

Conception moderne de l'atome et mécanique quantique

CHAPITRE 3

Si on n'est pas horrifié par la théorie quantique, on ne l'a certainement pas comprise.

Niels Bohr
(1885-1962)



Le monde quantique est un monde bien étrange et difficile à concevoir. Pour le démontrer, Schrödinger a imaginé une expérience de pensée, c'est-à-dire une expérience pour résoudre un problème par la seule puissance de l'imagination. Il s'agit du paradoxe du chat à la fois mort et vivant (voir à la page suivante), qui visait à démontrer comment l'étrangeté quantique ne peut être transférée au monde macroscopique.

- 3.1** D'Aristote à Rutherford : un rappel de l'évolution du modèle atomique classique **88**
- 3.2** Nature de la lumière et modèle de Bohr **93**
- 3.3** Mécanique quantique et atome : au-delà du modèle de Bohr **108**

- 3.4** Équation de Schrödinger : une vision quantique de l'atome **114**
- 3.5** Niveaux et sous-niveaux d'énergie **121**
- 3.6** Nombres quantiques **126**



Notre façon de concevoir la réalité physique, notamment dans le domaine atomique, a été bouleversée par les changements majeurs survenus au début du 20^e siècle dans notre conception du comportement de la matière. Auparavant, toutes les descriptions étaient déterministes : tout le futur est entièrement contenu dans le présent. La mécanique quantique est venue changer la manière de comprendre les phénomènes physiques. Selon cette théorie révolutionnaire, pour les particules subatomiques que sont les électrons, les neutrons et les protons, le présent ne détermine *pas* complètement le futur. Par exemple, si on projette un électron sur une trajectoire et qu'on détermine où il aboutit, un deuxième électron lancé dans la même direction et dans les mêmes conditions ne suivra pas nécessairement le même parcours et se retrouvera plus vraisemblablement à un endroit différent !

Pour illustrer l'étrangeté du monde quantique, Erwin Schrödinger, un physicien autrichien, a bâti une expérience de pensée connue sous le nom de *paradoxe du chat de Schrödinger*. Un chat est placé dans une boîte en acier qui contient des atomes radioactifs. Lorsqu'un de ces atomes émet une particule énergétique, celle-ci déclenche un mécanisme qui provoque la rupture d'un récipient renfermant de l'acide cyanhydrique, un poison. Si le récipient est brisé, le poison est libéré et le chat meurt. Maintenant, voici le paradoxe : si la boîte en acier est fermée, tout le système demeure non observé, de sorte que l'on ne sait pas si l'atome radioactif a émis ou non une particule (probabilité égale). Par conséquent, le chat est à la fois mort et vivant. Schrödinger a présenté ce paradoxe de la manière suivante : « [il y aurait dans la boîte en acier] le chat vivant et le chat mort (excusez l'expression) dans un état de superposition, en parties égales ». Quand on ouvre la boîte, l'acte d'observer fait bifurquer tout le système dans un état ou dans l'autre : le chat est soit mort, soit vivant, et pas les deux. Cependant, quand il n'est pas observé, le chat est à la fois mort et vivant. Ce paradoxe du chat mort et vivant démontre à quel point il est difficile de traduire à notre échelle les règles qui régissent le monde quantique.

La **théorie de la mécanique quantique** a été élaborée par plusieurs scientifiques exceptionnellement doués, dont Albert Einstein, Niels Bohr, Louis de Broglie, Max Planck, Werner Heisenberg, Paul Dirac et Erwin Schrödinger. Fait à noter, ces scientifiques ne se sentaient pas nécessairement à l'aise avec leur propre théorie. Bohr disait : « Si on n'est pas horrifié par la théorie quantique, on ne l'a certainement pas comprise. » Schrödinger a écrit : « Je ne l'aime pas et je regrette d'y être rattaché. » Albert Einstein a discrédité la théorie à laquelle il a contribué en affirmant que « Dieu ne joue pas aux dés avec l'Univers ». En fait, jusqu'à la fin de sa vie, Einstein a tenté – sans succès – de réfuter la mécanique quantique. Toutefois, la mécanique quantique pouvait rendre compte d'observations fondamentales, dont la stabilité même des atomes, que la physique classique ne pouvait expliquer. Aujourd'hui, elle constitue le fondement de la chimie – expliquant, par exemple, le tableau périodique et le comportement des éléments dans la liaison chimique – tout en fournissant des outils pour fabriquer les lasers, les ordinateurs et mettre au point d'innombrables applications.

3.1 D'Aristote à Rutherford : un rappel de l'évolution du modèle atomique classique

De quoi est faite la matière qui nous entoure ? Bien avant les chimistes et les physiciens, ce sont les philosophes qui ont posé la question. L'idée de l'atome prend racine dans l'Antiquité, mais c'est seulement à partir du 19^e siècle avec les pas de géant que fait la science que l'on propose diverses théories pour en expliquer la nature même. Depuis Dalton et Thomson, le modèle atomique a grandement évolué pour s'adapter aux nombreuses observations expérimentales et, de nos jours, Rutherford et Bohr ne reconnaîtraient probablement plus ce modèle.

Les philosophes et la théorie atomiste

C'est en 600 avant Jésus-Christ qu'apparaissent les balbutiements de la théorie « atomiste » de la matière. Un sage hindou du nom de Kanna propose l'idée nouvelle (mais sans pouvoir le prouver bien sûr) qu'il existe une particule fondamentale, indivisible et

éternelle qu'il nomme *anu*. Une centaine d'années plus tard, Leucippe et Démocrite, deux philosophes grecs (la philosophie dite *naturelle* est l'ancêtre de la science !), élaborent un concept similaire. Ils prétendent que, tout comme la roche peut se fragmenter en morceaux de plus en plus petits, la matière peut se diviser un certain nombre de fois jusqu'à obtenir un *grain* indivisible qu'ils nomment *atomos*, «qui ne peut être divisé».

Cette théorie a été contestée jusqu'au début du 18^e siècle par les philosophes prônant des théories comme le monisme (l'Univers est un tout formé d'une seule et unique substance) ou encore celle des cinq éléments (la nature est formée par l'eau, la terre, le feu, l'air et l'éther). Cependant, à partir de 1760, les travaux de chimistes britanniques sur la nature des gaz confirment la thèse atomiste de la matière et ouvrent la porte aux expériences de Lavoisier et de Dalton. Il est important de retenir que, bien que la notion d'atome soit maintenant largement admise et validée par les diverses observations expérimentales, les chimistes et les physiciens n'ont jamais pu observer d'atomes directement. Les modèles atomiques découlent donc essentiellement de la mesure de phénomènes indirects et, de ce fait, évoluent au rythme des nouvelles observations expérimentales. Ce sont des conceptions théoriques.

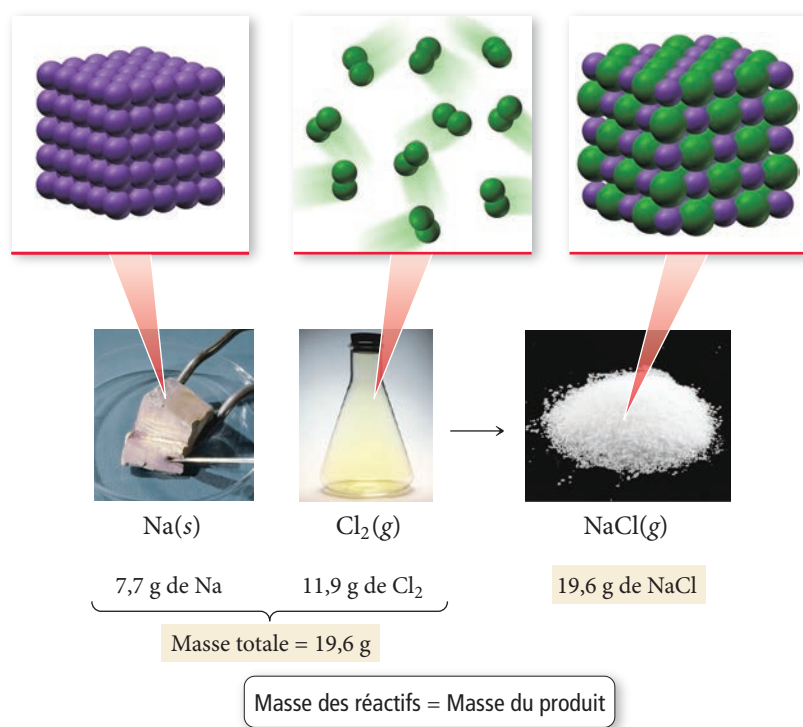
John Dalton et les lois à l'origine du modèle atomique moderne

Comme on l'a vu au chapitre 1, Antoine Lavoisier a formulé, en 1789, la **loi de la conservation de la masse** qui stipule que :

« Dans une réaction chimique, la matière n'est ni créée, ni détruite. »

Autrement dit, quand vous effectuez une réaction chimique, la masse totale des substances qui participent à la réaction ne change pas. Par exemple, considérons la réaction entre le sodium et le chlore qui forme le chlorure de sodium.

Depuis les découvertes sur la **radioactivité**, on peut considérer que cette loi est une simplification un peu excessive. Cependant, les changements de masse dans des processus chimiques ordinaires sont si minimes qu'ils peuvent être ignorés en pratique.



Les masses combinées du sodium et du chlore qui réagissent (les réactifs) égalent exactement la masse du chlorure de sodium qui résulte de la réaction (le produit). Cette loi est conforme à l'idée que la matière est composée de petites particules indestructibles. Les particules se réarrangent au cours d'une réaction chimique, mais la quantité de matière est conservée parce que les particules sont indestructibles (du moins, par des moyens chimiques).

La loi des proportions définies est parfois appelée la *loi de composition constante*.

En 1797, Joseph Proust (1754-1826), un chimiste français, effectue des observations sur la composition de la matière. Il constate alors que les éléments qui constituent un composé donné sont toujours présents en proportions fixes (ou définies) dans tous les échantillons du composé. Il résume ses observations dans la **loi des proportions définies** qui stipule que :

Tous les échantillons d'un composé donné, quels que soit leur origine ou leur mode de préparation, renferment leurs éléments constitutifs dans les mêmes proportions.

Par exemple, la décomposition de 18,0 g d'eau donne 16,0 g d'oxygène et 2,0 g d'hydrogène, soit un rapport de masse entre l'oxygène et l'hydrogène de 8 pour 1 :

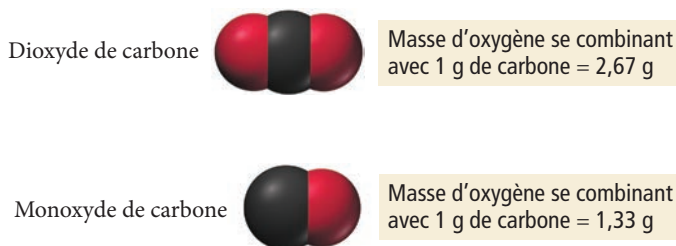
$$\text{Rapport de masse} = \frac{16,0 \text{ g d'oxygène}}{2,0 \text{ g d'hydrogène}} = 8,0 \text{ ou } 8:1$$

Ce rapport vaut pour n'importe quel échantillon d'eau pure, peu importe son origine. La loi des proportions définies ne s'applique pas seulement à l'eau, mais à tout composé. Elle évoque l'idée que la matière est composée d'atomes : les composés renferment leurs éléments constitutifs dans des proportions définies parce qu'ils sont constitués d'un rapport défini d'atomes de chaque élément, chacun avec sa masse spécifique.

En 1804, John Dalton, supposant que la matière est composée d'atomes, affirme que lorsque deux éléments, A et B, se combinent pour former un composé, un atome de A se combine avec un, deux, trois ou plusieurs atomes de B (AB_1 , AB_2 , AB_3 , etc.). Il a publié sa **loi des proportions multiples**, qui s'énonce de la façon suivante :

Quand deux éléments (appelés A et B) forment deux composés différents, les masses de l'élément B qui se combinent avec 1 g de l'élément A peuvent être exprimées sous forme de rapport de petits nombres entiers.

Par exemple, considérons le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone (CO et CO_2). Ces deux composés sont constitués des deux mêmes éléments : le carbone et l'oxygène. Le rapport des masses de l'oxygène et du carbone est de 2,67:1 dans le CO_2 ; par conséquent, 2,67 g d'oxygène sont combinés avec 1 g de carbone. En revanche, dans le CO , le rapport des masses de l'oxygène et du carbone est de 1,33:1 ; autrement dit, 1,33 g d'oxygène est combiné avec 1 g de carbone. Le rapport entre ces deux masses d'oxygène est lui-même un petit nombre entier.



$$\frac{\text{Masse d'oxygène par rapport à 1 g de carbone dans le dioxyde de carbone}}{\text{Masse d'oxygène par rapport à 1 g de carbone dans le monoxyde de carbone}} = \frac{2,67 \text{ g}}{1,33 \text{ g}} = 2,00$$

John Dalton a réuni ces trois lois fondamentales par sa **théorie atomique** (figure 3.1) qui comprend les concepts suivants :

1. Chaque élément est constitué de minuscules particules indestructibles appelées atomes.
2. Tous les atomes d'un élément donné ont la même masse et possèdent d'autres propriétés qui les distinguent des atomes des autres éléments.
3. Les atomes se combinent dans des rapports simples de nombres entiers pour former des composés.

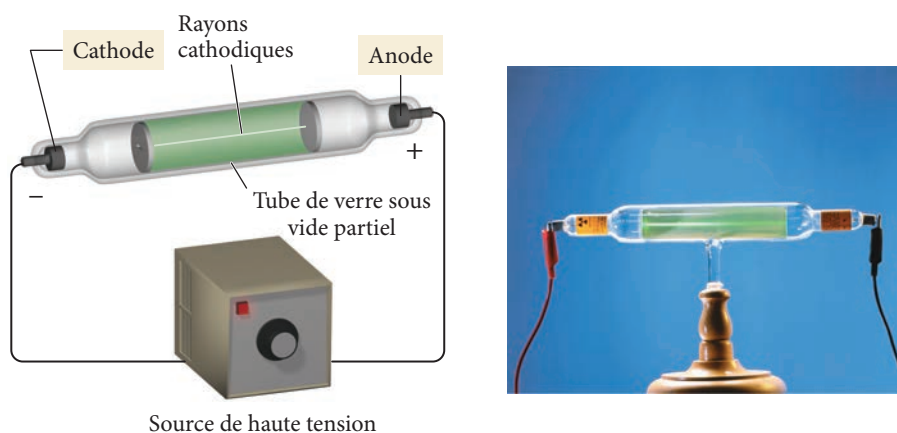
▲ **FIGURE 3.1** Modèle atomique de Dalton dit de la « boule de billard »

Selon Dalton, l'atome est une sphère uniforme et indivisible dont la masse varie d'un élément à l'autre.

4. Les atomes d'un élément ne peuvent pas se transformer en atomes d'un autre élément. Dans une réaction chimique, les atomes modifient leur façon de se lier à d'autres atomes pour former une nouvelle substance.

Joseph John Thomson et la découverte de l'électron

À la fin des années 1800, J. J. Thomson, un physicien anglais de l'Université de Cambridge, procède à des expériences pour explorer les propriétés des **rayons cathodiques**. Les rayons cathodiques sont produits quand un courant électrique à haute tension est appliqué entre deux électrodes placées à l'intérieur d'un tube de verre sous vide partiel. Ce type de tube, appelé **tube à rayons cathodiques**, est illustré à la **figure 3.2**.



▲ **FIGURE 3.2 Tube à rayons cathodiques** Les rayons cathodiques sont émis par l'électrode chargée négativement, la cathode, et se déplacent vers l'électrode chargée positivement, l'anode. Les rayons deviennent « visibles » lorsque leur collision avec l'extrémité du tube recouvert d'un matériau fluorescent produit une émission de lumière.

Thomson a démontré que ces rayons étaient en fait des faisceaux de particules dont les propriétés sont les suivantes : elles se déplacent en ligne droite ; elles sont indépendantes de la composition du matériau qui les émet (la cathode) ; et elles transportent une **charge électrique** négative. Thomson a mesuré le rapport entre la charge et la masse de ces particules. Ces résultats étaient incroyables : la particule du rayon cathodique était 2000 fois plus légère (moins massive) que l'hydrogène, l'atome connu le plus léger. L'atome indestructible pouvait apparemment être fragmenté ! Thomson a alors proposé l'existence d'une nouvelle particule, l'**électron**, chargée négativement, de faible masse et présente dans tous les atomes.

La découverte des particules chargées négativement dans les atomes a soulevé une nouvelle question. Étant donné que la charge des atomes est neutre, ceux-ci doivent contenir une charge positive qui neutralise la charge négative des électrons, mais comment les charges positives et négatives s'ajustent-elles ensemble dans l'atome ? Les atomes ne sont-ils qu'un amas de plus de particules subatomiques ? Sont-ils des sphères solides ? Ont-ils une structure interne ? Pour J. J. Thomson, les électrons chargés négativement étaient en fait des petites particules dispersées dans une sphère de charge positive, comme sur l'illustration ci-contre. Ce modèle, le plus populaire à l'époque, est connu sous le nom de modèle du « pain aux raisins ». Dans la représentation proposée par Thomson, les raisins représentent les électrons et le pain est la sphère de charge positive.

Ernest Rutherford et le modèle nucléaire de l'atome

À la fin du 19^e siècle, la découverte de la radioactivité – l'émission de petites particules énergétiques par le cœur de certains atomes instables – par les scientifiques Henri Becquerel (1852-1908) et Marie Curie (1867-1934) a permis d'examiner expérimentalement la structure de l'atome. À cette époque, les études avaient révélé l'existence de trois différents types de radioactivité : les particules alpha (α), les particules bêta (β) et les rayons gamma (γ).

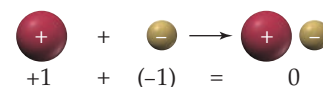
Propriétés d'une charge électrique



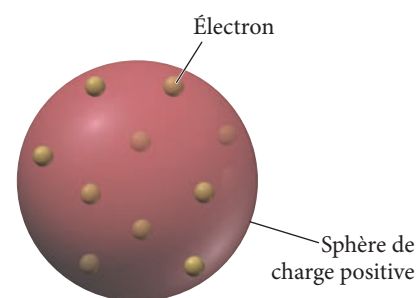
Les charges électriques positives (en rouge) et négatives (en jaune) s'attirent mutuellement.



Les charges positives se repoussent mutuellement.
Les charges négatives se repoussent mutuellement.



Lorsqu'elles sont combinées, les charges positives et négatives exactement de même grandeur donnent une charge globale égale à zéro (nulle).



Modèle du « pain aux raisins »

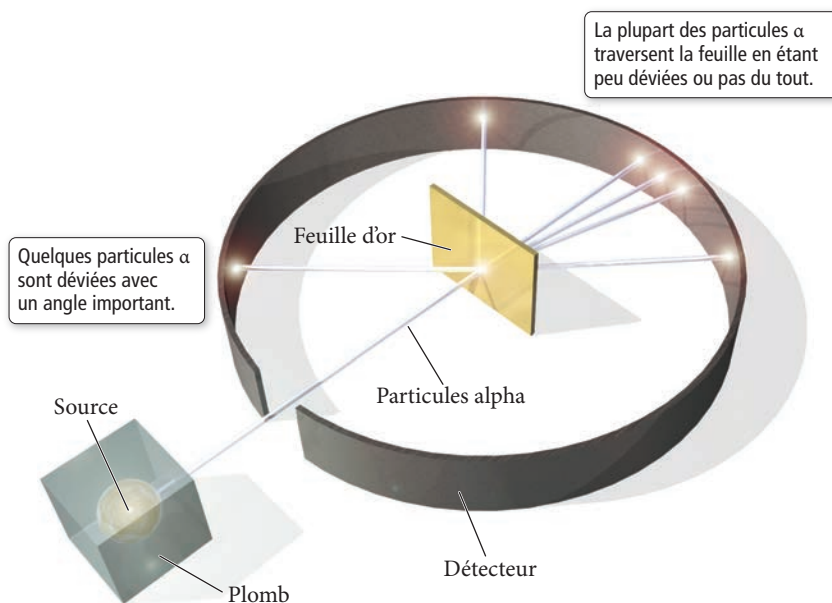
Les particules α sont environ 7000 fois plus massives que les électrons.

Ernest Rutherford a été directeur de la chaire de recherche en physique à l'Université McGill (Montréal) de 1898 à 1907. Il n'avait que 27 ans lorsqu'il a accepté ce poste. Ses travaux portaient alors sur l'uranium et sur les propriétés de son rayonnement.

Pour le moment, il vous suffit de retenir que les particules α sont chargées positivement et qu'elles sont de loin les plus massives des trois.

En 1909, Ernest Rutherford (1871-1937), qui avait travaillé sous la direction de Thomson et avait adhéré à son modèle, a réalisé une expérience dans le but d'en apporter une confirmation. Son expérience, qui employait des particules α , a démontré que ce modèle était en fait erroné. Au cours de l'expérience, Rutherford a dirigé les particules α chargées positivement sur un feuillet d'or ultramince, comme le montre la **figure 3.3**. Ces particules devaient agir comme des sondes permettant de scruter la structure des atomes d'or. Si les atomes d'or se comportaient vraiment comme des muffins aux bleuets ou un pain aux raisins – leur masse et leur charge étant uniformément distribuées dans tout le volume de l'atome –, ces sondes en mouvement devraient passer à travers la feuille d'or avec un minimum de déviation.

Expérience de la feuille d'or de Rutherford



▲ **FIGURE 3.3** **Expérience de la feuille d'or de Rutherford** Quand Rutherford projette des particules α sur un mince feuillet d'or, la plupart d'entre elles traversent la feuille en ligne droite, quelques-unes sont déviées, voire réfléchies.

Rutherford a effectué l'expérience, mais les résultats n'ont pas été ceux auxquels il s'attendait. Une majorité des particules traversaient effectivement la feuille, mais certaines étaient déviées, et quelques-unes (1 sur 20 000) revenaient même vers la source. Pour Rutherford, ces résultats étaient étonnants. Quelle structure de l'atome pouvait donc expliquer ce comportement bizarre inattendu ?

Pour expliquer les déviations observées, Rutherford en est arrivé à la conclusion que la masse et la charge positive d'un atome devaient être toutes concentrées dans un espace beaucoup plus petit que celui de l'atome lui-même et que la matière devait comporter de grandes régions d'espace vide parsemé de petites régions de matière très dense. S'appuyant sur cette idée, il a proposé la **théorie nucléaire** de l'atome, en trois parties fondamentales (**figure 3.4**) :

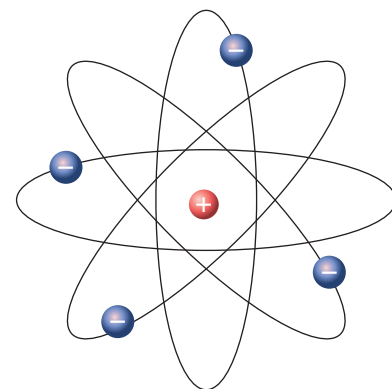
1. La majeure partie de la masse de l'atome et toute sa charge positive sont contenues dans un centre de petite dimension appelé **noyau**.
2. La majeure partie du volume de l'atome est un espace vide, dans lequel gravitent de minuscules électrons chargés négativement.
3. Il y a autant d'électrons de charge négative à l'extérieur du noyau qu'il y a de particules chargées positivement (appelées **protons**) dans le noyau, de sorte que l'atome est électriquement neutre.

Bien que le modèle mis de l'avant par Rutherford constitue un indéniable succès, les scientifiques ont réalisé qu'il était incomplet. Par exemple, les atomes d'hydrogène renferment un proton et les atomes d'hélium en renferment deux, et pourtant le rapport de masse entre l'hélium et l'hydrogène était de 4:1. L'atome d'hélium doit donc comporter une certaine masse additionnelle. Dans des travaux subséquents, Rutherford et un de ses étudiants, le scientifique britannique James Chadwick (1891-1974), ont démontré qu'on avait jusque-là omis de prendre en compte une masse qui était due à la présence de **neutrons**, des particules neutres au sein du noyau. Le noyau dense contient plus de 99,9 % de la masse de l'atome, mais il occupe une très petite partie de son volume. À cette étape, l'analogie avec des gouttelettes d'eau qui forment un nuage nous aide à réaliser que les électrons, bien que leur masse soit presque négligeable, sont dispersés dans un très grand volume. L'atome, comme le nuage, est donc en grande partie de l'espace vide.

La théorie nucléaire de Rutherford s'est avérée juste et elle est encore valable de nos jours. Ce qui est révolutionnaire dans cette théorie, c'est l'idée selon laquelle la matière est beaucoup moins uniforme qu'il n'y paraît. Si le noyau de l'atome d'hydrogène était de la taille du point à la fin de cette phrase, l'électron serait en moyenne à une distance de 10 m. Pourtant, le point contiendrait presque toute la masse de l'atome.

Vous êtes maintenant en mesure de faire les exercices suivants :

1 à 14 et 80.

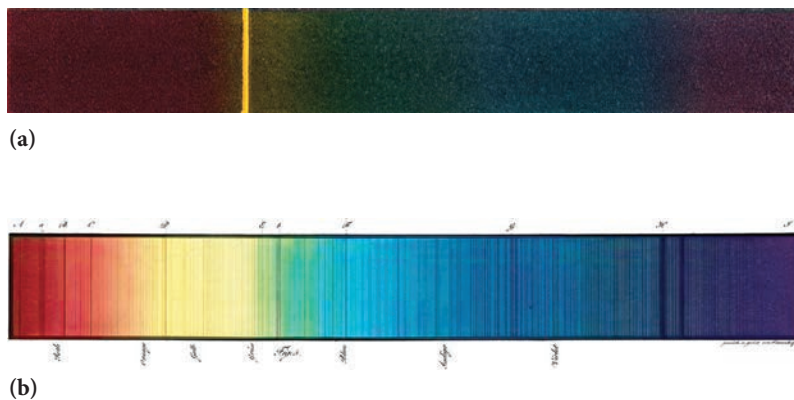


▲ **FIGURE 3.4 Atome nucléaire**

Le modèle du pain aux raisins ne pouvait expliquer les résultats de Rutherford. Il semblait plutôt que l'atome était formé d'un petit noyau dense autour duquel gravitent les électrons.

3.2 Nature de la lumière et modèle de Bohr

Dans la seconde moitié du 18^e siècle, plusieurs scientifiques s'intéressent au comportement et à la nature de la lumière. Déjà en 1752, alors qu'il observe à travers un prisme les spectres produits par différents sels exposés à la flamme, Thomas Melvill constate que celui des sels contenant du sodium se différencie par la présence de deux lignes jaune intense et récurrentes (**figure 3.5(a)**). Une cinquantaine d'années plus tard, Wollaston et Fraunhofer remarquent la présence de lignes noires sur le spectre du soleil (**figure 3.5(b)**). Au début du 20^e siècle, Albert Einstein et Max Planck travaillent sur la théorie des « quanta » et sur la *dualité onde-particule* de la lumière. Les résultats de leurs recherches nous ont permis de comprendre que certaines propriétés de la lumière sont mieux décrites si elle est considérée comme une onde, alors que d'autres propriétés correspondent au comportement d'une particule. C'est à partir de l'ensemble de ces observations et de ses propres recherches en spectroscopie que Bohr a proposé son modèle.



▲ **FIGURE 3.5 (a) Lumière émise par la flamme d'une lampe remplie d'alcool mêlé à des sels de sodium et dispersée par un prisme (b) Raies d'absorption du spectre solaire** En 1814, l'opticien et physicien allemand Joseph von Fraunhofer dessine à la main, à l'aide d'un télescope et d'un microscope, les raies d'absorption du spectre solaire. Les lettres représentent les raies de référence du spectre.

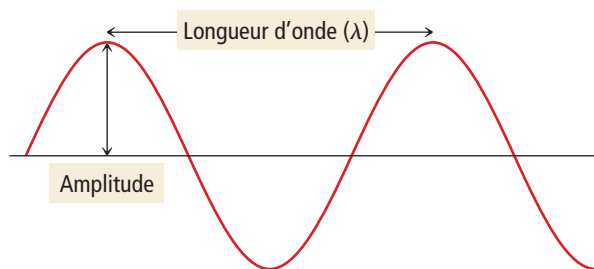
* Le mot *quanta* est le pluriel de *quantum*, qui signifie, en latin, « quantité déterminée (de quelque chose) ».

Nature ondulatoire de la lumière

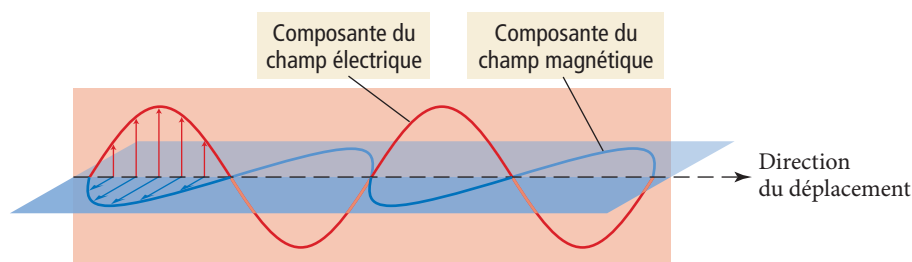
La théorie ondulatoire de la lumière a fait son apparition à la fin du 17^e siècle. Selon cette théorie, la lumière est un **rayonnement électromagnétique**, un type d'énergie associée aux champs électrique et magnétique oscillants. Elle peut être décrite comme une onde composée de champs électrique et magnétique* oscillants, mutuellement perpendiculaires, qui se propagent dans l'espace, comme le montre la **figure 3.6**. Dans le vide, ces ondes se déplacent à la vitesse constante de $3,00 \times 10^8$ m/s (300 000 km/s), assez vite pour faire le tour de la Terre en un septième de seconde. Cette vitesse fulgurante explique le délai qui s'écoule entre le moment où vous voyez un feu d'artifice dans le ciel et celui où vous entendez le son des fusées qui explosent. La lumière du feu d'artifice atteint votre œil presque instantanément, mais le son, qui se déplace beaucoup plus lentement (340 m/s), prend plus de temps pour vous parvenir. Le même phénomène se produit au cours d'un orage : vous voyez l'éclair immédiatement, mais vous entendez le tonnerre quelques secondes après.

Comme toutes les ondes, une onde électromagnétique se caractérise par son *amplitude* et sa *longueur d'onde*. Dans la représentation graphique ci-dessous, l'**amplitude** de l'onde correspond à la hauteur verticale d'un sommet (ou la profondeur d'un creux). L'amplitude des ondes des champs magnétique et électrique est associée à l'*intensité* ou à la luminosité de la lumière – plus l'amplitude est grande, plus l'intensité est forte. La **longueur d'onde (λ)** de l'onde est la distance dans l'espace entre des sommets adjacents (ou entre deux points analogues) et elle est mesurée en unités de distance comme le mètre, le micromètre ou le nanomètre.

Le symbole λ est la lettre grecque « lambda ».



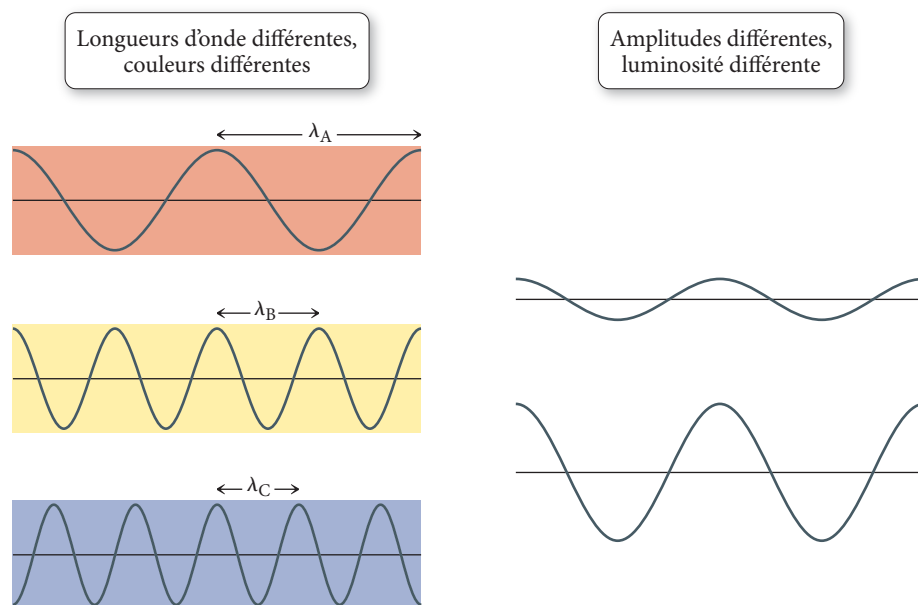
Rayonnement électromagnétique



► **FIGURE 3.6 Rayonnement électromagnétique** Un rayonnement électromagnétique peut être décrit comme une onde composée de champs électrique et magnétique oscillant perpendiculairement l'un à l'autre.

La longueur d'onde et l'amplitude sont toutes les deux associées à la quantité d'énergie transportée par une onde. Imaginez que vous essayez de nager en partant d'un rivage battu par des vagues. La natation est plus difficile dans des vagues de plus grande amplitude (plus hautes) ou de longueur d'onde plus courte (plus rapprochées, donc plus fréquentes). Notez également que l'amplitude et la longueur d'onde peuvent varier indépendamment l'une de l'autre, comme le montre la **figure 3.7**. Une onde peut avoir une grande amplitude et une grande longueur d'onde ou une petite amplitude et une petite longueur d'onde. Les ondes les plus énergétiques ont de grandes amplitudes et des longueurs d'onde courtes.

* Un *champ magnétique* est une région de l'espace où une particule magnétique subit une force (pensez à l'espace autour d'un aimant). Un *champ électrique* est une région de l'espace où une particule chargée électriquement subit une force.



▲ **FIGURE 3.7 Longueur d'onde et amplitude** La longueur d'onde et l'amplitude sont des propriétés indépendantes. La longueur d'onde détermine la couleur de la lumière ; l'amplitude, ou l'intensité, détermine sa luminosité.

Comme toutes les ondes, la lumière est également caractérisée par sa **fréquence (ν)**, soit le nombre de cycles (ou sommets de l'onde) passant par un point stationnaire durant une période de temps donné. Les unités de la fréquence sont des cycles par seconde (cycles/s) ou simplement s^{-1} . Une unité équivalente de la fréquence est le hertz (Hz), défini comme étant 1 cycle/s. La fréquence d'une onde est directement proportionnelle à la vitesse à laquelle l'onde voyage – plus l'onde est rapide, plus il y a de sommets qui passent par un point donné durant une unité de temps. La fréquence est également *inversement* proportionnelle à la longueur d'onde (λ) – plus les sommets sont espacés, moins il en passe par un point donné durant une unité de temps. Pour la lumière, on écrit donc

$$c = \nu\lambda$$

[3.1]

| Le symbole ν est la lettre grecque *nu*.

où la vitesse de la lumière, c , et la longueur d'onde, λ , sont exprimées à l'aide de la même unité de distance. Par conséquent, la longueur d'onde et la fréquence représentent différentes façons d'exprimer la même information – si on en connaît une, on peut facilement calculer l'autre.

| $nano = 10^{-9}$

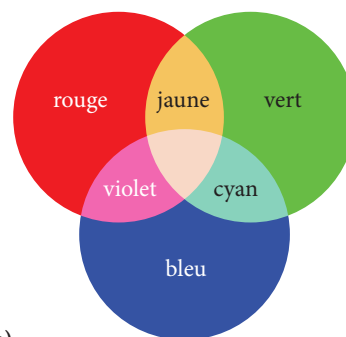
Pour la *lumière visible*, c'est-à-dire celle que l'œil humain perçoit, la longueur d'onde (ou inversement, la fréquence) détermine la couleur. La lumière blanche, produite par le Soleil ou par une ampoule électrique, comporte un spectre de longueurs d'onde et par conséquent un spectre de couleurs. On voit ces couleurs – rouge, orangé, jaune, vert, bleu, indigo et violet – dans un arc-en-ciel ou lorsque la lumière blanche traverse un prisme (**figure 3.8**). La lumière rouge, dont la longueur d'onde est d'environ 750 nanomètres (nm), a la longueur d'onde la plus grande de la lumière visible ; la lumière violette, dont la longueur d'onde est d'environ 400 nm, a la longueur d'onde la plus petite. C'est à cause de ces différentes longueurs d'onde dans la lumière blanche que nous percevons les couleurs. Lorsqu'une substance absorbe certaines couleurs et en reflète d'autres, elle apparaît colorée. Par exemple, une chemise rouge apparaît rouge parce qu'elle absorbe une certaine partie des longueurs d'onde (couleurs) de la lumière blanche, en particulier le vert et le bleu. Le mélange des longueurs d'onde réfléchies par l'objet coloré produit la couleur pouvant être observée à l'œil nu (**figure 3.9**). Nos yeux ne captent donc que la lumière réfléchie, qui fait paraître la chemise rouge.



▲ **FIGURE 3.8 Composantes de la lumière blanche** En traversant un prisme, la lumière blanche se décompose en ses couleurs constituantes, chacune avec une longueur d'onde différente. L'ensemble des couleurs constitue le spectre de la lumière visible.



(a)



(b)

▲ **FIGURE 3.9 Couleur d'un objet** (a) Un gilet rouge est rouge parce qu'il reflète surtout la lumière rouge et absorbe la plupart des autres couleurs, en particulier le bleu et le vert. (b) L'œil perçoit les couleurs grâce à des cellules photosensibles permettant de détecter le bleu, le vert et le rouge. La perception de la couleur rouge est donc due à l'absorption de la couleur complémentaire du rouge, le cyan, formé de vert et de bleu.

EXEMPLE 3.1 Longueur d'onde et fréquence

Calculez la longueur d'onde (en nm) de la lumière rouge émise par un lecteur de codes à barres qui a une fréquence de $4,62 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

SOLUTION

On vous donne la fréquence de la lumière et on vous demande de trouver sa longueur d'onde. Utilisez l'équation 3.1, qui relie la fréquence à la longueur d'onde. La longueur d'onde en mètres peut être convertie en nanomètres à l'aide du facteur de conversion entre les deux ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{c}{\lambda} \\ \lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{4,62 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} \\ &= 6,49 \times 10^{-7} \text{ m} \\ &= (6,49 \times 10^{-7} \text{ m}) \times \frac{1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}} = 649 \text{ nm} \end{aligned}$$

EXERCICE PRATIQUE 3.1

Un laser utilisé pour éblouir le public d'un concert rock émet de la lumière verte dont la longueur d'onde est de 515 nm. Calculez la fréquence de la lumière.

Nature corpusculaire de la lumière

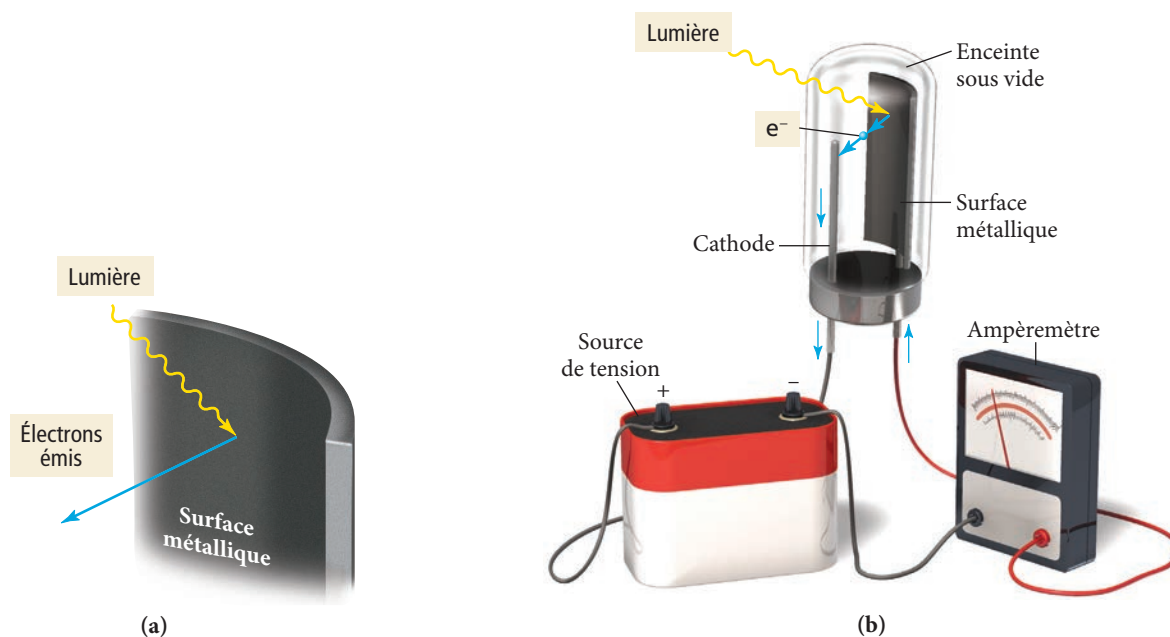
Dans son traité *Opticks* de 1704, Newton avait élaboré une théorie purement corpusculaire de la lumière. Cependant, cette théorie fut écartée par la suite, car elle ne pouvait expliquer les phénomènes d'interférence observés lorsque l'on combine plusieurs sources lumineuses (nous étudierons ce phénomène un peu plus loin).

Avant le début des années 1900, et notamment après la découverte de la diffraction de la lumière, on pensait que la lumière était un phénomène purement ondulatoire. Son comportement était décrit adéquatement par la théorie électromagnétique classique qui traitait les champs électrique et magnétique constituant la lumière comme des ondes se propageant dans l'espace. Cependant, un certain nombre de découvertes ont remis en question la conception classique. Parmi celles-ci, l'*effet photoélectrique* fut pour la lumière l'une des principales.

L'*effet photoélectrique* désigne l'éjection d'électrons de nombreux métaux lorsqu'ils sont frappés par la lumière, comme le montre la **figure 3.10**. Quand elle éclaire un métal, la lumière déloge un électron, tout comme une vague de l'océan délogerait une roche quand elle se brise sur une falaise. La théorie électromagnétique classique attribuait cet effet au transfert d'énergie de la lumière à l'électron dans le métal, ce qui éjecte l'électron. Le changement de l'amplitude (intensité) de la lumière devrait donc affecter l'émission des électrons (tout comme le changement de l'intensité d'une vague affecterait le délogement

Le terme *classique*, comme dans *théorie électromagnétique classique* ou *mécanique classique*, fait référence aux descriptions de la matière et de l'énergie avant l'avènement de la mécanique quantique.

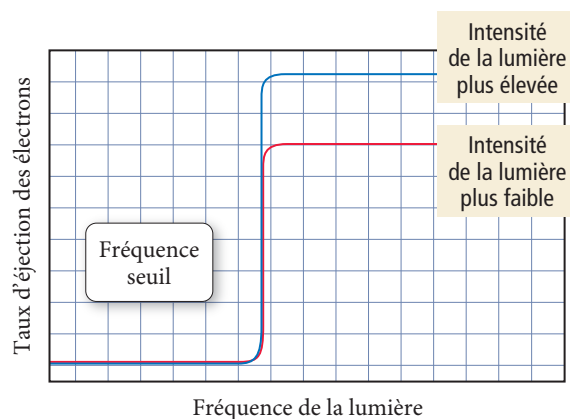
Effet photoélectrique



▲ **FIGURE 3.10 Effet photoélectrique** (a) Lorsqu'une lumière suffisamment énergétique éclaire une surface métallique, des électrons sont émis. (b) Les électrons émis peuvent être mesurés sous forme de courant électrique.

des roches de la falaise). Autrement dit, selon cette conception, en utilisant une lumière de plus grande intensité (lumière plus brillante), il serait possible d'augmenter le taux d'éjection des électrons de la surface du métal entraîné par l'effet photoélectrique.

Cependant, des expériences sur l'effet photoélectrique ont montré que la lumière utilisée pour éjecter des électrons du métal présente une *fréquence seuil*, au-dessous de laquelle aucun électron n'est éjecté, peu importe la durée ou l'intensité de l'éclairage auxquelles est soumis le métal. Autrement dit, la lumière de basse fréquence (grande longueur d'onde) n'éjecte pas d'électrons du métal, quelles que soient son intensité et sa durée. Mais la lumière de haute fréquence (petite longueur d'onde) éjecte des électrons, même si son intensité est faible. *Imaginez des vagues (la lumière) qui s'écrasent sur une falaise (le métal). Selon les observations d'Einstein, la hauteur (l'intensité) des vagues n'influe pas sur leur capacité à briser la roche. C'est plutôt leur longueur (longueur d'onde) qui détermine si elles pourront ronger la falaise, les vagues plus courtes étant plus efficaces que les vagues plus longues.* Le graphique de la **figure 3.11** représente le taux d'éjection des électrons du métal en fonction de la fréquence de la lumière utilisée. Remarquez que le fait d'augmenter l'intensité de la lumière ne change pas la fréquence seuil. Qu'est-ce qui peut bien expliquer ce comportement bizarre ?



◀ **FIGURE 3.11 Taux d'éjection des électrons en fonction de la fréquence de la lumière dans l'effet photoélectrique** Les électrons ne sont éjectés que lorsque l'énergie d'un photon est supérieure à l'énergie avec laquelle l'électron est retenu par le métal. La fréquence à laquelle cela se produit est appelée *fréquence seuil*.

En 1905, Albert Einstein a proposé une explication audacieuse de ce phénomène : *l'énergie lumineuse doit être émise par paquets*. Autrement dit, la lumière ne se comporte pas comme les vagues de l'océan, mais plutôt comme des particules. Imaginez des balles frappant une vitre. Tant que les balles ne possèdent pas une énergie cinétique (vitesse) suffisante, elles ne peuvent briser la vitre, et ce, quel que soit le nombre de balles projetées. La lumière se comporte de la même façon. Tant que le paquet de lumière n'atteint pas une fréquence seuil (une énergie cinétique suffisante), il ne peut frapper le métal avec suffisamment de force pour provoquer l'éjection d'un électron. La quantité de paquets de lumière (l'intensité de la lumière) n'a donc aucun effet tant que cette fréquence seuil n'a pas été atteinte.

Einstein n'a pas été le premier à avancer l'idée d'une quantification de l'énergie. Max Planck l'avait émise avant lui, en 1900, pour rendre compte de certaines caractéristiques du rayonnement des corps chauds dont on avait entrepris l'étude à la fin du 19^e siècle. Les physiciens étudiaient alors le spectre des corps noirs, des objets qui, théoriquement, absorbent toutes les longueurs d'onde incidentes. On avait donc qualifié de « noirs » ces corps qui ne réfléchissent aucune lumière à basse température. Cependant, quand on les chauffe, ils peuvent émettre de la lumière et la longueur d'onde émise est alors inversement proportionnelle à la température du corps noir.

Selon la mécanique classique, de tels corps devraient émettre des spectres continus et produire des longueurs d'onde d'énergie illimitée, puisque la température peut prendre des valeurs illimitées. D'après cette théorie, un simple feu dans une cheminée devrait émettre du rayonnement gamma mortel selon les températures atteintes ! Pour résoudre ce non-sens, Max Planck avance alors l'idée que les corps noirs n'émettent pas leur énergie de manière continue mais plutôt sous forme de paquets et que la taille de ces paquets influe sur la longueur d'onde de la lumière émise : plus la longueur d'onde est petite (plus la lumière est *énergétique*), plus le paquet d'énergie nécessaire pour l'émettre est grand. C'est la théorie des « quanta ». Selon la théorie de Planck, la longueur d'onde (λ) émise par le corps noir dépend toujours de la température (T), mais ne peut prendre comme valeur que certains multiples d'une constante h :

$$\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)}$$

Pour que sa théorie fonctionne, Planck est obligé d'admettre que les échanges d'énergie entre la matière et la lumière sont discrets. Autrement dit, toutes les valeurs d'énergie ne sont pas permises, donc toutes les longueurs d'onde ne peuvent être émises. Toutefois, Planck ne donne pas d'explication à cette quantification de l'énergie. Pour lui, il ne s'agit que d'un détour mathématique pour prédire le comportement du corps noir, il y a une « erreur » qu'il faudra résoudre. C'est Einstein qui apporte une explication en suggérant la quantification de l'énergie de la lumière elle-même.

Il propose un modèle onde-corpuscule de la lumière dans lequel un *paquet de lumière* est qualifié de **photon** ou de **quantum** de lumière. La quantité d'énergie (ΔE) dans un paquet de lumière dépend de sa fréquence (ν) selon l'équation suivante dérivée de l'équation de Planck :

$$\Delta E = h\nu \quad [3.2]$$

L'énergie d'un photon est directement proportionnelle à sa fréquence.

où h , la fameuse *constante de Planck*, a la valeur $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J·s. Étant donné que $\nu = c/\lambda$, il est également possible d'exprimer l'énergie d'un photon en termes de longueur d'onde de la façon suivante :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad [3.2]$$

L'énergie d'un photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde.

Contrairement à la théorie électromagnétique classique, dans laquelle la lumière était considérée strictement comme une onde dont l'intensité varie continuellement, Einstein a proposé que la lumière est en quelque sorte « granuleuse » : un faisceau de lumière n'est pas une onde qui se propage dans l'espace, mais une pluie de particules, chacune possédant une énergie $h\nu$ caractéristique.

EXEMPLE 3.2 Énergie des photons

Une impulsion laser à l'azote gazeux dont la longueur d'onde est de 337 nm contient 3,83 mJ d'énergie. Combien de photons contient-il ?

TRIER On vous donne la longueur d'onde et l'énergie totale de l'impulsion lumineuse et vous devez trouver le nombre de photons qu'elle contient.

DONNÉES $\Delta E_{\text{impulsion}} = 3,83 \text{ mJ}$

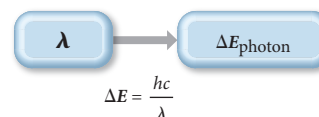
$$\lambda = 337 \text{ nm}$$

INFORMATION RECHERCHÉE

Nombre de photons

ÉTABLIR UNE STRATÉGIE Dans la première partie du plan conceptuel, calculez l'énergie d'un photon individuel à partir de sa longueur d'onde.

PLAN CONCEPTUEL



Dans la seconde partie, divisez l'énergie totale de l'impulsion par l'énergie d'un photon pour déterminer le nombre de photons dans l'impulsion.

$$\frac{\Delta E_{\text{impulsion}}}{\Delta E_{\text{photon}}} = \text{nombre de photons}$$

RELATIONS UTILISÉES

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{équation 3.2})$$

RÉSoudre Pour effectuer la première partie du plan conceptuel, convertissez la longueur d'onde en mètres et substituez-la dans l'équation pour calculer l'énergie d'un photon de 337 nm.

SOLUTION

$$\lambda = 337 \text{ nm} \times \frac{10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} = 3,37 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\Delta E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \left(3,00 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)}{3,37 \times 10^{-7} \text{ m}}$$

$$= 5,90 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$3,83 \text{ mJ} \times \frac{10^{-3} \text{ J}}{1 \text{ mJ}} = 3,83 \times 10^{-3} \text{ J}$$

$$\text{Nombre de photons} = \frac{\Delta E_{\text{impulsion}}}{\Delta E_{\text{photon}}} = \frac{3,83 \times 10^{-3} \text{ J}}{5,90 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$= 6,49 \times 10^{15} \text{ photons}$$

Pour effectuer la seconde partie du plan conceptuel, convertissez les millijoules de l'énergie de l'impulsion en joules. Puis divisez l'énergie de l'impulsion par l'énergie d'un photon pour obtenir le nombre de photons.

EXERCICE PRATIQUE 3.2

Une ampoule électrique de 100 W irradie de l'énergie à un taux de 100 J/s. (Le watt [W], une unité de puissance, ou l'énergie par le temps, est défini comme équivalant à 1 J/s.) Si toute la lumière émise a une longueur d'onde de 525 nm, combien de photons sont émis par seconde ?

EXERCICE PRATIQUE SUPPLÉMENTAIRE 3.2

L'énergie requise pour déloger des électrons du sodium métallique par l'effet photoélectrique est de 275 kJ/mol. Quelle longueur d'onde de lumière (en nanomètres) a suffisamment d'énergie par photon pour déloger un électron de la surface du sodium ?

L'idée d'Einstein selon laquelle la lumière est quantifiée explique de façon élégante l'effet photoélectrique. L'émission des électrons par le métal dépend du fait qu'un photon possède ou non l'énergie suffisante (donnée par $h\nu$) pour déloger un seul électron. Pour un électron lié au métal avec une énergie de liaison ϕ , la fréquence seuil est atteinte lorsque l'énergie du photon est égale à ϕ . La lumière de basse fréquence n'éjectera pas d'électrons parce qu'aucun photon n'a l'énergie minimale nécessaire pour déloger l'électron. Augmenter l'intensité de la lumière de basse fréquence augmente simplement le nombre de photons d'énergie faible, mais aucun d'eux ne possède une plus grande énergie.

Par contre, quand la *fréquence* de la lumière augmente, même à faible intensité, chaque photon possède une plus grande énergie, ce qui lui permet de déloger un électron :

| Le symbole ϕ est la lettre grecque « phi ».

$$h\nu = \phi$$

Bien que la quantification de la lumière ait permis d'expliquer l'effet photoélectrique, la conception ondulatoire de la lumière a continué d'avoir également un pouvoir d'explication, en particulier pour décrire le phénomène d'interférence (voir la section 3.3). On en est donc arrivé progressivement (mais non sans une certaine résistance) au principe de ce qu'on appelle aujourd'hui la dualité onde-particule de la lumière. Parfois, la lumière semble se comporter comme une onde, et à d'autres occasions, comme une particule, selon l'expérience particulière effectuée.



Lien conceptuel 3.1 Effet photoélectrique

Une surface métallique est éclairée par de la lumière comportant trois longueurs d'onde différentes, soit 325 nm, 455 nm et 632 nm. Voici les observations A, B et C correspondant à chacune de ces trois longueurs d'onde :

Observation A : Aucune émission de photoélectrons.

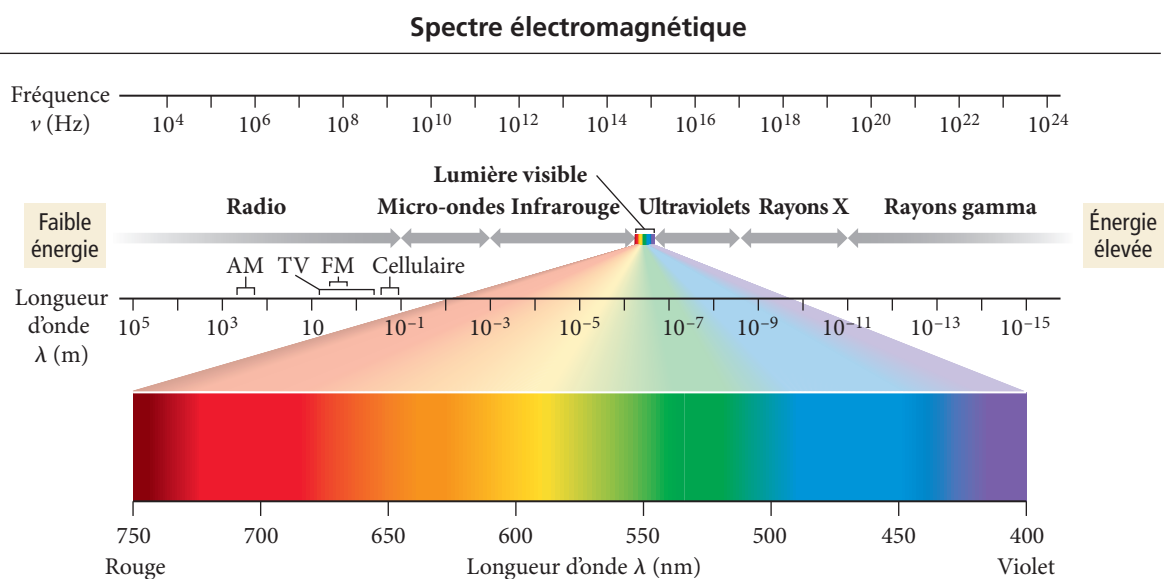
Observation B : Émission de photoélectrons dont l'énergie cinétique est de 155 kJ/mol.

Observation C : Émission de photoélectrons dont l'énergie cinétique est de 51 kJ/mol.

Associez chacune des observations (A, B et C) à leur longueur d'onde respective (325 nm, 455 nm ou 632 nm).

Spectre électromagnétique

La lumière visible ne constitue qu'une petite partie du **spectre électromagnétique** complet, lequel comporte toutes les longueurs d'onde connues du rayonnement électromagnétique. La **figure 3.12** montre les principaux domaines du spectre électromagnétique, allant de 10^{-15} m (rayons gamma) à 10^5 m (ondes radio).



▲ **FIGURE 3.12 Spectre électromagnétique** Le côté droit du spectre correspond aux rayonnements de haute énergie, de haute fréquence et de petite longueur d'onde. Le côté gauche regroupe les rayonnements de faible énergie, de basse fréquence et de grande longueur d'onde. La lumière visible constitue un segment étroit au centre du spectre.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la lumière de petite longueur d'onde a une énergie plus élevée que la lumière de plus grande longueur d'onde. Par conséquent, les formes les plus énergétiques du rayonnement électromagnétique ont les longueurs d'onde les plus courtes. Le **rayonnement gamma (γ)** est la forme de rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est la plus courte. Les rayons gamma sont produits par le Soleil et par d'autres étoiles et, sur Terre, par certains noyaux atomiques instables. L'exposition des êtres vivants à ces rayons est dangereuse parce que leur énergie élevée endommage les molécules biologiques.

Sur le spectre électromagnétique, voisins des rayons gamma, mais avec des longueurs d'onde plus grandes, se trouvent les **rayons X**, qui nous sont familiers en raison de leur usage en imagerie médicale. Ils sont en effet capables de traverser de nombreuses substances qui bloquent la lumière visible et permettent d'observer les os et les organes internes. Comme les rayons gamma, les rayons X ont suffisamment d'énergie pour endommager les molécules biologiques. Bien que plusieurs expositions annuelles aux rayons X soient relativement inoffensives, une exposition excessive augmente les risques de cancer.

Le **rayonnement ultraviolet (UV)**, intercalé entre les rayons X et la lumière visible dans le spectre électromagnétique, nous est le plus familier, car les ultraviolets sont la composante de la lumière solaire responsable du bronzage et des coups de soleil.



▲ La lumière ultraviolette du Soleil est responsable du bronzage et des coups de soleil.

EXEMPLE 3.3 Longueur d'onde, énergie et fréquence

Classez ces trois types de rayonnement électromagnétique – lumière visible, rayons X et micro-ondes – en ordre croissant :

(a) Selon la longueur d'onde. (b) Selon la fréquence. (c) Selon l'énergie par photon.

SOLUTION

| | |
|---|--|
| (a) Examinez la figure 3.12 et notez que les rayons X ont la longueur d'onde la plus courte, suivis de la lumière visible, puis des micro-ondes. | Selon la longueur d'onde rayons X < visible < micro-ondes |
| (b) Étant donné que la fréquence et la longueur d'onde sont inversement proportionnelles (plus la longueur d'onde est grande, plus la fréquence est basse), le classement selon la fréquence donne un ordre inverse à celui du classement selon la longueur d'onde. | Selon la fréquence micro-ondes < visible < rayons X |
| (c) L'énergie par photon diminue quand la longueur d'onde augmente, mais elle croît avec la fréquence quand celle-ci augmente ; par conséquent, le classement selon l'énergie par photon est le même que celui pour la fréquence. | Selon l'énergie par photon micro-ondes < visible < rayons X |

EXERCICE PRATIQUE 3.3

Classez ces couleurs de la lumière visible – vert, rouge et bleu – en ordre croissant :

(a) Selon la longueur d'onde. (b) Selon la fréquence. (c) Selon l'énergie par photon.

Bien que moins énergétique que les rayons gamma ou les rayons X, la lumière ultraviolette transporte tout de même assez d'énergie pour endommager les molécules biologiques. C'est pourquoi une exposition excessive à la lumière ultraviolette augmente le risque de cancer de la peau et de cataractes et altère la structure de la peau, provoquant ainsi la formation prématurée des rides.

Le domaine suivant du spectre est celui de la **lumière visible**, qui s'étend du violet (longueur d'onde plus petite, énergie plus élevée) au rouge (longueur d'onde plus grande, énergie plus faible). La lumière visible ne transporte pas assez d'énergie pour



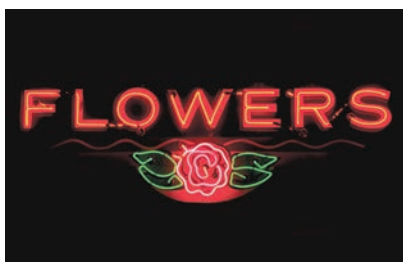
▲ Les objets chauds émettent de la lumière infrarouge. L'œil humain ne peut la percevoir, mais elle peut être captée sur film ou à l'aide de détecteurs pour produire une photo infrarouge.

endommager les molécules biologiques, pourvu que l'intensité lumineuse ne soit pas trop élevée. Dans nos yeux, la lumière provoque le changement de forme de certaines molécules situées dans la rétine, ce qui déclenche la transmission vers le cerveau des signaux responsables de la vision.

Après la lumière visible se trouve le **rayonnement infrarouge (IR)**. Celui-ci se manifeste par la chaleur que l'on sent, par exemple, quand on place la main près d'un objet chaud. Tous les objets chauds, dont le corps humain, émettent de la lumière infrarouge. L'œil humain est incapable de percevoir ce type de lumière, mais il existe des capteurs infrarouges capables de détecter ces rayonnements et qui servent dans diverses applications permettant la vision nocturne, autrement dit de « voir » dans l'obscurité.

À des longueurs d'onde encore plus grandes, le spectre laisse place aux **micro-ondes**, mises à profit dans certaines applications comme le radar et les fours à micro-ondes. Les longueurs d'onde des micro-ondes sont plus grandes que la lumière visible et l'infrarouge. Ce rayonnement est donc de plus faible énergie, mais il est néanmoins absorbé efficacement par l'eau et peut donc échauffer les substances qui en contiennent.

Les plus grandes longueurs d'onde sont celles des **ondes radio**, qui servent à la transmission des signaux de la radio AM et FM, des téléphones cellulaires, de la télévision et d'autres modes de communication.



▲ La lumière rouge familière d'une enseigne au néon est émise par des atomes de néon. Ceux-ci réémettent sous forme de rayonnement visible l'énergie électrique qu'ils ont préalablement absorbée.

Modèle de Bohr

La découverte de la nature corpusculaire de la lumière a permis de réduire progressivement l'opposition qui régnait au sein de la physique du 19^e siècle entre le rayonnement électromagnétique, alors perçu comme un phénomène ondulatoire, et les petites particules composant les atomes (protons, neutrons et électrons), qui devaient se conformer aux lois du mouvement établies par Newton*. Comme l'effet photoélectrique semble refléter la nature corpusculaire de la lumière, les chercheurs se sont mis à analyser l'émission de celle-ci par les atomes. La plus importante de ces observations est venue de la *spectroscopie atomique*, qui étudie le rayonnement électromagnétique absorbé et émis par les éléments.

Lorsqu'on ionise un gaz (par exemple en l'exposant à un fort courant électrique), il réémet cette énergie sous forme de lumière. C'est ce qui se passe, par exemple, dans une enseigne au néon. Ce dispositif se compose d'un ou de plusieurs tubes remplis de néon gazeux. Quand un courant électrique traverse le tube, l'énergie est réémise sous la forme de la lumière rouge familière d'une enseigne au néon. Si le tube ne contient pas de néon, mais un autre gaz, la lumière émise est d'une couleur différente. Chaque élément émet de la lumière d'une couleur caractéristique. Le mercure, par exemple, émet de la lumière bleue, l'hélium, de la lumière violette et l'hydrogène, de la lumière rougeâtre (**figure 3.13**).

Une analyse plus approfondie du phénomène révèle que la lumière émise par les gaz contient plusieurs longueurs d'onde distinctes. Quand un élément est *excité* et émet de la lumière, il est possible de séparer cette lumière au moyen d'un prisme en ses longueurs d'onde constitutives, comme le montre la **figure 3.14**, tout comme la lumière blanche d'une ampoule électrique. Il en résulte une série de lignes brillantes de couleurs (ou une progression continue dans le cas de l'ampoule) appelée **spectre d'émission**. Le spectre d'émission d'un gaz pur donné est toujours le même – il est composé des mêmes lignes brillantes aux mêmes longueurs d'onde caractéristiques – et constitue un moyen d'identification de l'élément. Par exemple, la lumière parvenant d'une étoile éloignée contient des spectres d'émission. L'analyse de ces spectres nous permet d'identifier les éléments constitutifs de cette étoile.

Remarquez la différence entre le spectre de la lumière blanche de l'ampoule et les spectres d'émission ou d'absorption de l'hydrogène, de l'hélium et du baryum. Le spectre de la lumière blanche est *continu*; il n'y a pas d'interruptions brusques dans l'intensité de



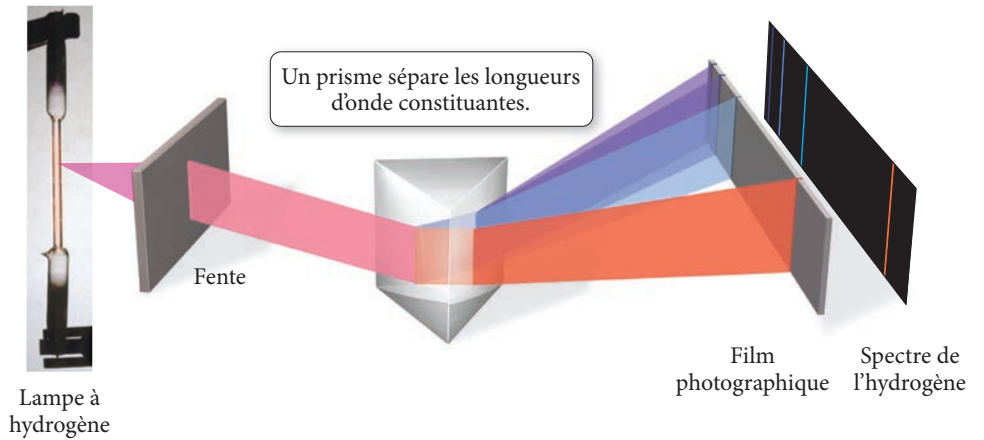
▲ **FIGURE 3.13** Mercure, hélium et hydrogène. Chaque élément émet une couleur caractéristique.

* Dans la mécanique dite « classique », Newton stipule qu'une particule conserve un mouvement rectiligne tant et aussi longtemps qu'une force extérieure ne vient pas agir sur celui-ci. Si une force modifie le mouvement, ce changement est proportionnel à l'intensité de cette force.

► **FIGURE 3.14 (a) Spectres**

d'émission La lumière émise par une lampe à hydrogène, à hélium ou à baryum est constituée de longueurs d'onde particulières. Il est possible de les séparer en faisant passer cette lumière à travers un prisme. On observe alors une série de raies brillantes qui déterminent un spectre d'émission caractéristique de l'élément qui l'a produit. **(b) Spectres d'absorption** Quand on fait passer à travers un prisme la lumière blanche émise par une source lumineuse traversant un échantillon d'hydrogène gazeux, d'hélium ou de baryum, il se forme un spectre continu comportant des raies noires qui déterminent un spectre d'absorption caractéristique de l'élément qui l'a produit. Ces raies d'absorption correspondent aux mêmes longueurs d'onde que les raies d'émission produites lorsqu'on ionise l'échantillon gazeux.

Spectres d'émission et d'absorption



Spectre d'émission de l'hélium

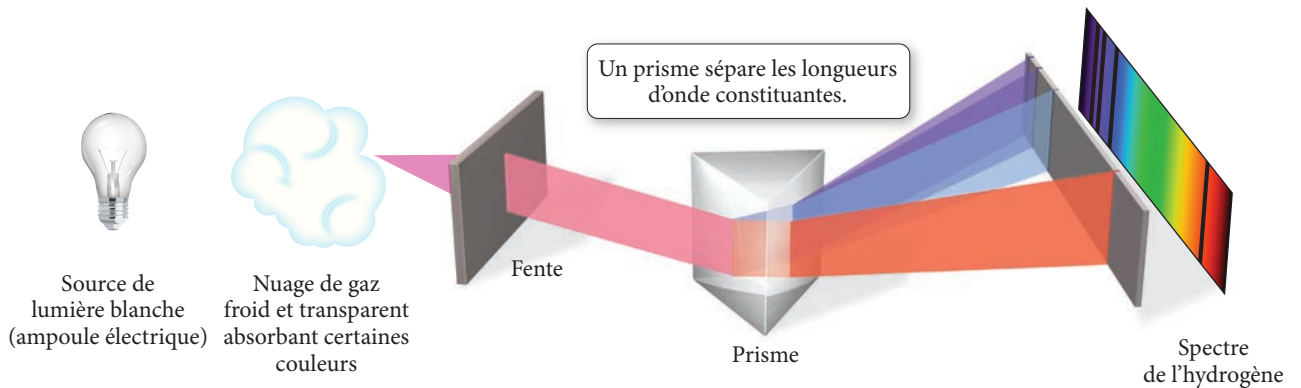


Spectre d'émission du baryum



Spectre de la lumière blanche d'une ampoule

(a)



Spectre d'absorption de l'hélium



Spectre d'absorption du baryum



Spectre de la lumière blanche d'une ampoule électrique

(b)

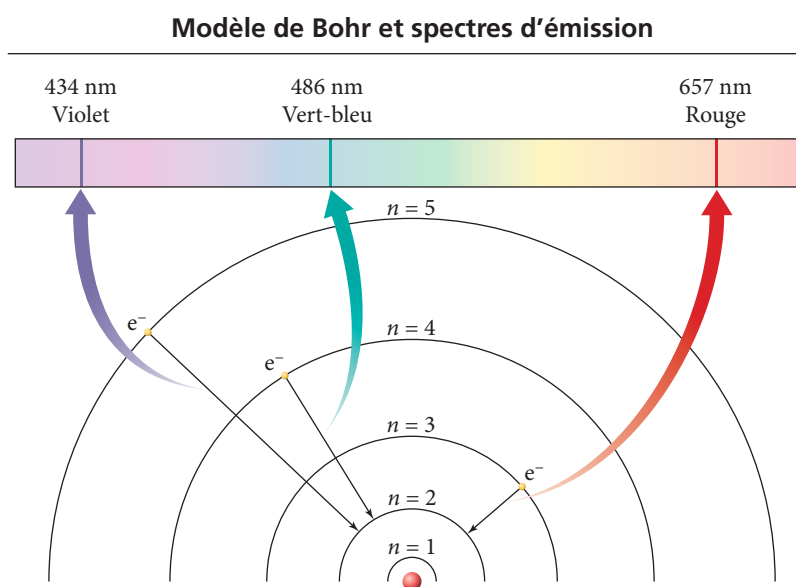
On dit d'un élément qu'il est *excité* lorsqu'il absorbe une certaine quantité d'énergie. Cette énergie peut être de différentes natures : électrique, thermique ou lumineuse.

L'équation de Rydberg est $1/\lambda = R(1/m^2 - 1/n^2)$, où R est la constante de Rydberg ($1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$) et m et n sont des nombres entiers.

la lumière en fonction de la longueur d'onde ; il est constitué de lumière de toutes les longueurs d'onde. En revanche, les spectres d'émission de l'hydrogène, de l'hélium et du baryum ne sont pas continus ; ils montrent une série de raies brillantes ou noires à des longueurs d'onde déterminées et séparées par des zones sombres. Seulement certaines longueurs d'onde discrètes sont présentes. La physique classique est incapable d'expliquer pourquoi ces spectres comportent des raies discrètes. En fait, selon la physique classique, un atome composé d'un électron gravitant autour d'un noyau devrait émettre un spectre continu de lumière blanche. Encore plus déroutant, l'électron, une charge en mouvement, devrait perdre de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique et tomber en spirale en direction noyau.

Johannes Rydberg (1854-1919), un mathématicien suédois, a analysé de nombreux spectres atomiques et a proposé une équation (illustrée dans la marge) pour prédire les longueurs d'onde du spectre d'émission de l'hydrogène. Cependant, son équation ne permettait pas de comprendre *pourquoi* les spectres atomiques sont discrets, *pourquoi* les atomes sont stables ou *pourquoi* son équation fonctionnait.

Le physicien danois Niels Bohr (1885-1962) a tenté d'élaborer un modèle de l'atome qui expliquait ces spectres atomiques. Sa théorie reprend le modèle nucléaire de Rutherford : les électrons se déplacent autour d'un noyau sur des orbites circulaires (semblables à celles des planètes tournant autour du Soleil). Cependant, contrairement aux orbites planétaires et à celles de Rutherford – qui peuvent théoriquement exister à n'importe quelle distance – Bohr propose que ces orbites n'existent qu'à certaines distances fixes du noyau et que l'énergie de chaque orbite est fixe, ou *quantifiée*. Bohr a appelé ces orbites *états stationnaires* et suggère que, bien qu'obéissant aux lois de la mécanique classique, elles possèdent également une « stabilité particulière, inexplicable mécaniquement ». On sait aujourd'hui que les états stationnaires sont réellement des manifestations de la nature ondulatoire de l'électron, que nous exposerons sous peu. En outre, Bohr a proposé, en contradiction avec la théorie électromagnétique classique, qu'un électron en orbite autour du noyau dans un état stationnaire ne pouvait émettre de rayonnement. C'est seulement lorsque cet électron effectue une *transition*, autrement dit quand il saute d'un état stationnaire à un autre, qu'il y a émission ou absorption d'un rayonnement (**figure 3.15**).



▲ FIGURE 3.15 **Modèle de Bohr et spectres d'émission** Dans le modèle de Bohr, chaque raie spectrale est produite quand un électron passe d'une orbite, ou état stationnaire, à une autre d'énergie plus faible.

Selon ce modèle, lorsqu'un atome absorbe de l'énergie, un électron situé dans une orbite d'énergie inférieure est *excité* ou promu à une orbite d'un niveau d'énergie plus élevée (**figure 3.16**). Cependant, dans la nouvelle configuration, l'électron est instable et

retombe rapidement ou *relaxe* à une orbite d'énergie inférieure. À ce moment, il libère un photon de lumière contenant une quantité d'énergie précisément égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Dans l'atome d'hydrogène, l'énergie d'un électron situé sur un niveau (orbite) n est donnée par

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2} \right) = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{n^2} \right) \text{ où } n = 1, 2, 3, \dots \quad [3.3]$$

Si la *différence* d'énergie entre deux niveaux n_{initial} et n_{final} est donnée par $\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{initiale}}$ et que l'on réarrange l'équation 3.3, on obtient la formule suivante, qui permet de calculer les énergies reliées aux transitions quand un électron change de niveau d'énergie ou encore d'orbite dans le modèle de Bohr :

$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{initiale}}$$

$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad [3.4]$$

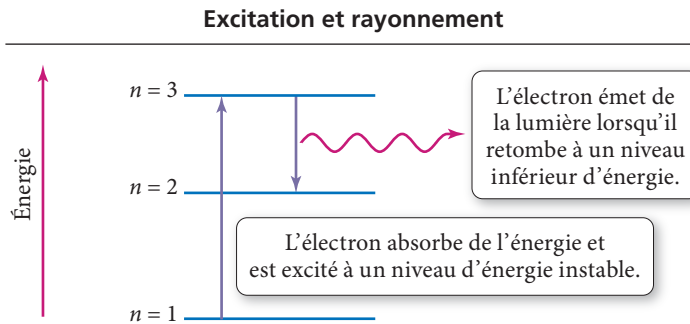
La constante R_H est une constante tenant compte de la masse de l'électron (m), de la constante de Planck (h), de la charge de la particule (e) et du niveau d'énergie de l'orbite (n):

$$R_H = \left[\frac{m \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2}{2h^2} \right]$$

L'équation de Bohr s'applique aussi aux atomes monoélectroniques comme le He^+ . La forme de l'équation devient alors

$$E_n = -R_H \left(\frac{Z}{n^2} \right) = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{Z}{n^2} \right)$$

où Z correspond au numéro atomique de l'atome.



◀ **FIGURE 3.16 Excitation et rayonnement** Lorsqu'un atome absorbe de l'énergie, un électron passe d'un niveau d'énergie plus faible à un niveau d'énergie plus élevé. Dans cet « état excité », l'électron est instable et retombe à un niveau inférieur d'énergie, libérant de l'énergie sous la forme d'un rayonnement électromagnétique (lumière).

Par exemple, supposons qu'un électron dans un atome d'hydrogène retombe d'une orbite $n = 3$ à une orbite $n = 2$. Rappelez-vous que l'énergie de l'électron dans un atome d'hydrogène dépend seulement de n et qu'elle est donnée par $E_n = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J}(1/n^2)$, où $n = 1, 2, 3$, etc. Par conséquent, ΔE , la différence d'énergie correspondant à la transition de $n = 3$ à $n = 2$, est déterminée comme suit :

$$\Delta E_{\text{atome}} = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2} \right) = -3,03 \times 10^{-19} \text{ J}$$

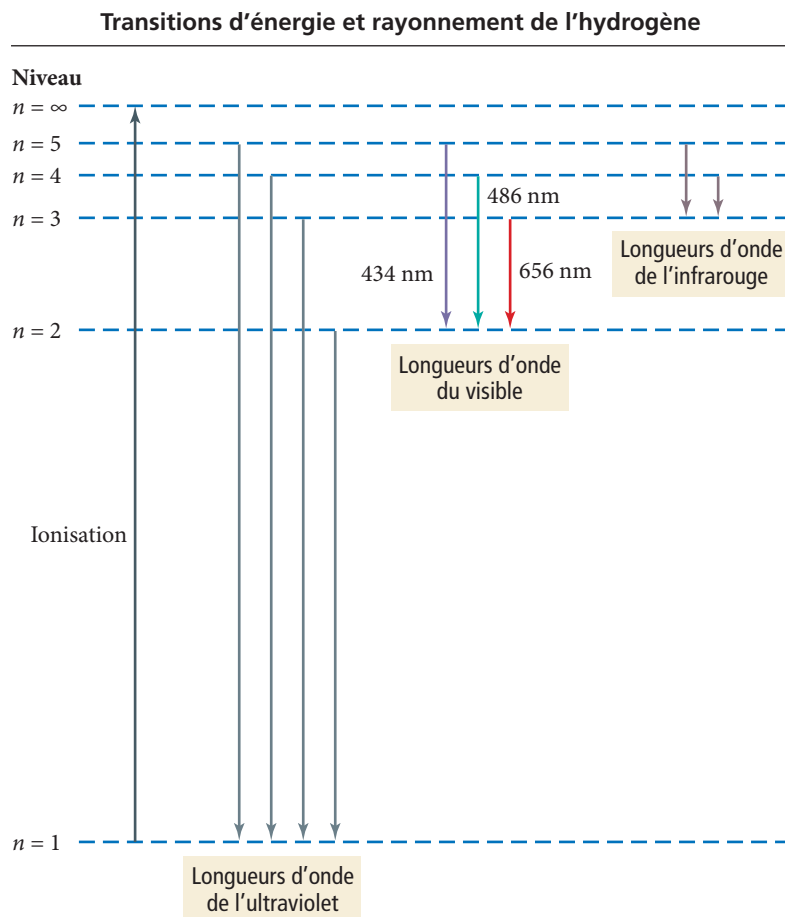
L'énergie porte un *signe négatif* parce que l'atome *émet* l'énergie quand il retombe de $n = 3$ à $n = 2$. Étant donné que l'énergie doit être conservée, la quantité exacte d'énergie émise par l'atome est transportée par le photon :

$$\Delta E_{\text{atome}} = -\Delta E_{\text{photon}}$$

La variation d'énergie détermine alors la fréquence et la longueur d'onde du photon. Étant donné que la longueur d'onde du photon est reliée à son énergie par $\Delta E = hc/\lambda$, on calcule la longueur d'onde du photon de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{hc}{\lambda} \\ \lambda &= \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \left(3,00 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)}{(3,03 \times 10^{-19} \text{ J})} \\ &= 6,56 \times 10^{-7} \text{ m (ou 656 nm)} \end{aligned}$$

Notez que dans l'équation de Planck, ΔE représente la quantité d'énergie contenue dans le photon, sa valeur est donc toujours positive. La lumière émise par un atome d'hydrogène excité quand il relaxe d'une orbite $n = 3$ à une orbite $n = 2$ a donc une longueur d'onde de 656 nm (rouge). De la même façon, on peut calculer la longueur d'onde de la lumière émise lors de la transition de $n = 4$ à $n = 2$ et trouver 486 nm (vert). Remarquez que les transitions entre des niveaux séparés par un écart d'énergie plus grand produisent de la lumière d'énergie plus élevée, et par conséquent de longueur d'onde plus courte, que les transitions survenant entre des niveaux plus rapprochés. La **figure 3.17** montre plusieurs transitions dans l'atome d'hydrogène et leurs longueurs d'onde correspondantes.



▲ FIGURE 3.17 Transitions d'énergie et rayonnement de l'hydrogène Ce diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène montre quelques transitions possibles des électrons entre les niveaux ainsi que les longueurs d'onde correspondantes de la lumière émise.



Lien conceptuel 3.2 Spectres d'émission

Quelle transition donne naissance à une émission de lumière dont la longueur d'onde est la plus courte ?

- (a) $n = 5 \rightarrow n = 4$.
- (b) $n = 4 \rightarrow n = 3$.
- (c) $n = 3 \rightarrow n = 2$.

EXEMPLE 3.4 Longueur d'onde de la lumière lors d'une transition dans l'atome d'hydrogène

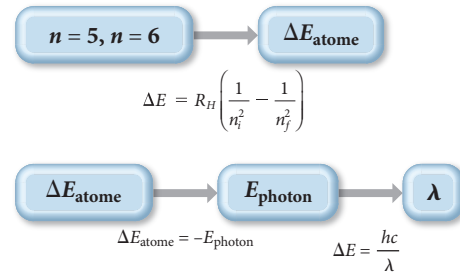
Déterminez la longueur d'onde de la lumière émise quand un électron dans un atome d'hydrogène effectue une transition d'une orbitale $n = 6$ à une orbitale $n = 5$.

TRIER On vous donne les niveaux d'énergie d'une transition atomique et vous devez trouver la longueur d'onde de la lumière émise.

DONNÉE $n = 6 \rightarrow n = 5$
INFORMATION RECHERCHÉE λ

ÉTABLIR UNE STRATÉGIE Dans la première partie du plan conceptuel, calculez la variation de l'énergie de l'électron entre les orbitales $n = 6$ et $n = 5$ à l'aide de l'équation 3.4.

Dans la seconde partie, trouvez ΔE_{photon} en prenant la valeur négative de ΔE_{atome} , puis calculez la longueur d'onde correspondante à un photon de cette énergie à l'aide de l'équation 3.2. (La différence de signes entre ΔE_{photon} et ΔE_{atome} s'applique seulement à l'émission. *L'énergie d'un photon doit toujours être positive.*)

PLAN CONCEPTUEL**RELATIONS UTILISÉES**

$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad [3.4]$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad [3.2]$$

RÉSoudre Suivez le plan conceptuel. Commencez par calculer ΔE_{atome} .

Calculez E_{photon} en changeant le signe de ΔE_{atome} .

Résolvez l'équation reliant l'énergie d'un photon à sa longueur d'onde pour λ . Substituez l'énergie du photon et calculez λ .

SOLUTION

$$\Delta E_{\text{atome}} = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{6^2} - \frac{1}{5^2} \right) = -2,66 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Delta E_{\text{photon}} = -\Delta E_{\text{atome}} = +2,66 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \left(3,00 \times 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)}{(2,66 \times 10^{-20} \text{ J})}$$

$$= 7,46 \times 10^{-6} \text{ m (ou 7 460 nm)}$$

VÉRIFIER Les unités de la réponse (mètres) sont correctes pour la longueur d'onde. La grandeur semble raisonnable parce que 10^{-6} m se situe dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique. On sait que les transitions de $n = 3$ ou de $n = 4$ vers $n = 2$ sont situées dans la région de la lumière visible ; il est donc sensé qu'une transition entre des niveaux de valeur de n plus élevée (qui sont énergétiquement plus près l'une de l'autre) produise une lumière de longueur d'onde plus élevée.

EXERCICE PRATIQUE 3.4

Déterminez la longueur d'onde de la lumière absorbée quand un électron dans un atome d'hydrogène effectue une transition d'une orbitale $n = 2$ à une orbitale $n = 7$.

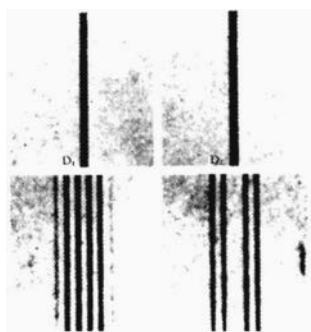
EXERCICE PRATIQUE SUPPLÉMENTAIRE 3.4

Un électron de niveau $n = 6$ dans l'atome d'hydrogène retombe à un niveau d'énergie inférieur, émettant une lumière de $\lambda = 93,8$ nm. Trouvez le niveau principal sur lequel l'électron est retombé.

Les transitions entre des états stationnaires dans un atome d'hydrogène sont tout à fait différentes des transitions qu'on pourrait imaginer dans le monde macroscopique. L'électron n'est *jamais observé entre les états*, seulement dans un état ou dans le suivant,

car cette transition est instantanée. Le spectre d'émission d'un atome est constitué de raies discrètes parce que les états ne correspondent qu'à des énergies fixes déterminées. L'énergie d'un photon créé quand un électron effectue une transition d'un état stationnaire à un autre qui lui est inférieur équivaut à la différence d'énergie entre les deux états stationnaires. Les transitions entre des états stationnaires plus proches l'un de l'autre produisent donc une lumière d'énergie plus faible (longueur d'onde plus grande) que les transitions entre des états stationnaires plus éloignés l'un de l'autre. De la même façon, un atome éclairé par une lumière blanche n'absorbera que les longueurs d'onde (les quantités d'énergie) lui permettant d'effectuer les transitions permises par les niveaux d'énergie.

Effet Zeeman



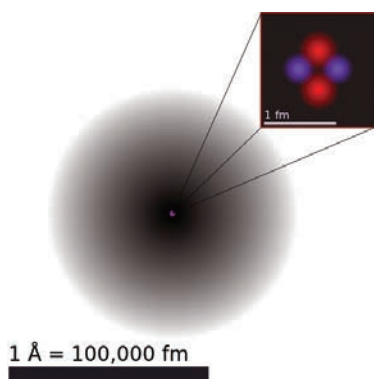
▲ Lorsque l'on place un gaz ionisé dans un champ magnétique, les raies émises se dédoublent. Arnold Sommerfeld (1868-1951) a tenté en vain d'expliquer ce phénomène en proposant que les orbites de Bohr étaient en fait des orbites multiples regroupées en couches d'énergie.

*Vous êtes maintenant en mesure de faire les exercices suivants :
15 à 37, 59 à 61, 63 à 65, 68 à 79, 82 et 83.*

3.3 Mécanique quantique et atome : au-delà du modèle de Bohr

À la suite des travaux de Planck sur la quantification de l'énergie émise par les corps noirs (1900) et de ceux d'Einstein sur l'effet photoélectrique (1905), on assiste à la naissance d'une toute nouvelle branche de la physique qui se donne pour mission de réconcilier la nature ondulatoire et la nature corpusculaire de la matière. Le terme *mécanique quantique* apparaît pour la première fois en 1924 dans les travaux de Max Born, un physicien allemand qui s'intéressait aux travaux de Planck sur la théorie des quanta et à ceux de Heisenberg sur la physique de l'atome. C'est de cette *mécanique quantique* que va émerger peu à peu une version moderne du modèle atomique (figure 3.18). Il est la somme de nombreux travaux et, contrairement au modèle classique, il s'explique mal selon une logique historique. Nous le présenterons donc selon ses trois principales caractéristiques : le concept d'orbitales atomiques et les notions de couches et de sous-couches électroniques.

La nature ondulatoire de l'électron constitue le cœur de la théorie de la mécanique quantique qui a remplacé le modèle de Bohr. Ce principe fondamental fut proposé la première fois par Louis de Broglie (1892-1987) en 1924 et confirmé expérimentalement en 1927. À cette époque, il semblait inimaginable que les électrons – perçus jusqu'alors comme des particules dotées d'une masse – puissent avoir aussi une nature ondulatoire. Pour bien saisir la nature ondulatoire de l'électron, il faut d'abord comprendre les phénomènes d'interférence et de diffraction qui avaient déjà été observés dans les études portant sur la lumière.

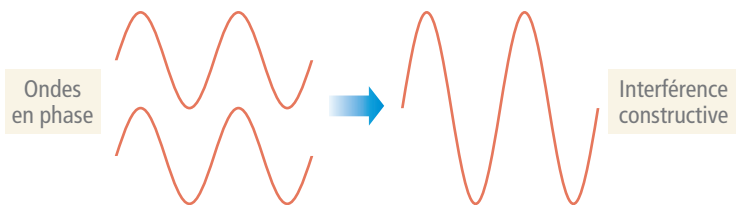


1 Å = 100,000 fm

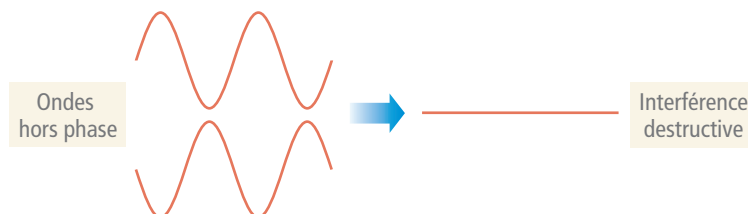
▲ **FIGURE 3.18** **Modèle quantique de l'atome** Représentation statistique d'un atome d'hélium. Le noyau, au centre, est coloré en rose et la région en dégradé de gris correspond au nuage électronique. Les régions plus foncées correspondent à des endroits où il est plus probable de retrouver les électrons de l'atome d'hélium. Dans l'agrandissement à droite, on distingue les protons (en rouge) et les neutrons (en bleu).

Interférence et diffraction

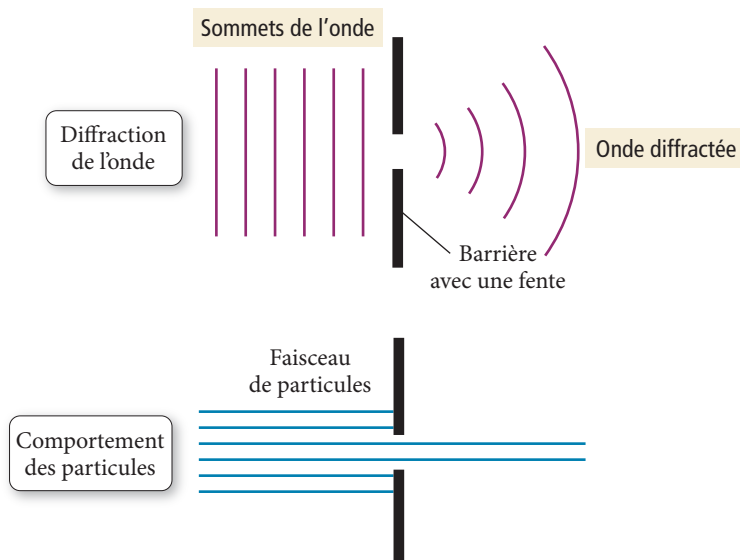
Les ondes, y compris les ondes électromagnétiques, interagissent l'une avec l'autre d'une façon caractéristique en formant des **interférences** : elles peuvent s'annuler l'une l'autre ou s'additionner, selon leur alignement lors de l'interaction. Par exemple, si des ondes d'égale amplitude provenant de deux sources sont en **phase** au moment où elles interagissent, c'est-à-dire qu'elles s'alignent avec des sommets qui se superposent, l'amplitude résultante est doublée. Ce phénomène est appelé **interférence constructive**.



D'autre part, si les ondes sont complètement *déphasées*, c'est-à-dire si elles s'alignent de façon que le sommet d'une source se superpose au creux de l'autre, les ondes s'annulent par **interférence destructive**.



Lorsqu'une onde rencontre un obstacle ou une fente dont la taille est comparable à sa longueur d'onde, elle le contourne par **diffraction**. Après avoir frappé l'objet ou traversé la fente, l'onde s'étend dans toutes les directions (**figure 3.19**). La diffraction de la lumière qui traverse deux fentes séparées par une distance comparable à la longueur d'onde de la lumière provoque un *patron d'interférence*, comme le montre la **figure 3.20**. Chaque fente agit comme une nouvelle source d'ondes et les deux nouvelles ondes interfèrent l'une avec l'autre. Le patron qui en résulte consiste en une série de lignes claires et foncées que l'on peut observer sur un écran placé à une courte distance derrière les fentes. (On peut aussi les enregistrer sur un film.) Au centre de l'écran, les deux ondes se déplacent d'une distance égale et interfèrent de façon constructive pour produire une ligne brillante. Cependant, à une petite distance du centre dans l'une ou l'autre direction, les deux ondes se déplacent sur des distances légèrement différentes, de sorte qu'elles sont déphasées. Au point où la différence des distances est une demi-fois la longueur d'onde, l'interférence est destructive et une ligne sombre apparaît sur l'écran. Quand les ondes s'éloignent un peu plus du centre, il se produit de nouveau une interférence constructive parce que la différence entre les parcours équivaut à une longueur d'onde entière. Le résultat final est le patron d'interférence illustré dans la figure. Notez que l'interférence résulte de la capacité d'une onde à diffracter dans les deux fentes ; c'est une propriété intrinsèque des ondes.

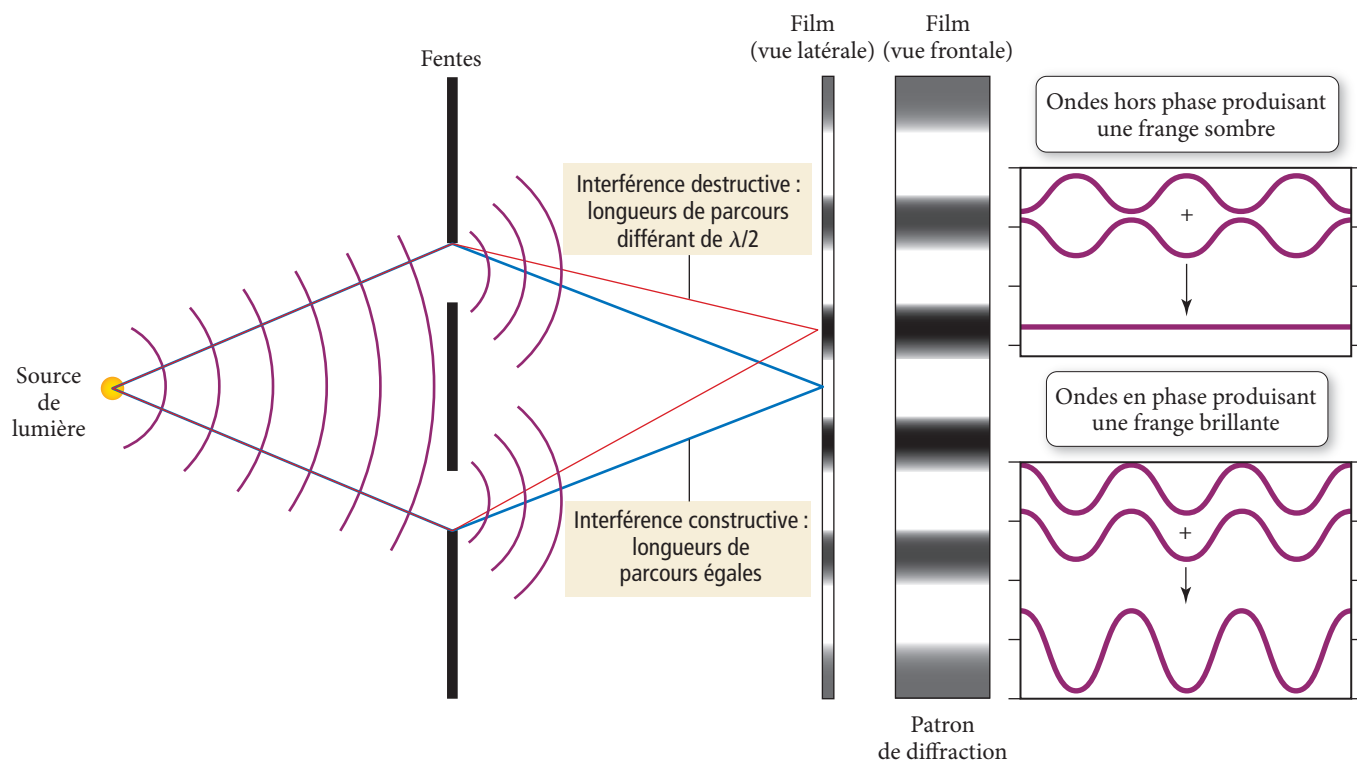


▲ Quand une vague qui arrive près du rivage rencontre une vague qui repart en sens contraire, les deux vagues interfèrent momentanément de façon constructive, ce qui produit une grande crête d'amplitude.

Pour comprendre la nature ondulatoire de l'électron, il est essentiel de comprendre l'interférence dans les ondes.

◀ **FIGURE 3.19 Diffraction** Cette vue en plan des ondes montre comment elles sont courbées, ou diffractées, lorsqu'elles rencontrent un obstacle ou une fente dont la taille est comparable à leur longueur d'onde. Lorsqu'une onde traverse une petite ouverture, elle s'étend. Les particules, au contraire, ne diffractent pas ; elles ne font que traverser l'ouverture.

Interférence produite par deux fentes



▲ **FIGURE 3.20 Interférence produite par deux fentes** Quand un faisceau de lumière passe par deux petites fentes, les deux ondes qui en résultent interfèrent l'une avec l'autre. Que l'interférence soit constructive ou destructive à un point donné dépend de la différence entre les longueurs des chemins parcourus par les ondes. On obtient un patron d'interférence qui se présente sous la forme d'une série de lignes claires et sombres sur un écran.

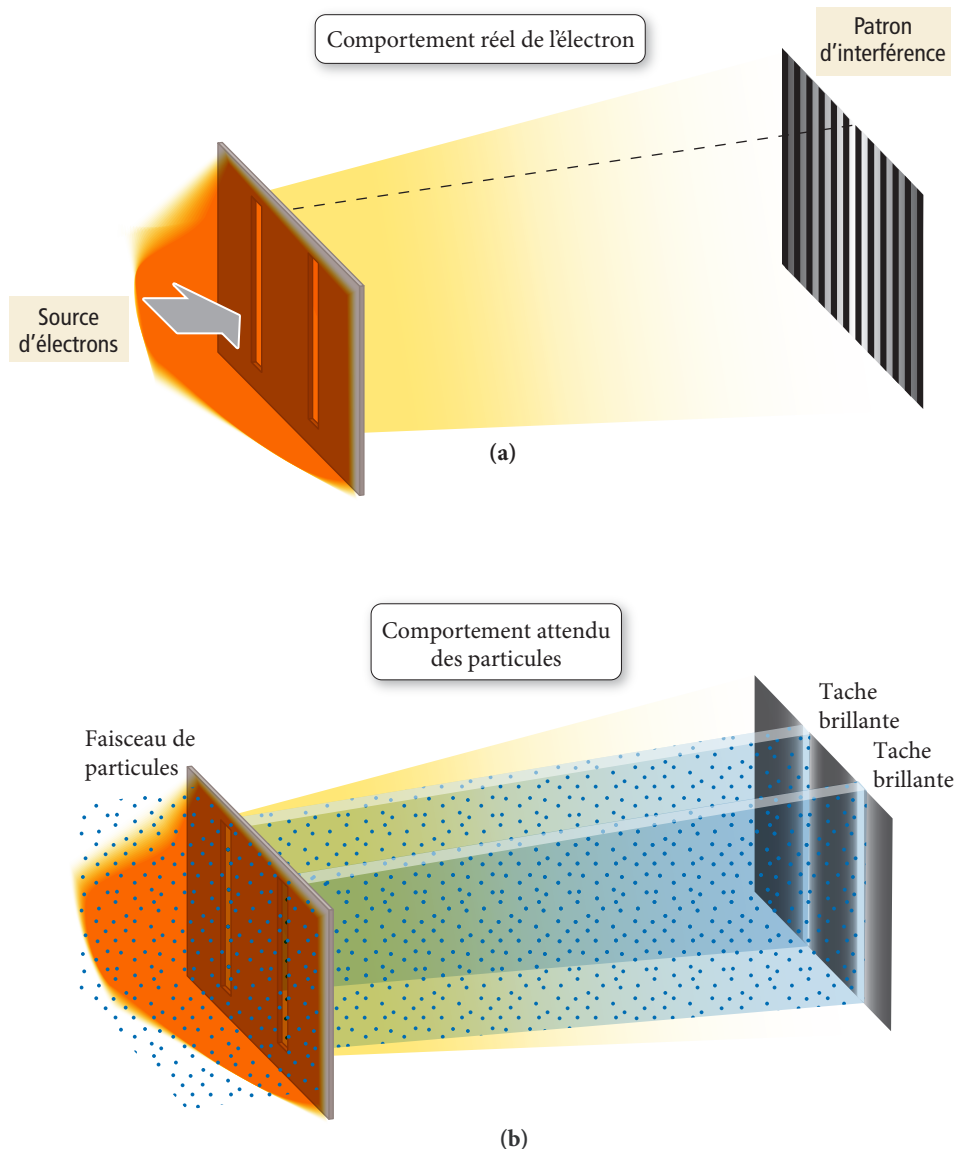
Nature ondulatoire de l'électron : la longueur d'onde de De Broglie

La première preuve des propriétés ondulatoires de l'électron a été fournie par l'expérience de Davisson-Germer en 1927, dans laquelle on a observé la diffraction d'électrons par un cristal de métal.

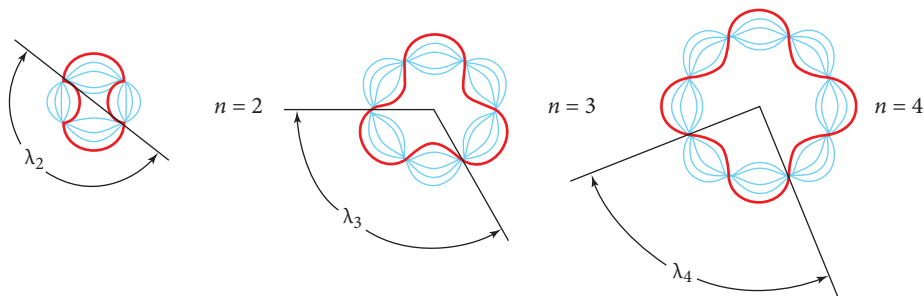
Pour que se produise de l'interférence, l'espacement entre les fentes doit être de l'ordre des dimensions atomiques.

C'est la diffraction de l'électron qui met le plus clairement en évidence sa nature ondulatoire. Si l'on dirige un faisceau d'électrons vers deux fentes situées à courte distance l'une de l'autre et que l'on dispose un film derrière elles pour détecter les électrons après leur passage à travers ces fentes, on enregistre un patron d'interférence semblable à celui que l'on observe dans le cas de la lumière (**figure 3.21(a)**). Les détecteurs placés au centre du réseau (à mi-chemin entre les deux fentes) détectent un grand nombre d'électrons, exactement à l'opposé de ce à quoi on s'attend de la part de particules (**figure 3.21(b)**). En s'éloignant du centre, les détecteurs décèlent alternativement de petits nombres d'électrons, puis de grands nombres d'électrons et ainsi de suite, ce qui forme un patron d'interférence caractéristique des ondes.

Il s'avère que cette nature ondulatoire permet d'expliquer, d'une part, l'existence des états quantifiés dans le modèle de Bohr et, d'autre part, le fait que les électrons d'un atome ne s'écrasent pas sur leur noyau comme le prédit la physique classique. Pour expliquer ces phénomènes, De Broglie conçoit l'électron sous la forme d'une onde stationnaire, c'est-à-dire une onde qui ne se déplace pas dans l'espace, un peu comme si on créait une onde à l'aide d'une corde fixe : la corde ondule, mais sans que l'onde puisse avancer ou reculer. Par ailleurs, l'onde de De Broglie n'est pas seulement stationnaire mais circulaire : elle décrit un cercle dont la circonférence est proportionnelle à la longueur d'onde de l'électron. L'électron possédant une longueur d'onde définie (λ_e), la circonférence de ce cercle ne peut prendre que certaines valeurs correspondant à un multiple entier de λ_e ; l'énergie de l'électron est donc quantifiée, elle ne peut prendre que certaines valeurs, comme l'illustre la **figure 3.22**.



▲ **FIGURE 3.21** Diffraction de l'électron (a) Lorsqu'un faisceau d'électrons traverse deux fentes situées à courte distance l'une de l'autre, il se crée un patron d'interférence, comme si les électrons se comportaient comme des ondes. (b) Au contraire, un faisceau de particules qui traverse deux fentes devrait simplement produire deux faisceaux de particules plus petits. Remarquez que dans ce cas, on observe une ligne foncée directement derrière le centre des deux fentes, contrairement au comportement ondulatoire, qui produit une frange brillante.



◀ **FIGURE 3.22** Onde de De Broglie

On peut représenter l'électron comme une onde décrivant un cercle. Puisque l'électron possède une longueur d'onde définie (λ_e), la circonférence de ce cercle ne peut prendre que certaines valeurs correspondant à un multiple entier de λ_e .

Comme on l'a vu dans la section 3.2, la longueur d'une onde est reliée à son énergie cinétique (l'énergie associée à son mouvement). Plus la longueur d'onde est courte, plus la lumière possède une haute énergie. Il est donc possible de conclure aussi que, plus l'électron se déplace vite, plus son énergie cinétique est élevée et plus sa longueur d'onde

est courte. La longueur d'onde (λ) d'un électron de masse m se déplaçant à une vitesse v est donnée par la **relation de De Broglie** :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{Relation de De Broglie} \quad [3.5]$$

La masse d'un objet (m) multipliée par sa vitesse (v) est son moment. Par conséquent, la longueur d'onde d'un électron est inversement proportionnelle à son moment.

où h est la constante de Planck. Remarquez que la vitesse d'un électron en mouvement est reliée à sa longueur d'onde : connaître l'une permet d'évaluer l'autre.

EXEMPLE 3.5 Longueur d'onde de De Broglie

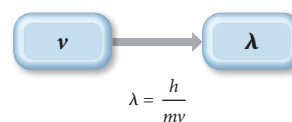
Calculez la longueur d'onde d'un électron qui se déplace à une vitesse de $2,65 \times 10^6$ m/s.

TRIÉ On vous donne la vitesse d'un électron et vous devez calculer sa longueur d'onde.

DONNÉE $v = 2,65 \times 10^6$ m/s
INFORMATION RECHERCHÉE λ

ÉTABLIR UNE STRATÉGIE Le plan conceptuel montre comment la relation de De Broglie relie la longueur d'onde d'un électron à sa masse et à sa vitesse.

PLAN CONCEPTUEL



RELATIONS UTILISÉES

$\lambda = h/mv$ (relation de De Broglie, équation 3.5)

RÉSoudre Substituez la vitesse, la constante de Planck et la masse d'un électron pour calculer la longueur d'onde de l'électron. Pour bien annuler les unités, transformer le joule (J) dans la constante de Planck en ses unités de base SI ($1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$).

SOLUTION

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \frac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}^2}}{(9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}) \left(2,65 \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}\right)} = 2,74 \times 10^{-10} \text{ m}$$

VÉRIFIER Les unités de la réponse (mètres) sont correctes. La grandeur de la réponse est très petite, comme on s'y attend pour la longueur d'onde d'un électron.

EXERCICE PRATIQUE 3.5

Quelle est la vitesse d'un électron dont la longueur d'onde de De Broglie est approximativement la longueur d'une liaison chimique ? Supposez que cette longueur est de $1,2 \times 10^{-10}$ m.



Lien conceptuel 3.3 Longueur d'onde de De Broglie des objets macroscopiques

Étant donné que la théorie de la mécanique quantique est universelle, elle s'applique à tous les objets, indépendamment de leur taille. Par conséquent, selon la relation de De Broglie, un ballon de soccer doit aussi présenter des propriétés ondulatoires. Pourquoi n'observe-t-on pas de telles propriétés lors d'un match sur le terrain ?

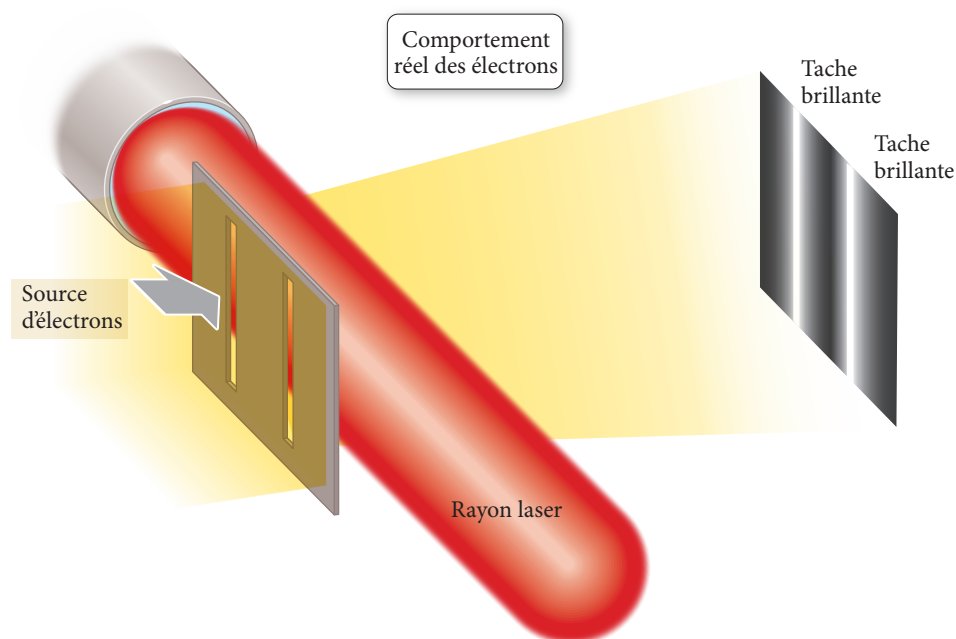
Principe d'incertitude

Il est difficile de concilier la nature ondulatoire de l'électron et sa nature corpusculaire. En effet, comment une entité unique peut-elle se comporter à la fois comme une onde et comme une particule ? On peut commencer à répondre à cette question en retournant à l'expérience de diffraction d'un électron individuel. Plus précisément, on peut se poser la

question suivante : comment un électron individuel dirigé vers une fente double peut-il produire un patron d'interférence ? On a vu précédemment que l'électron traverse les deux fentes et interfère avec lui-même. L'idée est vérifiable. Il suffit d'observer l'électron individuel quand il traverse les deux fentes. S'il les traverse simultanément (s'il se comporte comme une onde), notre hypothèse est correcte. Mais c'est là où la nature de l'électron devient complexe.

Toute expérience conçue pour observer l'électron quand il traverse les fentes conduit à la détection d'un « électron-particule ». Celui-ci ne traverse qu'une seule fente et ne produit aucun patron d'interférence, car l'expérience fait appel à la nature corpusculaire de l'électron. Une expérience de diffraction des électrons conçue pour déterminer par quelle fente passera l'électron fait appel à un rayon laser placé directement derrière les fentes. Quand un électron traverse le rayon du laser, il se produit un minuscule éclair lumineux, car un électron individuel interagit avec le laser et est diffracté au point de franchissement des fentes. L'apparition d'un flash en arrière d'une fente particulière indique qu'un électron la traverse.

Cependant, lors de l'expérience, le flash vient toujours *soit* d'une fente, *soit* de l'autre, mais *jamais* des deux à la fois. De plus, le patron d'interférence, qui était présent sans le laser, est maintenant absent. Avec le laser en fonction, les électrons frappent des positions directement derrière chaque fente, comme si c'était des particules ordinaires.



▲ Werner Heisenberg (1901-1976)

Il s'avère en fin de compte que, peu importe les efforts qu'on y mette, ou quelle que soit la méthode utilisée, *on ne peut jamais voir le patron d'interférence et déterminer simultanément par quel trou passe l'électron*. Cela n'a jamais été réalisé et la plupart des scientifiques sont d'accord que ce ne le sera jamais. Selon les dires de Paul Dirac (1902-1984), il y a une limite à la finesse de nos capacités d'observation et à la faiblesse de la perturbation ; cette limite est intrinsèque à la nature des choses et ne pourra jamais être outrepassée par des techniques améliorées ou une habileté accrue de la part de l'observateur.

L'expérience à l'aide du laser démontre qu'on ne peut pas simultanément observer la nature ondulatoire et la nature corpusculaire de l'électron. Quand on essaie d'observer par quelle fente passe l'électron (associé à la nature corpusculaire de l'électron), on perd le patron d'interférence (associé à la nature ondulatoire de l'électron). Quand on essaie d'observer le patron d'interférence de l'électron, il est impossible de déterminer par quelle fente passe l'électron. La nature ondulatoire et la nature corpusculaire de l'électron sont appelées des **propriétés complémentaires**. Ces propriétés s'excluent l'une l'autre : plus

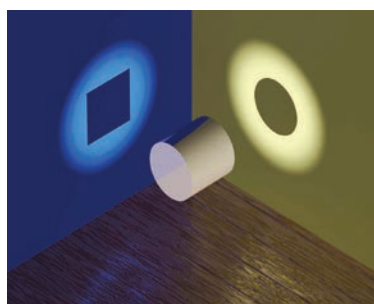
on en connaît au sujet de l'une, moins on en connaît sur l'autre. Celle des deux propriétés complémentaires qu'on observe dépend de l'expérience effectuée; en mécanique quantique, l'observation d'un événement influe sur la nature de ce qui est observé.

Comme on vient de le voir dans la relation de De Broglie, la *vitesse* (l'énergie cinétique d'une onde dépend de sa fréquence) d'un électron est reliée à sa *nature ondulatoire*. La *position* d'un électron, toutefois, est reliée à sa *nature corpusculaire*. (Les particules ont des positions bien définies, mais les ondes n'en ont pas.) Par conséquent, notre incapacité à observer l'électron simultanément en tant que particule et en tant qu'onde signifie qu'on ne peut pas simultanément mesurer sa position et sa vitesse. Werner Heisenberg a formulé cette idée dans l'équation suivante :

$$\Delta x m \Delta v \geq \frac{h}{4\pi} \quad \text{Principe d'incertitude de Heisenberg}$$

où Δx est l'incertitude sur la position (*nature corpusculaire*), Δv , l'incertitude sur la vitesse (*nature ondulatoire*), m , la masse de la particule et h , la constante de Planck. Le **principe d'incertitude de Heisenberg** stipule que le produit de Δx et $m\Delta v$ doit être plus grand ou égal à un nombre fini ($h/4\pi$). Autrement dit, plus on connaît avec précision la position d'un électron (plus Δx est petit), moins on connaît sa vitesse avec précision (plus Δv est grand) et vice versa. La complémentarité de la nature ondulatoire et de la nature corpusculaire de l'électron entraîne la complémentarité de sa vitesse et de sa position.

Le principe d'incertitude de Heisenberg peut sembler surprenant, mais, en fait, il résout un grand puzzle. Sans le principe d'incertitude, on ne peut répondre à la question de savoir comment un objet peut être une particule et une onde. Pour mieux comprendre l'énigme de l'électron, imaginez que vous êtes un chercheur dans un monde en deux dimensions et que vous étudiez un cylindre. Parfois vous l'observez, et il semble être un cercle. Vous l'analysez d'une autre façon, cette fois il a les propriétés d'un rectangle. Cependant, il n'est ni un cercle, ni un rectangle. Dans ce monde en deux dimensions, vous ne pouvez pas vous faire une idée précise de cet objet bizarre. Heisenberg résout le problème posé par la nature de l'électron en introduisant la notion de complémentarité : un électron est observé *soit* comme une particule, *soit* comme une onde, mais jamais les deux à la fois. Toutefois, c'est un « objet quantique » qui possède à la fois des propriétés ondulatoires et des propriétés corpusculaires.



▲ Dans un monde en deux dimensions, la notion de cylindre n'existe pas. Il faut la troisième dimension pour en percevoir le volume. Éclairé sous un certain angle, le cylindre semble être un rectangle; observé différemment, il semble être un cercle. Mais en réalité, il n'est ni l'un, ni l'autre.

*Vous êtes maintenant en mesure de faire les exercices suivants :
38 à 42, 62 et 84.*

3.4 Équation de Schrödinger : une vision quantique de l'atome

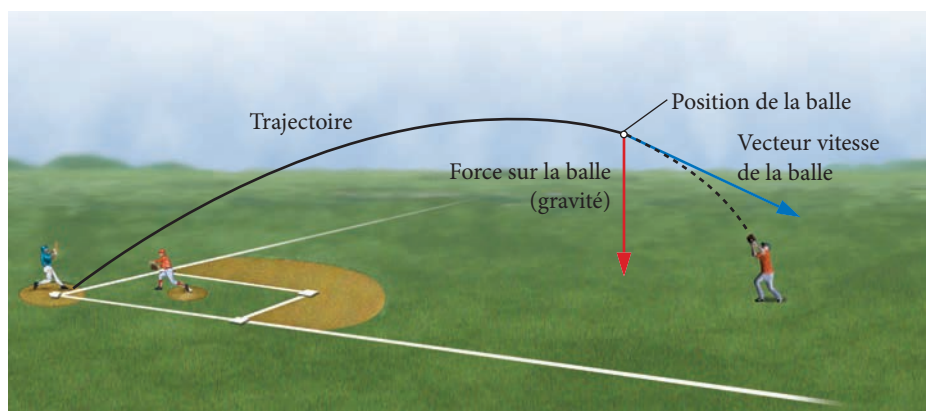
Les travaux d'Einstein et de Heisenberg ont révolutionné la façon de concevoir la matière, en particulier les particules atomiques. L'électron devient un corps étrange possédant à la fois des propriétés propres aux ondes et aux particules, sans être ni tout à fait l'un ni tout à fait l'autre. Du modèle de Thomson au modèle de Bohr, l'électron avait toujours été représenté par un point se déplaçant ou non dans l'espace. Ce n'est plus possible : il faut donc réinventer sa schématisation.

Principe d'indétermination

Selon la physique classique, et notamment selon les lois du mouvement de Newton, les particules se déplacent sur une *trajectoire* (ou trajet) qui est déterminée par la vitesse de la particule (vitesse et direction du déplacement), sa position et les forces qui agissent sur elle. Même si les lois de Newton ne vous sont pas familières, vous en avez probablement

une perception intuitive. Par exemple, quand vous courez après une balle de baseball dans le champ extérieur, vous prédisiez visuellement à quel endroit tombera la balle en observant son trajet. Vous y arrivez en notant sa position initiale et sa vitesse, en surveillant comment les deux sont influencées par les forces qui agissent sur elles (gravité, résistance de l'air, vent), puis en inférant sa trajectoire, comme l'illustre la **figure 3.23**. Si vous ne connaissiez que la vitesse de la balle, ou seulement sa position (imaginez une photo de la balle dans les airs), vous ne pourriez pas prédire l'endroit où elle atterrira. En mécanique classique, la position et la vitesse sont toutes les deux nécessaires pour prédire une trajectoire.

Concept classique de trajectoire

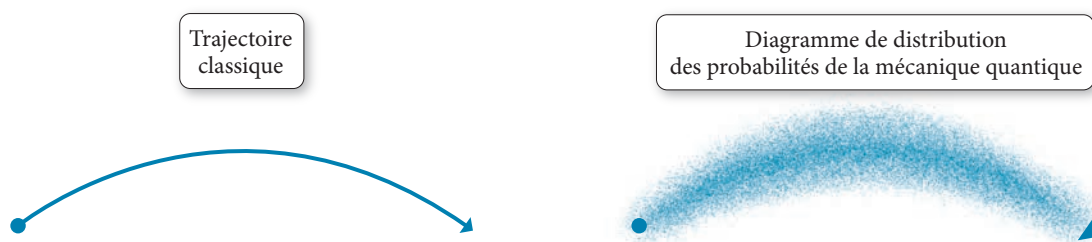


◀ FIGURE 3.23 Concept de trajectoire

En mécanique classique, la position et la vitesse d'une particule déterminent sa trajectoire future, ou trajet. Donc, au baseball, un voltigeur peut attraper une balle en observant sa position et sa vitesse, en tenant compte de l'influence des forces qui agissent sur elle, comme la gravité, et en estimant sa trajectoire. (Pour plus de simplicité, les vecteurs représentant la résistance de l'air et le vent ne sont pas montrés.)

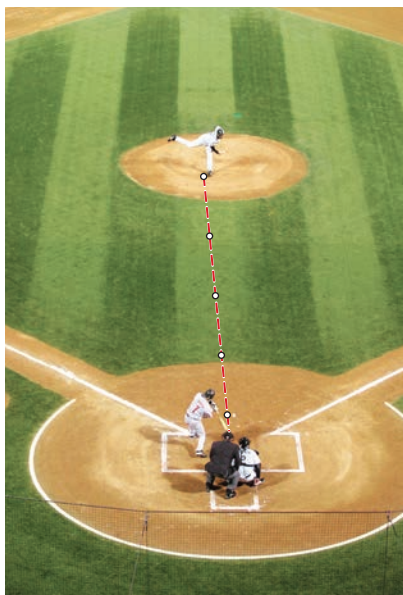
Les lois du mouvement de Newton sont **déterministes** : le présent *détermine* le futur. Cela signifie que si deux balles sont frappées consécutivement avec la même vitesse à partir de la même position dans des conditions identiques, elles vont atterrir exactement au même endroit. Le même principe ne s'applique pas aux électrons. On vient de voir qu'on ne peut pas simultanément connaître la position et la vitesse d'un électron, par conséquent on ne peut pas connaître sa trajectoire. En mécanique quantique, les trajectoires sont remplacées par les *diagrammes de distribution des probabilités*, comme le montre la **figure 3.24**. Un diagramme de distribution de probabilité est un diagramme statistique qui montre à quel endroit il existe une probabilité de trouver un électron dans des conditions données.

Rappelez-vous que le vecteur vitesse combine la vitesse aussi bien que la direction du mouvement.



▲ **FIGURE 3.24 Trajectoire par opposition à probabilité** En mécanique quantique, on ne peut pas calculer de trajectoires déterministes. Il faut plutôt penser en termes de diagrammes de probabilité : des portraits statistiques indiquant la probabilité de trouver une particule de la mécanique quantique, comme un électron, à un endroit donné. Dans ce diagramme hypothétique, la zone plus foncée indique une plus grande probabilité.

Pour comprendre le concept de diagramme de distribution des probabilités, revenons au baseball. Imaginez une balle lancée à partir du monticule du lanceur vers un receveur derrière le marbre (**figure 3.25**). Le receveur peut surveiller le trajet de la balle, prédire exactement où elle traversera le marbre et placer son gant au bon endroit pour l'attraper. Comme on l'a vu, cela serait impossible avec un électron. Si un électron était lancé à partir du monticule du lanceur vers le marbre, il atterrirait généralement à un endroit



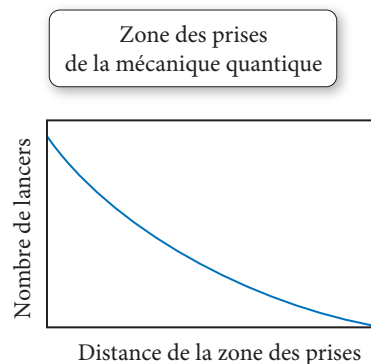
▲ **FIGURE 3.25 Trajectoire d'un objet macroscopique** Une balle de baseball suit une trajectoire bien définie à partir de la main du lanceur jusqu'au gant du receveur.

différent chaque fois, même s'il était lancé exactement de la même façon. Ce comportement s'appelle **indétermination**. Contrairement à une balle, dont le trajet futur est *déterminé* par sa position et sa vitesse quand elle quitte la main du lanceur, le trajet futur d'un électron est indéterminé et ne peut être décrit que statistiquement.

Dans le monde de la mécanique quantique de l'électron, le receveur serait incapable de déterminer exactement où l'électron traversera le marbre pour un lancer donné. Cependant, s'il notait des centaines de lancers d'électrons identiques, le receveur pourrait observer un *schéma statistique* reproductible de l'endroit où l'électron traverse le marbre. Il pourrait même dessiner un diagramme de la zone des prises montrant la probabilité qu'un électron traverse une certaine zone, comme le montre la **figure 3.26**. Ce serait un diagramme de distribution des probabilités.



▲ **FIGURE 3.26 Zone des prises sous l'angle de la mécanique quantique** Un électron n'a pas une trajectoire bien définie. Cependant, on peut construire un diagramme de distribution des probabilités pour montrer sa probabilité relative de croiser le marbre en différents points.



Ces états de vitesse et de position sont appelés *valeurs propres*.

Équation de Schrödinger

Comme nous l'avons déjà vu avec le principe d'incertitude, la position et la vitesse de l'électron sont des propriétés complémentaires : si on en connaît une avec précision, l'autre devient indéterminée. Autrement dit, pour chaque état, on peut indiquer l'énergie de l'électron avec précision, mais pas sa position à un instant donné. Dans le modèle atomique moderne, la position de l'électron est plutôt décrite en termes de probabilité de présence. Il s'agit d'un diagramme de distribution ou fonction d'onde (ψ^2) montrant où il est probable de trouver l'électron. Ces probabilités de présence sont appelées **orbitales** et dérivent de la solution de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}|\psi(t)\rangle + V(\hat{r},t)|\psi(t)\rangle = i\frac{\hbar}{2\pi} \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle$$

La partie gauche de l'équation est un ensemble d'opérations mathématiques qui intègrent la position (\mathbf{r} , ou x dans l'équation de Heisenberg) et le moment cinétique (\mathbf{p} , soit mv dans l'équation de Heisenberg) de l'électron dans l'atome. La section de droite tient compte de l'énergie réelle de l'électron et fait intervenir la constante de Planck (\hbar). Le symbole ψ est la **fonction d'onde**, une fonction mathématique qui décrit la nature ondulatoire de l'électron.

Puisque l'équation de Schrödinger peut générer un nombre infini de solutions, il existe un nombre infini de fonctions d'onde possibles pour l'électron. Ces fonctions d'onde elles-mêmes sont des fonctions mathématiques assez complexes et nous ne les décrivons pas en détail dans le présent volume. Nous introduisons plutôt leurs représentations graphiques (ou schémas) qui correspondent à un graphique de cette fonction d'onde au carré (ψ^2) qui permet de situer l'électron dans une orbitale. L'électron n'est donc plus représenté par un point précis dans l'espace, mais par sa **densité de probabilité**, c'est-à-dire par une région tridimensionnelle à l'intérieur de laquelle il est le plus probable de le trouver.

Orbitales atomiques: les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène

Dans les paragraphes qui suivent, nous décrivons les diagrammes de distribution des probabilités de présence pour les états dans lesquels l'électron de l'hydrogène a une énergie bien déterminée, mais pas une position bien définie. Bien que l'électron de l'hydrogène soit placé sur le premier niveau d'énergie dans son état le plus stable, nous avons vu à la section 3.2 qu'il est possible de l'exciter et de lui permettre d'atteindre des niveaux plus élevés en lui fournissant de l'énergie.

Le symbole ψ est la lettre grecque « psi ».

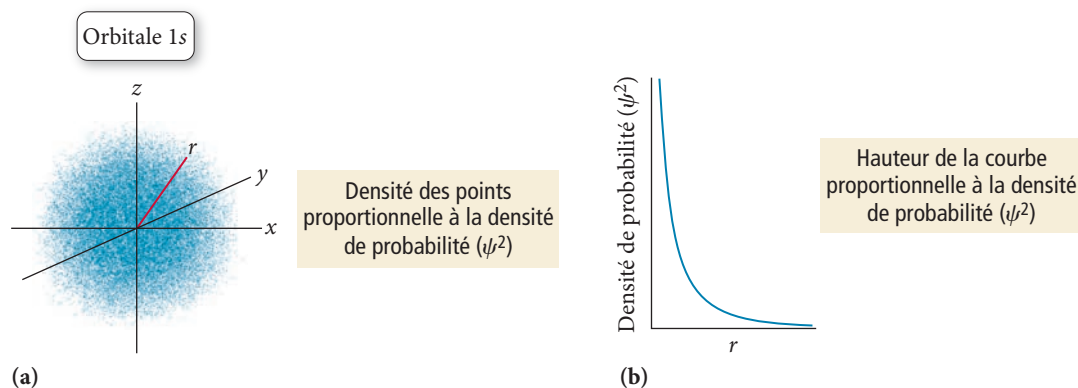
Orbitales s

L'orbitale de niveau d'énergie la plus faible est l'orbitale $1s$ symétriquement sphérique illustrée à la **figure 3.27(a)**. Cette image est en réalité un graphique tridimensionnel de la fonction d'onde au carré (ψ^2), qui représente la densité de probabilité de présence, la probabilité (par unité de volume) de trouver l'électron à un point dans l'espace :

$$\psi^2 = \text{densité de probabilité} = \frac{\text{probabilité}}{\text{unité de volume}}$$

Dans ce graphique, la grandeur de ψ^2 est proportionnelle à la densité des points illustrés dans l'image. La densité élevée de points près du noyau indique une densité de probabilité plus élevée pour l'électron à cet endroit. En s'éloignant du noyau, la densité de probabilité diminue. La **figure 3.27(b)** montre un graphique de la densité de probabilité (ψ^2) en fonction de r , la distance du noyau. Il s'agit d'une coupe transversale dans le graphique tridimensionnel de ψ^2 qui illustre comment la densité de probabilité diminue à mesure que r augmente.

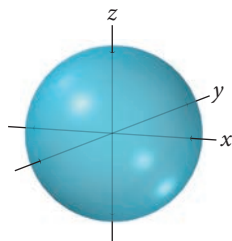
L'expérience de pensée suivante va vous permettre de comprendre ce que l'on entend par densité de probabilité. Imaginez un électron dans l'orbitale $1s$ se trouvant dans le volume qui entoure le noyau. Imaginez également que l'on prend une photo de l'électron toutes les secondes durant 10 ou 15 min. Dans une photo, l'électron est très près du noyau, dans une autre, il est plus loin, et ainsi de suite. Chaque photo montre un point qui marque la position de l'électron par rapport au noyau au moment où la photo est prise. Rappelez-vous que dans aucune photo, on ne peut prédire à quel endroit se trouvera l'électron. Cependant, si vous avez pris des centaines de photos et que vous les superposez toutes, vous obtiendrez un graphique similaire à la figure 3.27(a) qui fournit une représentation statistique de la probabilité de trouver l'électron à chacun des points.



▲ **FIGURE 3.27** Deux représentations de l'orbitale $1s$ (a) La densité des points est proportionnelle à la densité de probabilité de l'électron. (b) La hauteur de la courbe est proportionnelle à la densité de probabilité de l'électron. L'axe des x représente r , la distance à partir du noyau.

On peut également représenter une orbitale atomique par une forme géométrique qui délimite le volume dans lequel il est le plus probable de trouver l'électron, en général, 90 % du temps. Par exemple, l'orbitale $1s$ peut ressembler à la sphère tridimensionnelle illustrée à la **figure 3.28**. Si on superpose les représentations de la densité des

Surface de l'orbitale 1s

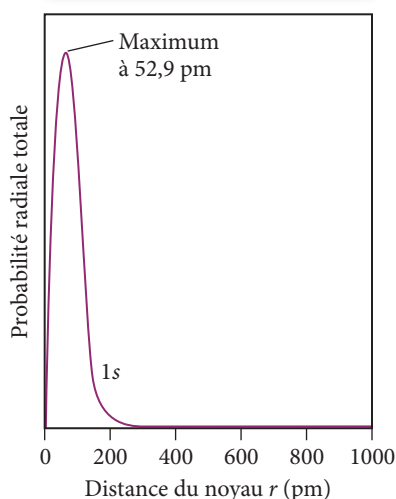


▲ FIGURE 3.28 Surface de l'orbitale 1s

Dans cette représentation, la surface de la sphère recouvre le volume où l'électron passe 90 % du temps quand il est dans l'orbitale 1s.

Quand une orbitale est représentée comme ci-dessus, la surface illustrée présente une probabilité constante. La probabilité de trouver l'électron à tout point sur la surface est la même.

Fonction de distribution radiale 1s



▲ FIGURE 3.29 Fonction de distribution radiale pour l'orbitale 1s

La courbe indique la probabilité totale de trouver l'électron à l'intérieur d'une mince couche à une distance r du noyau.

Un plan nodal est un plan où la densité de probabilité de l'électron est nulle. Par exemple, dans les orbitales d_{xy} , les plans nodaux se situent dans les plans xz et yz .

points de l'orbitale 1s et de la forme géométrique, 90 % des points seraient situés dans la sphère, ce qui signifie que l'électron dans l'orbitale 1s a 90 % de chance de se trouver dans cette sphère.

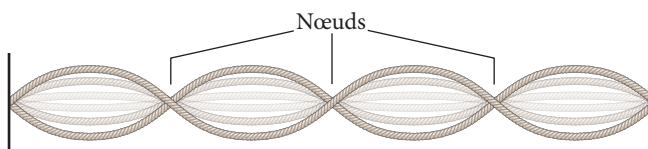
Les graphiques qu'on vient de voir représentent la *densité* de probabilité. Cependant, ils portent un peu à confusion parce qu'ils semblent suggérer que l'électron a le plus de chance de se trouver dans le noyau. Pour avoir une meilleure idée de l'endroit où l'électron a la plus grande probabilité de se trouver, on peut utiliser un graphique appelé **fonction de distribution radiale**, illustré à la **figure 3.29** pour l'orbitale 1s. La fonction de distribution radiale représente *la probabilité totale de trouver l'électron dans une mince couche sphérique à une distance r du noyau* :

$$\text{Probabilité radiale totale (à une distance } r \text{ donnée)} = \frac{\text{probabilité}}{\text{unité de volume}} \times \text{volume de la couche à } r$$

La fonction de distribution radiale représente non pas la *densité de probabilité à un point r* , mais la probabilité totale à un rayon r . Contrairement à la densité de probabilité, qui a un maximum au noyau, la fonction de distribution radiale a une valeur de zéro au noyau. Elle augmente à un maximum à 52,9 pm, puis diminue de nouveau avec r qui augmente.

Le maximum dans la fonction de distribution radiale, 52,9 pm, s'avère le même rayon que Bohr a prédit pour l'orbite la plus proche du noyau de l'atome d'hydrogène. Cependant, il y a une importante différence conceptuelle entre ces deux rayons. Dans le modèle de Bohr, chaque fois qu'on examine l'atome (dans son état d'énergie le plus faible), l'électron se trouve à un rayon de 52,9 pm. Dans le modèle de la mécanique quantique, on trouve généralement l'électron à divers rayons, avec la plus grande probabilité à 52,9 pm.

Les densités de probabilité et les fonctions de distribution radiale pour les orbitales 2s et 3s sont illustrées à la **figure 3.30**. Comme l'orbitale 1s, ces orbitales présentent une symétrie sphérique. Cependant, ces orbitales sont d'une plus grande taille que l'orbitale 1s, et, contrairement à l'orbitale 1s, elles contiennent des *nœuds*. Un **nœud** est un point où la fonction d'onde (ψ), et, par conséquent, la densité de probabilité (ψ^2) et la fonction de distribution radiale passent toutes par zéro. Un nœud dans une fonction d'onde est tout à fait comme un nœud dans une onde stationnaire sur une corde qui vibre. On peut mieux voir les nœuds dans une orbitale en regardant en réalité une coupe transversale à travers l'orbitale. Les graphiques de la densité de probabilité et de la fonction de distribution radiale en fonction de r révèlent la présence de nœuds. La probabilité de trouver l'électron à un nœud est nulle.

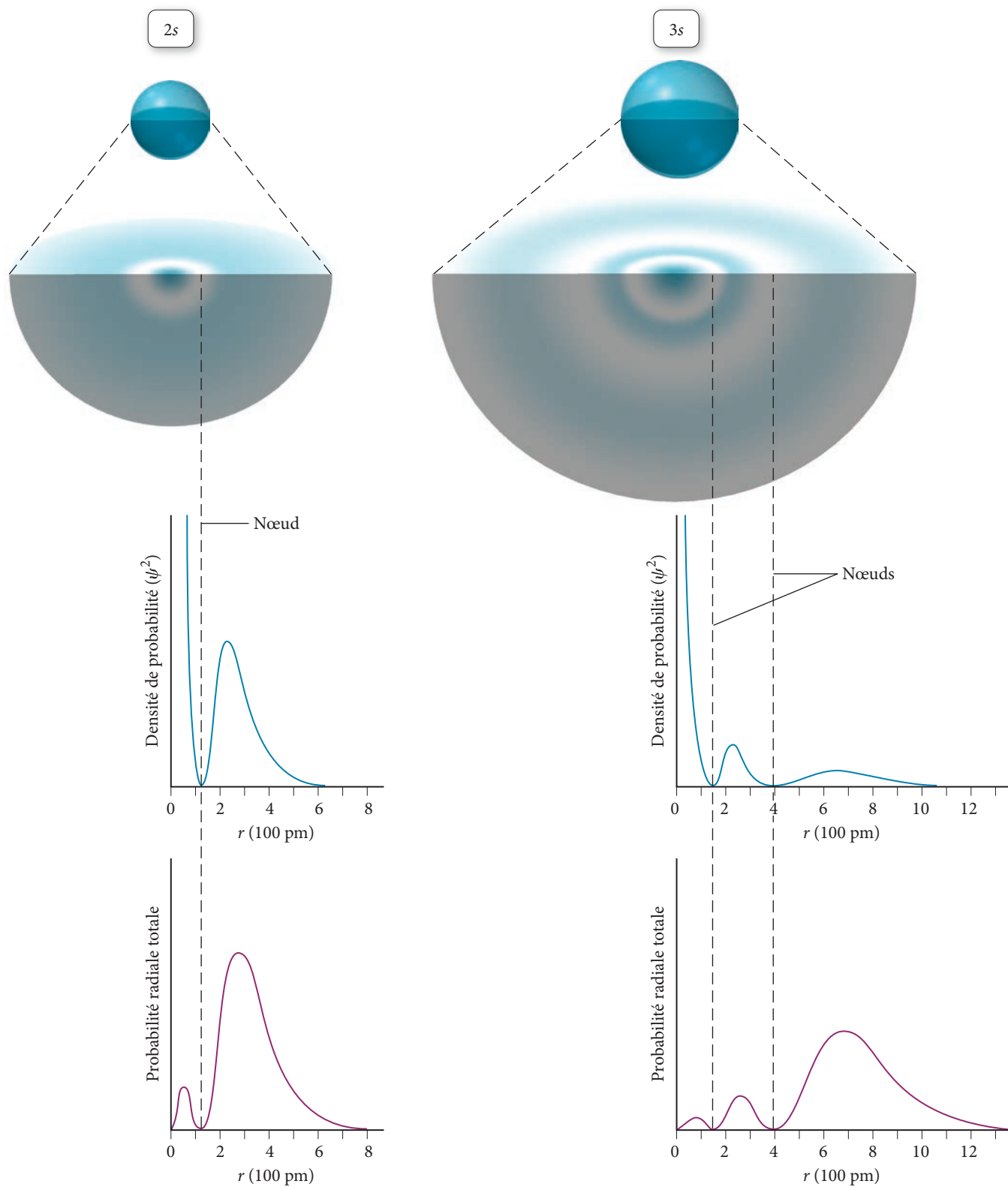


▲ Les nœuds dans les orbitales atomiques de la mécanique quantique sont des analogues tridimensionnels des nœuds qu'on trouve sur une corde qui vibre.

Orbitales p

Chaque **niveau principal** avec $n = 2$ ou plus grand contient trois orbitales p . Les trois orbitales $2p$ et leurs fonctions de distribution radiale sont illustrées à la **figure 3.31**. Les orbitales p ne présentent pas de symétrie sphérique comme les orbitales s , mais elles ont deux lobes de densité électronique de chaque côté du noyau et un nœud localisé au noyau. Les trois orbitales diffèrent seulement dans leur orientation et elles sont orthogonales (mutuellement perpendiculaires) l'une à l'autre. Il est commode de définir un système d'axes x , y et z et d'identifier chaque orbitale p par p_x , p_y et p_z . Les orbitales $3p$, $4p$, $5p$ et plus élevées ont toutes des formes similaires à celle des orbitales $2p$, mais elles comportent des nœuds additionnels (comme les orbitales s plus élevées) et leur taille est de plus en plus grande.

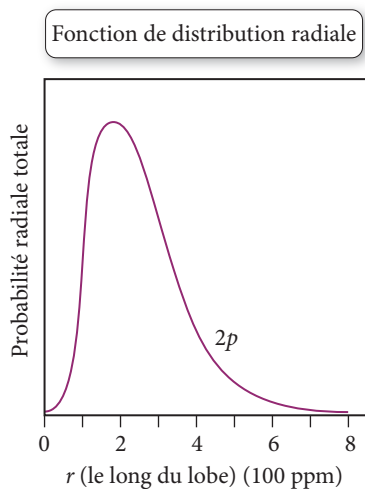
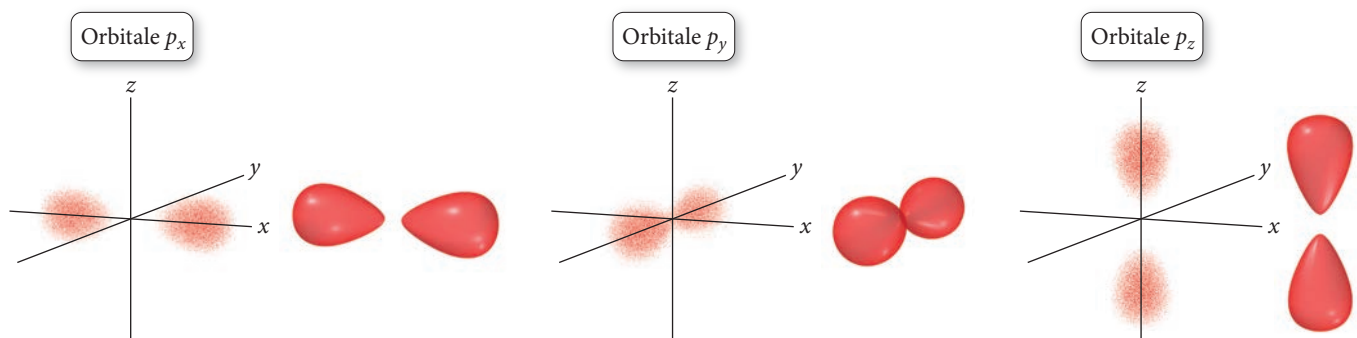
Orbitales 2s et 3s



▲ FIGURE 3.30 Densités de probabilité et fonctions de distribution radiale des orbitales 2s et 3s

Orbitales *d*

Chaque niveau principal avec $n = 3$ ou plus élevé contient cinq orbitales *d*. Les cinq orbitales *3d* sont illustrées à la figure 3.32. Quatre de ces orbitales ont une forme de trèfle, avec quatre lobes de densité électronique autour du noyau et deux plans nodaux



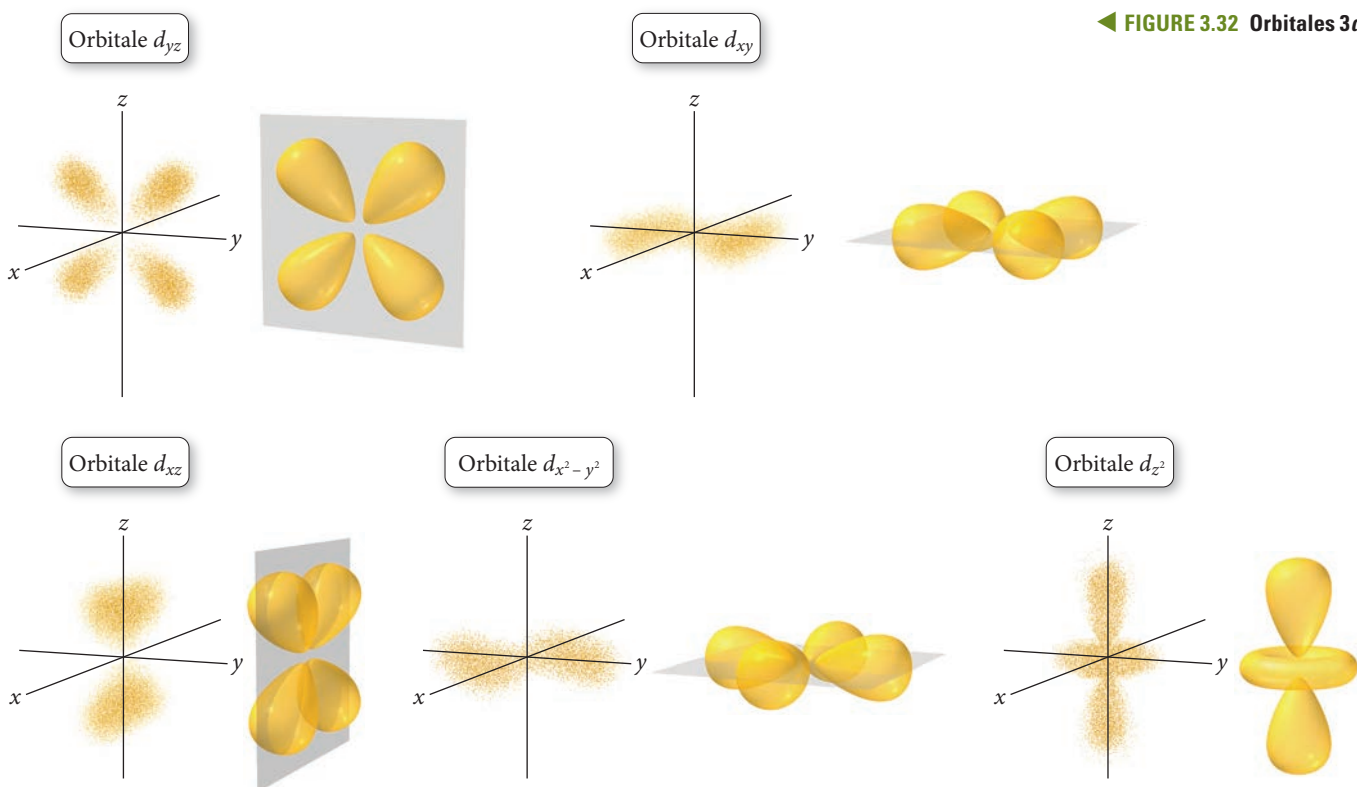
▲ **FIGURE 3.31** Fonction de distribution radiale des orbitales $2p$ La fonction de distribution radiale est la même pour les trois orbitales $2p$ lorsqu'on prend l'axe des x du graphique comme axe contenant les lobes de l'orbitale.

perpendiculaires. Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont orientées le long des plans xy , xz et yz , respectivement, et leurs lobes sont orientés entre les axes correspondants. Les quatre lobes des orbitales $d_{x^2-y^2}$ sont orientés le long des axes x et y . L'orbitale d_{z^2} a une forme différente des quatre autres, avec deux lobes orientés le long de l'axe des z et un anneau en forme de beigne dans le plan xy . Les orbitales $4d$, $5d$, $6d$, etc. ont toutes une forme similaire à celle des orbitales $3d$, mais elles comportent des nœuds additionnels et elles sont progressivement de taille plus grande.

Orbitales f

Chaque niveau principal avec $n = 4$ ou plus élevé contient sept orbitales f . Ces orbitales possèdent plus de lobes et de nœuds que les orbitales d .

Les formes des orbitales atomiques sont importantes parce que les liaisons chimiques covalentes dépendent du partage des électrons occupant ces orbitales. Dans un modèle de la liaison chimique, par exemple, une liaison consiste en un chevauchement d'orbitales atomiques appartenant à des atomes adjacents. Par conséquent, les formes des orbitales qui se chevauchent déterminent la forme de la molécule. Mais peut-être vous demandez-vous pourquoi on représente souvent les atomes comme des sphères, alors que certaines orbitales prennent la forme d'haltères ou de trèfles tridimensionnels et que la majeure partie du volume d'un atome est constitué d'espace vide occupé de façon diffuse



◀ **FIGURE 3.32** Orbitales $3d$

par les électrons dans ces orbitales. À vrai dire, les atomes sont habituellement schématisés sous forme de sphères parce que la plupart des atomes contiennent beaucoup d'électrons qui occupent de nombreuses orbitales différentes. Par conséquent, la forme d'un atome est obtenue par la superposition de toutes ses orbitales. Si on superpose les orbitales s , p et d , on obtient une forme sphérique, comme le montre la **figure 3.33**.

*Vous êtes maintenant en mesure de faire les exercices suivants :
43 à 46.*



▲ **FIGURE 3.33 Pourquoi les atomes sont-ils sphériques?** Les représentations des atomes sont sommairement sphériques parce que toutes les orbitales ensemble produisent approximativement une forme sphérique.

3.5 Niveaux et sous-niveaux d'énergie

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de représenter l'électron grâce à sa densité de probabilité et le volume de celle-ci dépend du niveau d'énergie dans lequel est situé l'électron. Bien que nous nous limitons dans le présent chapitre à la résolution de l'équation de Schrödinger pour les orbitales de l'atome d'hydrogène, il est possible de décrire approximativement les orbitales de tous les atomes en leur attribuant des formes similaires à celles de l'hydrogène.

Toutefois, dans l'atome d'hydrogène, les orbitales d'un même niveau possèdent une énergie identique. Dans le cas des atomes polyélectroniques, l'équation de Schrödinger démontre qu'il existe des variations plus faibles d'énergie (sous-niveaux) à l'intérieur même d'un niveau. Il est possible d'observer indirectement ces niveaux et ces sous-niveaux d'énergie lorsqu'on étudie les propriétés des éléments.

Niveau principal d'énergie et périodicité

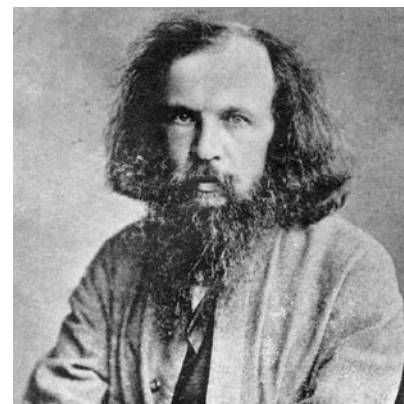
C'est dans les travaux d'Arnold Sommerfeld (1868-1951) qu'apparaît pour la première fois la notion de couches électroniques pour désigner les niveaux d'énergie de l'atome. Ce physicien allemand tentait d'expliquer la spectroscopie fine de l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire le dédoublement des raies d'émission en présence d'un fort champ magnétique. Son modèle reprenait celui de Bohr, mais en y ajoutant des orbites elliptiques, l'ensemble des orbites d'énergie similaire formant une couche d'énergie. Mais le modèle de Sommerfeld fut rapidement abandonné, car il ne permettait de régler que très partiellement les problèmes inhérents au modèle de Bohr. Malgré tout, ses travaux ont servi de pierre d'assise à de nombreux chercheurs qui ont développé la physique quantique de l'atome.

La notion de couche électronique ou de niveau principal d'énergie réapparaît dans le modèle quantique pour désigner l'ensemble des orbitales (donc l'ensemble des électrons) ayant des énergies similaires. Plusieurs observations expérimentales effectuées à la fin du 19^e siècle soutiennent cette notion, la première étant l'étude des rayons X émis par divers atomes. Barkla et Moseley mirent en évidence différentes séries de rayonnements produits par des électrons situés à différentes distances de leur noyau. Ils regroupèrent les longueurs d'onde d'énergies similaires pour former les séries K, L, M, N, O, P. Cette notation est reprise dans les premières versions du modèle en couches avant d'être remplacée par la notation numérique des niveaux d'énergie.

Le phénomène le plus connu relié à la présence des couches reste cependant la loi de la périodicité sur laquelle est basée la classification des éléments (chapitre 2).

Le tableau périodique moderne est attribué principalement au chimiste russe Dimitri Mendeleïev (1834-1907), bien qu'une organisation similaire ait été proposée par le chimiste allemand Julius Lothar Meyer (1830-1895) quelques années auparavant. La loi de la périodicité stipule que lorsque les éléments sont disposés dans l'ordre croissant de leur masse, leurs propriétés se répètent périodiquement. Mendeleïev a disposé les éléments dans un tableau dans lequel la masse augmentait de gauche à droite et les éléments ayant des propriétés similaires étaient situés dans les mêmes colonnes. Il a même pu prédire l'existence d'éléments qui furent découverts bien plus tard (**figure 3.34**).

La notation K désignant la première couche d'énergie provient de l'allemand *kern* qui signifie *noyau*. La désignation des couches subséquentes suit simplement l'ordre alphabétique : L, M, N, O, P.



▲ On attribue l'arrangement du tableau périodique à Dimitri Mendeleïev.

Gallium (éka-aluminium)

Propriétés
prédites par
MendeleïevPropriétés
réelles

| | | |
|---------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Masse atomique | Environ 68 u | 69,72 u |
| Point de fusion | Bas | 29,8 °C |
| Masse volumique | 5,9 g/cm ³ | 5,90 g/cm ³ |
| Formule de l'oxyde | X ₂ O ₃ | Ga ₂ O ₃ |
| Formule du chlorure | XCl ₃ | GaCl ₃ |

Germanium (éka-silicium)

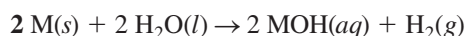
Propriétés
prédites par
MendeleïevPropriétés
réelles

| | | |
|---------------------|-----------------------|------------------------|
| Masse atomique | Environ 72 u | 72,64 u |
| Masse volumique | 5,5 g/cm ³ | 5,35 g/cm ³ |
| Formule de l'oxyde | XO ₂ | GeO ₂ |
| Formule du chlorure | XCl ₄ | GeCl ₄ |

▲ **FIGURE 3.34 Éka-aluminium et éka-silicium** L'arrangement des éléments de Mendeleïev dans le tableau périodique lui a permis de prédire l'existence de ces deux éléments, aujourd'hui connus sous les noms de gallium et de germanium, et d'anticiper leurs propriétés.

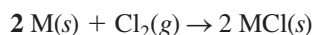
Ainsi, le lithium, le sodium, le potassium et le rubidium constituent un *groupe* parce qu'ils partagent les propriétés suivantes :

- Ce sont tous des métaux mous aptes à décomposer violemment l'eau pour former des hydroxydes MOH très basiques :

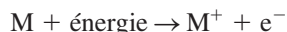


où M = Li, Na, K, Rb, Cs ou Fr.

- Ils brûlent tous vivement dans le chlore pour donner des sels solubles MCl :



- Dans tous leurs composés, on ne leur connaît qu'un seul état d'oxydation, soit +1. On en déduit qu'ils ne peuvent perdre qu'un seul électron dans leurs réactions chimiques :



Les tableaux de Mendeleïev et de Meyer ne faisaient que décrire le phénomène observé sans toutefois fournir d'explications. La réponse est venue du modèle quantique de l'atome. Gilbert Lewis et Linus Pauling, des chimistes qui travaillaient sur les propriétés chimiques de la matière, ont résolu la question grâce à la théorie de la liaison de valence. Ce modèle a pour postulat que *les atomes réagissent chimiquement grâce à leur couche externe, ou couche de valence, et tous les éléments d'un même groupe doivent avoir le même nombre d'électrons dans leur couche de valence.*

Dans le modèle quantique, les électrons possédant des énergies similaires sont regroupés sur un même niveau d'énergie appelé *n*. Ce symbole est désigné par la même lettre utilisée par Bohr, mais il n'a pas la même signification. En effet, Bohr désignait par *n* des *orbites précises* parcourues par l'électron autour du noyau, alors qu'ici, *n* désigne des *couches électroniques* dont la disposition spatiale n'est pas exactement déterminée (une région où il est possible de retrouver un électron). Les électrons sont disposés autour du noyau des atomes en couches concentriques désignées par *n* = 1, *n* = 2, *n* = 3, etc., les électrons ayant la plus grande probabilité de se trouver près du noyau étant ceux de la couche *n* = 1.

Comme la première période ne contient que deux éléments, il faut en déduire que le premier niveau électronique ne peut contenir que deux électrons. L'élément de numéro atomique 3 (*Z* = 3), le lithium, étant un alcalin, ses propriétés chimiques exigent qu'il ait un seul électron de valence à céder dans une réaction chimique. Les trois électrons de son atome doivent donc être répartis en deux électrons de cœur* et un électron de valence unique, ce qui lui attribue la configuration électronique 2,1 du

* Électron situé sur un niveau inférieur à la couche de valence.

tableau 3.1. En se fondant ainsi sur les propriétés bien connues des éléments, on en arrive aisément à déduire la distribution par niveau des électrons dans leurs atomes. Pour les éléments de la deuxième période, les deux électrons du niveau $n = 1$ deviennent des électrons de cœur (en rouge). À partir du sodium, les électrons du niveau $n = 2$ deviennent à leur tour des électrons de cœur, et ainsi de suite pour les périodes suivantes. Ainsi, les éléments de la deuxième période comptent deux niveaux d'électrons, ceux de la troisième, trois niveaux, etc.

| Tableau 3.1 Répartition des électrons dans les niveaux électroniques des premiers éléments du tableau périodique | | | Nombre d'électrons de l'atome neutre dans chaque niveau | | | |
|--|----------------------------------|---------|---|---------|---------|---------|
| Période | Nombre de protons de l'atome Z | Élément | Nombre d'électrons de l'atome neutre dans chaque niveau | | | |
| | | | $n = 1$ | $n = 2$ | $n = 3$ | $n = 4$ |
| 1 | 1 | H | 1 | | | |
| | 2 | He | 2 | | | |
| 2 | 3 | Li | 2 | 1 | | |
| | 4 | Be | 2 | 2 | | |
| | 5 | B | 2 | 3 | | |
| | 6 | C | 2 | 4 | | |
| | 7 | N | 2 | 5 | | |
| | 8 | O | 2 | 6 | | |
| | 9 | F | 2 | 7 | | |
| | 10 | Ne | 2 | 8 | | |
| 3 | 11 | Na | 2 | 8 | 1 | |
| | 12 | Mg | 2 | 8 | 2 | |
| | 13 | Al | 2 | 8 | 3 | |
| | 14 | Si | 2 | 8 | 4 | |
| | 15 | P | 2 | 8 | 5 | |
| | 16 | S | 2 | 8 | 6 | |
| | 17 | Cl | 2 | 8 | 7 | |
| | 18 | Ar | 2 | 8 | 8 | |
| 4 | 19 | K | 2 | 8 | 8 | 1 |
| | 20 | Ca | 2 | 8 | 8 | 2 |

Rappelez-vous que Z symbolise le numéro atomique d'un élément, soit le nombre des protons présents dans le noyau des atomes de cet élément.

Selon cette répartition électronique, les **alcalins** (Li, Na, K) ont, en conformité avec ce que montrent leurs propriétés chimiques, un seul électron dans leur couche de valence. Les **alcalino-terreux** (Be, Mg, Ca) en contiennent deux, les **halogènes** (F, Cl), sept, et ainsi de suite pour les autres familles d'éléments.

EXEMPLE 3.6 Distribution des électrons dans les niveaux électroniques

Donnez la distribution des électrons dans les atomes des éléments suivants : magnésium, calcium, fluor, chlore.

TRIER On vous demande de représenter la distribution électronique de différents éléments.

DONNÉES Mg, Ca, F et Cl sont respectivement les éléments 12, 20, 9 et 17 du tableau périodique.

INFORMATIONS RECHERCHÉES

Distribution des électrons dans les différents niveaux de chacun des atomes.

ÉTABLIR UNE STRATÉGIE

Repérer chaque élément dans le tableau périodique pour déterminer son nombre de couches (niveau d'énergie) et son nombre d'électrons de valence.

RELATIONS UTILISÉES

Le numéro de la période détermine le nombre de niveaux électroniques.

Le numéro de groupe détermine le nombre d'électrons de valence.

RÉSOLUTION Établir les distributions électroniques.

SOLUTION

Mg étant l'élément 12, ses atomes neutres doivent compter 12 protons et 12 électrons. Comme il s'agit d'un élément de la troisième période, il doit donc avoir 3 niveaux électroniques. Enfin, puisque Mg appartient au deuxième groupe d'éléments, la couche de valence doit compter 2 électrons. Sa notation est donc $_{12}\text{Mg} : 2, 8, 2$.

Ca étant l'élément situé juste en dessous de Mg, il doit donc avoir lui aussi 2 électrons de valence, mais 4 niveaux. Sa notation est donc $_{20}\text{Ca} : 2, 8, 8, 2$.

L'élément 9, le fluor, est le septième élément de la deuxième période. Il doit avoir 2 niveaux électroniques et 7 électrons de valence. Sa notation est donc $_{9}\text{F} : 2, 7$.

Finalement, l'élément 17 doit avoir lui aussi 7 électrons de valence dans son dernier niveau électronique ($n = 3$): $_{17}\text{Cl} : 2, 8, 7$.

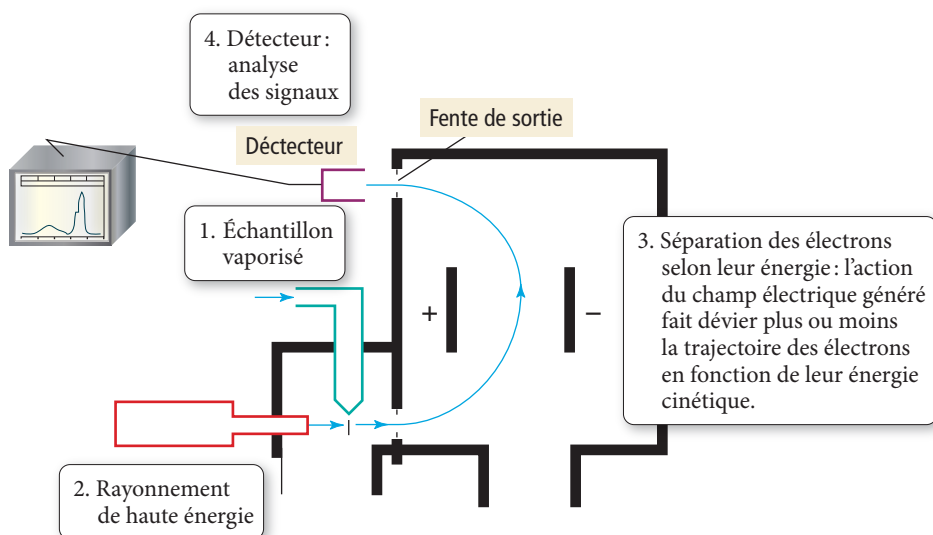
EXERCICE PRATIQUE 3.6

Représentez la distribution électronique des atomes neutres d'azote, de phosphore, de néon et d'argon.

Sous-niveaux électroniques et énergie d'ionisation

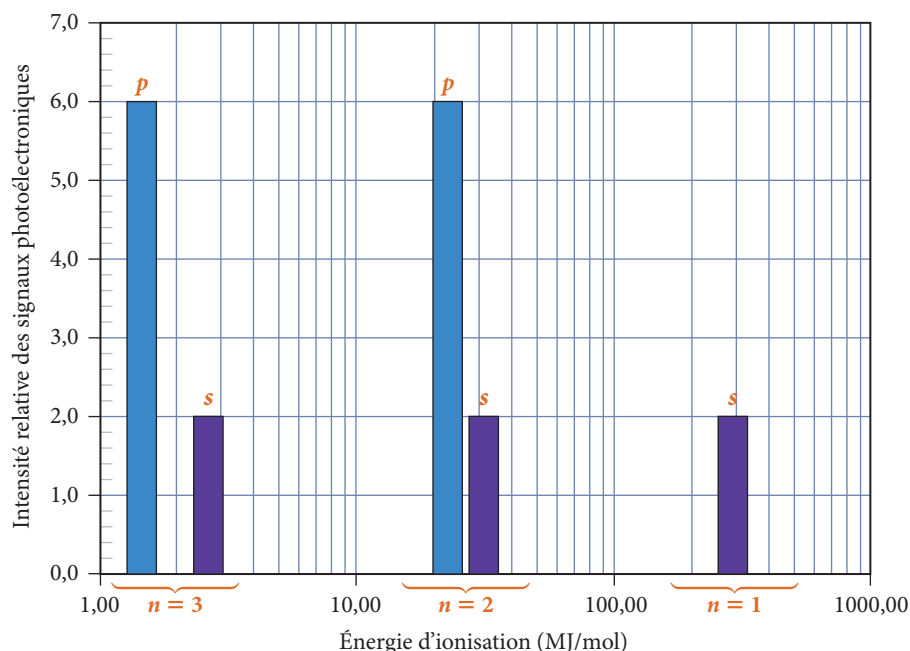
Dans l'atome d'hydrogène, toutes les orbitales d'un même niveau sont dégénérées (de même énergie). Par contre, chez les atomes polyélectroniques, la présence d'autres électrons vient modifier l'énergie potentielle des électrons d'un même niveau, car la présence d'autres électrons dans les orbitales affecte légèrement l'énergie potentielle des orbitales voisines, ce qui n'est pas le cas dans l'atome d'hydrogène.

L'illustration la plus frappante de ce phénomène est l'étude de l'**énergie d'ionisation (I)** d'un atome ou d'un ion. L'énergie d'ionisation est l'énergie requise pour enlever un électron d'un atome ou d'un ion à l'état gazeux. L'énergie d'ionisation est toujours positive parce qu'enlever un électron demande toujours de l'énergie. (Le processus est similaire à une réaction endothermique qui absorbe de la chaleur et, par conséquent, s'accompagne d'une ΔH positive.) En spectroscopie photoélectronique (figure 3.35), il est possible d'évaluer l'énergie de tous les électrons d'un atome neutre.



▲ FIGURE 3.35 Schéma d'un spectroscope photoélectronique L'échantillon est bombardé par un rayonnement de haute énergie (rayons X ou UV). Les électrons sont éjectés avec une certaine vitesse, et celle-ci varie selon leur position dans l'atome. La vitesse la plus élevée sera celle des électrons situés sur les niveaux les plus éloignés du noyau (donc plus faiblement retenus). Sous l'effet du champ électrique présent dans le détecteur, les électrons adoptent une trajectoire courbe, dont l'arc dépend de leur vitesse, donc de leur énergie cinétique. Seuls les électrons possédant une énergie cinétique spécifique peuvent atteindre le détecteur pour chaque ajustement du champ électrique. Ainsi, en faisant varier l'intensité des charges des plaques, il est possible de détecter toutes les catégories d'électrons des atomes d'un élément donné ainsi que le nombre relatif d'électrons présents dans chaque catégorie.

Les valeurs de la **figure 3.36** rendent compte de l'hétérogénéité des niveaux d'énergie. En d'autres mots, un même niveau d'énergie contient plusieurs *sortes* d'électrons*. Analysons les résultats présentés. Selon le tableau périodique, l'argon possède trois niveaux d'énergie. Ces trois groupes principaux d'énergie sont indiqués dans la figure 3.36: $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$ (les électrons ayant la plus grande énergie potentielle par le noyau, $n = 3$, ont la plus faible énergie d'ionisation, car ils sont moins fortement retenus). Dans les niveaux 2 et 3, on observe un dédoublement des énergies. Par exemple, l'orbitale *s* du niveau 2 possède une énergie légèrement plus faible que les trois orbitales *p*. Il faut donc en conclure que les niveaux principaux d'énergie sont divisés en **sous-couches** ou **sous-niveaux** d'énergie qui se caractérisent par le type d'orbitales qui les composent. Le nombre de sous-niveaux est en relation directe avec la valeur n du niveau (**tableau 3.2**): un niveau n possède n sous-niveaux.



▲ **FIGURE 3.36** Intensité des signaux photoélectroniques de l'atome d'argon Étant obtenues par spectroscopie photoélectronique, ces valeurs sont les mêmes pour chaque électron d'une catégorie donnée. Ainsi, l'hélium présente une seule valeur pour ses deux électrons, alors qu'il aurait deux valeurs distinctes si on ionisait successivement chaque électron, comme on en discutera dans le chapitre 4. Les annotations apparaissant en orange indiquent les correspondances avec le modèle quantique: n représentant les niveaux d'énergie et s , p , les sous-niveaux (ou sous-couches).

Il est à noter que dans la figure 3.36, on ne perçoit pas le sous-niveau *d* du niveau $n = 3$, car dans l'atome d'argon, ce sous-niveau n'a pas encore été rempli.

Tableau 3.2 Répartition des électrons dans les niveaux et les sous-niveaux selon le modèle quantique

| Valeur de n | Nombre de sous-niveaux possibles | Sous-niveaux | Nombre maximal d'électrons par sous-niveau |
|---------------|----------------------------------|--------------------|--|
| 1 | 1 | 1s | 2 |
| 2 | 2 | 2s, 2p | 2, 6 |
| 3 | 3 | 3s, 3p, 3d | 2, 6, 10 |
| 4 | 4 | 4s, 4p, 4d, 4f | 2, 6, 10, 14 |
| 5 | 5 | 5s, 5p, 5d, 5f, 5g | 2, 6, 10, 14, 18 |

* Sorte d'électrons, c'est-à-dire une catégorie d'électrons qui possèdent une énergie spécifique.

EXEMPLE 3.7 Niveaux et sous-niveaux

TRIER Donnez, en ordre, les niveaux et les sous-niveaux occupés dans l'atome d'aluminium.

DONNÉE Al est l'élément 13 du tableau périodique.

INFORMATIONS RECHERCHÉES

Niveaux et sous-niveaux occupés dans l'atome d'aluminium

RÉSOUTRE Établir les sous-niveaux possibles pour chacun des niveaux présents, puis placer les électrons en partant du premier niveau.

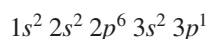
SOLUTION

Al est placé sur la troisième période, il possède donc trois niveaux. Son numéro atomique étant 13, il y a donc 13 électrons à placer dans l'atome à l'état fondamental.

| Niveaux | Sous-niveaux | Nombre d'électrons |
|---------|--------------|--------------------|
| 1 | s | 2 |
| 2 | s | 2 |
| | p | 6 |
| 3 | s | 2 |
| | p | 1 |

On s'arrête ici, car l'aluminium ne possède que 13 électrons. Le sous-niveau 3p est donc incomplet et le 3d est vide.

On peut écrire que l'aluminium possède la distribution (configuration) électronique suivante :

**EXERCICE PRATIQUE 3.7**

Donnez, en ordre, les niveaux et les sous-niveaux possibles des atomes de phosphore et d'oxygène, puis écrivez les configurations électroniques de ces atomes.

*Vous êtes maintenant en mesure de faire les exercices suivants :
47 à 50.*

3.6 Nombres quantiques

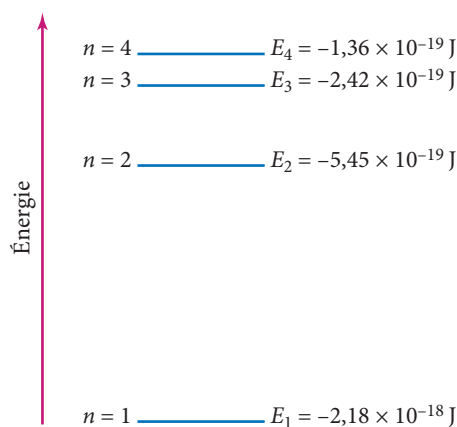
Comme il existe une multitude de solutions à l'équation de Schrödinger, il a fallu développer un système qui permettrait d'identifier chacune des solutions générées par le modèle. Chaque orbitale est donc spécifiée par trois **nombres quantiques** interreliés : le **nombre quantique principal** (n), le **nombre quantique de moment angulaire** (l) (parfois appelé le *nombre quantique azimutal*) et le **nombre quantique magnétique** (m_l). Ces nombres quantiques possèdent tous des valeurs entières, comme l'ont laissé entrevoir l'équation de Rydberg et le modèle de Bohr. Chacun de ces nombres correspond aux différents aspects du modèle atomique moderne : n représente le niveau principal d'énergie (couche) ; l correspond à la nature du sous-niveau d'énergie (sous-couche) et m_l renvoie à une orbitale spécifique. Un quatrième nombre quantique, le **nombre quantique de spin** (m_s), détermine l'orientation du **spin de l'électron** présent dans l'orbitale.

Nombre quantique principal (n)

Le nombre quantique principal est un nombre entier qui détermine la taille et l'énergie globales d'une orbitale. Il correspond aux niveaux d'énergie du modèle. Ses valeurs possibles sont $n = 1, 2, 3$, etc. Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie d'un électron dans une orbitale de nombre quantique n est donnée par l'équation de Bohr vue précédemment :

$$E_n = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

L'énergie est négative parce que l'énergie potentielle d'un électron dans un atome est inférieure à l'énergie de l'électron quand il est très éloigné de l'atome (qui est considérée comme zéro). Remarquez que les orbitales dont les valeurs de n sont plus élevées ont des énergies potentielles plus grandes (moins négatives), comme le montre le diagramme des niveaux d'énergie ci-dessous. Remarquez également que lorsque n augmente, la différence entre les niveaux d'énergie diminue.



Nombre quantique de moment angulaire (l)

Le nombre quantique de moment angulaire est un nombre entier qui correspond aux sous-niveaux d'énergie du modèle : s, p, d, f . Il détermine la forme de l'orbitale. Les valeurs possibles de l sont $0, 1, 2, \dots, (n - 1)$. Autrement dit, pour une valeur donnée de n , l peut être n'importe quel nombre entier (incluant 0) jusqu'à $n - 1$. Par exemple, si $n = 1$, alors la seule valeur possible de l est 0 ; si $n = 2$, les valeurs possibles de l sont 0 et 1. Afin d'éviter la confusion entre n et l , des lettres sont souvent assignées aux valeurs de l , comme suit :

Les valeurs de l plus grandes que 3 sont désignées par des lettres qui suivent l'ordre alphabétique ; ainsi, $l = 4$ est désigné par g , $l = 5$ est désigné par h , et ainsi de suite.

| Valeur de l | Désignation par la lettre |
|---------------|---------------------------|
| $l = 0$ | s |
| $l = 1$ | p |
| $l = 2$ | d |
| $l = 3$ | f |

Nombre quantique magnétique (m_l)

Le nombre quantique magnétique est un nombre entier qui définit l'orientation de l'orbitale. Les valeurs possibles de m_l sont des valeurs entières (incluant 0) qui varient de $-l$ à $+l$. Par exemple, si $l = 0$, alors la seule valeur possible de m_l est 0 ; si $l = 1$, les valeurs possibles de m_l sont $-1, 0$ et $+1$.



Lien conceptuel 3.4 Relation entre n et l

Quelles sont toutes les valeurs possibles de l pour $n = 3$?

- (a) 0 (ou s). (c) 0, 1 et 2 (ou s , p et d).
 (b) 0 et 1 (ou s et p). (d) 0, 1, 2 et 3 (ou s , p , d et f).



Lien conceptuel 3.5 Relation entre l et m_l

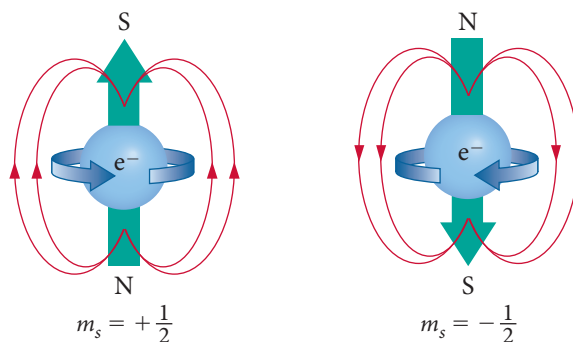
Quelles sont les valeurs possibles de m_l pour $l = 2$?

- (a) 0, 1 et 2. (b) 0. (c) -1 , 0 et $+1$. (d) -2 , -1 , 0, $+1$ et $+2$.

L'idée d'un électron « en rotation sur lui-même » est une espèce de métaphore. Une façon plus correcte d'exprimer la même idée consiste à dire qu'un électron possède un moment angulaire intrinsèque si on le considère comme un corpuscule ou une phase précise si on le considère comme une onde.

Nombre quantique de spin (m_s)

Le nombre quantique de spin définit l'orientation du spin de l'électron. Le spin de l'électron est une propriété fondamentale d'un électron (comme sa charge négative). Des expériences sur les rayons cathodiques ont démontré que lorsqu'un faisceau d'électrons est soumis à un champ magnétique, une partie de ce faisceau est déviée vers le haut, alors que l'autre est déviée vers le bas. Une explication peut être proposée grâce à la nature corpusculaire de l'électron. L'électron étant une charge négative qui tourne sur elle-même, il possède donc des propriétés magnétiques. Comme il y a deux sens de rotation possible pour une particule, il y a donc deux « catégories » d'électrons (figure 3.37).



► FIGURE 3.37 Spin de l'électron

L'électron étant une charge négative qui tourne sur elle-même, il génère un champ magnétique dont l'orientation dépend du sens de rotation. Par convention, un spin de $+\frac{1}{2}$ est associé au sens antihoraire alors que le sens horaire correspond à un spin de $-\frac{1}{2}$.

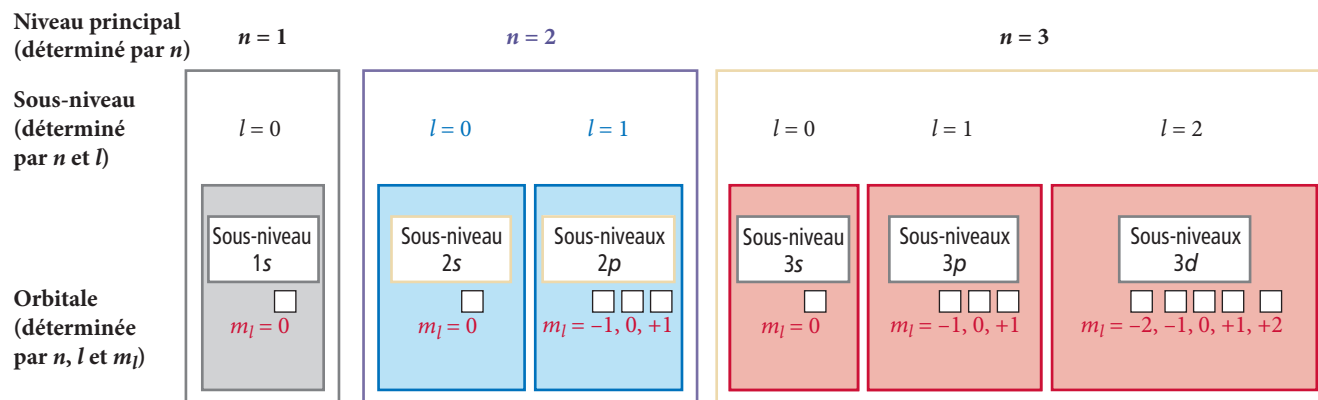
L'orientation du spin de l'électron est quantifiée et comporte seulement deux possibilités représentées par une flèche vers le haut ($m_s = +1/2$) et une flèche vers le bas ($m_s = -1/2$). On peut aussi expliquer l'existence de ces deux sortes d'électrons par leur nature ondulatoire, l'un étant déphasé par rapport à l'autre dans une même orbitale. Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, le nombre quantique de spin devient important quand on commence à examiner comment les électrons occupent les orbitales. Pour l'instant, nous ne considérons que les trois premiers nombres quantiques.

Chaque combinaison particulière des trois premiers nombres quantiques (n , l et m_l) détermine une orbitale atomique unique. Par exemple, l'orbitale avec les valeurs $n = 1$, $l = 0$ et $m_l = 0$ désigne l'orbitale $1s$. Dans $1s$, le 1 est la valeur de n et s indique que $l = 0$. Il n'y a qu'une orbitale $1s$ dans un atome, et sa valeur de m_l est zéro. Les orbitales qui ont la même valeur de n se situent dans le même niveau principal (ou couche principale). Les orbitales avec la même valeur de n et de l occupent le même sous-niveau (ou sous-couche). Le diagramme qui suit montre toutes les orbitales, chacune représentée par un petit carré, dans les trois principaux niveaux.

Par exemple, le niveau $n = 2$ contient les sous-niveaux $l = 0$ et $l = 1$. Dans le niveau $n = 2$, le sous-niveau $l = 0$ (appelé sous-niveau $2s$) ne contient qu'une seule orbitale (l'orbitale $2s$), avec $m_l = 0$. Le sous-niveau $l = 1$ (appelé sous-niveau $2p$) contient trois orbitales $2p$, avec $m_l = -1, 0, +1$ (les orbitales $2p_x, 2p_y$ et $2p_z$).

En général, notez les remarques suivantes :

- Dans un niveau, le nombre de sous-niveaux est égal à n , le nombre quantique principal. Donc, le niveau $n = 1$ a un sous-niveau, le niveau $n = 2$ en a deux, etc.
- Dans un sous-niveau, le nombre d'orbitales est égal à $2l + 1$. Donc, le sous-niveau s ($l = 0$) a une orbitale, le sous-niveau $2p$ ($l = 1$) a trois orbitales, le sous-niveau d ($l = 2$) en a cinq, etc.
- Le nombre d'orbitales dans un niveau est égal à n^2 . Donc, le niveau $n = 1$ a une orbitale, le niveau $n = 2$ a quatre orbitales, le niveau $n = 3$ a neuf orbitales, etc.



EXEMPLE 3.8 Nombres quantiques l

Quels sont les nombres quantiques et les noms (par exemple, $2s$, $2p$) des orbitales dans le niveau principal $n = 4$? Combien existe-t-il d'orbitales pour $n = 4$?

SOLUTION

Commencez par déterminer les valeurs possibles de l (à partir de la valeur donnée de n). Ensuite, déterminez les valeurs possibles de m_l pour chaque valeur possible de l . Pour une valeur donnée de n , les valeurs possibles de l sont $0, 1, 2, \dots, (n - 1)$.

$n = 4$; par conséquent $l = 0, 1, 2$ et 3

Pour une valeur donnée de l , les valeurs possibles de m_l sont des valeurs entières, incluant zéro, variant de $-l$ à $+l$. Le nom d'une orbitale est son nombre quantique principal (n) suivi de la lettre correspondant à la valeur de l .

Le nombre total d'orbitales est donné par n^2 .

| l | Valeurs possibles de m_l | Nom des orbitales |
|---------------------------------------|----------------------------|-------------------|
| 0 | 0 | 4s (1 orbitale) |
| 1 | -1, 0, +1 | 4p (3 orbitales) |
| 2 | -2, -1, 0, +1, +2 | 4d (5 orbitales) |
| 3 | -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 | 4f (7 orbitales) |
| Nombre total d'orbitales = $4^2 = 16$ | | |

EXERCICE PRATIQUE 3.8

Donnez la liste des nombres quantiques associés à toutes les orbitales $5d$. Combien existe-t-il d'orbitales $5d$?

EXEMPLE 3.9 Nombres quantiques II

Les ensembles de nombres quantiques suivants sont supposés déterminer chacun une orbitale. Un des ensembles est cependant erroné. Lequel ? Et dites pourquoi.

- (a) $n = 3; l = 0; m_l = 0$.
 (b) $n = 2; l = 1; m_l = -1$.
 (c) $n = 1; l = 0; m_l = 0$.
 (d) $n = 4; l = 1; m_l = -2$.

SOLUTION

Le choix (d) est erroné parce que, pour $l = 1$, les valeurs possibles de m_l sont seulement $-1, 0$ et $+1$.

EXERCICE PRATIQUE 3.9

Les ensembles de nombres quantiques suivants sont supposés déterminer chacun une orbitale. Chaque ensemble, cependant, contient un nombre quantique inapproprié. Remplacez le nombre quantique inapproprié par un nombre correct.

- (a) $n = 3; l = 3; m_l = +2$.
 (b) $n = 2; l = 1; m_l = -2$.
 (c) $n = 1; l = 1; m_l = 0$.

*Vous êtes maintenant en mesure de faire les exercices suivants :
 51 à 58, 66, 67 et 81.*

RÉSUMÉ DU CHAPITRE**Termes clés (voir le glossaire)**

| | | | |
|---|---|--|---|
| Alcalino-terreux (p. 123) | Interférence destructive (p. 109) | Nombre quantique magnétique (m_l) (p. 126) | Rayonnement infrarouge (IR) (p. 102) |
| Alcalins (p. 123) | Loi de la conservation de la masse (p. 89) | Nombre quantique principal (n) (p. 126) | Rayonnement ultraviolet (UV) (p. 101) |
| Amplitude (p. 94) | Loi des proportions définies (p. 90) | Noyau (p. 92) | Relation de De Broglie (p. 112) |
| Charge électrique (p. 91) | Loi des proportions multiples (p. 90) | Ondes radio (p. 102) | Sous-niveau (sous-couche) (p. 125) |
| Densité de probabilité (p. 116) | Longueur d'onde (λ) (p. 94) | Orbitale (p. 116) | Spectre d'émission (p. 102) |
| Déterministe (p. 115) | Lumière visible (p. 101) | Phase (p. 108) | Spectre électromagnétique (p. 100) |
| Diffraction (p. 109) | Micro-ondes (p. 102) | Photon (quantum) (p. 98) | Spin de l'électron (p. 126) |
| Effet photoélectrique (p. 96) | Neutron (p. 93) | Principe d'incertitude de Heisenberg (p. 114) | Théorie atomique (p. 90) |
| Électron (p. 91) | Niveau principal (couches électroniques) (p. 118) | Propriétés complémentaires (p. 113) | Théorie de la mécanique quantique (p. 88) |
| Énergie d'ionisation (I) (p. 124) | Nœud (p. 118) | Proton (p. 92) | Théorie nucléaire (p. 92) |
| Fonction d'onde (p. 116) | Nombre quantique (p. 126) | Radioactivité (p. 89) | Tube à rayons cathodiques (p. 91) |
| Fonction de distribution radiale (p. 118) | Nombre quantique de moment angulaire (l) (p. 126) | Rayons cathodiques (p. 91) | |
| Fréquence (ν) (p. 95) | Nombre quantique de spin (m_s) (p. 126) | Rayons X (p. 101) | |
| Halogènes (p. 123) | | Rayonnement électromagnétique (p. 94) | |
| Indétermination (p. 116) | | Rayonnement gamma (γ) (p. 101) | |
| Interférence (p. 108) | | | |
| Interférence constructive (p. 108) | | | |

Concepts clés

D'Aristote à Rutherford : un rappel de l'évolution du modèle classique (3.1)

- ▶ Selon les philosophes de l'Antiquité, la matière est constituée de particules indestructibles appelées *atomos*.
- ▶ Selon Dalton, tous les atomes d'un élément donné ont la même masse et d'autres propriétés identiques. Les atomes se combinent dans des rapports simples de nombres entiers pour former des composés et les atomes d'un élément ne peuvent se transformer en atomes d'un autre élément.
- ▶ J. J. Thomson a découvert l'électron à la fin des années 1800 en effectuant des expériences étudiant les propriétés des rayons cathodiques. Il a déduit l'existence d'une particule chargée négativement à l'intérieur de l'atome, l'électron, 2000 fois plus légère que l'hydrogène. Il propose le modèle atomique dit du « pain aux raisins » qui décrit un atome constitué d'une sphère homogène et positive contenant de petites particules négatives.
- ▶ En 1909, Ernest Rutherford a sondé la structure interne de l'atome en travaillant avec une forme de radioactivité appelée radiation α et a élaboré la théorie nucléaire de l'atome. Selon cette théorie, l'atome est principalement composé de vide ; la majeure partie de sa masse est concentrée dans une minuscule région appelée noyau (de charge positive) et la majeure partie de son volume est occupée par les électrons relativement légers (de charge négative).

Nature de la lumière et modèle de Bohr (3.2)

- ▶ La lumière est un type de rayonnement électromagnétique, une forme d'énergie incluse dans des champs électrique et magnétique oscillants qui se déplacent dans l'espace à la vitesse de $3,00 \times 10^8$ m/s.
- ▶ La lumière possède des caractéristiques ondulatoires : elle peut être caractérisée par sa longueur d'onde (la distance entre les sommets de l'onde) et par son amplitude (la hauteur des crêtes de l'onde).
- ▶ L'effet photoélectrique a révélé la nature corpusculaire de la lumière, laquelle peut aussi être caractérisée par l'énergie transportée par chaque photon.
- ▶ Le modèle atomique de Bohr stipule que l'énergie de l'électron est quantifiée dans l'atome ; l'électron ne peut occuper que certaines positions (orbites) autour de son noyau. Bohr nomme ces niveaux d'énergie *états stationnaires*.
- ▶ La spectroscopie atomique est l'étude de la lumière absorbée et émise par la matière. Selon Bohr, la lumière est absorbée ou émise par les atomes quand un électron effectue une transition d'un niveau d'énergie à un autre. Les longueurs d'onde absorbées ou émises dépendent des différences d'énergie entre les niveaux mis en jeu dans la transition ; de grandes différences d'énergie

entraînent de petites longueurs d'onde et de petites différences d'énergie entraînent de grandes longueurs d'onde.

Modèle quantique (3.3 à 3.6)

- ▶ Les patrons d'interférence produits par des faisceaux d'électrons indiquent que les électrons possèdent une nature ondulatoire. La relation de De Broglie permet de quantifier leur longueur d'onde associée à un corps à partir de sa masse et de sa vitesse.
- ▶ La nature ondulatoire et la nature corpusculaire de la matière sont complémentaires, ce qui signifie que plus on en connaît sur l'une, moins on en sait sur l'autre. La dualité onde-particule des électrons est quantifiée dans le principe d'incertitude de Heisenberg, qui stipule qu'il y a une limite à notre connaissance à la fois de la position d'un électron (associée à la nature corpusculaire de l'électron) et de la vitesse d'un électron (associée à la nature ondulatoire de l'électron) : plus l'une est précise, plus l'autre est incertaine.
- ▶ L'incapacité de connaître simultanément la position et la vitesse d'un électron entraîne l'indétermination, c'est-à-dire l'incapacité à prédire une trajectoire pour l'électron. Par conséquent, le comportement de l'électron est indéterminé autour de son noyau.
- ▶ Dans le cas des électrons, la trajectoire qu'on associe normalement à des objets macroscopiques est remplacée par des descriptions statistiques qui montrent non pas la trajectoire de l'électron, mais la région où il est le plus probable qu'il se trouve.
- ▶ La façon la plus commune de décrire les électrons dans les atomes selon la mécanique quantique consiste à résoudre l'équation de Schrödinger pour les états d'énergie des électrons dans l'atome. Lorsque l'électron est dans ces états, son énergie est bien définie, mais sa position ne l'est pas. La position d'un électron est décrite par un diagramme de distribution des probabilités appelé une orbitale.
- ▶ Il existe chez les éléments d'origine naturelle quatre types principaux d'orbitales. Les orbitales de type *s* sont uniques et de formes sphériques. Les orbitales de type *p* s'assemblent en groupe de trois et sont bilobées. Les orbitales de type *d* sont quadrilobées et viennent en groupe de cinq et finalement il y a sept orbitales de type *f*.
- ▶ Le modèle moderne de l'atome est un modèle bâti à l'aide d'orbitales atomiques réparties en niveaux (couches) et en sous-niveaux (sous-couches) d'énergie. Pour un niveau *n*, il existe *n* sous-niveaux.
- ▶ Les orbitales sont caractérisées par trois nombres quantiques : *n*, *l* et *m_l*. Le nombre quantique principal (*n*) détermine l'énergie de l'électron et la taille de l'orbitale ; le nombre quantique de mouvement angulaire (*l*) détermine la forme de l'orbitale ; et le nombre quantique magnétique (*m_l*) détermine l'orientation de l'orbitale. Il existe un quatrième nombre quantique, le nombre quantique de spin (*m_s*), qui permet de caractériser l'électron.

Équations et relations clés

Relation entre la fréquence (ν), la longueur d'onde (λ) et la vitesse de la lumière (c) (3.2)

$$c = \lambda\nu$$

Relation entre l'énergie (E), la fréquence (ν), la longueur d'onde (λ) et la constante de Planck (h) (3.2)

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Relation entre l'énergie d'un électron et son niveau n dans l'atome d'hydrogène (3.2)

$$E_n = R_H \left(\frac{1}{n^2} \right) = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Relation entre la transition d'un électron d'un niveau n_{initial} à un niveau n_{final} et la variation d'énergie associée à cette transition (3.2)

$$\begin{aligned}\Delta E &= R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \\ &= 2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)\end{aligned}$$

Relation de De Broglie : relation entre la longueur d'onde (λ), la masse (m) et la vitesse (v) d'une particule (3.3)

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

Principe d'incertitude de Heisenberg (3.3)

$$\Delta x m \Delta v \geq \frac{h}{4\pi}$$

EXERCICES

F facile M moyen D difficile

Problèmes par sujet

Lois de la conservation de la masse, des proportions définies et des proportions multiples / Modèle atomique classique (3.1)

- F 1. On met le feu à un ballon gonflé à l'hydrogène. Au cours de la combustion, 1,50 g d'hydrogène réagit avec 12,0 g d'oxygène. Combien de grammes de vapeur d'eau sont formés ? (Supposez que la vapeur d'eau est le seul produit.)
- F 2. Le réservoir d'une automobile contient 21 kg d'essence. Lorsque l'essence brûle, 84 kg d'oxygène sont consommés et du dioxyde de carbone et de l'eau sont produits. Quelle est la masse totale combinée du dioxyde de carbone et de l'eau formés ?
- F 3. Deux échantillons de tétrachlorure de carbone sont décomposés en leurs éléments constituants. Un échantillon produit 38,9 g de carbone et 448 g de chlore, et l'autre échantillon produit 14,8 g de carbone et 134 g de chlore. Ces résultats sont-ils conformes à la loi des proportions définies ? Expliquez pourquoi.
- F 4. Deux échantillons de chlorure de sodium sont décomposés en leurs éléments constituants. Un échantillon produit 6,98 g de sodium et 10,7 g de chlore, et l'autre échantillon produit 11,2 g de sodium et 17,3 g de chlore. Ces résultats sont-ils conformes à la loi des proportions définies ? Expliquez pourquoi.
- F 5. Dans le fluorure de sodium, le rapport des masses de sodium au fluor est 1,21:1. Lorsqu'il est décomposé, un échantillon de fluorure de sodium produit 28,8 g de sodium. Combien de fluor (en grammes) se forme-t-il ?
- F 6. Lorsqu'il est décomposé, un échantillon de fluorure de magnésium produit 1,65 kg de magnésium et 2,57 kg de fluor. Un second échantillon produit 1,32 kg de magnésium. Combien de fluor (en grammes) le second échantillon a-t-il produit ?
- F 7. Deux composés différents contenant de l'osmium et de l'oxygène ont les masses suivantes d'oxygène par gramme d'osmium : 0,168 g et 0,3369 g. Montrez que ces quantités confirment la loi des proportions multiples.
- F 8. Le palladium forme trois composés différents avec le soufre. La masse de soufre par gramme de palladium dans chaque composé est donnée ci-dessous :
- | Composé | Grammes de S par gramme de Pd |
|---------|-------------------------------|
| A | 0,603 |
| B | 0,301 |
| C | 0,151 |
- Montrez que ces masses confirment la loi des proportions multiples.
- F 9. Le soufre et l'oxygène forment le dioxyde de soufre et le trioxyde de soufre. Lorsque des échantillons de ces produits sont décomposés, le dioxyde de soufre produit 3,49 g d'oxygène et 3,50 g de soufre, alors que le trioxyde de soufre produit 6,75 g d'oxygène et 4,50 g de soufre. Calculez la masse d'oxygène par gramme de soufre pour chaque échantillon et montrez que ces résultats confirment la loi des proportions multiples.
- F 10. Le soufre et le fluor forment plusieurs composés différents, dont l'hexafluorure de soufre et le tétrafluorure de soufre. La décomposition d'un échantillon d'hexafluorure de soufre produit 4,45 g de fluor et 1,25 g de soufre, alors que la décomposition d'un échantillon de tétrafluorure de soufre produit 4,43 g de fluor et 1,87 g de soufre. Calculez la masse du fluor par gramme de soufre pour chaque échantillon et montrez que ces résultats confirment la loi des proportions multiples.
- F 11. Parmi les énoncés suivants, lesquels sont conformes à la théorie atomique de Dalton telle qu'elle a été énoncée à l'origine ? Expliquez pourquoi.
- Les atomes de soufre et d'oxygène ont la même masse.
 - Tous les atomes de cobalt sont identiques.
 - Les atomes de potassium et de chlore se combinent dans un rapport 1:1 pour former le chlorure de potassium.
 - Les atomes de plomb peuvent être transformés en or.
- F 12. Parmi les énoncés suivants, lesquels ne sont pas conformes à la théorie atomique de Dalton telle qu'elle a été énoncée à l'origine ? Expliquez pourquoi.
- Tous les atomes de carbone sont de la même grosseur.
 - Un atome d'oxygène se combine avec 1,5 atome d'hydrogène pour former une molécule d'eau.
 - Deux atomes d'oxygène se combinent avec un atome de carbone pour former une molécule de dioxyde de carbone.
 - La formation d'un composé met souvent en jeu la destruction d'un ou de plusieurs atomes.
- F 13. Parmi les énoncés suivants, lesquels sont conformes à la théorie nucléaire de Rutherford telle qu'elle a été énoncée à l'origine ? Expliquez pourquoi.
- Le volume d'un atome est principalement constitué de vide.
 - Le noyau d'un atome est petit comparé à la taille de l'atome.
 - Les atomes de lithium neutres renferment plus de neutrons que de protons.
 - Les atomes de lithium neutres renferment plus de protons que d'électrons.

- F 14.** Parmi les énoncés suivants, lesquels ne sont pas conformes à la théorie nucléaire de Rutherford telle qu'elle a été énoncée à l'origine ? Expliquez pourquoi.
- Étant donné que les électrons sont plus petits que les protons et que l'atome d'hydrogène contient seulement un proton et un électron, le volume de l'atome d'hydrogène devrait être principalement constitué du proton.
 - Un atome d'azote a sept protons dans son noyau et sept électrons à l'extérieur de son noyau.
 - Un atome de phosphore a 15 protons dans son noyau et 150 électrons à l'extérieur de son noyau.
 - La majeure partie de la masse d'un atome de fluor est due à ses neuf électrons.

Modèle de Bohr (3.2)

- F 15.** La distance du Soleil à la Terre est de $1,496 \times 10^8$ km. En combien de temps la lumière voyage-t-elle du Soleil à la Terre ?
- M 16.** Proxima Centauri est l'étoile la plus proche de notre soleil, à une distance de 4,3 années-lumière du Soleil. Une année-lumière est la distance que la lumière franchit en une année (365 jours). À quelle distance, en kilomètres, Proxima Centauri se trouve-t-elle de la Terre ?
- F 17.** Classez ces types de rayonnement électromagnétique en ordre croissant (i) de longueur d'onde et (ii) d'énergie par photon :
- Ondes radio.
 - Micro-ondes.
 - Rayonnement infrarouge.
 - Rayonnement ultraviolet.
- F 18.** Classez ces types de rayonnement électromagnétique en ordre (i) croissant de fréquence et (ii) décroissant d'énergie par photon :
- Rayons gamma.
 - Ondes radio.
 - Micro-ondes.
 - Lumière visible.
- F 19.** Calculez la fréquence de chacune des longueurs d'onde de rayonnement électromagnétique :
- 632,8 nm (longueur d'onde de la lumière rouge du laser hélium-néon).
 - 503 nm (longueur d'onde de rayonnement solaire maximal).
 - 0,052 nm (une longueur d'onde contenue dans les rayons X en médecine)
- F 20.** Calculez la longueur d'onde de chacune des fréquences de rayonnement électromagnétique :
- 100,2 MHz (fréquence caractéristique de la bande radio FM).
 - 1070 kHz (fréquence caractéristique de la bande radio AM) (donnez quatre chiffres significatifs).
 - 835,6 MHz (fréquence courante utilisée pour la communication par téléphone cellulaire).
- F 21.** Calculez l'énergie d'un photon de rayonnement électromagnétique à chacune des longueurs d'onde indiquées au problème 19.
- F 22.** Calculez l'énergie d'un photon de rayonnement électromagnétique à chacune des fréquences indiquées au problème 20.
- M 23.** Une impulsion laser dont la longueur d'onde est de 532 nm contient 4,88 mJ d'énergie. Combien de photons y a-t-il dans l'impulsion laser ?
- D 24.** Une lampe chauffante produit 41,7 W de puissance à une longueur d'onde de $6,5 \mu\text{m}$. Combien de photons cette lampe émet-elle par seconde ? ($1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$)

- M 25.** Déterminez l'énergie de 1 mol de photons pour chaque sorte de lumière. (Donnez trois chiffres significatifs.)
- Rayonnement infrarouge (1500 nm).
 - Lumière visible (500 nm).
 - Rayonnement ultraviolet (150 nm).
- M 26.** Combien d'énergie est contenue dans 1 mol de chaque type de photons ?
- Photons de rayons X dont la longueur d'onde est de 0,155 nm.
 - Photons de rayons γ dont la longueur d'onde est de $2,55 \times 10^{-5}$ nm.
- M 27.** Expliquez comment le modèle de Bohr relie la nature corpusculaire de la lumière aux particules de l'atome. Faites un schéma.
- M 28.** Pourquoi peut-on dire que le modèle de Bohr est quantifié ?
- M 29.** À l'aide du modèle de Bohr, expliquez la différence entre un spectre d'émission et un spectre d'absorption.
- F 30.** Un électron dans un atome d'hydrogène est promu avec de l'énergie électrique à un état excité de $n = 2$. L'atome émet alors un photon. Quelle est la valeur de n pour l'électron après son émission ?
- F 31.** Déterminez si chaque transition dans un atome d'hydrogène correspond à une absorption ou à une émission d'énergie.
- $n = 3 \rightarrow n = 1$.
 - $n = 2 \rightarrow n = 4$.
 - $n = 4 \rightarrow n = 3$.
- F 32.** Selon le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène, quelle transition électronique produit la lumière de la plus grande longueur d'onde : $n = 2 \rightarrow n = 1$ ou $n = 3 \rightarrow n = 1$?
- F 33.** Selon le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène, quelle transition produit la lumière de la plus grande longueur d'onde : $n = 3 \rightarrow n = 2$ ou $n = 4 \rightarrow n = 3$?
- M 34.** Calculez la longueur d'onde de la lumière émise quand un électron dans un atome d'hydrogène effectue chacune des transitions suivantes et indiquez dans quelle région du spectre électromagnétique (infrarouge, visible, ultraviolette, etc.) se trouve la lumière.
- $n = 2 \rightarrow n = 1$.
 - $n = 3 \rightarrow n = 1$.
 - $n = 4 \rightarrow n = 2$.
 - $n = 5 \rightarrow n = 2$.
- M 35.** Calculez la fréquence de la lumière émise quand un électron dans un atome d'hydrogène effectue chacune des transitions suivantes.
- $n = 4 \rightarrow n = 3$.
 - $n = 5 \rightarrow n = 1$.
 - $n = 5 \rightarrow n = 4$.
 - $n = 6 \rightarrow n = 5$.
- D 36.** Un électron dans le niveau $n = 7$ de l'atome d'hydrogène retombe à un niveau d'énergie plus faible, émettant de la lumière de 397 nm. Quelle est la valeur de n du niveau sur lequel retombe l'électron ?
- D 37.** Un électron dans un atome d'hydrogène retombe au niveau $n = 4$, émettant de la lumière de 114 THz. Quelle est la valeur de n du niveau dont provient l'électron ?

Mécanique quantique et atome (3.3)

- F 38.** Qu'arrive-t-il au patron d'interférence si on essaie de déterminer quelle fente l'électron traverse en utilisant un laser placé directement derrière les fentes ?
- F 39.** Calculez la longueur d'onde d'un électron qui se déplace à $1,55 \times 10^5$ m/s.
- F 40.** Un électron a une longueur d'onde de De Broglie de 225 nm. Quelle est la vitesse de l'électron ?

M 41. Calculez la longueur d'onde de De Broglie d'une balle de baseball de 143 g qui se déplace à 153 km/h. Pourquoi la nature ondulatoire de la matière n'est-elle pas importante en ce qui concerne la balle ?

M 42. Un pistolet de calibre 0,22 tire une balle de 27 g à une vitesse de 765 m/s. Calculez la longueur d'onde de De Broglie de la balle. La nature ondulatoire de la matière est-elle importante en ce qui concerne les balles ?

Orbitales, niveaux et sous-niveaux (3.4 et 3.5)

F 43. Faites un schéma des orbitales $1s$ et $2p$. En quoi les orbitales $2s$ et $3p$ diffèrent-elles des orbitales $1s$ et $2p$?

F 44. Faites un schéma des orbitales $3d$. En quoi les orbitales $2s$ et $4d$ diffèrent-elles des orbitales $3d$?

F 45. Quel électron est, en moyenne, plus près du noyau : un électron dans une orbitale $2s$ ou un électron dans une orbitale $3s$?

F 46. Quel électron est, en moyenne, plus loin du noyau : un électron dans une orbitale $3p$ ou un électron dans une orbitale $4p$?

F 47. Qu'entend-on par *électrons de valence* ? En quoi cela influence-t-il le comportement de l'atome ?

F 48. Donnez la distribution des électrons dans les niveaux des atomes des éléments suivants : sodium, carbone, hélium, soufre.

F 49. Pour chacun des éléments de l'exercice 48, donnez la configuration électronique (niveaux et sous-niveaux).

Problèmes récapitulatifs

M 59. Les rayonnements ultraviolets et ceux de plus petites longueurs d'onde peuvent endommager les molécules biologiques parce qu'elles transportent suffisamment d'énergie pour briser les liaisons dans les molécules. Il faut 348 kJ/mol pour rompre une liaison carbone-carbone. Quelle est la plus grande longueur d'onde qui possède assez d'énergie pour rompre de telles liaisons ?

M 60. L'œil humain contient une molécule appelée 11-*cis*-rétinal qui change de conformation lorsqu'elle est frappée par une lumière d'énergie suffisante. Le changement de conformation déclenche une série d'événements à l'issue desquels un signal électrique est émis et envoyé au cerveau. L'énergie minimale requise pour changer la conformation du 11-*cis*-rétinal est d'environ 164 kJ/mol. Calculez la plus grande longueur d'onde visible par l'œil humain.

D 61. Une feuille verte possède une surface de 2,50 cm². Si le rayonnement solaire est de 1000 W/m², combien cette feuille reçoit-elle de photons chaque seconde ? Donnez trois chiffres significatifs et supposez que la longueur d'onde moyenne du rayonnement solaire est de 504 nm.

D 62. Dans une technique utilisée pour l'analyse des surfaces appelée spectroscopie des électrons Auger (AES), des électrons sont accélérés vers une surface métallique. En arrivant sur la plaque métallique, les électrons provoquent l'émission d'électrons secondaires, appelés électrons Auger. L'énergie cinétique des électrons Auger dépend de la composition de la surface. La présence d'atomes d'oxygène sur la surface donne naissance à des électrons Auger dont l'énergie cinétique est environ de 506 eV. Quelle est la longueur d'onde de De Broglie de tels électrons ?

$$\left[E_c = \frac{1}{2}mv^2; 1 \text{ électron volt (eV)} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} \right]$$

D 50. À quoi ressembleraient les résultats en spectroscopie photoélectronique d'un échantillon gazeux de soufre ?

Nombres quantiques (3.6)

F 51. Quelles sont les valeurs possibles de l pour chaque valeur de n ?
(a) 1. (b) 2. (c) 3. (d) 4.

F 52. Quelles sont les valeurs possibles de m_l pour chaque valeur de l ?
(a) 0. (b) 1. (c) 2. (d) 3.

F 53. Pour le niveau $n = 3$, donnez toutes les valeurs possibles de l et de m_l . Combien d'orbitales le niveau $n = 3$ contient-il ?

F 54. Pour le niveau $n = 4$, donnez toutes les valeurs possibles de l et de m_l . Combien d'orbitales le niveau $n = 4$ contient-il ?

F 55. Quelles sont les valeurs possibles de m_s ?

F 56. Que désigne chaque valeur possible de m_s dans le problème 55 ?

F 57. Quel ensemble de nombres quantiques ne peut pas exister pour déterminer une orbitale ?

(a) $n = 2, l = 1, m_l = -1$.

(b) $n = 3, l = 2, m_l = 0$.

(c) $n = 3, l = 3, m_l = 2$.

(d) $n = 4, l = 3, m_l = 0$.

F 58. Quelles combinaisons de n et de l représentent des orbitales réelles et lesquelles sont erronées ?

(a) $1s$.

(b) $2p$.

(c) $4s$.

(d) $2d$.

D 63. Un photon de rayon X dont la longueur d'onde est de 0,989 nm frappe une surface et en arrache un électron qui s'éloigne ensuite à une certaine vitesse. L'énergie cinétique de l'électron émis est de 969 eV. Quelle est l'énergie (qui liait l'électron à son noyau) en kJ/mol ?

$$\left[E_c = \frac{1}{2}mv^2; 1 \text{ électron volt (eV)} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} \right]$$

M 64. L'ionisation consiste à arracher un électron d'un atome. Combien d'énergie faut-il pour ioniser un atome d'hydrogène dans son état fondamental (ou de plus faible énergie) ? Quelle longueur d'onde de lumière contient assez d'énergie dans un seul photon pour ioniser un atome d'hydrogène ?

M 65. L'énergie requise pour ioniser le sodium est de 496 kJ/mol. Quelle fréquence minimale de la lumière est nécessaire pour ioniser le sodium ?

F 66. Supposons que dans un univers parallèle, les valeurs possibles de l sont des valeurs entières de 0 à n (au lieu de 0 à $n - 1$). En supposant qu'il n'y a pas d'autres différences avec cet univers, combien d'orbitales occuperaient chaque niveau ?

(a) $n = 1$.

(b) $n = 2$.

(c) $n = 3$.

M 67. Supposons que, dans un univers parallèle, les valeurs possibles de m_l sont des valeurs entières incluant 0 qui varient de $-l - 1$ à $l + 1$ (au lieu de simplement $-l$ à $+l$). Combien d'orbitales occuperaient chaque sous-niveau ?

(a) Sous-niveau s . (b) Sous-niveau p . (c) Sous-niveau d .

F 68. L'énergie de liaison (ϕ) des électrons dans un métal est de 193 kJ/mol. Trouvez la fréquence seuil de ce métal.

M 69. Afin qu'une réaction de fusion thermonucléaire de deux deutérons (${}^2_1\text{H}^+$) se produise, les deutérons doivent entrer en collision entre eux à une vitesse d'environ 1×10^6 m/s. Trouvez la longueur d'onde d'un tel deutéron ($1 \text{ u} = 1,661 \times 10^{-24} \text{ g}$).

- D 70.** La vitesse du son dans l'air est de 344 m/s à la température ambiante. La fréquence la plus basse d'un grand tuyau d'orgue est de 30 s^{-1} et la fréquence la plus haute d'un piccolo est de $1,5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Trouvez la différence de longueur d'onde entre ces deux sons.
- D 71.** Une ampoule de 5,00 mL d'une solution de naphthalène 0,100 mol/L dans l'hexane est excitée par un éclair de lumière. Le naphthalène émet 15,5 J d'énergie à une longueur d'onde moyenne de 349 nm. Quel pourcentage des molécules de naphthalène ont émis un photon ?
- D 72.** Un laser produit 20,0 mW de lumière rouge. En 1,00 h, le laser émet $2,29 \times 10^{20}$ photons. Quelle est la longueur d'onde du laser ?
- D 73.** Un laser de 1064 nm consomme 150,0 W de puissance électrique et produit un faisceau de $1,33 \times 10^{19}$ photons par seconde. Avec quelle efficacité, exprimée en pourcentage, ce laser convertit-il la puissance électrique en lumière ?

Problèmes défis

- D 74.** Un électron confiné dans une boîte unidimensionnelle a des niveaux d'énergie donnés par l'équation
- $$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 mL^2}$$
- où n est un nombre quantique dont les valeurs possibles sont 1, 2, 3, etc., m est la masse de la particule et L est la longueur de la boîte (la masse d'un électron est de $9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$).
- (a) Calculez les énergies des niveaux $n = 1$, $n = 2$ et $n = 3$ pour un électron dans une boîte d'une longueur de 155 pm.
- (b) Calculez la longueur d'onde de la lumière requise pour effectuer une transition de $n = 1 \rightarrow n = 2$ et de $n = 2 \rightarrow n = 3$. Dans quelle région du spectre électromagnétique ces longueurs d'onde se retrouvent-elles ?
- D 75.** L'énergie d'une molécule en vibration est quantifiée de façon semblable à l'énergie d'un électron dans l'atome d'hydrogène. Les niveaux d'énergie d'une molécule en vibration sont donnés par l'équation
- $$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$
- où n est le nombre quantique dont les valeurs possibles sont 1, 2, 3, etc., et ν est la fréquence de vibration. La fréquence de vibration de HCl est approximativement de $8,85 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Quelle énergie minimale (et la longueur d'onde associée) de lumière est requise pour exciter cette vibration ?
- D 76.** Trouvez la vitesse d'un électron émis par un métal dont la fréquence seuil est de $2,25 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ quand il est exposé à la lumière visible dont la longueur d'onde est de $5,00 \times 10^{-7} \text{ m}$.
- D 77.** De l'eau est exposée à un rayonnement infrarouge de longueur d'onde $2,8 \times 10^{-4} \text{ cm}$. Supposez que toute la radiation est absorbée et convertie en chaleur. Combien de photons faut-il pour élever de 2,0 K la température de 2,0 g d'eau ?
- D 78.** En 2005, le prix Nobel de physique a été attribué, en partie, à des scientifiques qui ont produit des impulsions lumineuses ultra-courtes. Ces impulsions sont importantes dans les mesures mettant en jeu de très courtes périodes de temps. Un défi dans la réalisation de ces impulsions est le principe d'incertitude qui peut s'énoncer par rapport à l'énergie et au temps comme étant $\Delta E \Delta t > h/4\pi$. Quelle est l'incertitude de l'énergie (ΔE) associée à une impulsion rapide de lumière laser qui dure seulement 5,0 femtosecondes (fs) ? Supposez que l'extrémité de basse énergie de l'impulsion a une longueur d'onde de 722 nm. Quelle est la longueur d'onde de l'extrémité d'énergie élevée de l'impulsion qui n'est limitée que par le principe d'incertitude ?
- D 79.** Un métal dont la fréquence seuil est $6,71 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ émet un électron avec une vitesse de $6,95 \times 10^5 \text{ m/s}$ lorsqu'un rayonnement de $1,10 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ frappe ce métal. Utilisez ces données pour calculer la masse de l'électron :
- $$E_c = \frac{1}{2} m v^2; 1 \text{ électron volt (eV)} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Problèmes conceptuels

- F 80.** Quel énoncé est un exemple de la loi des proportions multiples ? Expliquez votre choix.
- (a) On trouve que deux échantillons différents d'eau ont le même rapport de l'hydrogène à l'oxygène.
- (b) Lorsque l'hydrogène et l'oxygène réagissent pour former de l'eau, la masse d'eau formée est exactement égale à la masse d'hydrogène et d'oxygène qui ont réagi.
- (c) Le rapport de masse entre l'oxygène et l'hydrogène dans l'eau est de 8:1. Le rapport de masse entre l'oxygène et l'hydrogène dans le peroxyde d'hydrogène (un composé qui ne contient que de l'hydrogène et de l'oxygène) est de 16:1.
- M 81.** Expliquez la différence entre le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène et celui de la mécanique quantique. Le modèle de Bohr est-il conforme au principe d'incertitude de Heisenberg ?
- M 82.** La lumière émise par une de ces transitions électroniques ($n = 4 \rightarrow n = 3$ ou $n = 3 \rightarrow n = 2$) dans l'atome d'hydrogène a causé l'effet photoélectrique dans un métal donné, alors que la lumière de l'autre transition ne l'a pas fait. Quelle transition a pu causer l'effet photoélectrique et pourquoi ?
- F 83.** Quelle transition dans l'atome d'hydrogène donnera naissance à de la lumière émise avec la plus grande longueur d'onde ?
- (a) $n = 4 \rightarrow n = 3$.
- (b) $n = 2 \rightarrow n = 1$.
- (c) $n = 3 \rightarrow n = 2$.
- M 84.** Dans chacune des expériences suivantes, déterminez si on observe un patron d'interférence de l'autre côté des fentes.
- (a) Un faisceau d'électrons est dirigé vers deux fentes rapprochées. Un faisceau produit par un laser est placé à proximité de chaque fente pour déterminer quand un électron traverse la fente.
- (b) Un faisceau lumineux de haute intensité est dirigé vers deux fentes rapprochées.
- (c) Plusieurs coups de fusil sont tirés sur un mur solide contenant deux fentes rapprochées. (Les balles qui traversent les fentes formeront-elles un patron d'interférence de l'autre côté du mur solide ?)

