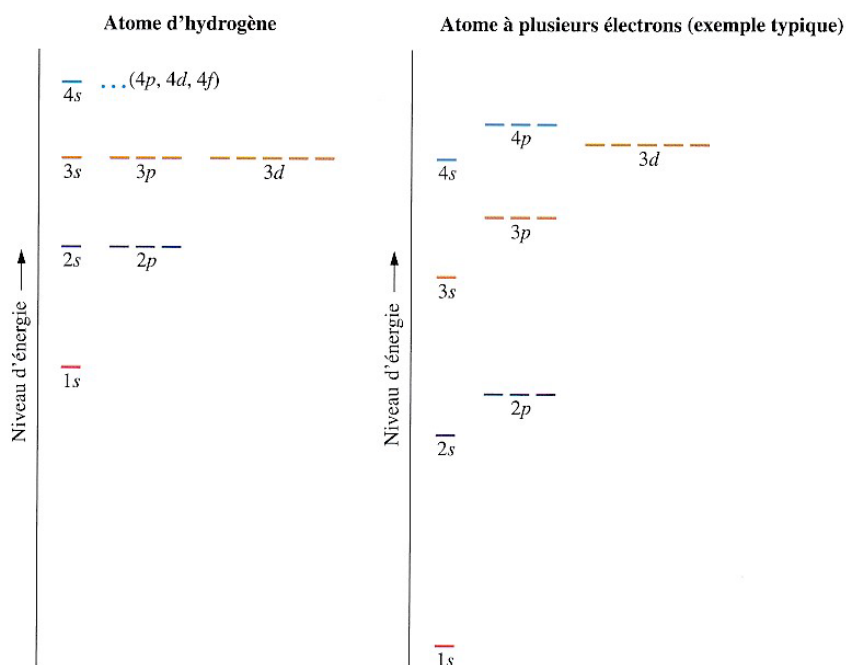


5.1 Les atomes possédant plusieurs électrons

La conception de la structure atomique de Schrödinger, qui repose sur la mécanique ondulatoire (voir le chapitre 4), ne convient parfaitement qu'à l'atome d'hydrogène et aux autres espèces chimiques hydrogénoïdes, c'est-à-dire à celles dont l'atome contient un unique électron, par exemple H, He^+ , Li^{2+} , etc. La mécanique ondulatoire devient rapidement complexe si on considère des espèces ayant *plusieurs électrons*.

La complexité des atomes possédant plusieurs électrons s'explique par le fait que ceux-ci sont attirés par le noyau, tout en se repoussant les uns les autres. On peut établir une équation d'onde tenant compte de toutes les interactions qui se produisent dans un atome à plusieurs électrons, qu'il s'agisse d'attractions ou de répulsions, mais il est impossible d'obtenir une solution exacte de cette équation. En général, on suppose qu'on peut décrire tous les atomes au moyen d'orbitales *semblables* à celles de l'atome d'hydrogène, à la condition de faire quelques ajustements. Il existe toutefois une différence importante entre les orbitales de l'*hydrogène* et les orbitales des atomes à plusieurs électrons quant aux niveaux d'énergie qu'elles possèdent. La **figure 5.1** montre un diagramme représentant les niveaux d'énergie qu'on peut observer dans le cas de l'atome d'hydrogène et un diagramme représentant les niveaux d'énergie qu'on peut observer dans le cas d'un atome à plusieurs électrons. On obtient expérimentalement les diagrammes de ce type. Ceux de la figure 5.1 illustrent les quatre points suivants, qui sont traités dans plusieurs sections du présent chapitre.

1. Dans l'atome d'hydrogène, toutes les sous-couches d'une couche principale donnée possèdent la même énergie. Les niveaux d'énergie des orbitales dépendent uniquement du nombre quantique principal, n . C'est ce que prédit le modèle de Bohr : $E_n = -B/n^2$.
2. Les niveaux d'énergie des orbitales sont moins élevés dans les atomes à plusieurs électrons que dans l'atome d'hydrogène. Tous les états d'énergie associés à des forces d'attraction sont négatifs. La force d'attraction qui s'exerce entre le noyau et l'électron de n'importe quelle orbitale augmente avec le nombre de protons présents dans le noyau.



► **Figure 5.1**
Diagrammes des niveaux d'énergie des orbitales

Comparaison entre les niveaux d'énergie associés aux orbitales des quatre premières couches principales d'un atome typique d'hydrogène et d'un atome typique à plusieurs électrons. Les écarts entre les niveaux d'énergie ne sont pas à l'échelle.

Conséquemment, l'énergie de l'orbitale est d'autant plus négative que le numéro atomique est plus élevé. Ainsi, dans la figure 5.1, les niveaux d'énergie correspondant aux orbitales 1s, 2s, 3s et 4s sont plus bas dans n'importe quel atome à plusieurs électrons que dans un atome d'hydrogène.

3. Dans un atome possédant plusieurs électrons, les sous-couches d'une couche principale donnée se situent à des niveaux d'énergie différents, mais toutes les orbitales d'une même sous-couche sont au même niveau d'énergie. Dans ce cas, on peut envisager comme suit les forces de répulsion mutuelles existant entre les électrons : tous les électrons situés entre un électron donné et le noyau *font écran*, c'est-à-dire qu'ils réduisent l'intensité de la force d'attraction exercée par le noyau. L'ampleur de cet effet dépend du type d'orbitale occupé par les électrons « écrans » et par l'électron « protégé » du noyau.

Tous les électrons *s* peuvent se trouver près du noyau, quelle que soit la couche principale à laquelle ils appartiennent (voir la figure 4.22, page 183). On dit qu'un électron *s* *pénètre* dans les couches internes pour s'approcher du noyau. Par contre, les deux parties renflées d'une orbitale *p* étant séparées par un nœud planaire, la probabilité de localisation d'un électron près du noyau est nulle (voir la figure 4.23, page 184) : un électron *p* est moins *pénétrant* qu'un électron *s*, et un électron appartenant à une orbitale *d* ou *f* l'est encore moins. Les électrons des couches internes font plus difficilement écran aux électrons très pénétrants, qui sont plus fortement attirés par le noyau et ont des niveaux d'énergie plus faibles que les électrons moins pénétrants. La classification des différentes sous-couches par ordre croissant de niveau d'énergie est la suivante :

$$s < p < d < f$$

Cette caractéristique des atomes à plusieurs électrons est illustrée dans la figure 5.1. Par ordre croissant des niveaux d'énergie, la classification des sous-couches représentées est :

$$2s < 2p \quad 3s < 3p < 3d \quad 4s < 4p$$

Dans un atome isolé qui renferme plusieurs électrons, les niveaux d'énergie d'une sous-couche ne se subdivisent pas davantage. Par exemple, les trois orbitales 3*p* ont un même niveau d'énergie. En général, on appelle **orbitales dégénérées** les orbitales qui ont un même niveau d'énergie. Ainsi, les cinq orbitales 3*d* sont dégénérées, mais elles se situent à un niveau d'énergie plus élevé que celui des orbitales 3*p*, qui sont également dégénérées.

En ce qui a trait aux nombres quantiques, le niveau d'énergie est déterminé principalement par *n* : plus la valeur de *n* est petite, plus le niveau d'énergie est faible. Cependant, le nombre *l* influe également sur le niveau d'énergie : pour une orbitale donnée, plus la valeur de *l* est petite, plus le niveau d'énergie est faible. L'énergie totale associée à une orbitale ne dépend toutefois pas de la valeur de *m_l*.

4. Dans les couches principales supérieures des atomes à plusieurs électrons, on trouve des sous-couches qui sont presque au même niveau d'énergie, bien qu'elles appartiennent à des couches principales différentes. La figure 5.1 indique que la différence d'énergie entre les orbitales 3*d* et 4*s* est très petite. Cette différence a néanmoins des conséquences importantes, comme nous le verrons dans la section 5.4.

5.2 La configuration électronique

La conception que les scientifiques ont de la localisation des électrons dans un atome a évolué depuis leur découverte, en 1897. J. J. Thomson pensait que les électrons étaient immergés dans un nuage de charges positives. Rutherford a supposé qu'ils se déplaçaient

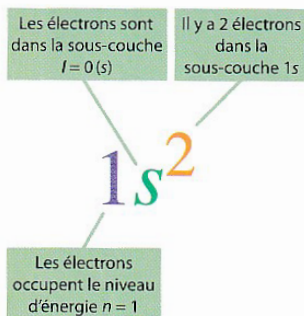
autour du noyau chargé positivement de l'atome. Bohr a suggéré que les électrons décrivaient des orbites discrètes autour du noyau. Schrödinger, Heisenberg et d'autres ont introduit la notion de région où la probabilité de localiser des électrons est élevée, soit la notion de densité électronique, définie au moyen de fonctions mathématiques appelées *orbitales atomiques*.

Configuration électronique

Représentation de la distribution des électrons d'un atome dans les diverses orbitales de celui-ci.

Notation *spdf*

Configuration électronique dans laquelle le niveau d'énergie d'un électron est représenté par un nombre et le type d'orbitale où il se trouve, par l'une des lettres *s*, *p*, *d* ou *f*, suivie d'un exposant qui indique le nombre d'électrons dans l'orbitale.



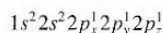
Cases quantiques

Configuration électronique dans laquelle les orbitales d'un même type sont représentées par des carrés, et les électrons par des flèches, le sens de celles-ci indiquant le signe du nombre quantique de spin.

Bien qu'il soit courant de dire qu'un électron se trouve, par exemple, « dans une orbitale *1s* » ou « dans une orbitale *2p* », nous avons souligné au chapitre 4 que les orbitales ne sont pas *réellement* des régions d'un atome. Ce sont des expressions mathématiques reliées à la probabilité de trouver un électron dans différentes régions d'un atome. On adopte cette conception des orbitales lorsqu'on dit que la **configuration électronique** d'un atome décrit la distribution des électrons dans les diverses orbitales de celui-ci. Il existe deux modes de représentation, très similaires, de la configuration électronique.

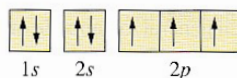
Dans la **notation *spdf***, on désigne la couche principale par un nombre, et la sous-couche par l'une des lettres *s*, *p*, *d* ou *f*. L'exposant assigné à la lettre indique le nombre d'électrons qui se trouvent dans la sous-couche représentée. Cette notation ne tient pas compte des sous-couches vides : on n'emploie jamais d'expression du type $3d^0$. Ainsi, l'expression $1s^2 2s^2 2p^3$ décrit un atome qui possède deux électrons dans la sous-couche *1s*, deux dans la sous-couche *2s*, et trois dans les sous-couches *2p*. Le numéro atomique de l'atome qui présente cette configuration électronique est 7 ; il s'agit donc d'un atome d'*azote*.

Ce type de notation ne dit pas comment les électrons *2p* sont distribués dans les trois orbitales de type *2p*. Par contre, la **notation étendue *spdf*** décrit cette distribution.



Cette expression indique que chacune des trois orbitales *2p* contient un seul électron.

Le second mode de représentation de la configuration électronique est celui des **cases quantiques**, où les orbitales d'un même type sont représentées par des carrés et les électrons par des flèches. Rappelons que la direction d'une flèche indique le signe du nombre quantique de spin. Les cases quantiques de l'azote sont les suivantes.



D'après ce diagramme, un atome d'azote a deux électrons de spins opposés dans la sous-couche *1s* et deux autres électrons, également de spins opposés, dans la sous-couche *2s*. Les électrons de spins opposés, occupant la même sous-couche, sont dit *appariés*. Chacune des orbitales de type *2p* renferme un électron, et la direction du spin des trois électrons est la même : on dit que les spins sont *parallèles*.

Plusieurs questions surgissent lorsqu'on examine attentivement les configurations électroniques décrites ci-dessus.

- Pourquoi n'y a-t-il jamais plus de deux électrons dans une orbitale atomique ?
- Lorsqu'il y a deux électrons dans une orbitale, pourquoi les spins des électrons sont-ils toujours opposés ?
- Pourquoi l'appariement des électrons ne se produit-il que si toutes les orbitales de la sous-couche sont d'abord occupées par au moins un électron ?
- Pourquoi les électrons des orbitales contenant un seul électron ont-ils des spins parallèles ?

5.3 Les règles régissant les configurations électroniques

Pour répondre aux questions soulevées à la fin de la section précédente et pour préparer le terrain à l'écriture des configurations électroniques des éléments, nous considérerons, dans les paragraphes suivants, trois principes fondamentaux qui régissent la distribution des électrons dans les orbitales atomiques.

1. Les électrons occupent d'abord les orbitales dont le niveau d'énergie est le plus bas.

Dans un atome à plusieurs électrons, l'ordre dans lequel les orbitales des trois premières couches principales « se remplissent » est indiqué à la figure 5.1 : les électrons occupent d'abord l'orbitale $1s$, qui correspond à un niveau d'énergie plus faible que celui qu'on trouve dans l'orbitale $2s$; ils occupent alors les trois orbitales de type $2p$ avant de pénétrer dans l'orbitale $3s$; et ainsi de suite. À quelques exceptions près, l'ordre dans lequel les différentes sous-couches d'un atome sont occupées est le suivant :

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

Il est plus pratique d'utiliser le diagramme de la **figure 5.2** que l'énumération ci-dessus. Nous aborderons, plus loin dans le chapitre, les relations entre les configurations électroniques et le tableau périodique, qui donnent probablement les meilleures indications quant à l'ordre d'occupation des sous-couches.

Les exceptions à l'ordre d'occupation présenté plus haut proviennent majoritairement du chevauchement des niveaux d'énergie de certaines orbitales appartenant aux couches principales d'ordre supérieur. Par ailleurs, la localisation des électrons dans les orbitales ne dépend pas seulement du niveau d'énergie de celles-ci. L'occupation se fait de manière que les niveaux d'énergie de l'atome soient le plus bas possible. La mécanique quantique permet de déterminer l'état d'un atome qui est le plus proche de l'état fondamental. Toutefois, l'ordre d'occupation des orbitales ainsi que d'autres caractéristiques des configurations électroniques sont en définitive établis *expérimentalement*, notamment au moyen d'études spectroscopiques et magnétiques.

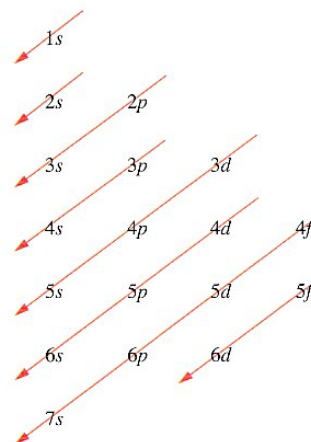
2. Les nombres quantiques de deux électrons d'un même atome ne peuvent pas être identiques.

Cette affirmation, appelée **principe d'exclusion de Pauli** et énoncée par Wolfgang Pauli en 1926, explique les caractéristiques complexes des spectres d'émission dans un champ magnétique. Le principe de Pauli a d'importantes conséquences en ce qui a trait aux configurations électroniques : puisque les valeurs de n , l et m_l sont les mêmes pour tous les électrons d'une orbitale donnée (par exemple $n = 3$, $l = 0$ et $m_l = 0$ dans le cas de l'orbitale $3s$), alors m_s doit nécessairement prendre des valeurs différentes. Comme il existe seulement deux valeurs permises de m_s , soit $+1/2$ et $-1/2$, on peut formuler l'énoncé suivant :

Une orbitale atomique comprend au plus deux électrons, et ces électrons ont nécessairement des spins opposés.

Chaque couche principale est constituée d'un nombre donné de sous-couches, et chaque sous-couche contient un nombre donné d'orbitales. Le principe d'exclusion de Pauli impose donc une limite au nombre d'électrons que possèdent les orbitales, les sous-couches et les couches principales. Ces contraintes sont énumérées dans le **tableau 5.1**, page suivante.

3. Dans un groupe d'orbitales ayant un même niveau d'énergie (orbitales dégénérées), les électrons occupent d'abord les orbitales vides. Les électrons d'orbitales à demi occupées ont le même spin, c'est-à-dire que leurs spins sont parallèles.



▲ Figure 5.2
Ordre d'occupation des sous-couches par les électrons

On commence la lecture en haut, à gauche. Les flèches indiquent l'ordre d'occupation des sous-couches. L'espace vide situé en haut, à droite, correspond aux sous-couches inexistantes : $1p$, $1d$, $2d$, etc. L'espace vide situé en bas, à droite du $7s$, correspond aux sous-couches inoccupées dans les éléments connus : $7p$, $8s$, etc.

Principe d'exclusion de Pauli

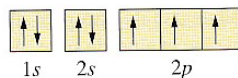
Les nombres quantiques de deux électrons d'un même atome ne peuvent pas être tous identiques; donc, il ne peut y avoir plus de deux électrons dans une même orbitale, et les spins respectifs de ces deux électrons sont nécessairement de signes opposés.

Règle de Hund

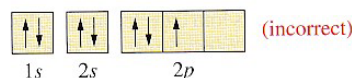
Dans un groupe d'orbitales d'un même niveau d'énergie, les électrons occupent, si possible, des orbitales vides; les électrons d'orbitales à demi occupées ont le même spin, c'est-à-dire que leurs spins sont parallèles.

La première partie de ce dernier principe, appelée **règle de Hund** (d'après le nom du physicien H. Friedrich Hund), peut être interprétée comme suit : deux électrons portent des charges identiques, de sorte qu'ils se repoussent mutuellement, et n'ont donc pas tendance à se trouver dans une même région de l'espace. Il en résulte que deux électrons se retrouvent dans des orbitales distinctes tant qu'il y a des orbitales correspondant à un même niveau d'énergie. Ce phénomène se compare à la tendance des usagers du transport en commun à s'asseoir seuls lorsque c'est possible, de manière à disposer de plus d'espace. Les passagers commencent à partager les banquettes lorsque celles-ci ont déjà toutes un occupant.

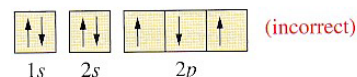
La règle de Hund suggère la configuration électronique suivante pour l'azote.



Dans le cas de l'azote, la configuration suivante est en contradiction avec les données expérimentales et avec la règle de Hund.



Il est plus difficile d'expliquer pourquoi les électrons des orbitales formées d'un électron unique ont des spins *parallèles*. Cependant, l'expérimentation et la théorie quantique indiquent qu'une configuration électronique dans laquelle les spins de tous les électrons non appariés sont parallèles représente un état de l'atome plus proche de l'état fondamental que ne l'est l'état correspondant à toute autre configuration. De cette constatation, on peut notamment déduire que la configuration électronique d'un atome d'azote *ne peut pas* être représentée comme suit.



TABEAU 5.1 Capacité maximale des sous-couches et des couches principales

n	1	2			3			4				... n
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3		
Nom de la sous-couche	s	s	p	s	p	d	s	d	p	f		
Nombre d'orbitales	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7		
Nombre maximal d'électrons par sous-couche	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14		
Nombre maximal d'électrons par couche principale	2	8		18			32					... $2n^2$

5.4 Les configurations électroniques : le principe de l'*aufbau*

Les configurations électroniques décrites dans la présente section concernent les atomes gazeux qui sont à l'état fondamental. Pour les déterminer, on applique les règles énoncées

dans la section 5.3 en recourant au concept appelé **principe de l'aufbau** (de l'allemand *Aufbau*, qui signifie « construction »). Ce principe décrit un processus *hypothétique* (impossible à mettre en pratique) qui permet de *se représenter* la construction de chaque atome à partir de l'atome dont le numéro atomique est immédiatement inférieur à celui-ci. Pour ce faire, on ajoute un proton et des neutrons au noyau, ainsi qu'un électron à une orbitale atomique. Par exemple, on se représente la construction d'un atome d'hélium à partir d'un atome d'hydrogène ; celle d'un atome de lithium à partir d'un atome d'hélium ; et ainsi de suite. On s'intéresse particulièrement à l'orbitale atomique à laquelle il faut ajouter l'électron de manière que l'atome « construit » soit à l'*état fondamental*.

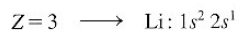
Dans ce qui suit, nous illustrons le principe de l'aufbau en formant quelques atomes. Un atome d'hydrogène, dont le numéro atomique est 1 ($Z = 1$), ne possède qu'un électron. Ce dernier occupe l'orbitale du plus bas niveau d'énergie, soit l'orbitale $1s$.



D'après l'ordre d'occupation des orbitales, l'électron ajouté pour construire un atome d'hélium à partir d'un atome d'hydrogène entre, lui aussi, dans l'orbitale du plus bas niveau d'énergie, soit $1s$. La configuration électronique de l'hélium est donc



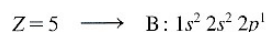
Dans l'atome de lithium, tout comme dans l'atome d'hélium, les deux premiers électrons se trouvent dans l'orbitale $1s$. Selon le principe d'exclusion de Pauli, le troisième électron *ne peut pas* pénétrer dans l'orbitale $1s$, qui est déjà « remplie ». L'électron supplémentaire doit donc aller dans l'orbitale $2s$, soit l'orbitale disponible qui se trouve au niveau d'énergie le plus bas. Ainsi, la première couche principale est « remplie », et la deuxième est partiellement occupée.



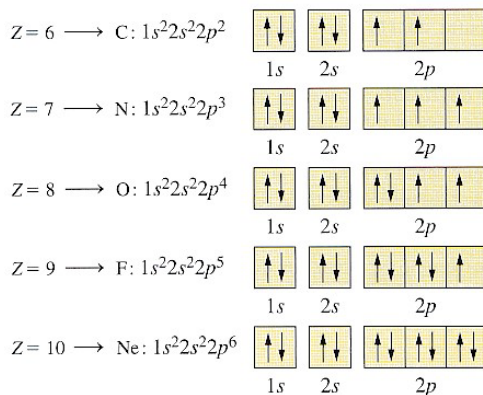
Dans l'atome de béryllium, l'électron ajouté pénètre également dans l'orbitale $2s$.



Dans le cas de l'atome de bore, d'après le principe d'exclusion de Pauli, l'électron supplémentaire se positionne dans l'orbitale $2p$.



Les orbitales de type $2p$ « se combient » au fur et à mesure que le numéro atomique augmente, de $Z = 6$ à $Z = 10$, ces numéros correspondant au carbone, à l'azote, à l'oxygène, au fluor et au néon. Dans ces atomes, conformément à la règle de Hund, des électrons ayant des spins parallèles occupent d'abord, un à un, les orbitales $2p$, avant que les électrons ne forment des paires. On ne représente pas explicitement cette caractéristique dans la notation *spdf* courante, mais elle est mise en évidence par les cases quantiques.

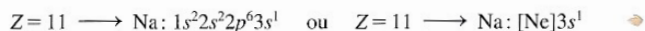


Principe de l'aufbau

Principe décrivant un processus hypothétique qui permet de se représenter la construction de chaque atome à partir de l'atome dont le numéro atomique est immédiatement inférieur ; on ajoute un proton et le nombre adéquat de neutrons au noyau, de même qu'un électron à l'orbitale atomique appropriée.

On peut utiliser une représentation abrégée de la configuration électronique en remplaçant la partie qui correspond à un gaz noble par le symbole de celui-ci, placé entre crochets. Ainsi, on remplace $1s^2$ par [He], de sorte que la configuration électronique du lithium, $1s^2 2s^1$, devient [He] $2s^1$. De même, [He] $2s^2 2p^3$ et $1s^2 2s^2 2p^3$ sont des notations équivalentes qui représentent toutes deux la configuration électronique de l'azote.

Dans la configuration électronique du néon, les première et deuxième couches principales sont remplies à pleine capacité (voir le tableau 5.1). Si on applique le principe de l'*aufbau* à la représentation du sodium à partir du néon, l'électron qui s'ajoute vient occuper l'orbitale du plus bas niveau d'énergie possible, soit l'orbitale $3s$.



Dans l'exemple 5.1 et l'exercice 5.1A, nous représentons d'autres atomes ayant des électrons dans la troisième couche principale. Ces diagrammes illustrent la méthode générale de représentation des configurations électroniques.

- 1 Déterminez combien d'électrons doivent faire partie de la configuration électronique. Ce nombre est égal au numéro atomique de l'élément.
- 2 Ajoutez les électrons dans les différentes sous-couches par ordre croissant de niveau d'énergie, ce qui correspond à l'ordre décrit à la page 201.
- 3 Appliquez le principe d'exclusion de Pauli. Il ne peut jamais y avoir plus de deux électrons dans une orbitale, et les électrons d'une même orbitale ont des spins opposés.
- 4 Appliquez la règle de Hund. Avant de commencer l'appariement des électrons, toutes les orbitales d'une même sous-couche doivent contenir au moins un électron. De plus, tous les électrons non appariés ont des spins parallèles (de même direction).

Éléments des groupes principaux

Bloc s

IA

1s	
2s	
3s	
4s	
5s	
6s	
7s	

IIA

Éléments de transition

Bloc d

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IB	IIB

Électron de valence

Électron du plus haut niveau d'énergie d'un atome, c'est-à-dire pour lequel le nombre quantique principal a la plus grande valeur possible, et qui se trouve donc dans la couche de valence de l'atome.

Électron interne (ou électron de cœur)

Électron dont le niveau d'énergie est inférieur au plus haut niveau, c'est-à-dire pour lequel le nombre quantique principal prend une valeur inférieure à n , et qui se trouve donc dans une couche interne de l'atome.

Les électrons de valence et les électrons internes

On appelle **électrons de valence** les électrons situés au niveau d'énergie le plus élevé d'un atome*. C'est à ces électrons qu'est associée la plus grande valeur du nombre quantique principal, n . Les électrons des couches inférieures sont appelés **électrons internes** ou **électrons de cœur**, et leur nombre quantique principal est inférieur à n . Ainsi, dans un atome de calcium, dont la configuration électronique est $[\text{Ar}]4s^2$, les électrons de la couche $4s$ sont des électrons de valence, tandis que les électrons de $[\text{Ar}]$ sont des électrons internes. Le brome, dont la configuration électronique est $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5$, compte sept électrons de valence, et les électrons internes se trouvent dans $[\text{Ar}]3d^{10}$.

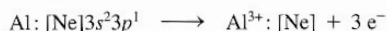
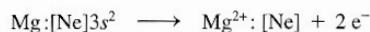
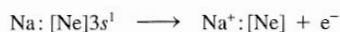
Les configurations électroniques des ions

Pour obtenir la configuration électronique d'un **anion** au moyen du principe de l'*aufbau*, on place des électrons supplémentaires dans la *couche de valence* de l'atome neutre d'un non-métal, *sans* ajouter de protons ni de neutrons au noyau. Le nombre d'électrons additionnels est généralement égal au nombre requis pour que la couche de valence soit entièrement occupée. Donc, un atome d'un non-métal acquiert habituellement un ou deux électrons (et parfois trois), ce qui lui confère la configuration électronique d'un atome de gaz noble. Voici quelques exemples.

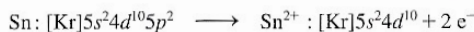
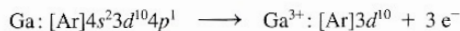
* Certains chimistes divisent les électrons en deux catégories, selon qu'ils participent ou non à des réactions chimiques : les électrons de valence et les électrons internes. Si on adopte ce point de vue, des électrons appartenant aux niveaux internes des éléments de transition peuvent être considérés comme des électrons de valence. Dans le présent ouvrage, nous utilisons l'expression « électrons de valence » uniquement pour désigner les électrons du plus haut niveau d'énergie d'un atome.



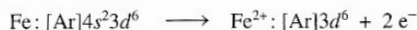
L'atome d'un métal perd un ou plusieurs électrons lorsqu'il se transforme en **cation**. Les électrons de valence p (s'il en existe) sont généralement les premiers à quitter l'atome, suivis des électrons de valence s ; il arrive que des électrons d'orbitales d quittent ensuite l'atome. Dans le cas des cations de métaux appartenant aux groupes principaux, on enlève des électrons à l'atome en appliquant le principe de l'*aufbau* en sens inverse. Ce processus donne fréquemment la configuration électronique d'un atome de gaz noble, comme l'illustrent les exemples suivants.



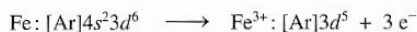
Cependant, il arrive parfois que la configuration électronique obtenue ne soit pas celle d'un gaz noble.



Dans le cas des cations provenant d'atomes de métaux de transition, on ne peut *pas* appliquer simplement le principe de l'*aufbau* en sens inverse. En effet, les premiers électrons à quitter l'atome sont ceux pour lesquels la valeur du nombre quantique principal est la plus élevée, soit les électrons de valence s , et non les électrons ajoutés en dernier lieu lorsqu'on a appliqué le principe de l'*aufbau*. Ainsi, au cours de la formation de Fe^{2+} à partir de Fe , l'atome perd des électrons $4s^2$.



Au moment de la formation de Fe^{3+} à partir de Fe , l'atome perd un électron $3d$, en plus des électrons $4s^2$.



5.7 Les propriétés atomiques périodiques des éléments

Loi périodique

Ensemble de propriétés physiques ou chimiques se répétant à intervalles réguliers (ou périodiquement) lorsqu'on dispose les éléments par ordre croissant des numéros atomiques.

Lorsque Mendeleïev élaborait le tableau périodique, il mit en évidence les similitudes de groupes d'éléments quant à leurs propriétés chimiques, comme le fait que les oxydes et les hydrures de certains éléments ont des formules semblables. Lothar Meyer, contemporain de Mendeleïev, mit au point une méthode de classification fondée essentiellement sur les similitudes que présentent les propriétés physiques, telle la masse volumique. Dans les deux cas, le principe sous-jacent est une **loi périodique** qui, sous sa forme moderne, stipule que certains ensembles de propriétés physiques et chimiques se répètent à intervalles réguliers (ou périodiquement) lorsqu'on dispose les éléments par ordre croissant de numéros atomiques.

Certaines propriétés physiques, dont la conductivité thermique et électrique, la dureté et le point de fusion, sont définies uniquement pour de *grandes quantités* de matière, c'est-à-dire des agrégats d'atomes assez importants pour qu'on puisse les observer et les mesurer à l'échelle macroscopique. D'autres propriétés, dites *atomiques*, sont définies pour des atomes individuels. Nous avons déjà étudié de façon détaillée l'une de ces propriétés, soit la configuration électronique. Dans la présente section, nous examinerons trois autres propriétés des atomes : le rayon atomique, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique.

Le rayon atomique

Il est impossible de mesurer exactement la taille d'un atome isolé parce qu'il existe une faible possibilité que les électrons de la couche de valence se trouvent très éloignés du noyau. Par contre, on peut mesurer la distance qui sépare les noyaux respectifs de deux atomes, et déduire de cette grandeur une propriété appelée **rayon atomique**. Cependant, la distance entre deux noyaux dépend de l'environnement dans lequel se trouvent les atomes. Il est donc possible d'obtenir plusieurs valeurs du rayon «atomique» d'un élément. Nous allons étudier deux cas particuliers dans les paragraphes suivants.

Rayon atomique

Mesure de la taille d'un atome fondée sur la distance entre les noyaux respectifs de deux atomes identiques.

Rayon covalent

Mesure de la taille d'un atome égale à la moitié de la distance entre les noyaux respectifs de deux atomes identiques d'une même molécule.

Rayon métallique

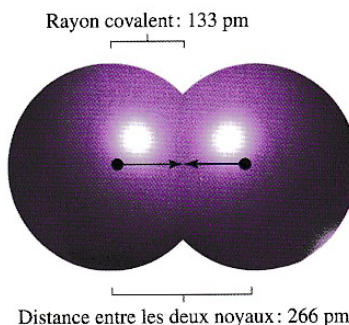
Mesure de la taille d'un atome égale à la moitié de la distance entre les noyaux respectifs de deux atomes adjacents d'un solide métallique.

Le **rayon covalent** d'un atome est égal à la moitié de la distance séparant les noyaux respectifs de deux atomes identiques d'une même molécule. Par exemple, dans la molécule I_2 (figure 5.9), la distance entre les noyaux des atomes est de 266 pm ; le rayon covalent de l'iode, qui est égal à la moitié de cette distance, est donc de 133 pm*. Le **rayon métallique** d'un atome est égal à la moitié de la distance existant entre les noyaux respectifs de deux atomes adjacents d'un métal solide. Chaque fois que nous utilisons simplement l'expression «rayon atomique», il est sous-entendu qu'il s'agit du rayon *covalent* dans le cas des non-métaux et du rayon *métallique* dans le cas des métaux.

Comme on le voit sur le graphique de la figure 5.10, le rayon atomique illustre bien une propriété atomique périodique des éléments. Chaque courbe tracée en rouge donne le rayon atomique des éléments d'une même période. À l'intérieur d'une période, la plus grande valeur du rayon atomique est celle du premier élément, qui est un métal du

► Figure 5.9 Illustration du rayon atomique au moyen du rayon covalent de l'iode

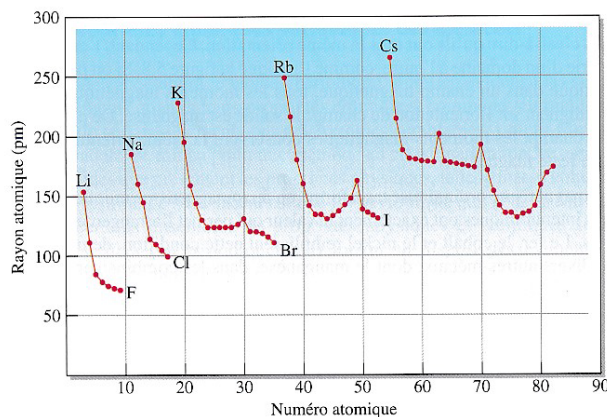
Le rayon covalent est égal à la moitié de la distance séparant les noyaux respectifs des deux atomes d'iode dans une molécule I_2 .



► Figure 5.10

Rayon atomique des éléments

Les valeurs inscrites dans le graphique, qui sont exprimées en picomètres ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$), sont celles du rayon métallique dans le cas des métaux, et du rayon covalent dans le cas des non-métaux. Aucun gaz noble n'est représenté parce qu'il est difficile d'évaluer le rayon covalent de ce type de gaz. (On connaît seulement le rayon covalent du krypton et du xénon.) Il existe des explications de la présence de sommets au milieu de certaines périodes et de quelques autres irrégularités, mais nous ne pouvons nous y attarder dans le cadre du présent ouvrage.



* La valeur du rayon covalent varie selon que la liaison entre les deux atomes est simple, double ou triple. Dans le présent chapitre, la valeur du rayon covalent est toujours établie pour une liaison simple.

groupe IA (soit Li dans la période 2, Na dans la période 3, et ainsi de suite). Le rayon atomique décroît généralement du premier au dernier élément, qui est un non-métal du groupe VIIB. On peut expliquer ces tendances en considérant que le rayon atomique est approximativement égal à la distance séparant le noyau des électrons de la couche de valence (périphérique). Tout facteur qui contribue à l'augmentation de cette distance contribue par le fait même à l'accroissement du rayon atomique.

À l'intérieur d'un groupe du tableau périodique, chaque élément possède plus d'électrons que l'élément qui le précède immédiatement. L'augmentation du nombre d'électrons est due à la présence d'une couche principale supplémentaire. Ainsi, l'atome de sodium a des électrons dans les couches $n = 1, 2$ et 3 , tandis que l'atome de lithium a des électrons seulement dans les couches $n = 1$ et 2 . Les électrons de la couche de valence sont de plus en plus éloignés du noyau à mesure que n augmente, d'où l'énoncé suivant.

Le rayon atomique croît du premier au dernier élément d'un même groupe du tableau périodique.

Pour expliquer le comportement du rayon atomique à l'intérieur d'une période du tableau périodique, on fait appel au concept de charge nucléaire effective. La **charge nucléaire effective (Z_{eff})**, qui agit sur un électron de valence d'un atome, est égale à la charge réelle du noyau, moins l'effet d'écran exercé par les électrons internes de l'atome.

Comme premier exemple, simplifié à l'extrême, considérons l'atome de sodium. Si l'électron de valence $3s$ était en tout temps à l'extérieur de la région où se trouvent les dix électrons internes ($1s^2 2s^2 2p^6$), l'effet écran de ces derniers serait maximal. L'électron $3s$ serait presque complètement à l'abri de l'attraction exercée par le noyau chargé positivement. Il serait soumis uniquement à l'action d'une charge positive égale à $+11 - 10 = +1$. De même, dans l'atome de magnésium représenté dans la **figure 5.11**, il n'y aurait que deux électrons $3s$ à l'extérieur de la partie centrale correspondant à un atome de néon, et la charge positive s'exerçant sur chacun de ces électrons serait égale à $+12 - 10 = +2$. En poursuivant ce raisonnement, on découvrirait que la charge positive qui agit sur les électrons de valence augmente graduellement lorsqu'on passe d'un élément à l'autre, dans la troisième période.

À l'intérieur d'une période du tableau périodique, le rayon atomique des éléments des groupes principaux décroît de gauche à droite.

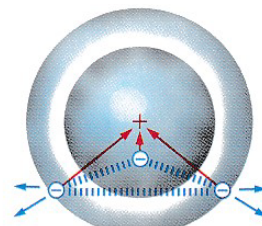
Rayon atomique croissant



Rayon atomique croissant

Charge nucléaire effective (Z_{eff})

Charge s'exerçant sur un électron de valence d'un atome, égale à la charge réelle du noyau moins l'effet d'écran, ce dernier étant dû aux électrons internes de l'atome.



Mg : $[\text{Ne}]3s^2$

▲ Figure 5.11

Effet d'écran et charge nucléaire effective

Le schéma simplifié d'un atome de magnésium comprend deux électrons de valence, représentés dans la région périphérique de l'atome, et un électron interne, représenté sous la forme d'une particule discrète dans une région située plus près du noyau. Les neuf autres électrons internes sont représentés par un nuage de charge négative sphérique. Les interactions (décrites dans le texte) entre les électrons de valence, les électrons internes et le noyau de l'atome déterminent la charge nucléaire effective. Les forces d'attraction sont représentées en rouge et les forces de répulsion, en bleu.

Rayon ionique

Mesure de la taille d'un ion égale à la portion de la distance entre les noyaux respectifs de deux ions.

Le rayon ionique

Le **rayon ionique** est défini, tout comme le rayon atomique, en fonction de la distance séparant deux noyaux mais, dans ce cas, il s'agit de la distance entre les noyaux de deux ions.

La **figure 5.12** représente des ions Mg^{2+} et O^{2-} qui se touchent. Le rayon de chaque ion est égal à la portion de la distance entre les noyaux qui est située à l'intérieur de son périmètre. On détermine un rayon ionique par une étude de la structure cristalline, comme nous le verrons au chapitre 8. Lorsque des atomes de métaux réagissent, la plupart perdent tous leurs électrons de valence. Un ion de métal est donc plus petit que l'atome dont il provient, puisqu'il compte une couche électronique de moins. De plus, comme le nombre de charges positives du noyau d'un cation est plus grand que le nombre d'électrons, le noyau attire plus intensément les électrons restants et il les retient plus fortement qu'il ne le fait dans le cas de l'atome correspondant.

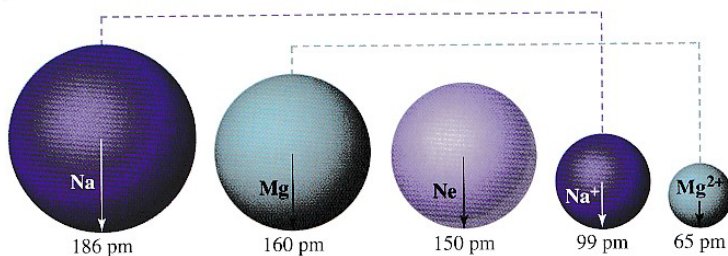
Un cation est plus petit que l'atome dont il provient.

La **figure 5.13** permet de comparer les rayons de cinq espèces chimiques : un atome de sodium (Na), un atome de magnésium (Mg), un atome de néon (Ne), un ion sodium (Na^+) et un ion magnésium (Mg^{2+}). Les espèces Ne, Na^+ et Mg^{2+} sont **isoélectroniques**, c'est-à-dire qu'elles ont un nombre identique d'électrons (soit 10). De plus, leur configuration électronique ($1s^2 2s^2 2p^6$) est la même. La charge du noyau d'un atome de néon est de +10, et celle du noyau d'un ion sodium est de +11 ; un ion Na^+ est donc *plus petit* qu'un atome Ne. Et, comme la charge du noyau d'un ion Mg^{2+} est de +12, ce dernier est encore plus petit que les deux autres entités.

Lorsqu'un atome d'un non-métal acquiert un électron et se transforme ainsi en anion, la charge (positive) de son noyau demeure constante, de sorte que l'intensité des forces de répulsion qui s'exercent entre les électrons (chargés négativement) augmente. Il en résulte un accroissement de la dispersion des électrons et, par conséquent, du volume. La **figure 5.14** représente la formation de deux ions Cl^- à partir d'une molécule Cl_2 , et l'important écart existant entre le rayon covalent de l'atome et le rayon ionique de l'anion Cl^- . On peut formuler de façon générale les deux énoncés suivants :

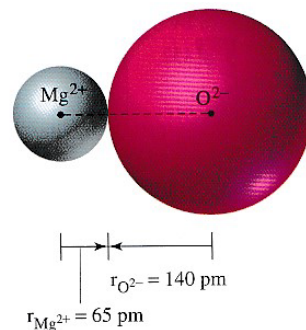
- *Un anion est plus volumineux que l'atome dont il provient.*
- *Dans un ensemble d'ions isoélectroniques ayant une même configuration électronique, plus la charge du noyau est grande, plus l'ion est petit.*

La **figure 5.15** constitue un résumé des notions relatives aux rayons atomiques et ioniques. Le rayon atomique d'un élément varie en fonction de la position que celui-ci occupe à l'intérieur d'un groupe et d'une période du tableau périodique. Il existe une relation entre le rayon d'un cation ou d'un anion et celui de l'atome dont il provient. L'importance de la charge est un facteur déterminant du rayon d'un cation ou d'un anion. Plus la charge est élevée pour un cation, plus le rayon atomique est petit ; plus elle est élevée pour un anion, plus le rayon atomique est grand.



▲ **Figure 5.13** **Comparaison entre des rayons atomiques et des rayons cationiques**

La figure représente les rayons métalliques de Na et de Mg, et les rayons ioniques de Na^+ et Mg^{2+} . Le rayon de Ne est celui d'un atome non lié.

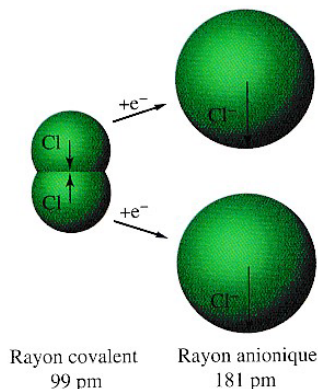


▲ **Figure 5.12**
Rayon ionique de Mg^{2+} et de O^{2-} .

La distance séparant les centres des deux ions (205 pm) se partage comme suit : Mg^{2+} : 65 pm et O^{2-} : 140 pm. On peut établir une relation entre la taille d'un cation et la distance qu'il y a entre son noyau et celui d'un ion de l'oxyde correspondant.

Isoélectronique

Se dit de deux espèces (atomes, ions ou molécules) qui ont le même nombre d'électrons et la même configuration électronique.



▲ **Figure 5.14**
Comparaison entre un rayon atomique (covalent) et un rayon anionique

Les deux atomes de chlore d'une molécule Cl_2 se transforment en ions chlorure (2 ions Cl^-) en acquérant chacun un électron.

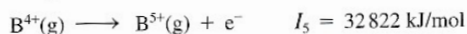
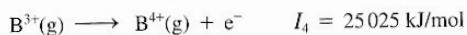
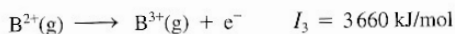
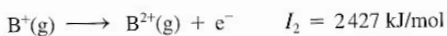
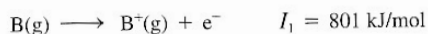
IA	IIA
Li 152 Li ⁺ 59	Be 111 Be ²⁺ 31
Na 186 Na ⁺ 99	Mg 160 Mg ²⁺ 65
K 227 K ⁺ 138	Ca 197 Ca ²⁺ 99
Rb 248 Rb ⁺ 148	Sr 215 Sr ²⁺ 113
Cs 265 Cs ⁺ 169	Ba 217 Ba ²⁺ 135

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
B 80 B ³⁺ 20	C 77	N 75 N ³⁻ 171	O 73 O ²⁻ 140	F 71 F ⁻ 133
Al 143 Al ³⁺ 50	Si 118	P 110 P ³⁻ 212	S 103 S ²⁻ 184	Cl 99 Cl ⁻ 181
Ga 122 Ga ³⁺ 62	Ge 123	As 125 As ³⁺ 69	Se 116 Se ²⁻ 198	Br 114 Br ⁻ 196
In 163 In ³⁺ 92	Sn 141 Sn ²⁺ 93	Sb 145 Sb ³⁺ 89	Te 143 Te ²⁻ 221	I 133 I ⁻ 220
Tl 170 Tl ⁺ 149	Pb 175 Pb ²⁺ 132	Bi 155 Bi ³⁺ 96		

L'énergie d'ionisation

Lorsqu'ils participent à des réactions chimiques, les atomes des métaux perdent généralement des électrons de valence. Cependant, les atomes isolés n'émettent pas d'électrons spontanément. Il faut fournir un travail pour extraire un électron d'un atome, et la quantité de travail requise dépend de la taille de l'atome.

On appelle **énergie d'ionisation** l'énergie nécessaire pour extraire un électron, qui se trouve à l'état fondamental, d'un atome (ou d'un ion) qui est en phase gazeuse. On indique habituellement la quantité d'énergie requise pour une mole d'atomes. On peut ioniser un atome possédant plus d'un électron en plusieurs étapes. Par exemple, un atome de bore a cinq électrons : deux dans une couche interne ($1s^2$) et trois dans la couche de valence ($2s^2$ et $2p^1$). Voici les cinq énergies d'ionisation, I_1 à I_5 , associées aux étapes successives du processus d'ionisation d'un atome de bore.



Le premier électron à quitter l'atome se trouve dans la sous-couche correspondant au niveau d'énergie le plus élevé ($2p$). C'est de loin le plus facile à extraire, et l'énergie requise est appelée *énergie de première ionisation*, I_1 . L'*énergie de deuxième ionisation*, I_2 , est égale à plus du triple de I_1 . En effet, le premier électron extrait se trouve dans l'orbitale $2p$ d'un atome de bore neutre, tandis que le deuxième électron se trouve dans l'orbitale $2s$ d'un ion B^+ . L'énergie de deuxième ionisation est plus grande que la première, notamment parce que l'orbitale $2s$ correspond à un niveau d'énergie plus bas que celui qui est associé à l'orbitale $2p$, mais surtout parce que le deuxième électron doit être arraché à un ion positif, auquel il est fortement lié. Le troisième électron est extrait d'un ion B^{2+} , dont la charge est plus grande que celle de B^+ , de sorte que I_3 est supérieur à I_2 .

Comparativement aux trois premières énergies d'ionisation que possède un atome de bore, les quatrième et cinquième, I_4 et I_5 , sont extrêmement grandes. Les trois premiers électrons extraits sont des électrons de valence, tandis que les deux derniers sont des électrons internes : le nombre quantique principal, n , de ces derniers est plus petit que celui des trois premiers. Dans le cas des éléments des groupes principaux, l'extraction d'un électron interne exige une quantité d'énergie *beaucoup* plus grande que celle que requiert l'extraction d'un électron de valence. C'est pourquoi la réactivité chimique des éléments des groupes principaux est uniquement associée aux électrons de valence.

Énergie d'ionisation

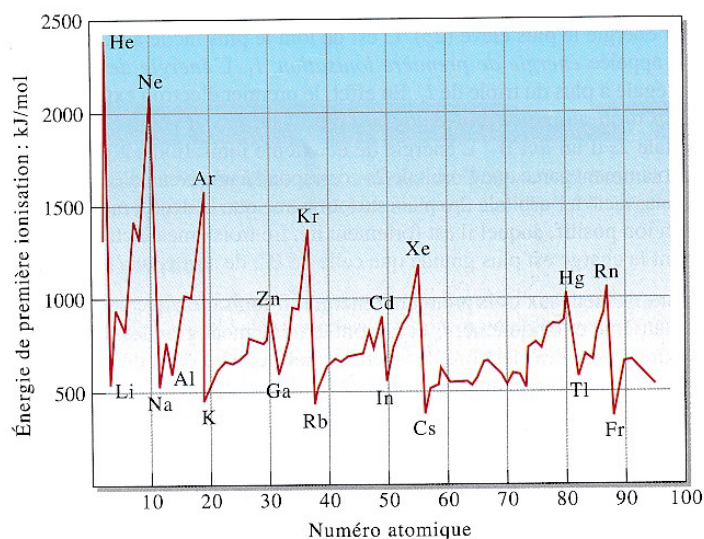
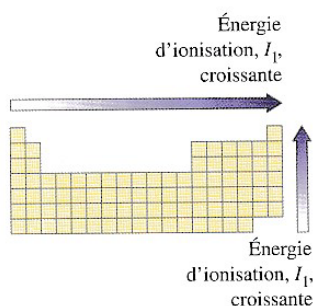
Énergie requise pour extraire d'un atome (ou d'un ion) en phase gazeuse un électron à l'état fondamental.

TABEAU 5.4 Énergie d'ionisation (kJ/mol) de quelques éléments

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	VIIIA
I_1	Li 520	Be 900	B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2081
I_2	7298	1757	2427	2352	2856	3388	3374	3952
I_1	Na 496	Mg 738	Al 578	Si 787	P 1012	S 999	Cl 1251	Ar 1521
I_2	4562	1451	1817	1577	1904	2251	2298	2666
I_1	K 419	Ca 590						
I_2	3051	1145						
I_1	Rb 403	Sr 550						
I_2	2633	1064						
I_1	Cs 376	Ba 503						
I_2	2230	965						

Le **tableau 5.4** contient les valeurs se rapportant à l'énergie d'ionisation de quelques éléments des groupes principaux, et le graphique de la **figure 5.16** donne l'énergie de première ionisation en fonction du numéro atomique. Ces deux sources d'information permettent d'établir des principes généraux très utiles.

- L'énergie de première ionisation d'un atome est inférieure aux autres énergies d'ionisation, comme l'illustre la comparaison des valeurs de I_1 et de I_2 pour les éléments du groupe IIA, qui figurent dans le tableau 5.4.
- Il existe un écart important dans les énergies d'ionisation entre l'extraction du dernier électron de valence et celle du premier électron interne, comme l'illustre la comparaison des valeurs de I_1 et de I_2 relative aux éléments du groupe IA, qui figurent dans le tableau 5.4.
- Les énergies d'ionisation *décroissent* si on se déplace de haut en bas d'un groupe du tableau périodique, c'est-à-dire du plus petit au plus grand numéro atomique, comme



► **Figure 5.16**
L'énergie de première ionisation en fonction du numéro atomique

l'illustre la comparaison des valeurs de I_1 relative aux éléments du groupe IA et du groupe IIA, qui figurent dans le tableau 5.4. Remarquez également que, dans le graphique de la figure 5.16, les énergies d'ionisation minimales diminuent graduellement de gauche à droite du tableau périodique.

- Les énergies d'ionisation *croissent* généralement si on se déplace de gauche à droite à l'intérieur d'une période du tableau périodique, comme l'illustre la comparaison des valeurs de I_1 de la première ligne du tableau 5.4. Cette croissance correspond, dans le graphique de la figure 5.16, à l'augmentation constante des valeurs de I_1 (à quelques exceptions près), à partir des éléments du groupe IA (métaux alcalins) jusqu'aux éléments du groupe VIIIB (gaz nobles).

Divers facteurs contribuent aux comportements observés, mais il est particulièrement facile d'expliquer les tendances générales par la taille des atomes. Plus la distance entre le noyau d'un atome et l'électron à extraire est grande, moins l'électron est lié au noyau et plus il est facile de provoquer l'ionisation. Nous avons déjà souligné que, en général, le rayon atomique croît lorsqu'on se déplace de haut en bas à l'intérieur d'un groupe du tableau périodique, et qu'il décroît lorsqu'on se déplace de gauche à droite, à l'intérieur d'une période.

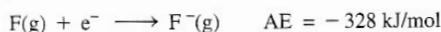
On peut expliquer comme suit les irrégularités observées, dans le tableau 5.4, entre les groupes IIA et IIIB. Il est plus facile d'extraire un électron d'un atome de bore, dont la configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^1$, que d'un atome de béryllium, dont la configuration électronique est $1s^2 2s^2$, car le niveau d'énergie de l'électron $2p$ est plus élevé que celui de l'électron $2s$. Il en résulte que la valeur de I_1 est plus petite dans le cas du bore (801 kJ/mol) que dans celui du béryllium (900 kJ/mol).

On peut expliquer l'irrégularité observée, dans le tableau 5.4, entre les groupes VB et VIB en examinant les forces de répulsion qui s'exercent sur les électrons. À cause de l'existence de ces forces, il est plus facile d'extraire un électron *apparié* d'une orbitale $2p$ remplie, comme celle de l'atome d'oxygène ($[\text{He}]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$), qu'un électron *non apparié* d'une orbitale $2p$ partiellement occupée, comme l'une de celles de l'atome d'azote ($[\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$). Les valeurs respectives de I_1 sont de 1314 kJ/mol pour l'oxygène et de 1402 kJ/mol pour l'azote.

L'affinité électronique

L'énergie d'ionisation est associée à la production d'un ion *positif* à partir d'un atome qui se trouve en phase gazeuse. Il est aussi possible de produire un ion négatif en phase gazeuse. L'**affinité électronique (AE)** représente l'énergie associée à la fixation d'un électron par un atome qui est à l'état gazeux.

Lorsqu'un électron s'approche d'un atome neutre, il est attiré par le noyau, chargé positivement, mais la force de répulsion exercée par les électrons liés à l'atome tend à contrebalancer la force d'attraction exercée par le noyau. Malgré cela, l'électron est souvent absorbé par un atome, qui libère alors de l'énergie. L'exemple suivant illustre ce propos.



Lorsqu'un atome de fluor acquiert un électron, il libère de l'énergie: il s'agit d'un processus *exothermique*. C'est pourquoi on considère l'affinité électronique comme une grandeur négative.

L'affinité électronique de quelques éléments est donnée dans le **tableau 5.5**. On constate que ce tableau comporte plus d'irrégularités que le tableau 5.4, et qu'il est plus difficile d'en tirer des généralisations. Quelques données suggèrent néanmoins une certaine corrélation entre l'affinité électronique et la taille d'un atome: plus un atome est petit, plus son affinité électronique est grande en valeur absolue. Il est vraisemblable de supposer que, plus un atome est petit, plus un électron est susceptible de s'approcher du noyau et, par conséquent, plus grande est la force d'attraction exercée par celui-ci. Cela semble du moins être le cas des éléments du groupe IA, de ceux du groupe VIB compris entre S et Po, et de ceux du groupe VIIIB compris entre Cl et At. Il est cependant plus difficile de tirer des conclusions à propos des éléments de la seconde rangée du tableau périodique. En valeur absolue, l'affinité électronique de l'oxygène est inférieure à celle du soufre, et celle du fluor est inférieure à celle du chlore. Il semblerait que les forces de répulsion exercées par les électrons de valence d'un petit atome, dont les orbitales p sont très près les unes des autres, réduisent la force d'attraction que le noyau exerce sur tout électron qui s'ajoute à l'atome.

Dans la majorité des cas présentés dans le tableau 5.5, l'électron additionnel occupe une sous-couche partiellement remplie de l'atome neutre. Cependant, dans le cas des éléments des groupes IIA et VIIIB, le niveau d'énergie de l'électron additionnel est nettement supérieur à celui des autres électrons. C'est ainsi que dans un élément du groupe IIA, cet électron occupe

Affinité électronique (AE)

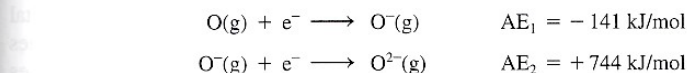
Énergie associée à la fixation d'un électron par un atome en phase gazeuse.

TABLEAU 5.5 Première affinité électronique (en kJ/mol) de quelques éléments

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB
Li -60	Be > 0	B -27	C -154	N ≈ 0	O -140	F -328	Ne > 0
Na -53					S -200	Cl -349	
K -48					Se -195	Br -325	
Rb -47					Te -190	I -295	
Cs -46					Po -183	At -270	

une des orbitales np , et dans un élément du groupe VIIIB, il entre dans l'orbitale s du niveau suivant. La valeur de l'affinité électronique des éléments des groupes IIA et VIIIB est positive, de sorte que les atomes de ces éléments ne forment pas d'anions stables.

On peut supposer que, lors de la formation des anions, l'addition d'électrons s'effectue par paliers, tout comme c'est le cas pour la perte d'électrons lors de la formation des ions positifs, et qu'il est possible de déterminer l'affinité électronique pour chacun des paliers. Pour un atome d'oxygène, les première et deuxième affinités électroniques sont les suivantes :



Il est évident que la deuxième affinité électronique est une grandeur positive. Dans ce cas, un électron s'approche d'un ion dont la charge est de -1 , de sorte qu'il est fortement repoussé. Il faut donc fournir un travail pour qu'il puisse se fixer à l'ion $\text{O}^-(\text{g})$. En fait, la formation d'un ion O^{2-} se produit uniquement lorsqu'il existe d'autres processus énergétiques favorables qui compensent l'importante dépense d'énergie. C'est ce qui se passe notamment au cours de la formation d'oxydes ioniques, tel MgO .

Affinité électronique
négative de plus en
plus grande en valeur
absolue



Affinité électronique
négative de plus en
plus grande en valeur
absolue

5.8 Les métaux, les non-métaux, les semi-métaux et les gaz nobles

Dans la section 2.5, nous avons vu comment faire la distinction entre un métal, un semi-métal et un non-métal d'après l'apparence générale et les propriétés physiques macroscopiques d'une substance. Nous pouvons maintenant examiner ces trois catégories en fonction des propriétés atomiques des éléments et de leur position dans le tableau périodique.

En général, l'atome d'un **métal** compte peu d'électrons dans sa couche de valence, et il a tendance à former des ions positifs. Par exemple, l'atome d'aluminium, dont la configuration électronique est $[\text{Ne}]3s^23p^1$, perd ses trois électrons de valence lorsqu'il se transforme en ion Al^{3+} . À l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, tous les éléments des blocs s , d et f sont des métaux, et il en est de même de quelques éléments du bloc p . L'atome d'un **non-métal** compte généralement un plus grand nombre d'électrons dans sa couche de valence que l'atome d'un métal, et plusieurs non-métaux ont tendance à former des ions négatifs. À l'exception de l'hydrogène et de l'hélium, qui sont des cas particuliers, les non-métaux sont tous des éléments du bloc p . Dans le tableau périodique, les métaux et les non-métaux sont séparés par une ligne épaisse, en escalier. La majorité des éléments situés le long de cette ligne ont l'aspect des métaux, mais ils possèdent aussi des propriétés des non-métaux. On appelle ces cas limites des **semi-métaux**. Les non-métaux gazeux appartenant à la dernière colonne du tableau périodique, à droite, sont souvent considérés comme des éléments particuliers, formant le groupe des **gaz nobles**. Ainsi, le dernier élément de chaque période du tableau périodique est un gaz noble. Les informations présentées ci-dessus sont résumées sous forme de tableau périodique dans la **figure 5.17**.

Les caractéristiques des métaux sont étroitement liées au rayon atomique et à l'énergie d'ionisation. Plus il est facile d'extraire un électron d'un atome, plus ce dernier présente les caractéristiques d'un métal. La facilité à extraire un électron est associée à un grand rayon atomique et à une faible énergie d'ionisation.

À l'intérieur d'un groupe du tableau périodique, les caractéristiques des métaux sont de plus en plus marquées lorsqu'on se déplace de haut en bas dans un groupe et, à l'intérieur d'une période, elles sont de moins en moins marquées lorsqu'on se déplace de gauche à droite.

Période	IA		IIA												III B						VIII B		He	
	Métaux		Semi-métaux		Non-métaux										Gaz nobles									
1	H																							
2	Li	Be																						
3	Na	Mg																						
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	Fr	Ra	Ac†	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	**	**	**		**		**								

* Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
† Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

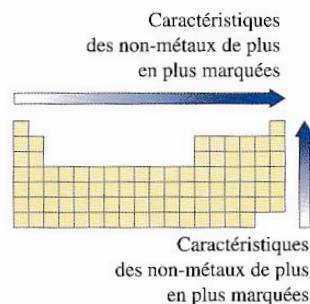
** Le nom n'a pas encore été attribué.

▲ Figure 5.17 Les métaux, les non-métaux, les semi-métaux et les gaz nobles

Plus il est facile de fixer un électron à un atome, plus celui-ci présente les caractéristiques des non-métaux. Une forte tendance à acquérir des électrons correspond à une affinité électronique négative, grande en valeur absolue, et les plus petits atomes non métalliques possèdent cette propriété.

À l'intérieur d'un groupe du tableau périodique, les caractéristiques des non-métaux sont de moins en moins marquées lorsqu'on se déplace de haut en bas et, à l'intérieur d'une période, elles sont de plus en plus marquées lorsqu'on se déplace de gauche à droite.

Ainsi, on peut identifier les métaux alcalins (groupe IA) à des éléments ayant des caractéristiques métalliques très marquées, et les halogènes (groupe VIIB) à des éléments ayant des caractéristiques non métalliques très marquées. Les éléments situés au milieu du tableau périodique ont à la fois des propriétés des métaux et des propriétés des non-métaux. Dans le groupe IVB, le carbone, qui est un non-métal, précède deux métaux, soit l'étain et le plomb, qui viennent aux derniers rangs. Deux semi-métaux, soit le silicium et le germanium, se trouvent au milieu. La figure 5.18 (page suivante) résume les tendances des éléments quant à leurs propriétés atomiques et à leurs caractéristiques métalliques et non-métalliques, en fonction du tableau périodique.



► Figure 5.18 Propriétés atomiques: résumé des tendances du tableau périodique

Ce schéma résume les tendances présentées en marge des pages précédentes. Les flèches verticales indiquent la tendance à l'intérieur d'un groupe et les flèches horizontales, la tendance à l'intérieur d'une période.

