



The Pauli exclusion principle Origin, verifications, and applications

I.G. Kaplan
238 p., 118,80 €
Wiley, 2017

Le principe d'exclusion de Pauli est une de ces notions tellement familières qu'on a tendance à le considérer comme allant de soi. Ilya Kaplan se charge ici d'en rappeler l'étrangeté dans un ouvrage bref mais dense.

Le texte principal n'occupe guère plus de cent pages, avec un égal volume d'appendices rendant l'ouvrage auto-suffisant. On trouvera en particulier dans ces appendices les exposés de la théorie des groupes de symétrie, des groupes de permutation, des groupes linéaires...

Dans un premier chapitre, l'auteur retrace l'histoire du principe de Pauli, que l'on peut faire remonter à ce questionnement de Bohr en 1922, se demandant pourquoi diable les électrons ne vont-ils pas tous s'entasser dans la première couche atomique. Après avoir fait l'hypothèse du quatrième nombre quantique qu'il nomma « spin », Pauli a énoncé en 1925 ce « principe » selon lequel les quatre nombres quantiques de deux électrons d'un atome ne peuvent être identiques. Mais ce spin est-il de nature « classique », une rotation de l'électron sur lui-même, comme Uhlenbeck, Goudsmit, Bohr (un temps) et d'autres le supposaient, ou de nature essentiellement quantique, comme le soutenait Pauli ? On sait que ce dernier avait raison (on voit pourtant encore, dans des ouvrages au demeurant excellents, des électrons ou des noyaux se tortiller en quête d'un moment magnétique...). Et si le principe de Pauli pose bien des questions qui seront examinées dans les chapitres suivants, sa réalité n'a pu être mise en doute expérimentalement, et ce n'est pas faute d'avoir essayé. Par exemple, en 2012, des tentatives pour obtenir des configurations électroniques $2s^2 2p^7$ par promotion d'un électron $1s$ sous irradiation X échouèrent avec une incertitude inférieure à 10^{-39} .

Le second chapitre est consacré à la construction de fonctions ayant des propriétés définies vis-à-vis de la permutation des particules. On y fait appel aux diagrammes

de Young (définis en appendice). Il y est aussi discuté des notions de particules identiques et d'indiscernabilité.

Avec le chapitre 3 est posée la question qui fâche : le principe d'exclusion de Pauli peut-il être démontré ? On a pu espérer le faire (en gros) comme suit. Une fonction de plusieurs particules indiscernables, après permutation de deux d'entre elles, doit voir son carré inchangé pour correspondre à la même densité, donc être soit symétrique (bosons), soit antisymétrique (fermions). Dans ce dernier cas, elle peut prendre la forme d'un déterminant de Slater, qui s'annule si deux particules sont dans le même état, d'où le principe d'exclusion. Nous avouons avoir utilisé de cet argument dans notre enseignement, en bonne compagnie il est vrai (mais on ne va pas dénoncer ici). Ilya Kaplan pointe les vices de ce raisonnement, dont l'un a des conséquences assez fascinantes. En effet, une fonction présentant une symétrie de permutation peut être symétrique ou antisymétrique, mais également « dégénérée ». Or cette troisième éventualité n'est incompatible ni avec l'indiscernabilité, ni avec les lois de la mécanique quantique, de sorte qu'on peut (en théorie) concevoir des particules qui ne seraient ni des bosons ni des fermions ; sauf qu'elles sont inconnues ! L'auteur envisage néanmoins dans le dernier chapitre ces « intermédiions » avec leur statistique particulière. Auparavant (chapitre 4), est présentée une classification des états « permis par Pauli » dans des atomes et des molécules. Selon leur spin, les noyaux équivalents sont des fermions (ex. CH_4) ou des bosons (ex. CD_4), avec les règles que cela implique lors de leur permutation.

En conclusion, cet ouvrage, dont l'abord, pour user d'une litote, n'est pas vraiment aisé pour le chimiste moyen, ouvre des perspectives passionnantes. Et le principe de Pauli, aux dernières nouvelles, reste bien un « principe », surajouté à la théorie quantique.

Patrick Chaquin



L'alchimie à livres ouverts En quête des secrets de la matière : livres et manuscrits du XVI^e au XX^e siècle

D. Kahn
58 p., 15 €
Hermann, 2017

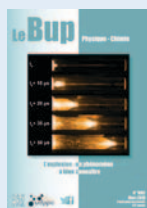
Ce livre est le catalogue d'une exposition organisée sous le même titre à la bibliothèque Abbé-Grégoire de Blois de juin à septembre 2017 par Agglopolys, communauté d'agglomération de Blois, avec le commissariat scientifique de Didier Kahn. L'ouvrage reprend, parfois en vignettes, parfois en pleine page, les 78 documents qui figuraient dans l'exposition, tirés des ouvrages d'alchimie parmi les plus célèbres. Il donne ainsi à voir, souvent en couleur, quelques-unes des images bien connues de l'alchimie, comme les gravures du *Rosarium philosophorum*, de *l'Atalanta fugiens* de Michael Maier ou du *Mutus liber*.

Regroupés en dix courts chapitres, les textes de Didier Kahn se présentent comme un commentaire de ces belles images, tout en intégrant les explications dans de brefs exposés sur les théories et les pratiques de l'alchimie, son histoire, ses querelles et ses mystères. Une bibliographie, qui signale des articles confidentiels difficiles à consulter, mais ignore quelques ouvrages essentiels sur l'histoire de l'alchimie, clôt ce petit livre.

L'auteur insiste à juste titre sur le fait que l'alchimie, loin d'être une pratique ésotérique ou symbolique, reposait en réalité sur une conception de la matière qui ne manquait pas de cohérence et qui s'articulait sur des pratiques de laboratoire qui la font

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous les articles suivants :



N° 1002 (mars 2018)

- Peser collectivement et largement pour la qualité de la formation scientifique, par V. Parbelle.
- L'explosion: un phénomène à bien connaître, par M. Comet, C. Martin, F. Schnell et D. Spitzer.
- Le photochromisme pour illustrer des notions de cinétique et thermodynamique en CPGE (partie A), par J. Piard et coll.

• [Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

apparaître comme une véritable chimie des temps passés. Mais ces analyses pertinentes, aujourd'hui partagées par tous les historiens de la chimie ancienne, s'articulent difficilement avec ce que le livre met en scène, dans la mesure où l'iconographie qui structurerait l'exposition dont il est issu ne représente en fait qu'un aspect théâtralisé d'un savoir qui, pour l'essentiel, se déployait dans de longs traités rédigés en latin sans aucune image. Ce qui se donne à voir dans des figures symboliques et des allégories est alors présenté dans l'ouvrage comme un aspect essentiel de l'alchimie, alors que ce n'en était que la décoration, le décor venant alors cacher l'essentiel de la doctrine et en perturber la bonne compréhension. Ainsi, l'ouvrage finit par montrer le contraire de ce que l'auteur veut établir, en ne donnant à voir que des aspects spectaculaires mais superficiels de l'alchimie, dont la dimension proprement chimique n'est que trop brièvement esquissée.

Didier Kahn insiste à plusieurs reprises sur le rôle que Lavoisier aurait joué dans la ruine des théories alchimiques, en détruisant la vieille théorie des quatre éléments (l'eau, l'air, la terre et le feu). Une chimie « moderne » aurait ainsi conduit au discrédit de l'alchimie dès le XVIII^e siècle. Cette idée, assez répandue de nos jours, ne résiste cependant pas à l'analyse historique. En effet, la doctrine des quatre éléments ne tenait pas une place centrale dans les théories alchimiques, et les alchimistes auraient fort bien pu admettre que les éléments n'étaient pas des corps simples. Ce qui comptait pour eux, c'était que les métaux puissent être décomposés, de telle sorte que les métaux considérés comme imparfaits puissent être réduits en leurs composants les plus simples et ensuite recomposés, une fois débarrassés de leurs « impuretés ». C'est par un processus de ce type que le cuivre ou le plomb pouvaient être transformés en or ou en argent. Mais rien, dans la chimie nouvelle de Lavoisier, n'impose de considérer les métaux comme des corps simples. Au contraire, comme l'a récemment montré Lawrence Principe dans une remarquable conférence à la Dibner Library*, les débats sur le poids atomique et l'isomérisme menés au XIX^e siècle ne permettaient pas de trancher en faveur du caractère élémentaire ou composé des métaux. De ce fait, des chimistes comme William Prout, Jean-Baptiste Dumas ou Théodore Tiffereau continuèrent à explorer la possibilité de la transmutation des métaux en supposant l'existence d'un radical métallique qui leur soit commun à tous.

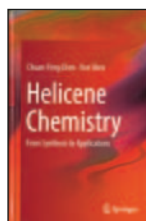
On ne saurait mieux montrer la dimension essentiellement chimique de l'alchimie. Dans ces conditions, des publications du XX^e siècle comme celles de Fulcanelli, Canseliet ou Alleau, auxquelles sont consacrées les

dernière pages de l'ouvrage de Didier Kahn, ne représentent pas tant une « survivance » de l'alchimie qu'un détournement, certes parfois pittoresque, mais fort peu soucieux de la réalité historique, de ses doctrines et de ses pratiques.

Bernard Joly

*Principe L., *Alchemy and Chemistry breaking up and making up (again and again)*, Smithsonian Libraries, Washington, 2014.

Ndlr: voir aussi Principe L., *Rêves d'or: la surprenante longévité de l'alchimie au cœur de la chimie*, *L'Act. Chim.*, 2017, 424, p. 68.



Helicene chemistry From synthesis to applications

C.-F. Chen, Y. Shen
272 p., 124,79 €
Springer, 2017

Destiné à un public de chercheurs et étudiants avancés en chimie, cet ouvrage présente une revue très détaillée de la chimie des hélicènes, des origines aux dernières années. Il est divisé en trois parties et treize chapitres, chacun précédé judicieusement d'un résumé d'une quinzaine de lignes et d'une dizaine de mots-clés. Une liste d'abréviations occupe quatre pages du livre et chaque chapitre est suivi d'un nombre élevé de références bibliographiques (jusqu'à plus de 80 !). Il n'y a pas d'index mais un appendice sur plus de soixante molécules de type hélicène, chacune illustrée par une référence principale. De nombreux tableaux indiquent des propriétés physiques de ces molécules, comme les constantes de 36 molécules en lumière polarisée circulairement.

Dans la première partie, la présence d'une liste de 40 livres ou revues récentes est très utile pour les béotiens ; on y retrouve des travaux des équipes françaises de Henri Kagan et Christian Amatore. La nomenclature est très clairement rappelée. On y apprend que la première synthèse d'hélicène date de 1912, mais ce n'est qu'après 1950 que des articles sur le sujet sont publiés. Les termes géométriques et de chiralité notés (M) et (P) hélicoïdaux sont très bien illustrés.

Dans une seconde partie, les voies de synthèse de type cycloaddition photochimique oxydante sont rappelées dans un tableau très complet (17 pages, 37 exemples), avec les conditions opératoires des réactions de cyclisation. Les réactions de cyclisation

de Friedel-Crafts avec la présentation de cinq synthèses sont détaillées avec soin. Il en est de même pour les cycloadditions de Diels-Alder (25 exemples avec les conditions expérimentales), et les cycloadditions [2+2+2] catalysées par des métaux de transition (33 exemples). Des exemples de métathèses cycliques avec les catalyseurs de Grubbs ne sont pas oubliés, tout comme les synthèses des aza-, bora-, oxa-hélicènes et les réactions de couplage radicalaire *via* Bu₃SnH. Les méthodes de synthèse asymétrique sont détaillées avec l'emploi de catalyseurs de complexes de métaux de transition avec des ligands chiraux pour introduire l'hélicité et complètent les six chapitres de synthèse de ces molécules. Des modifications structurales *via* des isomérisations de carbocation et des fonctionnalisations de liaison C-H par des substitutions électrophiles ainsi que l'interconversion fonctionnelle sont présentées par plus de 40 exemples de synthèse.

Dans la troisième partie, les auteurs présentent les applications de ces molécules en insistant sur les quatre dernières années. Ainsi, des hélicènes utilisés comme catalyseurs permettent de résoudre un mélange racémique, par exemple sur des alcools secondaires, et des hélicènes phosphorés peuvent réaliser des hydrogénations de double liaison carbone ou triple liaison carbone ou de diène de manière régiospécifique et avec de très bons excès énantiomériques. Les hélicènes fonctionnalisés sous forme d'éthers couronnes permettent des reconnaissances de molécules chirales et ainsi d'obtenir des résolutions de mélanges racémiques. Les exemples présentés sont illustrés par des preuves expérimentales (RMN du proton, microscopie électronique). Des interconversions de configuration hélicoïdale peuvent être réalisées par de simples modifications de pH ou par des réactions d'oxydation électrochimique *via* des ions radicaux. Des résolutions chirales de molécules biochimiques telles que des sucres ou des dérivés d'acides aminés peuvent aussi être réalisées par des hélicènes. Enfin, des exemples d'utilisation en électronique dans les diodes électroluminescentes ou les transistors sont cités et illustrés de manière précise, ainsi que pour des assemblages à comportement spécifique des hélicènes sur des surfaces métalliques illustrés par des résultats de microscopie électronique par effet tunnel.

En conclusion, un ouvrage d'une très grande richesse, bien présenté et très agréable à lire, y compris pour un béotien !

Jean-Pierre Foulon