

MODULO

CHIMIE GÉNÉRALE

Eddy Flamand
Jean-Luc Allard

3^e édition



CHARBON



GRAPHITE



DIAMANT



Modulo
en ligne

www.groupemodulo.com

CHIMIE GÉNÉRALE

Eddy Flamand
Cégep de Jonquière

Jean-Luc Allard
Collège Jean-de-Brébeuf

3^e édition



MODULO

Nous reconnaissons l'aide financière du gouvernement du Canada par l'entremise du Programme d'aide au développement de l'industrie de l'édition (PADIE) pour nos activités d'édition.

Catalogage avant publication de Bibliothèque et Archives nationales du Québec et Bibliothèque et Archives Canada

Flamand, Eddy

Chimie générale

3e éd.

Comprend des réf. bibliogr. et un index.

Pour les étudiants du niveau collégial.

ISBN 978-2-89650-109-0

1. Chimie physique et théorique. 2. Réactions chimiques. 3. Liaisons chimiques.
4. Structure chimique. 5. Chimie physique et théorique - Problèmes et exercices.

I. Allard, Jean-Luc. II. Titre.

QD453.3.F52 2009

541

C2009-940359-5

Équipe de production

Éditeur: Sylvain Garneau

Chargée de projet: Renée Théorêt

Révision linguistique: Monique Tanguay

Correction d'épreuves: Manon Lewis

Montage: Suzanne L'Heureux

Coordination de la mise en pages: Marguerite Gouin

Maquette: Marguerite Gouin

Couverture: Marguerite Gouin

Recherche photos: Julie Saindon

Gestion des droits: Gisèle Séguin

MODULO

*Groupe Modulo est membre de
l'Association nationale des éditeurs de livres.*

Chimie générale, 3^e édition

(1^{re} édition, 2000; 2^e édition, 2004)

© Groupe Modulo, 2010

233, avenue Dunbar

Mont-Royal (Québec)

CANADA H3P 2H4

Téléphone: 514 738-9818 / 1 888 738-9818

Télécopieur: 514 738-5838 / 1 888 273-5247

Site Internet: www.groupemodulo.com

Dépôt légal — Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2009

Bibliothèque et Archives Canada, 2009

ISBN 978-2-89650-109-0

L'éditeur a fait tout ce qui était en son pouvoir pour retrouver les copyrights. On peut lui signaler tout renseignement menant à la correction d'erreurs ou d'omissions.

Il est illégal de reproduire ce livre en tout ou en partie, par n'importe quel procédé, sans l'autorisation de la maison d'édition ou d'une société dûment mandatée.

Imprimé au Canada

1 2 3 4 5 13 12 11 10 09



AVANT-PROPOS

Le domaine de la chimie générale est vaste et composé de sujets si diversifiés qu'il est parfois difficile de faire ressortir les liens qui les unissent. C'est pourtant ce que nous nous sommes efforcés de faire en exposant graduellement le contenu de façon à établir les liens entre les notions au fur et à mesure que l'élève se les approprie. Ainsi, nous ne cherchons pas à épuiser certains sujets tels que la structure atomique et les liaisons chimiques dès leur présentation. Ces sujets sont plutôt repris dans plusieurs chapitres, ce qui permet un meilleur approfondissement.

CONTENU DE L'OUVRAGE

Chimie générale, 3^e édition vous propose une nouvelle présentation, plus claire et plus moderne. Elle offre une meilleure visualisation des éléments importants et fait mieux ressortir les différentes rubriques, les exemples et les exercices. Elle propose également une importante mise à jour du contenu avec enrichissements, explications supplémentaires et précisions de certaines notions.

On peut considérer que *Chimie générale*, 3^e édition comprend quatre parties, bien que cela ne soit pas clairement indiqué dans l'ouvrage. La première, constituée des quatre premiers chapitres, réunit l'essentiel des notions fondamentales de la chimie dite classique, soit la place de la chimie dans les sciences de la nature, l'expression des unités et des chiffres significatifs ainsi que leur usage dans les calculs, le premier modèle atomique et les travaux qui lui ont donné naissance (ce qui permet d'aborder les propriétés des gaz et les transformations chimiques), et enfin la stœchiométrie. Nous avons voulu présenter ces concepts le plus rapidement possible pour que l'élève soit à l'aise dès ses premiers travaux au laboratoire et qu'il ait du même coup un bon aperçu de la nature de la chimie.

La deuxième partie, qui comprend les chapitres 5 et 6, présente le modèle atomique moderne, cœur de l'ouvrage, et les propriétés des éléments qui en découlent. Dans la troisième partie (chapitres 7, 8 et 9), la grande diversité des espèces chimiques est mise en lumière par la description des différents modèles de liaisons chimiques. La structure électronique d'une espèce chimique, élaborée à partir du modèle atomique, est ensuite associée à son arrangement spatial. Enfin, le dernier chapitre prépare la transition vers le deuxième cours de chimie du programme au collégial en intégrant de nombreuses notions des chapitres précédents et quelques éléments de thermodynamique pour expliquer des propriétés macroscopiques des substances.

STRUCTURE DES CHAPITRES

Chaque chapitre est organisé selon un schéma unique pour assurer à l'élève l'apprentissage structuré nécessaire au développement maximal de la pensée formelle. Il est en effet essentiel que la hiérarchie des notions et des concepts chimiques fasse partie de sa structure mentale, une fois le cours terminé.

OBJECTIFS, ORGANIGRAMME ET INTRODUCTION

Les objectifs sont présentés sous forme de questions pour aider l'élève à se situer par rapport au contexte d'apprentissage et à avoir à l'esprit les compétences générales qu'il lui faudra acquérir en étudiant le chapitre. Ces objectifs sont étroitement reliés à un organigramme des notions exposées dans le chapitre de façon à favoriser, dès le départ, la formation d'un schéma cognitif intégrateur. Enfin, l'élève trouvera exposées dans l'introduction les principales notions à l'étude, présentées selon l'ordre de l'organigramme, ainsi que les relations qu'elles entretiennent entre elles et avec celles des chapitres antérieurs.

EXPOSÉ, MOTS DU GLOSSAIRE, EXEMPLES ET EXERCICES

Les notions sont illustrées par des exemples, au fil de l'exposé. En outre, les notions ou les suites de calculs plus difficiles à saisir font l'objet d'une démarche beaucoup plus détaillée accompagnée d'exemples particuliers et faciles à repérer. Les exemples étant toujours suivis d'exercices, l'élève peut contrôler son apprentissage et évaluer son degré de compréhension tout au long du chapitre. Généralement, cette vérification est aisée, car le niveau de difficulté de ces exercices est peu élevé. Dans cette 3^e édition, 37 nouveaux exercices de ce type ont été ajoutés.

Les mots qui font l'objet d'une définition sont mis en évidence à leur première occurrence dans le texte et immédiatement définis en marge, ce qui favorise le renforcement. L'élève les retrouvera également regroupés dans le glossaire à la fin de l'ouvrage.

Nous avons utilisé la couleur dans les figures pour faire ressortir certains éléments et mieux étayer les explications du texte. De même, des rubriques «Saviez-vous que...?» ont été ajoutées pour illustrer des éléments, des composés ou des réactions chimiques, et des rubriques «Connaissez-vous...?», pour présenter des scientifiques dont les recherches ont été marquantes.

Nous avons aussi, dans certains exposés, présenté les «zones grises» de la chimie, car l'élève croit souvent à tort que tout ce qui est scientifique est bien tranché. Nous avons donc soulevé quelques sujets de désaccord au sein de la communauté scientifique, comme la présentation du tableau périodique, l'expression des structures de résonance et l'application du concept de l'hybridation des orbitales. Nous espérons ainsi assurer une transition harmonieuse entre les ordres secondaire et universitaire.

«UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE»

Les concepts de chimie générale sont souvent abstraits et leur rattachement au concret et à la réalité macroscopique qu'ils expliquent n'est pas toujours évident, bien au contraire. C'est pourquoi nous avons inséré des rubriques «Un peu de culture... chimique» dans tous les chapitres. Ces rubriques permettent d'approfondir certaines notions, de relier des concepts avec des réalités macroscopiques ou de sortir parfois du contexte proprement dit en l'élargissant. Elles constituent, en quelque sorte, une ouverture sur le monde de la chimie et sur des domaines qui lui sont très proches. Dans cette 3^e édition, on a ajouté plusieurs nouvelles rubriques de ce type et mis à jour plusieurs des rubriques existantes.

RÉSUMÉS

Les résumés intitulés «Le chapitre en un clin d'œil» sont réalisés sous forme de schémas ou de tableaux synoptiques. Ainsi, l'élève peut visualiser l'essentiel des notions ainsi que, le cas échéant, les exemples appropriés. À la veille d'un examen, nous croyons que ces tableaux et schémas de fin de chapitre, à la fois intégrateurs et détaillés, seront d'une très grande utilité.

QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES

Des questions et des exercices supplémentaires regroupés par section terminent chaque chapitre. Les exercices sont présentés selon trois niveaux de difficulté identifiés par des couleurs différentes. Cette gradation permettra ainsi à l'élève qui le désire de relever quelques défis, ce qui nous semble très formateur pour celui qui veut parfois se dépasser. Tous les chapitres comprennent aussi des exercices récapitulatifs et au moins un exercice défi, ce dernier présentant, comme son nom l'indique, un niveau de difficulté supérieur. Nous croyons que les exercices soumis sont en nombre suffisant et qu'ils permettront à l'élève de bien mesurer son apprentissage. Enfin, nous n'avons pas posé de questions sur les notions proprement dites définies à l'intérieur du chapitre.

Il nous semble en effet essentiel que l'élève, à cette étape de son développement intellectuel, à l'aube des études universitaires, se prenne en main et contrôle lui-même son assimilation des notions élémentaires.

SOURCES DES DONNÉES

Les valeurs des masses atomiques figurant dans la liste alphabétique des éléments à la fin de l'ouvrage sont tirées du site Web de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) à l'adresse suivante : <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/>. Ces valeurs sont parues en juin et août 2007. Elles ont été réduites à quatre chiffres significatifs dans le tableau périodique.

La plupart des constantes physiques et des données des tableaux proviennent du *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (86^e édition, 2005). Pour celles qui ne figurent pas dans ce dernier ouvrage et qui donnent lieu à diverses interprétations selon les auteurs, notamment les rayons atomiques et ioniques, nous avons retenu les valeurs données dans *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, de J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, publié chez Harper Collins (New York, 1993).

REMERCIEMENTS

Nos remerciements très sincères s'adressent d'abord à Madame Marie Therrien du Collège François-Xavier Garneau pour ses précieux conseils et pour la rédaction des nouveaux exercices qui suivent les exemples au fil du texte, et à Monsieur Nabil Ketata du Cégep de l'Outaouais pour ses commentaires et son analyse de cette 3^e édition. Merci à tous les autres enseignants qui, au fil des dernières années, nous ont fait part de leurs remarques et de leurs commentaires.

Merci également à Madame Josée Debigaré, du Cégep de Lévis-Lauzon, qui a collaboré étroitement à la production des deux premières éditions de l'ouvrage, ainsi qu'aux enseignants des divers collèges qui ont été consultés pour la deuxième édition : Monsieur Denis Bilodeau du Cégep de Saint-Hyacinthe, Monsieur Ghislain Chabot du Collège de Sherbrooke, Monsieur Laurent Chénard du Cégep de Rimouski, Madame Suzie Larose du Collège de Shawinigan et Monsieur Claudio Marrano du Collège Jean-de-Brébeuf.

Et pour terminer, nous remercions chaleureusement Madame Renée Théorêt, chargée de projet, Sylvain Garneau, éditeur, et l'équipe de production de Modulo, avec qui nous n'en sommes plus à notre première collaboration, pour leur excellent travail.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--------------|-----|
| AVANT-PROPOS | III |
|--------------|-----|

| | |
|---------------|---|
| REMERCIEMENTS | V |
|---------------|---|

CHAPITRE 1

| | |
|----------------------------------------|---|
| DÉVELOPPEMENT ET MÉTHODES DE LA CHIMIE | 1 |
|----------------------------------------|---|

| | |
|-----------------------------------------|---|
| 1.1 LA CHIMIE ET LES SCIENCES PHYSIQUES | 2 |
|-----------------------------------------|---|

| | |
|--------------------------|---|
| 1.1.1 Objet de la chimie | 2 |
|--------------------------|---|

| | |
|----------------------------|---|
| Structuration de l'Univers | 3 |
|----------------------------|---|

| | |
|-------------------|---|
| Rôle de la chimie | 5 |
|-------------------|---|

| | |
|---------------------------------------|---|
| Rôle des autres sciences de la nature | 5 |
|---------------------------------------|---|

| | |
|------------------------------------------------------|---|
| 1.1.2 Moments marquants dans l'histoire de la chimie | 5 |
|------------------------------------------------------|---|

| | |
|-----------------------------------|---|
| Fondements de la chimie classique | 5 |
|-----------------------------------|---|

| | |
|----------------------------------------|---|
| Découverte des particules subatomiques | 6 |
|----------------------------------------|---|

| | |
|--------------------------------------------|---|
| Émergence du modèle de la chimie quantique | 6 |
|--------------------------------------------|---|

| | |
|-------------------------------------|---|
| Développements récents de la chimie | 6 |
|-------------------------------------|---|

UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE

| | |
|--------------------------------------------------------|---|
| <i>Les premiers chimistes étaient des philosophes!</i> | 7 |
|--------------------------------------------------------|---|

| | |
|-------------------------------------------------|---|
| <i>Le travail du chimiste: un vaste domaine</i> | 8 |
|-------------------------------------------------|---|

| | |
|--------------------------------|---|
| 1.1.3 La démarche scientifique | 9 |
|--------------------------------|---|

| | |
|----------------------|---|
| Méthode scientifique | 9 |
|----------------------|---|

| | |
|--------------------------|----|
| Un exemple d'application | 10 |
|--------------------------|----|

| | |
|------------------------------------------------|----|
| L'importance du raisonnement et de l'intuition | 10 |
|------------------------------------------------|----|

| | |
|---------------------------------|----|
| 1.2 UNITÉS DE MESURE ET CALCULS | 11 |
|---------------------------------|----|

| | |
|-----------------------------------------|----|
| 1.2.1 Unités de base et unités dérivées | 11 |
|-----------------------------------------|----|

| | |
|------------------------------|----|
| 1.2.2 Notation exponentielle | 13 |
|------------------------------|----|

UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Les nanotechnologies: une révolution du même ordre que celle de l'informatique</i> | 14 |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|

| | |
|---------------------------------------------------------|----|
| 1.2.3 Incertitude des mesures et chiffres significatifs | 15 |
|---------------------------------------------------------|----|

| | |
|------------------------------------------------------|----|
| 1.2.4 Calculs élémentaires et chiffres significatifs | 17 |
|------------------------------------------------------|----|

| | |
|--------------------------|----|
| Addition et soustraction | 17 |
|--------------------------|----|

| | |
|----------------------------|----|
| Multiplication et division | 17 |
|----------------------------|----|

| | |
|--------------------------------|----|
| Utilisation de la calculatrice | 17 |
|--------------------------------|----|

| | |
|----------------------------|----|
| 1.3 ANALYSE DIMENSIONNELLE | 18 |
|----------------------------|----|

| | |
|------------------------------|----|
| LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL | 20 |
|------------------------------|----|

| | |
|----------------------------------------|----|
| QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES | 22 |
|----------------------------------------|----|

CHAPITRE 2

| | |
|-------------------------------|----|
| MODÈLE ATOMIQUE DE LA MATIÈRE | 25 |
|-------------------------------|----|

| | |
|------------------------------------------------------|----|
| 2.1 MÉLANGES, SUBSTANCES PURES, ÉLÉMENTS ET COMPOSÉS | 26 |
|------------------------------------------------------|----|

| | |
|---------------------------|----|
| 2.1.1 États de la matière | 26 |
|---------------------------|----|

| | |
|------------------------------------|----|
| 2.1.2 Mélanges et substances pures | 27 |
|------------------------------------|----|

| | |
|----------------------------|----|
| 2.1.3 Éléments et composés | 28 |
|----------------------------|----|

| | |
|-------------------------------|----|
| 2.2 PREMIÈRE THÉORIE ATOMIQUE | 29 |
|-------------------------------|----|

| | |
|---------------------------------------|----|
| 2.2.1 Lois fondamentales de la chimie | 29 |
|---------------------------------------|----|

| | |
|----------------------------------|----|
| 2.2.2 Théorie atomique de Dalton | 32 |
|----------------------------------|----|

| | |
|---------------------------------|----|
| Limites de la théorie de Dalton | 33 |
|---------------------------------|----|

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3 CARACTÉRISTIQUES FONDAMENTALES DE L'ATOME | 34 |
| 2.3.1 Découverte de l'électron | 34 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les mesures dans l'infiniment petit: la physique à la rescousse</i> | 36 |
| 2.3.2 La découverte des particules nucléaires | 36 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Le plasma: une autre révolution pour les écrans d'ordinateurs et de téléviseurs</i> | 39 |
| 2.4 STRUCTURE DES ATOMES ET TABLEAU PÉRIODIQUE | 39 |
| 2.4.1 Isotopes et masse atomique | 40 |
| Numéro atomique | 40 |
| Nombre de masse | 40 |
| Masse atomique | 41 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>La radioactivité et la radiothérapie: un aspect positif de l'énergie nucléaire</i> | 43 |
| 2.4.2 Caractéristiques du tableau périodique | 43 |
| 2.5 LIAISON ET FORMULE CHIMIQUES | 44 |
| 2.5.1 Formation des ions monoatomiques | 46 |
| 2.5.2 Liaison ionique et formule chimique | 47 |
| 2.5.3 Liaison covalente et formule chimique | 47 |
| Liaison covalente entre deux atomes identiques | 48 |
| Liaison covalente entre atomes différents | 49 |
| 2.6 NOMENCLATURE DES ESPÈCES CHIMIQUES | 49 |
| 2.6.1 Nomenclature des composés ioniques binaires | 49 |
| Noms des cations monoatomiques | 49 |
| Noms des anions monoatomiques | 50 |
| Noms des composés ioniques binaires | 50 |
| 2.6.2 Nomenclature des composés ioniques formés de cations et d'anions polyatomiques | 51 |
| Noms des anions et des cations polyatomiques | 51 |
| Noms des composés ioniques formés d'ions polyatomiques | 51 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>La nomenclature chimique: un consensus difficile à atteindre</i> | 52 |
| 2.6.3 Nomenclature des composés covalents | 52 |
| LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL | 54 |
| QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES | 56 |

CHAPITRE 3

| | |
|-----------------------------------------------|-----------|
| RÉACTIONS CHIMIQUES: ASPECT QUALITATIF | 61 |
| 3.1 ÉQUATIONS CHIMIQUES | 62 |
| 3.1.1 Notation d'une équation chimique | 62 |
| 3.1.2 Équilibrage d'une équation chimique | 63 |
| 3.2 RÉACTIONS D'OXYDORÉDUCTION | 67 |
| 3.2.1 Oxydation et réduction | 67 |
| 3.2.2 Nombre d'oxydation | 68 |
| Repérage d'une réaction d'oxydoréduction | 70 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.3 RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES | 72 |
| 3.3.1 Notion d'acide et de base | 72 |
| Les acides | 72 |
| Les bases | 73 |
| 3.3.2 Nomenclature des acides | 73 |
| 3.3.3 Nomenclature des bases | 74 |
| 3.3.4 Réaction acido-basique | 74 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les pluies acides : toujours présentes dans l'environnement</i> | 75 |
| 3.4 AUTRE SYSTÈME DE CLASSIFICATION DES RÉACTIONS | 76 |
| 3.4.1 Réaction de combinaison | 76 |
| Réaction de combinaison d'espèces chimiques polyatomiques | 76 |
| Réaction de combinaison en solution aqueuse | 76 |
| 3.4.2 Réaction de décomposition | 77 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Une réaction de décomposition utile : l'azoture de sodium dans les coussins gonflables</i> | 78 |
| 3.4.3 Réaction de substitution | 78 |
| Substitution d'un métal par un autre métal | 78 |
| Substitution d'un non-métal par un métal et vice versa | 78 |
| Substitution d'un non-métal ou d'un métalloïde par un autre non-métal | 79 |
| 3.4.4 Réaction de double substitution | 79 |
| LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL | 80 |
| QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES | 82 |
| CHAPITRE 4 | |
| RÉACTIONS CHIMIQUES : ASPECT QUANTITATIF | 85 |
| 4.1 MOLE ET MASSE MOLAIRE | 86 |
| 4.1.1 Valeur de la mole | 86 |
| 4.1.2 Équivalences entre mole, masse molaire et masse atomique | 87 |
| Calcul du nombre de moles et de la masse molaire d'une espèce chimique | 87 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>La détermination du nombre d'Avogadro</i> | 88 |
| 4.2 FORMULE EMPIRIQUE ET FORMULE MOLÉCULAIRE | 92 |
| 4.2.1 Formule empirique | 92 |
| 4.2.2 Formule moléculaire | 97 |
| 4.3 LOIS DES GAZ ET VOLUME MOLAIRE | 98 |
| 4.3.1 Généralités | 98 |
| 4.3.2 Vers la loi générale des gaz | 99 |
| Loi de Boyle-Mariotte | 99 |
| Loi de Charles | 101 |
| Loi d'Avogadro | 102 |
| Loi générale des gaz | 102 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les gaz à effet de serre : des conséquences catastrophiques ?</i> | 103 |
| Équation des gaz parfaits | 104 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les fluides supercritiques : des propriétés étonnantes</i> | 107 |
| 4.3.3 Loi de Dalton | 108 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.4 CALCULS STœCHIONIOMETRIQUES | 110 |
| 4.4.1 Principes des calculs stœchiométriques | 110 |
| 4.4.2 Rendement d'une réaction | 112 |
| 4.4.3 Calculs stœchiométriques sans équation chimique | 113 |
| 4.4.4 Réactif en excès et réactif limitant | 116 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Propulsion des véhicules spatiaux : éviter les excès !</i> | 118 |
| LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL | 119 |
| QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES | 122 |
| CHAPITRE 5 | |
| STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES | 129 |
| 5.1 RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET ÉNERGIE | 130 |
| 5.1.1 Ondes électromagnétiques | 130 |
| 5.1.2 Énergie d'un rayonnement | 132 |
| 5.2 SPECTRE ATOMIQUE ET MODÈLE DE BOHR | 134 |
| 5.2.1 Spectres atomiques | 134 |
| Spectre de l'hydrogène | 135 |
| 5.2.2 Niveau d'énergie et modèle atomique de Bohr | 137 |
| Postulats de Bohr | 137 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Le laser : les électrons se concertent !</i> | 141 |
| 5.3 MODÈLE DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE ET DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE | 142 |
| 5.3.1 Dualité onde-corpuscule | 142 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Le microscope électronique : l'électron est bien une onde</i> | 143 |
| 5.3.2 Principe d'incertitude de Heisenberg | 144 |
| 5.3.3 Modèle atomique de la mécanique quantique | 146 |
| 5.4 NOMBRES QUANTIQUES ET ORBITALES ATOMIQUES | 147 |
| 5.4.1 Nombre quantique principal, n | 147 |
| 5.4.2 Nombre quantique secondaire, l | 147 |
| 5.4.3 Nombre quantique magnétique, m_l | 148 |
| 5.4.4 Nombre quantique de spin, m_s | 149 |
| 5.4.5 Détermination de l'état quantique d'un électron | 150 |
| 5.5 CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES | 150 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les modèles atomiques : une « personnalité » de plus en plus complexe de l'électron</i> | 151 |
| 5.5.1 Système codé de désignation des orbitales | 152 |
| 5.5.2 Classement énergétique des orbitales | 153 |
| 5.5.3 Remplissage des orbitales | 154 |
| Principe du <i>aufbau</i> | 154 |
| Principe d'exclusion de Pauli | 155 |
| Règle de Hund | 155 |
| 5.5.4 Configuration électronique | 155 |
| Anomalies du remplissage des orbitales d et f | 157 |
| Quelques remarques sur le regroupement des éléments | 158 |

| | |
|-----------------------------------------------|------------|
| LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL | 159 |
| QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES | 162 |

CHAPITRE 6**PROPRIÉTÉS PÉRIODIQUES DES ÉLÉMENTS** **167**

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 6.1 ÉLECTRONS DE VALENCE | 168 |
| 6.1.1 Définition et détermination à partir du tableau périodique | 169 |
| 6.1.2 Cas particulier des métaux de transition | 170 |
| 6.2 RAYON ATOMIQUE ET RAYON IONIQUE | 171 |
| 6.2.1 Rayon atomique | 171 |
| Évolution du rayon atomique dans le tableau périodique | 172 |
| Charge nucléaire effective | 172 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>La mesure des rayons atomiques grâce aux rayons X!</i> | 174 |
| 6.2.2 Rayon ionique | 175 |
| 6.3 ÉNERGIE D'IONISATION, AFFINITÉ ÉLECTRONIQUE ET ÉLECTRONEGATIVITÉ | 177 |
| 6.3.1 Énergie d'ionisation | 177 |
| Irrégularités | 179 |
| 6.3.2 Affinité électronique | 180 |
| 6.3.3 Électronégativité | 181 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>L'électronégativité: un nouveau concept découlant de données expérimentales</i> | 182 |
| 6.4 TENDANCES GÉNÉRALES DES ÉLÉMENTS DANS LE TABLEAU PÉRIODIQUE | 183 |
| 6.4.1 Hydrogène | 184 |
| 6.4.2 Métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) | 184 |
| 6.4.3 Métaux alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) | 185 |
| 6.4.4 Éléments du groupe 13 (B, Al, Ga, In, Tl) | 186 |
| 6.4.5 Éléments du groupe 14 (C, Si, Ge, Sn, Pb) | 187 |
| 6.4.6 Éléments du groupe 15 (N, P, As, Sb, Bi) | 188 |
| 6.4.7 Éléments du groupe 16 (O, S, Se, Te, Po) | 189 |
| 6.4.8 Halogènes (F, Cl, Br, I, At) | 190 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>L'ozone, une vedette sur son déclin?</i> | 191 |
| 6.4.9 Gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) | 192 |
| 6.4.10 Métaux de transition | 193 |
| LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL | 194 |
| QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES | 198 |

CHAPITRE 7**LIAISONS CHIMIQUES I** **203**

| | |
|-------------------------------------------------|------------|
| 7.1 LIAISON IONIQUE ET LIAISON COVALENTE | 204 |
| 7.2 NOTATION DE LEWIS | 205 |
| 7.3 MOLÉCULES ET IONS POLYATOMIQUES | 206 |
| 7.3.1 Règles et principes mis en jeu | 206 |

| | | |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.3.2 | Molécules diatomiques | 207 |
| 7.3.3 | Molécules formées de trois atomes et plus | 208 |
| | UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| | <i>La spectroscopie moléculaire: un outil indispensable pour rechercher l'arrangement précis des atomes</i> | 210 |
| 7.3.4 | Ions polyatomiques | 212 |
| 7.4 | EXCEPTIONS À LA RÈGLE DE L'OCTET | 214 |
| 7.4.1 | Structures avec un nombre impair d'électrons | 214 |
| 7.4.2 | Structures avec atomes comprenant moins de huit électrons | 215 |
| 7.4.3 | Atomes à plus de huit électrons | 216 |
| | Ions et molécules à plusieurs formules de Lewis | 217 |
| 7.4.4 | Composés des métaux de transition | 218 |
| 7.5 | RÉSONANCE | 219 |
| 7.5.1 | Formule de Lewis et structures de résonance | 220 |
| 7.5.2 | Représentation de l'hybride de résonance | 221 |
| 7.6 | FORMATION DE COMPOSÉS IONIQUES ET CYCLE DE BORN-HABER | 223 |
| 7.6.1 | Composés ioniques formés de deux éléments | 223 |
| 7.6.2 | Cycle de Born-Haber | 223 |
| | LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL | 225 |
| | QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES | 228 |
| CHAPITRE 8 | | |
| | GÉOMÉTRIE DES STRUCTURES CHIMIQUES | 233 |
| 8.1 | THÉORIE DE LA RÉPULSION DES PAIRES D'ÉLECTRONS DE VALENCE | 234 |
| 8.1.1 | Principes de la théorie | 234 |
| 8.1.2 | Application de la théorie | 235 |
| 8.2 | PRÉDICTION DES CONFIGURATIONS DES MOLÉCULES ET DES IONS POLYATOMIQUES | 237 |
| 8.2.1 | Atome central ne comprenant que des paires d'électrons liants | 237 |
| 8.2.2 | Atome central comprenant des électrons liants et un doublet d'électrons libres | 240 |
| 8.2.3 | Atome central comprenant des électrons liants et plusieurs doublets d'électrons libres | 244 |
| 8.2.4 | Classement des types de configurations | 246 |
| 8.2.5 | Structures complexes | 248 |
| 8.3 | POLARITÉ DES LIAISONS CHIMIQUES ET DES MOLÉCULES | 248 |
| 8.3.1 | Polarité des liaisons chimiques | 248 |
| | UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| | <i>Les polymères issus de l'éthène et de ses dérivés: bien présents dans notre quotidien</i> | 249 |
| | <i>Un arrangement spatial déterminant: le cisplatine et la chimiothérapie du cancer</i> | 250 |
| | Moment dipolaire | 250 |
| | Liaison covalente, polaire et ionique | 251 |
| 8.3.2 | Polarité des molécules | 252 |
| | LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL | 256 |
| | QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES | 259 |

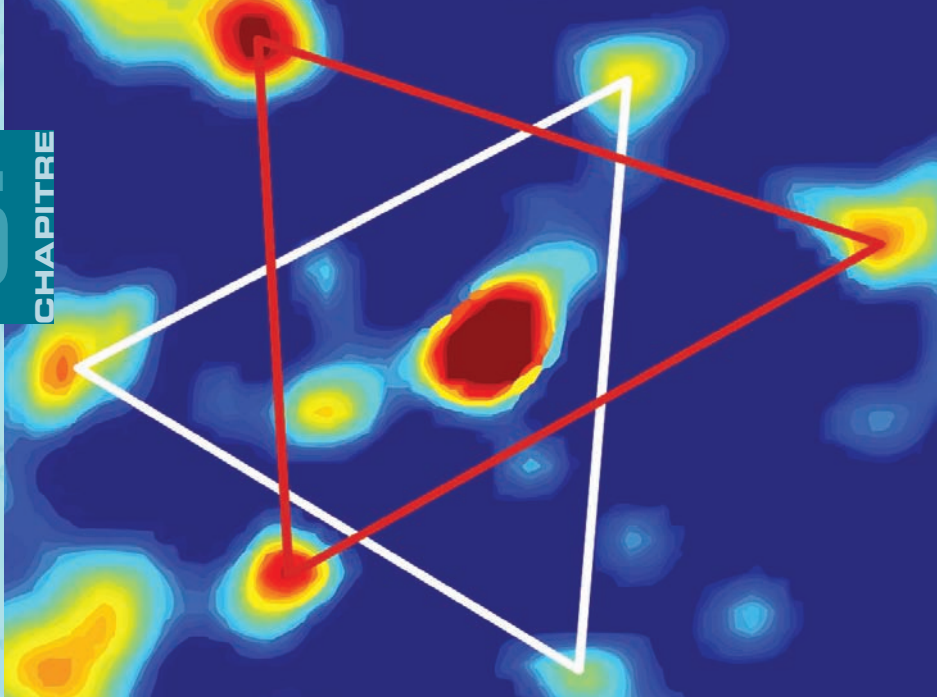
CHAPITRE 9

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| LIAISONS CHIMIQUES II (THÉORIES QUANTIQUES) | 263 |
| 9.1 THÉORIE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES | 264 |
| 9.1.1 Orbitales atomiques et orbitales moléculaires | 265 |
| Liaison σ | 265 |
| Liaison π | 266 |
| 9.1.2 Remplissage des orbitales moléculaires et formation de molécules | 267 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les électrons des orbitales antiliantes : en première ligne de la protection solaire</i> | 268 |
| 9.1.3 Cas particulier de l'oxygène moléculaire | 270 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Le contrôle de l'oxygène dans le sang : le rôle des électrons non appariés</i> | 270 |
| 9.2 THÉORIE DES ORBITALES HYBRIDES | 271 |
| 9.2.1 Liaisons σ et π selon le modèle des électrons localisés | 272 |
| 9.2.2 Hybridation des orbitales | 273 |
| 9.2.3 Description des liaisons à l'aide du modèle des orbitales hybrides | 275 |
| Atome central lié à plusieurs atomes d'hydrogène | 275 |
| Atome central lié à d'autres atomes que l'hydrogène par des liaisons σ | 279 |
| Atome central lié à d'autres par une ou plusieurs liaisons multiples | 280 |
| 9.3 LIAISONS DANS LES MÉTAUX ET LES MÉTALLOÏDES | 283 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les modèles de liaisons covalentes : des modèles, rien de plus !</i> | 284 |
| <i>Les électrons en action : les transistors</i> | 285 |
| LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL | 287 |
| QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES | 290 |

CHAPITRE 10

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|------------|
| ÉNERGIE, MATIÈRE ET FORCE DE COHÉSION | 295 |
| 10.1 ÉNERGIE : FORMES ET LOIS | 296 |
| 10.1.1 Énergie et formes d'énergie | 297 |
| Énergie potentielle | 297 |
| Énergie solaire | 297 |
| 10.1.2 Énergie interne et loi de la conservation de l'énergie | 297 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les ressources énergétiques : la fin est-elle proche ?</i> | 299 |
| 10.1.3 Enthalpie de liaison | 300 |
| 10.2 ÉTATS DE LA MATIÈRE ET FORCES MISES EN JEU | 300 |
| 10.2.1 États de la matière | 301 |
| État gazeux | 301 |
| État liquide | 301 |
| État solide | 301 |
| 10.2.2 Nature des forces dans les liquides et les solides | 302 |
| Liaison covalente | 302 |
| Interactions entre les cations et les anions dans les structures ioniques | 302 |
| Liaison métallique | 302 |
| Interactions entre des espèces moléculaires non chargées | 303 |
| Interactions entre des ions et des molécules dans un liquide | 303 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 10.3 SOLIDES ET LIQUIDES IONIQUES ET MÉTALLIQUES | 303 |
| 10.3.1 Types de réseaux cubiques | 303 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les cristaux liquides : d'étranges propriétés et des applications utiles</i> | 304 |
| 10.3.2 Grandeur des forces au sein d'un réseau ionique | 306 |
| 10.3.3 Grandeur des forces dans un réseau métallique | 307 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les supraconducteurs : les extraordinaires matériaux de ce millénaire</i> | 308 |
| 10.4 SOLIDES RÉTICULAIRES ET SOLIDES AMORPHES | 309 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les fibres optiques : une percée technologique grâce aux solides amorphes</i> | 310 |
| 10.5 SOLIDES ET LIQUIDES MOLÉCULAIRES | 311 |
| 10.5.1 Attraction intermoléculaire par dipôles instantanés | 311 |
| 10.5.2 Attraction intermoléculaire par dipôles permanents | 312 |
| 10.5.3 Attraction intermoléculaire par dipôles induits | 314 |
| 10.5.4 Liaisons par pont hydrogène | 315 |
| 10.5.5 Autres interactions au sein des liquides | 317 |
| UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE | |
| <i>Les liaisons par pont hydrogène et les protéines : une association indispensable</i> | 319 |
| 10.6 CHANGEMENTS D'ÉTAT ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES | 319 |
| 10.6.1 Courbe calorimétrique | 319 |
| 10.6.2 Diagramme de phases | 321 |
| Diagramme de phases de l'eau | 321 |
| 10.6.3 Viscosité, tension superficielle et capillarité | 322 |
| Viscosité | 323 |
| Tension superficielle | 323 |
| Capillarité | 324 |
| LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL | 324 |
| QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES | 328 |
| CORRIGÉ | 333 |
| GLOSSAIRE | 385 |
| CRÉDITS PHOTOGRAPHIQUES | 390 |
| INDEX | 391 |



Les atomes sont de plus en plus à notre portée ! Cette image tridimensionnelle d'atomes d'oxygène en témoigne de façon éloquent ; elle a été réalisée par holographie aux neutrons, l'une des particules subatomiques. Une holographie est une méthode de reproduction des images en trois dimensions qui utilise les interférences de deux faisceaux. Les taches lumineuses aux sommets des deux triangles correspondent aux atomes d'oxygène dans un minéral rare, la simpsonite. La structure cristalline du minéral se déploie autour d'un atome d'hydrogène, lequel a dispersé les neutrons qui ont, pour ainsi dire, « illuminé » la structure du cristal de l'intérieur.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

SOMMAIRE

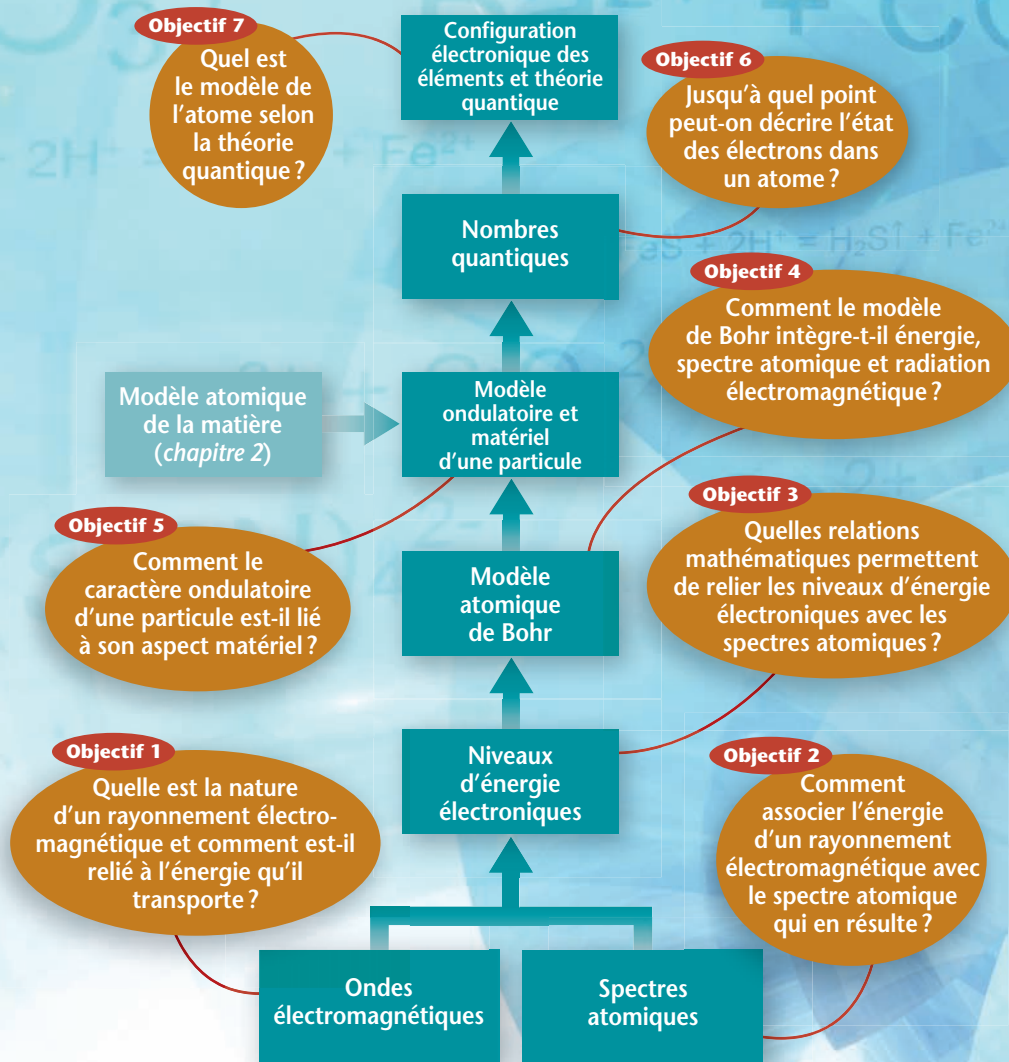
5.1 RAYONNEMENT ÉLECTRO-MAGNÉTIQUE ET ÉNERGIE

5.2 SPECTRE ATOMIQUE ET MODÈLE DE BOHR

5.3 MODÈLE DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE ET DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

5.4 NOMBRES QUANTIQUES ET ORBITALES ATOMIQUES

5.5 CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES



Vous connaissez maintenant les notions de chimie qui permettent de décrire sommairement la composition de la matière, de comprendre la nature des réactions chimiques et d'effectuer les calculs qui leur sont associés. Toutefois, ces notions ne permettent pas de prédire la plupart des propriétés des atomes ni la manière dont ils s'associent pour former des molécules, ce qui constitue l'essentiel de la chimie. Comme nous le verrons dans ce chapitre, c'est surtout la distribution des électrons autour du noyau atomique qui détermine les propriétés des atomes.

Les connaissances actuelles sur l'arrangement électronique des atomes découlent d'abord de la théorie électromagnétique de la lumière, développée au milieu du XIX^e siècle (J.C. Maxwell), puis de l'hypothèse de son caractère discontinu (Max Planck). La relation entre le rayonnement électromagnétique émis par des atomes et l'énergie des électrons qui les composent a conduit ensuite Niels Bohr à émettre l'hypothèse de la discontinuité des niveaux d'énergie : les électrons suivent des orbites fixes. Il devenait désormais possible d'associer un rayonnement électromagnétique à l'énergie des électrons, puisque leur distance précise du noyau atomique pouvait être calculée à partir de leur énergie. Le modèle de Rutherford, selon lequel les électrons ont des orbites aléatoires, devint alors désuet.

Avec l'hypothèse de Broglie selon laquelle des particules matérielles présentent un caractère ondulatoire, le modèle de Bohr déboucha sur la théorie quantique de l'atome. L'énigme de la dualité onde-corpuscule de l'électron trouva sa solution dans l'équation de Schrödinger, équation clé de la théorie quantique. Le concept d'orbitale, qui représente les régions de probabilité de trouver l'électron, a émergé de cette théorie. Désormais, on ne décrit plus l'électron seulement comme une particule : on lui attribue aussi des caractéristiques ondulatoires ; on peut, globalement, l'associer à un nuage électronique de densité variable.

La résolution de l'équation de Schrödinger a aussi débouché sur les nombres quantiques qui donnent des informations précises sur l'état d'un électron, désigné état quantique. Enfin, un système simple de conventions décrit la distribution des électrons dans des cases quantiques ordonnées selon leur niveau d'énergie, eux-mêmes dépendant des valeurs des nombres quantiques. Il en découle des expressions des configurations électroniques propres à chaque élément, à partir desquelles on peut prédire un grand nombre de propriétés.

Le présent chapitre constitue la pierre d'assise de ce cours de chimie générale. En effet, la connaissance des arrangements électroniques dans les atomes permet d'interpréter la plupart des propriétés chimiques des éléments et de prédire leur évolution.

5.1 RAYONNEMENT ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET ÉNERGIE

Au début du XX^e siècle, des découvertes majeures ont amené les scientifiques à développer de nouveaux concepts concernant la structure de l'atome. Cette évolution de la théorie atomique découle des résultats des travaux portant sur l'énergie associée aux rayonnements électromagnétiques ainsi que de ceux traitant des interactions entre ces rayonnements et la matière.

5.1.1 ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES

La forme et le déplacement d'un **rayonnement électromagnétique** (radiation) sont analogues à ceux d'une onde formée par l'impact d'un caillou à la surface d'un lac : des vagues (crêtes et creux), dont l'origine est le point de chute,

Rayonnement électromagnétique : énergie contenue dans les champs électriques et magnétiques d'une onde électromagnétique qui se propage dans l'espace.

se forment et se déplacent à la surface en cercles concentriques. Cependant, l'onde d'un rayonnement se propage dans toutes les directions plutôt que dans un seul plan, comme c'est le cas à la surface d'un lac.

Selon la théorie électromagnétique de la lumière développée par **James Clerck Maxwell**, une onde électromagnétique se caractérise par le déplacement simultané de champs électrique et magnétique oscillants et perpendiculaires. Quatre paramètres en déterminent les propriétés :

- la **longueur d'onde**, λ (lambda)¹, qui représente la distance entre deux crêtes (ou deux creux) consécutifs (*figure 5.1*) ; elle s'exprime en mètre (m) et en ses sous-multiples les plus usuels, c'est-à-dire le micromètre (μm) et le nanomètre (nm) ;
- la **fréquence**, ν (nu), qui correspond au nombre de longueurs d'onde passant chaque seconde en un point repère ; l'unité de fréquence du SI est le hertz² (Hz), qui vaut une longueur d'onde par seconde (s^{-1}) ;
- l'**amplitude**, ψ (psi), qui représente l'intensité du rayonnement ; elle correspond à la grandeur de la variation (électrique et magnétique) qui compose une onde ;
- la vitesse de propagation, c ; dans le vide, une onde se déplace à la vitesse de la lumière, soit à $2,997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, valeur que l'on arrondit à $3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les calculs usuels.

La fréquence et la longueur d'onde d'une onde électromagnétique sont reliées à sa vitesse de déplacement par l'expression suivante.

$$\lambda\nu = c$$

Ainsi, un rayonnement dont la longueur d'onde, λ , est de $1,0 \times 10^{-10} \text{ m}$ (région des rayons X) possède une fréquence, ν , de $3,0 \times 10^{18} \text{ Hz}$ (s^{-1}).

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{1,0 \times 10^{-10} \text{ m}} = 3,0 \times 10^{18} \text{ s}^{-1} = 3,0 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

Les rayonnements électromagnétiques occupent un champ très large, appelé **spectre électromagnétique**. Ce spectre va de rayonnements de longueurs d'onde très courtes et très pénétrantes, tels les rayons γ produits par les désintégrations nucléaires, jusqu'à ceux de longueurs d'onde pouvant atteindre près de 1 km, comme les ondes radio. La figure 5.2 montre les principales régions du spectre électromagnétique. La portion dite du visible s'étend

Longueur d'onde : distance séparant deux points équivalents successifs sur une courbe sinusoïdale représentant une onde.

Fréquence : nombre de longueurs d'onde se succédant en un point repère par unité de temps ; elle s'exprime en Hz (s^{-1}).

Amplitude : grandeur de la variation électromagnétique composant une onde ; elle correspond à la distance entre la médiane et la crête (ou le creux) de l'onde.

Spectre électromagnétique : champ des rayonnements électromagnétiques s'étendant d'environ 10^{-12} m à 10^3 m .

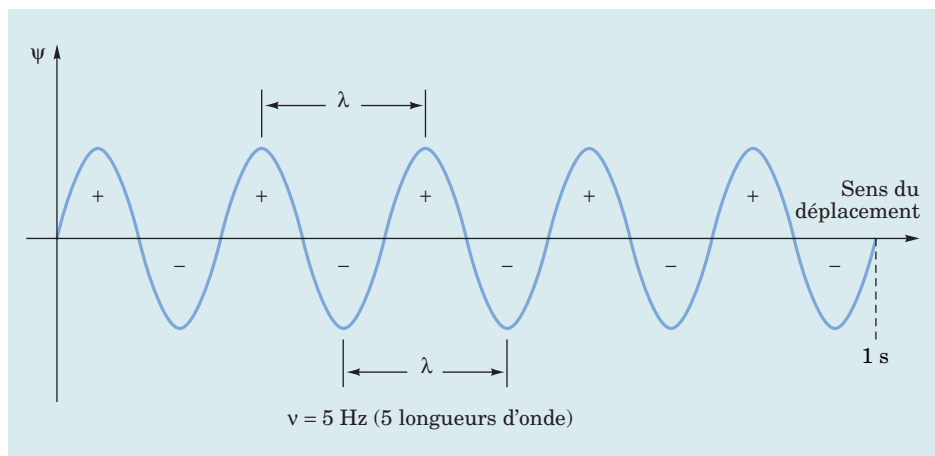
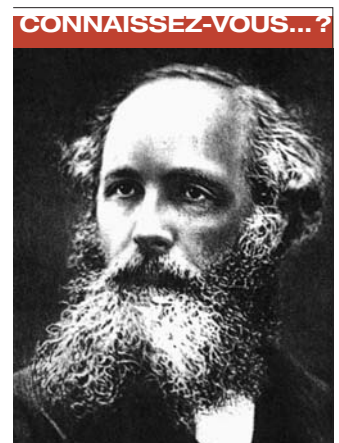


Figure 5.1 Représentation simplifiée d'une onde.

1. Une légende des principales lettres grecques utilisées comme symboles est fournie à la fin de l'ouvrage.
2. Le hertz était anciennement désigné cycle par seconde (cps).



JAMES CLERCK MAXWELL
(1831-1879)
Physicien écossais. Il développa la théorie électromagnétique de la lumière.

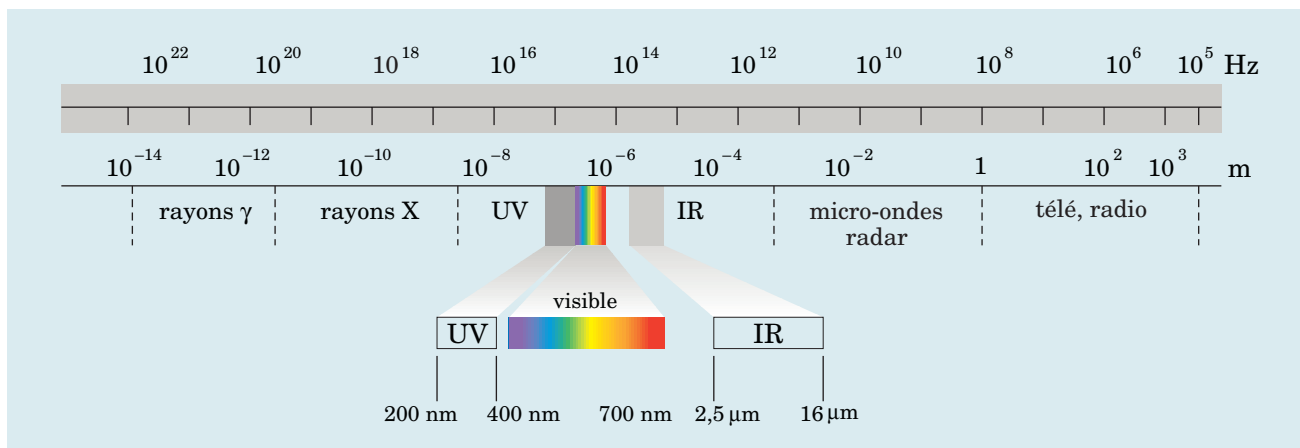
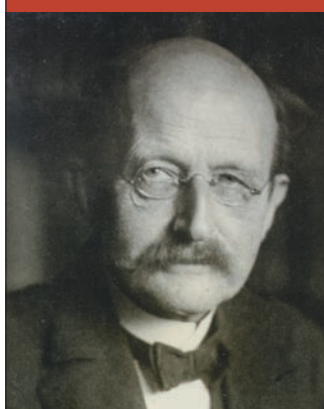


Figure 5.2 Régions du spectre électromagnétique.

du violet ($4,0 \times 10^{-7}$ m) au rouge ($7,0 \times 10^{-7}$ m) et ne couvre qu'une très faible portion de tout le spectre. On note aussi que les limites de certaines régions sont quelque peu imprécises.

CONNAISSEZ-VOUS... ?



MAX PLANCK
(1858-1947)

Physicien allemand. Prix Nobel de physique en 1918. Il est considéré comme le créateur de la théorie quantique.

EXERCICE 5.1

Calculez la fréquence du rayonnement électromagnétique issu d'une lampe au sodium dont la longueur d'onde est de 589 nm.

EXERCICE 5.2

Calculez la longueur d'onde des rayonnements électromagnétiques d'une station radiophonique émettant sur la bande 96,9 MHz.

5.1.2 ÉNERGIE D'UN RAYONNEMENT

Au début du xx^e siècle, on croyait toujours que la matière pouvait émettre des rayonnements selon une plage continue d'énergie. L'un des premiers scientifiques à mettre en doute ce principe de la mécanique classique fut **Max Planck**. Dans des expériences au cours desquelles il étudia les rayonnements émis par des métaux incandescents (émission thermique des corps noirs), il constata que la quantité d'énergie n'était maximale que pour une longueur d'onde précise à une température donnée. Ainsi, il observa que le tungstène produit un maximum d'énergie à 3000 K avec une longueur d'onde de $1,00 \times 10^{-6}$ m, désignée pour cette raison longueur d'onde préférentielle. Comme on peut le voir à la figure 5.3, la quantité d'énergie est maximale à une longueur d'onde fixe pour chacune des courbes de température. Une élévation de la température provoque un déplacement de la longueur d'onde préférentielle vers des valeurs plus courtes et, selon l'interprétation de Planck, vers des énergies plus élevées.

Pour rendre compte de ce phénomène, Planck suggéra que l'émission thermique résultait de l'oscillation des charges électriques des atomes ; cette vibration était due à l'énergie transmise par le chauffage. Mais contrairement à l'idée de l'époque, il postula que l'énergie est libérée instantanément par quantités fixes, par paquets, qu'il désigna des quanta. Le **quantum** d'énergie, E , est relié à la fréquence, ν , par la relation $E = h\nu$, désignée équation de Planck, dans laquelle h est la constante de Planck.

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{Hz}^{-1} \text{ (J}\cdot\text{s)}$$

Les paquets échangés entre un rayonnement et la matière ne peuvent correspondre qu'à un multiple entier de $h\nu$: $1h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, etc.

Quantum : la plus petite quantité d'énergie qui puisse être émise ou absorbée sous forme de rayonnement électromagnétique.

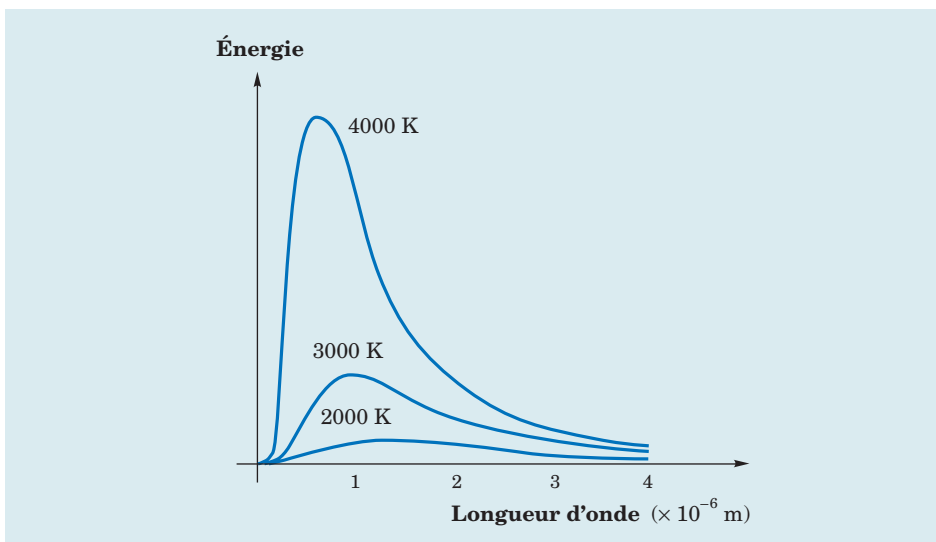


Figure 5.3 Distribution spectrale du rayonnement thermique du tungstène.

À partir de cette nouvelle idée, Planck expliqua la forme des courbes de distribution spectrale du rayonnement thermique. Pour libérer un quantum d'énergie, l'atome qui vibre doit d'abord posséder cette énergie. Or, peu d'atomes possèdent une énergie assez élevée pour émettre des quanta fortement énergétiques aux courtes longueurs d'onde (énergie élevée), comme le montre la forme des courbes lorsque la température est plus basse. En fait, la plupart des atomes possèdent l'énergie correspondant à la longueur d'onde préférentielle, ce qui explique pourquoi chaque courbe de distribution spectrale présente un maximum à cette longueur d'onde pour une température donnée. Lorsque la température augmente, les maximums se déplacent vers des longueurs d'onde plus courtes. En effet, vu l'apport supplémentaire de chaleur, les atomes sont davantage excités et un plus grand nombre d'entre eux sont alors capables d'émettre des quanta d'énergie élevée.

En reliant l'équation de Planck à celle qui associe la vitesse de propagation d'un rayonnement à sa longueur d'onde ($c = \lambda\nu$), **Albert Einstein** suggéra qu'un rayonnement électromagnétique est également quantifiable : un faisceau de particules, qu'il appela **photons**, la compose. Par conséquent, on peut calculer l'énergie d'un photon d'un rayonnement aussi bien à partir de sa fréquence que de sa longueur d'onde.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Première équation de la théorie quantique, l'équation de Planck montre que l'énergie d'un rayonnement est proportionnelle à sa fréquence et inversement proportionnelle à sa longueur d'onde. Plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie est élevée. Ainsi, dans le spectre électromagnétique, les rayons X sont plus énergétiques que le rayonnement UV, et celui-ci l'est plus que les micro-ondes.

EXERCICE 5.3

La longueur d'onde d'un laser à l'iode est de $1,315 \mu\text{m}$.

- Calculez l'énergie d'un photon de ce rayonnement.
- Calculez l'énergie d'une mole de photons de ce rayonnement.

CONNAISSEZ-VOUS...?



ALBERT EINSTEIN
(1879-1955)

Physicien allemand, naturalisé suisse, puis américain. Prix Nobel de physique en 1921. Il est probablement le plus grand scientifique du xx^e siècle; il expliqua l'effet photoélectrique et il est l'auteur de la théorie de la relativité; il passa les 20 dernières années de sa vie aux États-Unis, à l'Université de Princeton.

Photon : quantum d'une énergie radiante ou particule associée à un rayonnement électromagnétique.

SAVIEZ-VOUS QUE... ?



Les couleurs de l'arc-en-ciel représentent l'étendue du spectre de la lumière visible.

L'hypothèse de Planck, selon laquelle l'énergie est formée de quanta, donc discontinue, permit d'expliquer les lois de l'effet photoélectrique, phénomène par lequel un rayonnement engendre un courant électrique. L'étude de cet effet confirma en effet la possibilité de quantifier l'énergie d'un rayonnement électromagnétique et permit de faire les observations suivantes :

- l'émission des électrons (courant électrique) dépend d'un rayonnement de fréquence minimale, la fréquence seuil ;
- la fréquence seuil dépend de la nature du métal irradié, mais est indépendante de l'intensité (amplitude) du rayonnement.

Quant à l'hypothèse d'Einstein selon laquelle la lumière est constituée de particules énergétiques, les photons, elle déboucha sur les observations suivantes :

- à faible fréquence, les photons d'un rayonnement possèdent peu d'énergie ; à partir de la fréquence seuil, une énergie minimale est transmise aux électrons, et ceux-ci sont alors expulsés ;
- un métal retient plus ou moins ses électrons selon sa nature ; plus la rétention est forte, plus élevée devra être l'énergie du rayonnement et, par conséquent, sa fréquence seuil.

5.2 SPECTRE ATOMIQUE ET MODÈLE DE BOHR

Les premières indications à propos de l'«atomicité» de l'énergie, soit son aspect corpusculaire, sont apparues avec l'étude de l'émission thermique qui montrait que l'énergie est émise par paquets, pour ainsi dire. Par la suite, une preuve plus convaincante est ressortie de l'étude de l'émission spectrale. Comme nous le verrons, le modèle atomique de Bohr se fonde en grande partie sur les résultats obtenus par les spectroscopistes.

5.2.1 SPECTRES ATOMIQUES

Il existe une méthode simple pour analyser une source de rayonnement : on lui fait traverser un prisme transparent, ce qui a pour effet de séparer la source de rayonnement en ses longueurs d'onde caractéristiques en formant un **spectre**. Dans la portion visible, on peut voir directement ce spectre sur une échelle graduée ; dans la portion de l'ultraviolet ou de l'infrarouge, on en détecte électroniquement les longueurs d'onde. Pour réaliser cette analyse, on se sert d'un spectroscope (*figure 5.4*). Lorsque la source de rayonnement est de la lumière blanche, comme la lumière solaire ou celle provenant de solides incandescents (ampoules au tungstène), la dispersion par le prisme forme un **spectre continu** (*figure 5.4 a*). Lorsque le rayonnement résulte de décharges électriques dans un tube contenant un gaz sous basse pression (hydrogène, tube fluorescent, lampe au sodium ou au mercure), la dispersion engendre un **spectre discontinu** ou spectre de raies (*figure 5.4 b*).

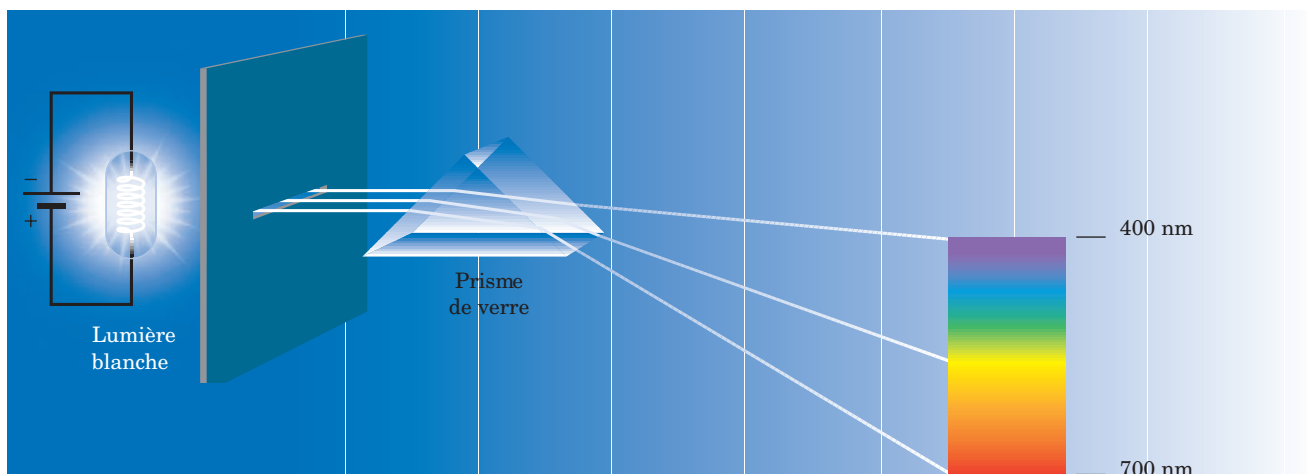
La *figure 5.5 a*) montre le spectre de l'hydrogène. Sur ce spectre discontinu qui constitue le spectre d'émission, on observe une série de raies sur fond noir, colorées dans la partie visible ; les raies brillantes correspondent aux longueurs d'onde émises par l'hydrogène. La *figure 5.5 b*) montre le spectre d'émission de l'hélium, tandis que la *figure 5.5 c*) montre son spectre d'absorption. Le spectre d'absorption donne la même série de raies lorsqu'un même gaz rencontre le trajet d'un faisceau de lumière blanche : un spectre continu, séparé par des raies noires, apparaît alors ; sur la figure, les raies noires correspondent ainsi aux longueurs d'onde absorbées par l'hélium. Le spectre d'un corps est donc en quelque sorte sa signature.

Spectre : image issue de la décomposition de rayonnements par suite de leur passage à travers un prisme.

Spectre continu : spectre provenant d'un rayonnement formé de toutes les longueurs d'onde d'une région du spectre électromagnétique.

Spectre discontinu : spectre provenant d'un rayonnement formé de certaines longueurs d'onde d'une région du spectre électromagnétique ; un spectre discontinu apparaît sous forme de raies.

a) Spectre continu



b) Spectre discontinu

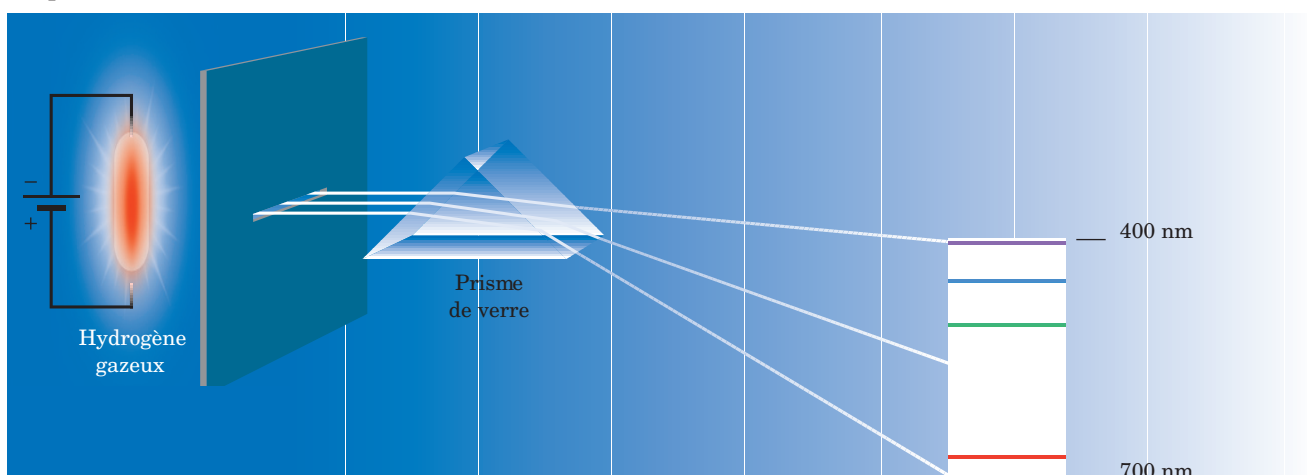


Figure 5.4 Représentation simplifiée d'un spectroscopie et illustration d'un spectre continu (a) et d'un spectre discontinu (b).

SPECTRE DE L'HYDROGÈNE

Lorsque la lumière issue d'un tube à décharges électriques contenant de l'hydrogène est analysée par spectroscopie, on détecte quatre raies de longueurs d'onde caractéristiques dans la partie visible du spectre. À partir de ce résultat, le spectroscopiste **Johann Jakob Balmer** démontra d'abord que la représentation

a) Spectre d'émission de l'hydrogène



b) Spectre d'émission de l'hélium



c) Spectre d'absorption de l'hélium

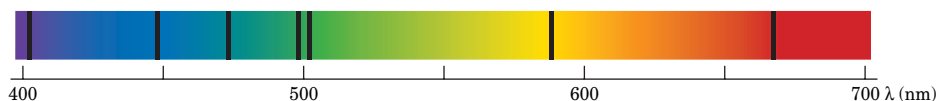


Figure 5.5 Spectres d'émission de l'hydrogène (a) et de l'hélium (b), et spectre d'absorption de l'hélium (c).

CONNAISSEZ-VOUS... ?

**JOHANN JAKOB BALMER**

(1825-1898)

Physicien suisse. Il a contribué à l'élaboration du modèle atomique de Bohr.

CONNAISSEZ-VOUS... ?



JOHANNES ROBERT RYDBERG
(1854-1919)

Physicien suédois. On lui doit l'équation empirique qui donne, à partir de combinaisons de nombres entiers, la longueur d'onde des raies émises par un gaz d'hydrogène excité.

graphique de l'inverse des longueurs d'onde en fonction de $1/n^2$ (où n est un nombre entier compris entre 3 et 6) est une droite (figure 5.6). Par la suite, **Johannes Robert Rydberg** proposa l'équation empirique suivante qui relie les longueurs d'onde (ou les fréquences) observées à des nombres entiers.

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

En appliquant cette équation à $n = 3$, on obtient la longueur d'onde de l'une des raies de l'hydrogène, soit une valeur calculée de 656,3 nm, ce qui correspond d'ailleurs à la longueur d'onde observée.

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^2} \right) \Rightarrow \lambda = 6,563 \times 10^{-7} \text{ m ou } 656,3 \text{ nm}$$

Les autres valeurs de n , soit 4, 5 et 6, ont ainsi fourni ce qui fut désigné la série de Balmer, la première série de longueurs d'onde des raies de l'hydrogène dans le visible.

EXERCICE 5.4

Calculez les longueurs d'onde des autres raies visibles de l'hydrogène, soit $n = 4$, $n = 5$ et $n = 6$.

L'équation de Rydberg fut finalement généralisée pour tenir compte de la découverte d'autres raies dans les parties spectrales de l'ultraviolet et de l'infrarouge du spectre de l'hydrogène.

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R = \text{constante de Rydberg } (1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1})$$

$$n_1 = 1, 2, 3, 4, \dots \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots$$

C'est ainsi que furent calculées les valeurs des longueurs d'onde des autres séries de raies, soit celle de Lyman ($n_1 = 1$), dans la portion de l'ultraviolet, et celles de Paschen ($n_1 = 3$), de Brackett ($n_1 = 4$) et de Pfund ($n_1 = 5$), dans l'infrarouge. Ces scientifiques étaient tous des spectroscopistes.

Rappelons que cette équation est purement empirique, c'est-à-dire qu'elle se fonde exclusivement sur des mesures expérimentales et n'est reliée à aucune théorie. Elle permet néanmoins de prévoir la position des raies du spectre de l'hydrogène, seul élément auquel elle s'applique.

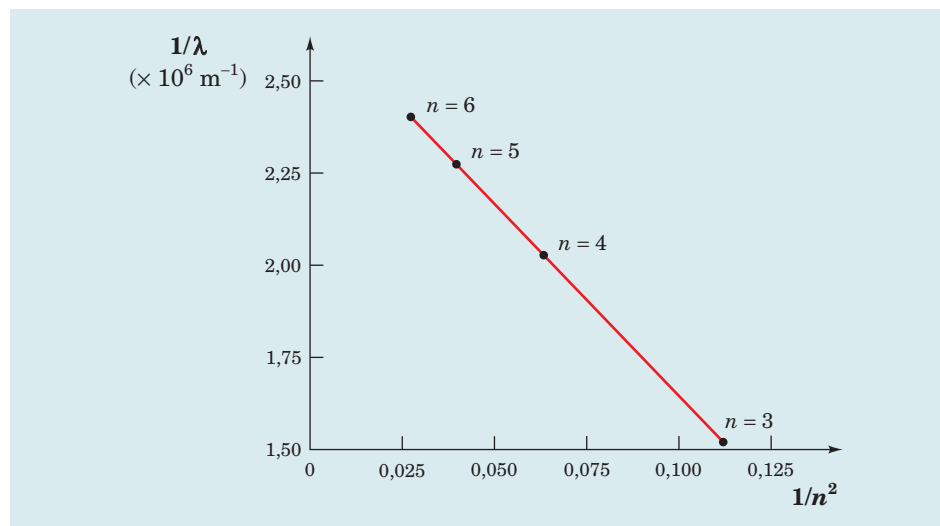


Figure 5.6 Graphique de $1/\lambda$ en fonction de $1/n^2$ pour la partie visible du spectre de l'hydrogène.

5.2.2 NIVEAU D'ÉNERGIE ET MODÈLE ATOMIQUE DE BOHR

En 1913, Niels Bohr (*voir la page 6*) présenta un nouveau modèle de l'atome fondé sur la quantification de l'énergie. Ce modèle rendait compte de la structure de l'atome d'hydrogène et de son spectre ; il apportait aussi un fondement théorique à l'équation de Rydberg. Les caractéristiques de ce modèle sont résumées dans trois postulats.

POSTULATS DE BOHR

1. L'électron se déplace en orbites circulaires autour du noyau, mais uniquement selon des orbites de rayons fixes. La force centrifuge due au déplacement de l'électron est annulée par la force d'attraction électrostatique du noyau sur ce dernier. Une expression simple relie le rayon de ces orbites, r , à des multiples de nombres entiers, n .

$$r = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

Dans cette expression, a_0 est le rayon de l'orbite de l'électron lorsque n vaut 1 et correspond expérimentalement à 52,9 pm ; Z est le numéro atomique de l'hydrogène. Suivant cette formule, l'électron se trouve à 212 pm du noyau atomique lorsque n vaut 2.

$$r = \frac{(2)^2 \times 52,9}{1} = 212 \text{ pm}$$

Diverses orbites de l'électron de l'atome d'hydrogène sont en partie illustrées à la figure 5.7.

2. La quantité de mouvement angulaire d'un électron sur une orbite, mvr , est quantifiée. Elle est un multiple entier, n , de $h/2\pi$ (h est la constante de Planck).

Selon cette condition de quantification, l'électron possède une quantité d'énergie déterminée pour chaque orbite et aucune énergie intermédiaire n'est possible. Ainsi, on considère chaque orbite comme un **état stationnaire**. L'orbite de plus basse énergie correspond à l'**état fondamental** de l'électron ($n = 1$) et toutes les autres décrivent des **états excités**.

En introduisant la constante de Planck dans ce postulat, Bohr s'est démarqué de la physique classique ; ce postulat représente en effet un élément de la théorie quantique qui sera intégré dans le développement de cette théorie.

État stationnaire : état décrivant une position fixe de l'électron par rapport au noyau.

État fondamental : état d'énergie le plus bas des électrons d'un atome.

État excité : état d'énergie des électrons d'un atome, supérieur à l'état fondamental.

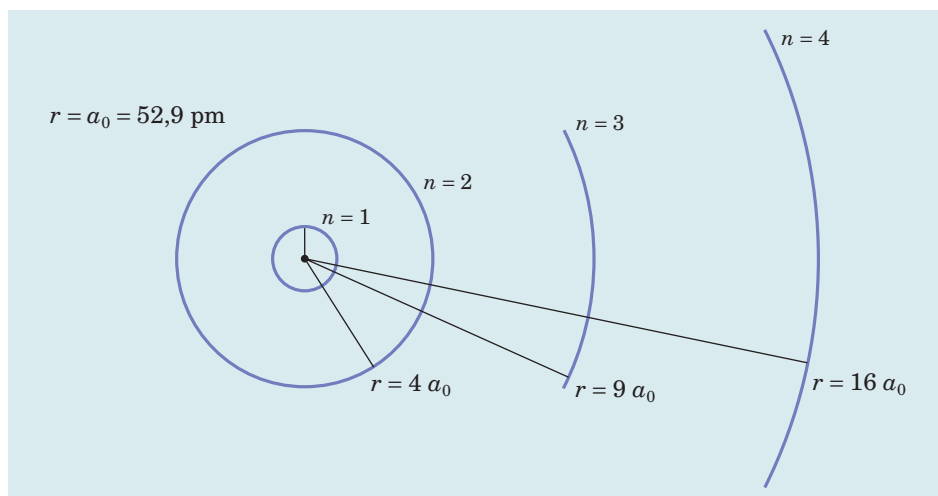


Figure 5.7 Représentation des orbites circulaires partielles de l'atome d'hydrogène.

3. L'électron n'émet aucune énergie aussi longtemps qu'il demeure sur une orbite stationnaire. Lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie supérieur, E_2 , à un niveau inférieur, E_1 , un rayonnement est émis et son contenu énergétique est déterminé par l'équation de Planck.

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

À partir des lois de la physique et en tenant compte notamment de la charge et de la masse de l'électron, Bohr démontra que l'énergie, E , de l'électron décrivant chacune des orbites pouvait être reliée à un nombre entier, n , et au numéro atomique, Z , par l'équation suivante.

$$E = \frac{-kZ^2}{n^2}$$

La constante k de cette expression vaut $2,179 \times 10^{-18}$ J de sorte que l'on peut attribuer une quantité d'énergie à chaque niveau.

Avec n et Z égalant 1, on retrouve même la valeur de la constante de Rydberg, déterminée expérimentalement; il suffit d'intégrer l'équation de Planck à celle de Bohr.

$$\begin{aligned} |E| &= \frac{-kZ^2}{n^2} = 2,179 \times 10^{-18} \text{ J} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{\lambda} \\ \Rightarrow \frac{1}{\lambda} &= \frac{|E|}{hc} = \frac{2,179 \times 10^{-18} \text{ J}}{6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} \\ &= 1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \quad \text{Constante de Rydberg} \end{aligned}$$

L'équation de Bohr, tout comme celle de Rydberg, peut être généralisée et étendue à toutes les transitions électroniques, aussi bien celles qui donnent des raies dans la partie visible du spectre que celles qui en produisent dans l'infrarouge et l'ultraviolet. En effet, lorsqu'un électron passe d'un niveau d'énergie supérieur (niveau initial, n_i) à un niveau inférieur (niveau final, n_f), il émet une quantité d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux (*figure 5.8*). Par convention, on dit que cette énergie est **négative**. L'inverse est également vrai: lorsqu'un électron passe d'un niveau d'énergie inférieur (niveau initial, n_i) à un niveau supérieur (niveau final, n_f), la même quantité d'énergie est mise en jeu mais, dans ce cas, elle est absorbée et possède une valeur **positive**.

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{E} = - & & \mathbf{E} = + \\ \text{Énergie émise} & & \text{Énergie absorbée} \\ E = E_{n_f} - E_{n_i} = -kZ^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) & \text{où } k = 2,179 \times 10^{-18} \text{ J} & \end{array}$$

L'équation généralisée de Bohr conduit à toutes les séries de raies découvertes par les spectroscopistes (*figure 5.9*), notamment celles de la série de Balmer.

EXEMPLE 5.1

On veut calculer l'énergie émise par l'électron d'un atome d'hydrogène qui passe du niveau 3 d'énergie au niveau 1 et la longueur d'onde du rayonnement correspondant.

Le niveau d'énergie initial, n_i , est 3.

Le niveau d'énergie final, n_f , est 1.

On introduit ces valeurs dans l'équation générale de Bohr.

$$E = -kZ^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = -2,179 \times 10^{-18} \text{ J} \times (1)^2 \left(\frac{1}{(1)^2} - \frac{1}{(3)^2} \right) = -1,937 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Le signe moins (-) indique qu'il s'agit d'énergie émise.

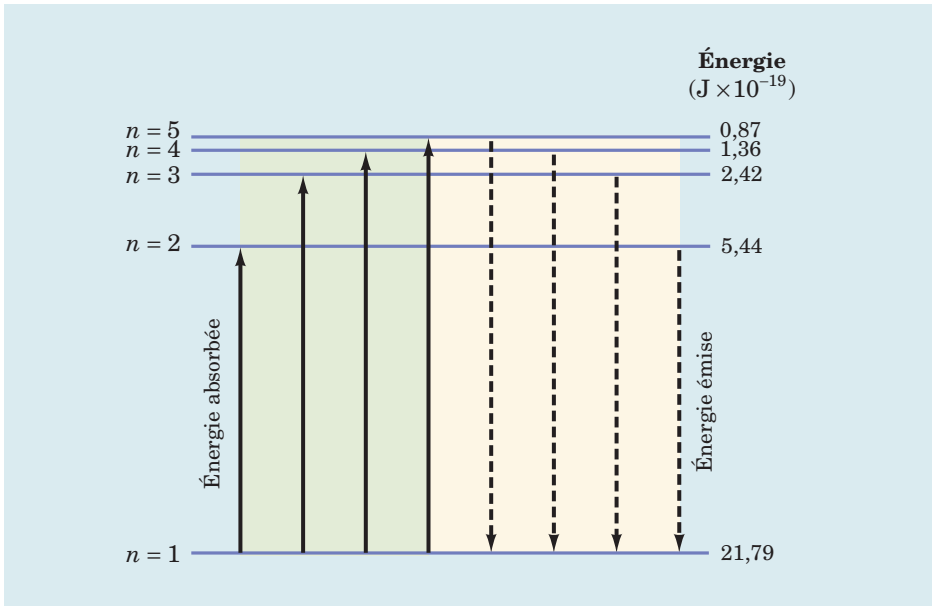


Figure 5.8 Diagramme illustrant la corrélation entre les niveaux d'énergie et des orbites spécifiques de l'électron de l'atome d'hydrogène.

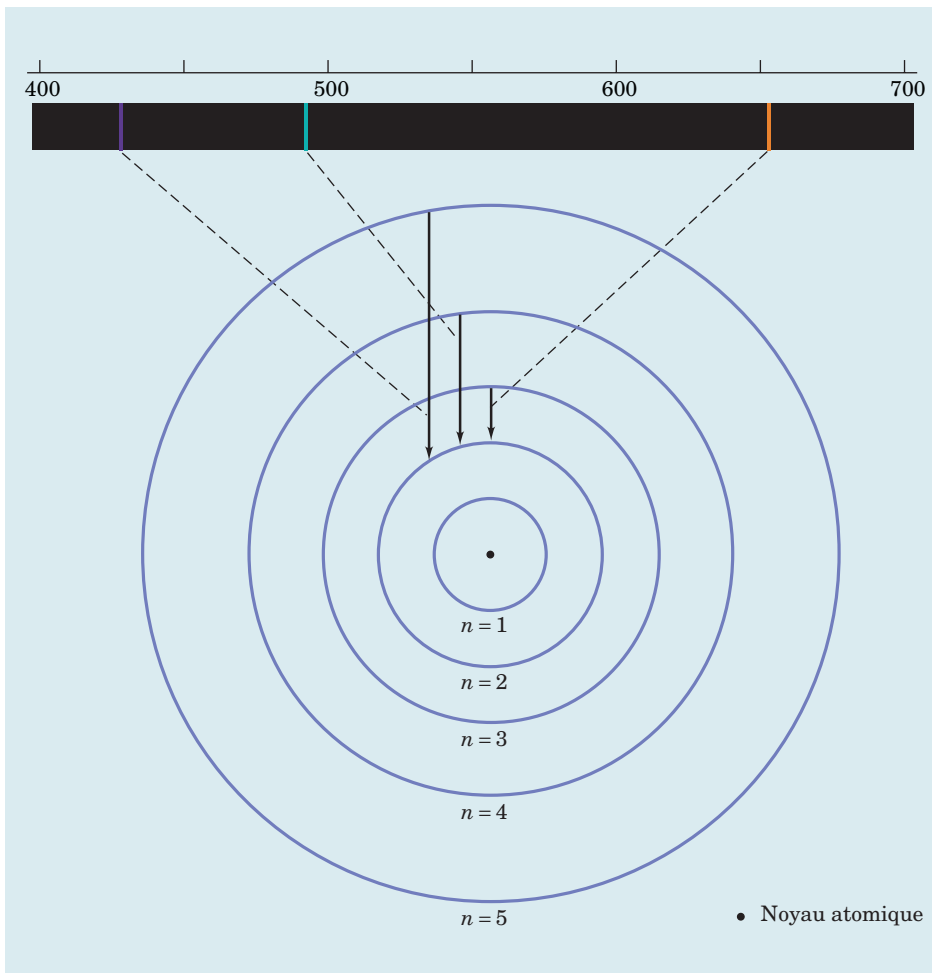


Figure 5.9 Illustration de la relation entre les transitions électroniques et les raies spectrales de l'atome d'hydrogène.

On calcule la longueur d'onde correspondant à l'énergie émise à partir de l'équation de Planck modifiée; dans ce cas-ci, il faut utiliser la valeur absolue de l'énergie, car la longueur d'onde ne peut être négative.

$$|E| = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{|E|} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{1,937 \times 10^{-18} \text{ J}}$$

$$\lambda = 1,026 \times 10^{-7} \text{ m ou } 102,6 \text{ nm}$$

- En passant du niveau 3 d'énergie au niveau 1, il y a $-1,937 \times 10^{-18} \text{ J}$ d'énergie émise par l'électron d'un atome d'hydrogène et la longueur d'onde du rayonnement correspondant mesure **102,6 nm**.

EXEMPLE 5.2

On veut calculer l'énergie absorbée par l'électron d'un atome d'hydrogène qui passe du niveau 2 d'énergie au niveau 4 et la longueur d'onde du rayonnement correspondant.

Le niveau d'énergie initial, n_i , est 2.

Le niveau d'énergie final, n_f , est 4.

On introduit ces données dans l'équation générale de Bohr.

$$E = -kZ^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = -2,179 \times 10^{-18} \text{ J} \times (1)^2 \left(\frac{1}{(4)^2} - \frac{1}{(2)^2} \right) = 4,086 \times 10^{-19} \text{ J}$$

L'énergie est absorbée puisque le signe de la valeur obtenue est positif.

On calcule la longueur d'onde du rayonnement absorbé à partir de l'équation de Planck modifiée.

$$|E| = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{|E|} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{4,086 \times 10^{-19} \text{ J}}$$

$$\lambda = 4,862 \times 10^{-7} \text{ m ou } 486,2 \text{ nm}$$

- Pour passer du niveau 2 d'énergie au niveau 4, l'électron d'un atome d'hydrogène doit absorber $4,086 \times 10^{-19} \text{ J}$ d'énergie et la longueur d'onde du rayonnement correspondant mesure **486,2 nm**.

EXERCICE 5.5

Calculez la quantité d'énergie absorbée ou émise par l'électron d'un atome d'hydrogène ainsi que la longueur d'onde du rayonnement correspondant, lorsque celui-ci est soumis aux transitions de niveau suivantes.

a) $n_1 \longrightarrow n_4$

b) $n_5 \longrightarrow n_3$

c) $n_2 \longrightarrow n_3$

EXERCICE 5.6

Calculez la longueur d'onde du rayonnement correspondant à la transition de niveaux suivants pour l'atome d'hydrogène :

$$n_6 \longrightarrow n_5$$

LACUNES DU MODÈLE DE BOHR

Plusieurs lacunes sont vite apparues dans le modèle de Bohr, malgré certains raffinements apportés pour décrire les orbites électroniques elliptiques et pour tenir compte de la variation de la masse de l'électron avec sa vitesse (théorie de la relativité).

- Le modèle n'est valide en effet que pour les espèces chimiques comprenant un seul électron, soit l'atome d'hydrogène et les ions He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , etc.

UN PEU DE CULTURE... CHIMIQUE

Le laser: les électrons se concertent !

Depuis plus de 25 ans, le laser occupe une place de plus en plus importante dans notre quotidien. Les lasers servent notamment à lire les disques compacts et les codes à barres des étiquettes des marchandises, à réaliser des interventions microchirurgicales, à acheminer un nombre sans cesse croissant de conversations téléphoniques par fibres optiques et à mesurer de grandes distances avec une excellente précision. Les premiers lasers sont apparus au début des années 1960. Le mot est l'acronyme de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, ce qui signifie *amplification de la lumière par l'émission stimulée de radiations*.



On se sert du laser pour sculpter la cornée de l'œil de la patiente et ainsi corriger sa myopie.

Principe de fonctionnement d'un laser

L'effet laser est un principe d'amplification cohérente de la lumière par émission stimulée. Fondamentalement, un laser est un amplificateur de lumière qui fonctionne grâce à l'émission stimulée et dont la sortie est branchée sur l'entrée.

Voici comment un laser fonctionne. Dans une substance chimique, la majorité des électrons des atomes occupent l'état d'énergie le plus faible. Lorsque cette substance est soumise à un rayonnement électromagnétique, une partie de cette énergie est **absorbée**, ce qui excite les atomes et fait passer des électrons vers le niveau d'énergie supérieur; rapidement, l'amplitude de cette onde est atténuée par l'absorption (*figure 1*). Les atomes

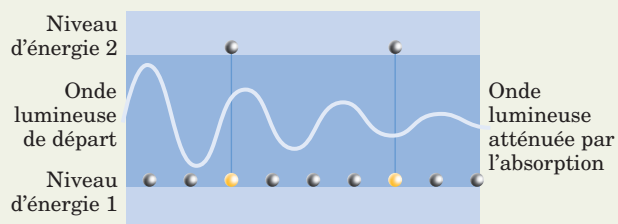


Figure 1 Illustration d'une radiation électromagnétique absorbée.

ainsi excités peuvent retourner à un niveau d'énergie inférieur et émettre une radiation, au hasard et dans toutes les directions; l'émission est alors **spontanée** (*figure 2*). L'émission **stimulée** est, en quelque sorte, le symétrique de celle absorbée: les atomes dont la majorité des électrons occupent un état supérieur peuvent, pour ainsi dire, se désexciter sous l'effet d'une radiation, laquelle sera alors amplifiée (*figure 3*), c'est-

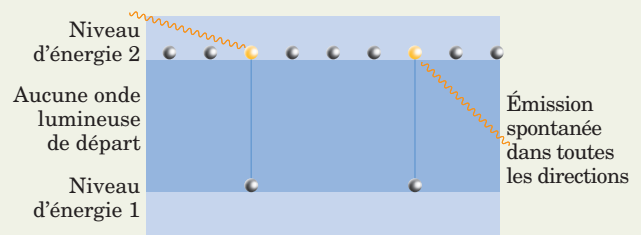


Figure 2 Illustration de l'émission spontanée d'énergie.

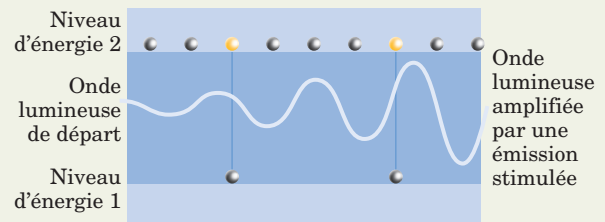


Figure 3 Illustration d'une émission stimulée.

à-dire que l'amplitude de l'onde augmente au fur et à mesure que les électrons des atomes retournent à leur niveau d'énergie inférieur.

L'amplificateur de lumière fonctionne à la condition que les atomes à l'état excité soient plus nombreux qu'à l'état susceptible d'absorber: il faut donc avoir continuellement une **inversion de population d'électrons**; on obtient ce « pompage », pour ainsi dire, grâce à une source d'énergie extérieure, comme un générateur électrique ou un dispositif analogue au flash d'un appareil photo. Le rayonnement issu de cet amplificateur est redirigé vers son entrée grâce à des miroirs qui forment ainsi une cavité dans laquelle la lumière est piégée; un miroir en partie réfléchissant permet d'extraire de la lumière de ce système, lequel est à nouveau redirigé, puis amplifié une nouvelle fois, et ainsi de suite (*figure 4*). On peut ainsi obtenir une forte densité de photons qui exécutent un mouvement de va-et-vient vers l'avant et vers l'arrière. En fait, contrairement à l'amplitude d'un rayonnement issu d'une ampoule électrique ou d'un

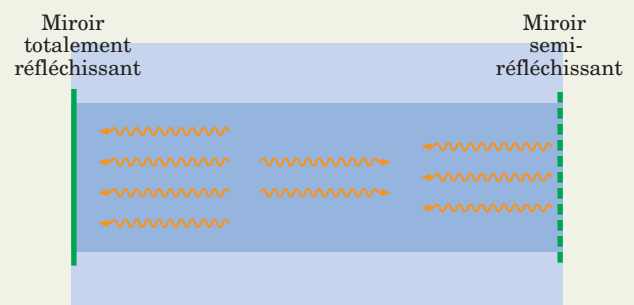


Figure 4 Illustration du mouvement de va-et-vient des photons dans un laser.

tube à décharges électriques, lequel s'atténue rapidement avec l'absorption, l'amplitude d'un rayon laser s'accroît au fur et à mesure que les atomes retournent à leur état énergétique le plus bas. Toutefois, l'inversion de population des électrons qui occupent les niveaux d'énergie supérieurs doit être maintenue. Un schéma simplifié d'un appareil laser est illustré à la figure 5.

Avantages des lasers

Les lasers présentent beaucoup d'avantages. Entre autres, grâce à des miroirs qui maintiennent l'amplification, le rayonnement peut être rendu très directionnel, ce qui n'est pas le cas, par exemple, du faisceau lumineux d'une lampe de poche qui se disperse et s'atténue rapidement. Second atout, un rayon laser peut être monochromatique, c'est-à-dire formé d'une seule longueur d'onde. Enfin, la lumière laser peut être très intense; la guerre des étoiles est à nos portes!

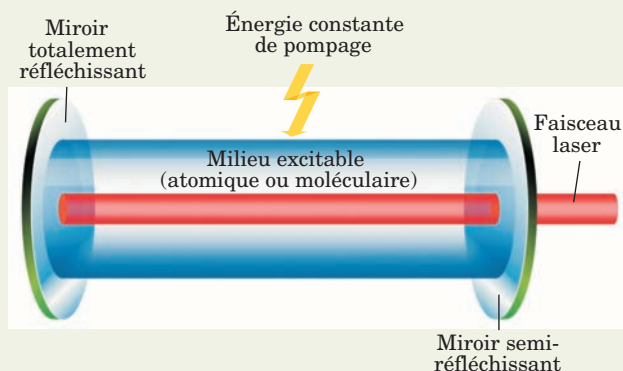


Figure 5 Schéma simplifié d'un laser.

En résumé, la recette clé d'un laser est de provoquer une inversion de population d'électrons suivie de l'émission stimulée d'un rayonnement électromagnétique.

- Il n'a pas pu expliquer la présence de raies additionnelles lorsque des spectroscopes plus raffinés furent mis au point.
- Il ne pouvait rendre compte du dédoublement de certaines raies spectrales en présence d'un champ magnétique intense.
- Enfin, il ne se fondait pas sur une théorie solide pour démontrer son principal postulat: le modèle ne pouvait expliquer pourquoi les orbites électroniques dont la quantité de mouvement angulaire est égale à $nh/2\pi$ sont stables et non radiantes.

Toutefois, deux postulats de Bohr ont servi à élaborer le modèle de la mécanique ondulatoire et de la mécanique quantique, modèle actuel de l'atome :

- les niveaux d'énergie électronique sont quantifiés (postulat 2);
- l'énergie est émise ou absorbée lorsque survient un changement de niveau électronique (postulat 3).

CONNAISSEZ-VOUS... ?



LOUIS DE BROGLIE

(1892-1987)

Physicien français. Créateur de la mécanique ondulatoire. Prix Nobel de physique en 1929.

5.3 MODÈLE DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE ET DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

Un modèle atomique original s'est développé avec l'apparition d'un nouveau concept concernant la nature de la matière et aussi en raison de la difficulté, voire l'impossibilité, de déterminer simultanément certains paramètres physiques de l'électron. Comme nous le verrons, la découverte de la dualité onde-corpuscule et le principe d'incertitude de Heisenberg ont donné naissance au modèle atomique de la mécanique quantique.

5.3.1 DUALITÉ ONDE-CORPUSCULE

En présentant sa thèse de doctorat en 1924, le physicien **Louis de Broglie** énonça un postulat étonnant.

POSTULAT DE DE BROGLIE

La nature de la matière n'est pas que corpusculaire, mais est également ondulatoire.

UN PEU DE CULTURE...
CHIMIQUE**Le microscope électronique :
l'électron est bien une onde**

Avant la découverte de la dualité onde–corpuscule de l'électron par Louis de Broglie, seuls les microscopes optiques existaient. Les microscopes électroniques n'ont en effet été développés qu'à partir des années 1930. Alors que le pouvoir de résolution du microscope optique est limité par la puissance du système optique (force des lentilles), celui du microscope électronique peut être ajusté en fonction de la longueur d'onde du faisceau d'électrons. De plus, les principes de fonctionnement du microscope optique sont fondés sur les lois de la réfraction et de la réflexion, ceux du microscope électronique le sont sur des phénomènes de diffraction.

Phénomènes de diffraction

Lorsqu'un faisceau lumineux croise un obstacle ou une ouverture dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde qui le compose, il subit de la dispersion; le phénomène est désigné diffraction. Des figures de diffraction résultent notamment du passage de la lumière à travers des trous minuscules percés dans de minces feuilles opaques (figure 1). Des figures de même nature se forment aussi lorsqu'un faisceau de rayons X, qui sont aussi de nature ondulatoire, est dirigé sur un solide cristallin, lequel représente un arrangement ordonné de particules.

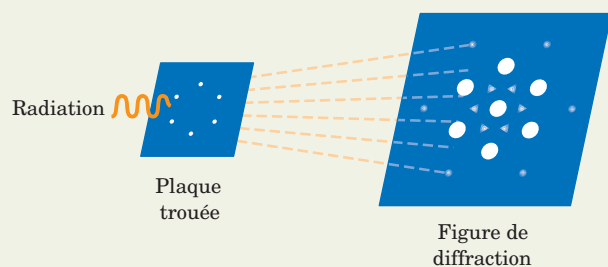


Figure 1 Exemple d'une figure de diffraction optique.

Le développement de la théorie ondulatoire de la lumière, au début du XIX^e siècle, permit d'expliquer la diffraction.

La diffraction des rayons X est mise à profit pour déterminer la structure cristalline de certains solides. Les figures de diffraction sont en effet régies par les lois de la physique des ondes et dépendent de la disposition des particules (atomes, molécules ou ions) qui forment ces solides. Par conséquent, la diffraction est inhérente au caractère ondulatoire de tout rayonnement, qu'il s'agisse de la lumière visible ou des rayons X. De même, on observe qu'un faisceau électronique engendre une figure de diffraction, ce qui ne peut être interprété qu'en considérant que les électrons sont aussi de nature ondulatoire, comme le suggérait de Broglie.

Fonctionnement du microscope électronique

Le dispositif employé dans un microscope électronique consiste à ajuster les longueurs d'onde du faisceau d'électrons à la dimension des structures étudiées. Cela est réalisé en appliquant une différence de potentiel entre des plaques métalliques, c'est-à-dire en augmentant le voltage pour accélérer les électrons vers la plaque positive tout en diminuant leur longueur d'onde. En effet, selon l'équation de Broglie, plus la vitesse du faisceau électronique est grande, plus la longueur d'onde est courte (puisque $\lambda = h/mv$). Il devient ainsi possible d'explorer des domaines beaucoup plus petits que ceux atteints par le microscope optique.



Le microscope électronique permet d'observer des structures invisibles en microscopie optique.

En effet, la lumière se manifeste principalement comme une onde, mais elle possède aussi un caractère corpusculaire, ce qui se révèle notamment par sa quantification (équation de Planck). De la même façon, selon de Broglie, la matière se manifeste surtout comme un corpuscule; toutefois, dans certaines conditions, elle peut aussi présenter un caractère ondulatoire. Il proposa alors que non seulement la lumière, mais aussi la matière étaient régies par l'équation suivante.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \begin{array}{l} \lambda = \text{longueur d'onde de Broglie} \\ h = \text{constante de Planck } (6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \end{array}$$

Dans cette équation, mv est la quantité de mouvement de la particule, c'est-à-dire le produit de sa masse au repos (en kg) par sa vitesse (en m/s), à condition que sa vitesse ne soit pas trop proche de celle de la lumière. Cette équation fut confirmée assez tôt par des expériences sur la **diffraction** des électrons. (Voir Un peu de culture... chimique, «Le microscope électronique : l'électron est bien une onde».)

Diffraction : dispersion d'un rayonnement rencontrant un objet ou une ouverture de dimension du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement.

L'équation de Broglie associe un rayonnement électromagnétique, exprimé sous forme de longueur d'onde ou de fréquence, avec la masse d'un objet en mouvement. Il faut noter que cette équation n'a aucune conséquence pratique dans le cas d'un objet macroscopique, telle une balle de fusil, puisque la longueur d'onde associée à un tel objet n'est pas mesurable. Il en va tout autrement avec les électrons, puisque leur longueur d'onde se situe dans la région des rayons X.

EXEMPLE 5.3

On veut calculer la longueur d'onde associée à un électron qui se déplace à une vitesse de $2,20 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui correspond à la vitesse estimée de la première orbite de Bohr d'un atome d'hydrogène.

Pour effectuer le calcul, on utilise l'équation de Broglie, $\lambda = \frac{h}{mv}$.

Rappelons que :

- la constante de Planck, h , vaut $6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$;
- la masse de l'électron, m , est égale à $9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$;
- l'unité 1 J correspond à $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$.

Effectuons le calcul en appliquant l'équation de Broglie.

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{9,11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 2,20 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} \\ &= \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{9,11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 2,20 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 3,31 \times 10^{-10} \text{ m}\end{aligned}$$

- La longueur d'onde associée à l'électron est donc de $3,31 \times 10^{-10} \text{ m}$ ou **0,331 nm**.

EXERCICE 5.7

Calculez la longueur d'onde associée à chacune des espèces suivantes en appliquant l'équation de Broglie.

- a) Un électron dont la vitesse est de $4,5 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (la masse de l'électron est de $9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$).
- b) Une balle de fusil de $5,00 \text{ g}$ dont la vitesse est de $5,36 \times 10^2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

EXERCICE 5.8

En appliquant l'équation de Broglie, calculez la masse d'un projectile dont la vitesse est de $2,78 \times 10^2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et la longueur d'onde associée est de $2,38 \times 10^{-34} \text{ m}$.

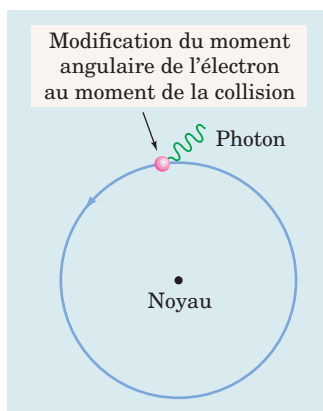


Figure 5.10 Illustration de l'action d'un photon sur la quantité de mouvement d'un électron.

5.3.2 PRINCIPE D'INCERTITUDE DE HEISENBERG

En attribuant à l'électron une orbite circulaire fixe dans son premier postulat, Bohr laissait supposer que la position et la vitesse de l'électron peuvent être déterminées simultanément avec une grande précision ; celle-ci n'aurait été limitée que par l'habileté du chercheur et la construction de l'appareil de mesure. Depuis, nous savons qu'il en va autrement.

Dans le monde submicroscopique, la mesure précise et simultanée de la vitesse et de la position est impossible. En effet, toute mesure implique nécessairement une intervention entre l'objet et l'appareil d'observation utilisé. Si, dans le monde macroscopique, les objets sont suffisamment massifs pour que leur interaction avec la lumière ne modifie ni leur position ni leur vitesse (quantité de mouvement), il n'en va pas de même dans l'univers de l'électron. En effet, pour « voir » un électron et déterminer précisément sa position, il faut se servir d'un rayonnement de très courte longueur d'onde (les photons) pour qu'il y ait interaction (*figure 5.10*). Cependant, puisque les photons de ce rayonnement sont très énergétiques, ils transfèrent une partie de leur énergie à l'électron dont la vitesse et, par le fait même, la quantité de mouvement changent au moment de l'impact. À l'inverse,

PRINCIPE D'INCERTITUDE DE HEISENBERG

Le produit de la dispersion sur la mesure de la position (Δx) par la dispersion sur la mesure de la quantité de mouvement (Δmv) ne peut être inférieur à environ la constante de Planck, h .

$$(\Delta x) \times (\Delta mv) \geq h$$

pour mesurer la quantité de mouvement de l'électron en minimisant l'incertitude, on doit augmenter la longueur d'onde (diminution de l'énergie) du rayonnement; la précision de la position de l'électron s'en trouve réduite par le fait même: tout se passe alors comme si l'électron était transparent vis-à-vis le rayonnement.

En 1927, **Werner Heisenberg** généralisa ce problème de l'imprécision sur la position et la quantité de mouvement d'un électron sous forme d'un énoncé, appelé en son honneur principe d'incertitude de Heisenberg³.

Ce principe rendait désormais tout à fait inadéquat l'un des postulats de Bohr à l'effet que l'électron occupait des orbites précises.

Supposons, par exemple, que l'on désire déterminer la position d'un électron avec une incertitude de 20 pm ($2,0 \times 10^{-11}$ m); puisque le rayon de la majorité des atomes se situe entre 100 pm et 200 pm, l'incertitude variera de 10% à 20%.

$$\text{Incertitude} = \frac{10 \text{ pm}}{100 \text{ pm}} \times 100 = 10\% \text{ ou } \frac{20 \text{ pm}}{100 \text{ pm}} \times 100 = 20\%$$

En appliquant l'équation de Heisenberg et en tenant compte d'une incertitude (Δx) de 20 pm, soit $2,0 \times 10^{-11}$ m, on trouve que l'incertitude sur la quantité de mouvement (Δp) est $3,3 \times 10^{-23}$ kg·m·s⁻¹; cette valeur est obtenue en tenant compte de la conversion suivante.

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$$

En effet, l'incertitude sur la quantité de mouvement d'une particule est donnée par :

$$\Delta p = \Delta mv$$

et l'équation de Heisenberg permet de calculer cette incertitude :

$$\begin{aligned} \Delta x \times m\Delta v \approx h &\Rightarrow m\Delta v \approx \frac{h}{\Delta x} \approx \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{2,0 \times 10^{-11} \text{ m}} \approx \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{s}}{2,0 \times 10^{-11} \text{ m}} \\ &\approx \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{2,0 \times 10^{-11} \text{ m}} \approx 3,3 \times 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1} = \Delta mv = \Delta p \end{aligned}$$

À partir de l'incertitude sur la quantité de mouvement de l'électron, Δp , on peut finalement calculer l'incertitude sur sa vitesse en utilisant l'équation

$$\Delta p = m\Delta v \Rightarrow \Delta v = \frac{\Delta p}{m}$$

dans laquelle m représente la masse de l'électron au repos. L'incertitude sur la vitesse est donc égale à $3,6 \times 10^7$ m·s⁻¹.

$$\Delta v = \frac{3,3 \times 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{9,1 \times 10^{-31} \text{ m}} = 3,6 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Or cette incertitude sur la vitesse correspond à celle de 12% par rapport à la vitesse de la lumière ($2,998 \times 10^8$ m·s⁻¹),

$$\Delta v = \frac{3,6 \times 10^7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} \times 100 = 12\%$$

et la vitesse de l'électron était justement estimée alors à $3,0 \times 10^7$ m·s⁻¹; l'incertitude est donc de 100%, puisque celle sur sa vitesse est de $3,6 \times 10^7$ m·s⁻¹.

3. Aujourd'hui, la physique quantique considère que l'électron ne possède pas simultanément une position et une quantité de mouvement. Elle ne leur attribue donc jamais ces deux caractéristiques à la fois.

CONNAISSEZ-VOUS...?



WERNER HEISENBERG
(1901-1976)

Physicien allemand. L'un des fondateurs de la théorie quantique. Prix Nobel de physique en 1932.

CONNAISSEZ-VOUS... ?



ERWIN SCHRÖDINGER
(1887-1961)
Physicien autrichien. L'un des auteurs de la théorie quantique des atomes et des molécules. Prix Nobel de physique en 1933.

Onde stationnaire : onde analogue à celle que forme la corde d'un instrument de musique; la théorie de la mécanique ondulatoire assimile l'électron à une onde stationnaire.

Orbitale : fonction d'onde décrivant l'électron d'un atome; l'orbitale décrit la taille, la forme et, éventuellement, l'orientation du nuage électronique ainsi que sa densité de probabilité.

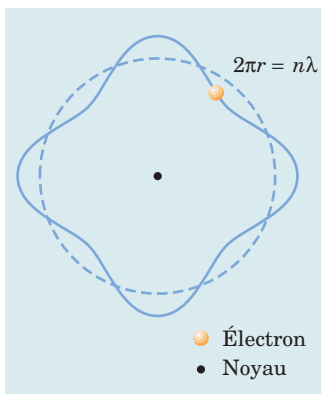


Figure 5.11 Représentation de l'électron considéré comme une onde stationnaire.

5.3.3 MODÈLE ATOMIQUE DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

À peu près au même moment où Heisenberg énonçait son principe, **Erwin Schrödinger** concevait un nouveau système de mécanique, désigné mécanique quantique, fondé sur les propriétés corpusculaires et ondulatoires de la matière. Il développa une équation dont les détails mathématiques dépassent très largement le cadre de cet ouvrage. On peut résumer les principaux éléments de cette équation (postulat de base de la mécanique quantique) ainsi que le modèle atomique qui en découle en trois énoncés.

- L'équation de Schrödinger intègre celle de Broglie ainsi que les équations de la mécanique classique régissant la propagation d'ondes lumineuses et les conditions pour qu'elles soient stationnaires. Elle fait par conséquent appel à la mécanique ondulatoire et à la mécanique classique.
- L'équation traite l'électron non seulement comme une onde, mais aussi comme une **onde stationnaire**; en fait, cette équation attribue à l'électron un modèle ondulatoire. En considérant l'électron comme une onde, on a désormais trouvé un fondement théorique à l'un des postulats de Bohr: l'électron ne peut se déplacer que dans des orbites pour lesquelles $mvr = nh/2\pi$. (Voir le deuxième postulat de Bohr à la section 5.2.2, page 137) En effet, en isolant le terme mv de cette équation et de celle de Broglie, on peut démontrer que $2\pi r$, la circonférence de l'orbite, correspond à un nombre entier de longueurs d'onde, λ (figure 5.11).

$$\begin{aligned} mvr &= \frac{nh}{2\pi} \Rightarrow mv = \frac{nh}{2\pi r} \\ \lambda &= \frac{h}{mv} \Rightarrow mv = \frac{h}{\lambda} \\ \Rightarrow \frac{nh}{2\pi r} &= \frac{h}{\lambda} \Rightarrow 2\pi r = n\lambda \end{aligned}$$

- L'électron d'un atome ne peut se situer à une distance infinie du noyau, mais il existe plutôt une certaine probabilité de le rencontrer à une certaine distance du noyau dans un élément de volume déterminé.

Ce dernier énoncé est l'élément clé de la théorie quantique. L'énergie de l'électron dans un atome est reliée à sa distribution dans certaines régions autour du noyau. Pour chaque niveau d'énergie, n , l'équation de Schrödinger fournit une expression mathématique dont la résolution représentée par la lettre grecque psi, ψ , est appelée fonction d'onde. Cette fonction d'onde, ψ , n'a pas de signification physique. Toutefois, l'expression de ψ^2 en fonction de la distance du noyau représente la distribution probable de l'électron dans un atome ou une molécule.

Pour l'hydrogène, le diagramme de cette probabilité correspond à un nuage électronique de forte densité près du noyau (probabilité élevée de rencontrer l'électron); la densité de ce nuage diminue (plus faible probabilité) à mesure que l'éloignement du noyau augmente. Le volume dans lequel il y a plus de 90% de chances de trouver l'électron est désigné une **orbitale** (figure 5.12).

Selon le modèle de la mécanique quantique, l'électron de l'atome d'hydrogène, dans son état fondamental, occupe la région autour du noyau dans un rayon d'environ 100 pm. Dans cette région (orbitale), la plus grande probabilité de trouver l'électron se trouve à 52,9 pm du noyau, le rayon de la première orbite de Bohr ($n = 1$).

La notoriété de l'équation de Schrödinger vient de ce qu'il est possible de déterminer le niveau d'énergie, n , d'un électron ainsi que la probabilité de le trouver dans un certain volume autour du noyau, l'orbitale. On peut ainsi calculer les énergies des orbitales à partir des spectres de raies correspondant aux transitions entre les niveaux d'énergie. Par conséquent, les termes «état fondamental» et «état excité» s'appliquent aussi aux orbitales des atomes et des molécules.

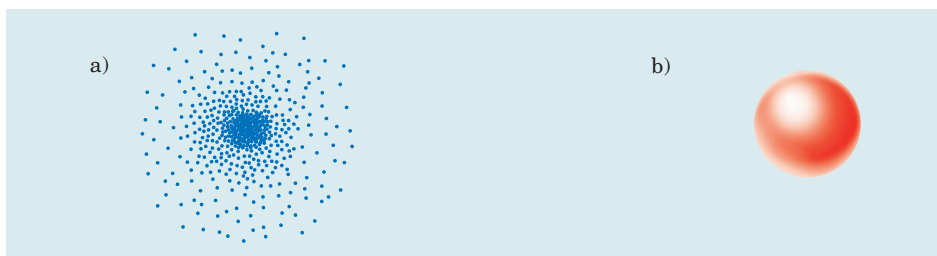


Figure 5.12 Représentation d'une orbitale de l'hydrogène d'après le modèle de la théorie quantique (a) et sa représentation simplifiée correspondant au volume qu'elle englobe (b).

Le nombre entier n qui détermine le niveau d'énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène est désigné un nombre quantique. Cependant, pour les autres atomes, la résolution de l'équation de Schrödinger montre que trois autres nombres quantiques sont nécessaires pour décrire les électrons.

5.4 NOMBRES QUANTIQUES ET ORBITALES ATOMIQUES

Les fonctions d'onde ou orbitales représentent les solutions à l'équation de Schrödinger et sont caractérisées par un ensemble de nombres, désignés **nombres quantiques**. Un seul nombre quantique suffit pour préciser le niveau d'énergie de l'électron de l'hydrogène; par contre, il en faut nécessairement quatre pour caractériser les fonctions d'onde de cet atome et de tout atome polyélectronique : le nombre quantique principal, n , le nombre quantique secondaire, l , le nombre quantique magnétique, m_l , et le nombre quantique de spin, m_s . C'est à partir de ces nombres que l'on peut déterminer l'état quantique d'un électron.

Nombres quantiques: nombres qui décrivent les propriétés des orbitales des atomes.

5.4.1 NOMBRE QUANTIQUE PRINCIPAL, n

Le **nombre quantique principal** désigne le niveau d'énergie de l'électron par rapport au noyau. Il équivaut sensiblement aux valeurs de n du modèle de Bohr. Ce nombre définit la dimension de l'orbitale et l'énergie qui lui est associée. Ainsi, plus n est petit, plus l'énergie est basse et plus l'orbitale a une petite taille. En conséquence, plus la valeur de n est élevée, plus l'électron est loin du noyau.

Le nombre quantique n peut prendre toutes les valeurs de nombres entiers positifs, soit de 1 jusqu'à l'infini; dans ce dernier cas, l'électron n'appartient plus à un noyau.

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$$

Lorsque n vaut 1, l'électron occupe le niveau d'énergie le plus bas. Il s'agit là de l'expression de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène.

Nombre quantique principal (n): nombre quantique qui définit le niveau d'énergie et la taille d'une orbitale; il prend toutes les valeurs positives de nombres entiers.

5.4.2 NOMBRE QUANTIQUE SECONDAIRE, l

Le **nombre quantique secondaire** (ou azimutal) détermine la forme de l'orbitale (ou du nuage électronique) et délimite son contour. Ce nombre quantique, aussi appelé nombre quantique de moment angulaire, découle de la résolution de l'équation de Schrödinger. Il spécifie en effet des sous-couches aux couches correspondant aux nombres quantiques principaux. Il rend compte des résultats expérimentaux, tirés de l'étude des spectres, qui montrent le fractionnement du niveau d'énergie principal, à l'exception du premier niveau ($n = 1$).

Nombre quantique secondaire (l): nombre quantique qui définit la forme d'une orbitale; il prend toutes les valeurs positives de nombres entiers, de 0 à $n - 1$.

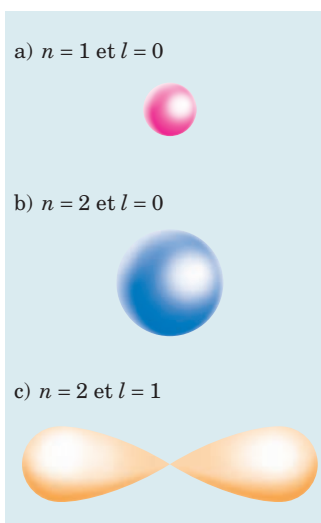


Figure 5.13 Formes d'orbitales.

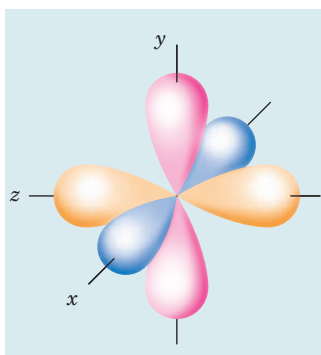


Figure 5.14 Illustration des trois orientations possibles pour $l = 1$.

Nombre quantique magnétique (m_l): nombre quantique qui définit l'orientation d'une orbitale; il peut prendre toutes les valeurs, positives et négatives, de $-l$ à $+l$, ainsi que 0.

Tableau 5.1 Valeurs de l permises pour quelques valeurs de n .

| Nombre quantique principal, n | Nombre quantique secondaire, l |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 0 |
| 2 | 0, 1 |
| 3 | 0, 1, 2 |
| 4 | 0, 1, 2, 3 |
| 5 | 0, 1, 2, 3, 4 |

Le nombre quantique l peut prendre toutes les valeurs de nombres entiers, de 0 à $n - 1$.

$$l = 0, 1, 2, 3, \text{ etc.}, \text{ jusqu'à } n - 1$$

La valeur de l dépend donc de celle de n , mais ne peut jamais être égale à celle de n . Ainsi, comme le montre le tableau 5.1, pour $n = 1$, la seule valeur de l autorisée est 0; pour $n = 4$, quatre valeurs de l sont permises: 0, 1, 2 et 3.

Nous avons signalé que chaque valeur de l détermine une forme spécifique d'orbitale. Ainsi, lorsque l vaut 0, la forme de l'orbitale est sphérique. Une orbitale pour laquelle $n = 1$ et $l = 0$ se distingue de l'orbitale pour laquelle $n = 2$ et $l = 0$, par la taille: plus la valeur de n est grande, plus la taille de la sphère l'est aussi. Lorsque l vaut 1, la forme de l'orbitale est celle de deux lobes séparés par un plan nodal (figure 5.13). Une forme particulière d'orbitale correspond ainsi à chaque valeur de l .

EXERCICE 5.9

Donnez les valeurs permises de l pour les valeurs de n suivantes.

a) $n = 2$

b) $n = 3$

c) $n = 4$

EXERCICE 5.10

Donnez les valeurs permises de n pour $l = 3$.

5.4.3 NOMBRE QUANTIQUE MAGNÉTIQUE, m_l

Le **nombre quantique magnétique, m_l** , précise l'orientation de l'orbitale. Sa valeur est reliée au champ magnétique associé au déplacement d'une charge électrique, ce que constitue l'électron. Ainsi, un électron en mouvement autour d'un noyau se comporte comme un aimant. Le nombre quantique magnétique indique l'orientation de l'orbitale (avec son champ magnétique) par rapport à un champ magnétique externe. Ce nombre quantique peut prendre toutes les valeurs, positives et négatives, ainsi que 0, jusqu'à l .

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \text{ etc.}, \text{ jusqu'à } \pm l$$

Ainsi, lorsque $l = 0$, la seule valeur permise pour m_l est 0; dans ce cas, on n'attribue aucune orientation spécifique à l'orbitale puisqu'elle est sphérique. Toutefois, si l vaut 1, trois valeurs sont autorisées pour m_l , soit -1 , 0 et $+1$, ce qui correspond à trois orientations différentes de l'orbitale. En conséquence, un électron dont le nombre quantique principal, n , est 2 et le nombre quantique secondaire, l , est 1 peut occuper l'une des trois orbitales qui ne diffèrent que par l'orientation donnée par l'un des axes x , y ou z des coordonnées cartésiennes (figure 5.14). Le tableau 5.2 donne les valeurs permises de l et m_l lorsque le nombre quantique principal, n , varie de 1 à 4.

Tableau 5.2 Valeurs permises de l et m_l et nombre d'orbitales correspondantes lorsque n varie de 1 à 4.

| n | l | m_l | Nombre d'orbitales |
|-----|-----|---------------------------|--------------------|
| 1 | 0 | 0 | 1 |
| 2 | 0 | 0 | 1 |
| 2 | 1 | -1, 0, +1 | 3 |
| 3 | 0 | 0 | 1 |
| 3 | 1 | -1, 0, +1 | 3 |
| 3 | 2 | -2, -1, 0, +1, +2 | 5 |
| 4 | 0 | 0 | 1 |
| 4 | 1 | -1, 0, +1 | 3 |
| 4 | 2 | -2, -1, 0, +1, +2 | 5 |
| 4 | 3 | -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 | 7 |

EXERCICE 5.11

Énumérez les valeurs permises de m_l lorsque :

- a) $n = 3$ et $l = 0$; b) $n = 4$ et $l = 2$.

5.4.4 NOMBRE QUANTIQUE DE SPIN, m_s

Le **nombre quantique de spin** définit le sens de l'orientation du champ magnétique créé par la rotation de l'électron sur lui-même par rapport à son axe. Puisque deux sens de rotation sont possibles, deux valeurs de spin sont autorisées, $+1/2$ et $-1/2$ (figure 5.15). Cette propriété, qui attribue à l'électron la capacité de tourner sur lui-même, est désignée spin intrinsèque de l'électron.

On peut faire une certaine analogie entre le déplacement de l'électron et celui de la Terre. Notre planète tourne autour du Soleil en 365 jours et son « spin », de 24 heures, est toujours dans le même sens. Bien que le mouvement de l'électron autour du noyau ne puisse être assimilé à celui de la Terre, puisqu'il s'agit d'une particule ondulatoire, on peut tout de même considérer qu'il possède un spin intrinsèque, une certaine forme de rotation sur lui-même dans un sens ou dans l'autre.

Ce n'est pas Schrödinger, mais **Wolfgang Pauli** qui, en 1926, introduisit ce quatrième nombre quantique, rendu nécessaire pour expliquer la découverte du dédoublement des raies spectrales. Cinq ans avant que Schrödinger ne soumette son équation, deux physiciens allemands avaient en effet réalisé la séparation d'un faisceau d'atomes d'argent gazeux en deux faisceaux distincts d'égale intensité. Le dispositif consistait à faire passer le faisceau à travers un champ magnétique non homogène. L'hypothèse du spin, avancée par Pauli, expliqua le phénomène. En effet le dernier électron de l'atome d'argent, celui le plus éloigné du noyau, crée son propre champ magnétique en tournant sur lui-même (spin); l'électron est alors attiré ou repoussé par le champ magnétique de l'aimant selon que le champ magnétique de son spin est parallèle ou antiparallèle à ce dernier. Le fait que les électrons se divisent en deux groupes égaux quant à leur spin explique que deux faisceaux de même intensité soient alors engendrés.

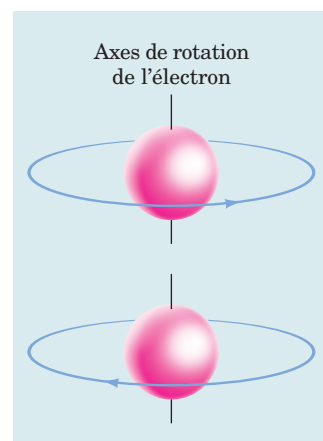


Figure 5.15 Illustration du spin intrinsèque de l'électron.

Nombre quantique de spin (m_s): nombre quantique qui détermine le sens de la rotation de l'électron sur lui-même; il peut prendre les valeurs $+1/2$ et $-1/2$.

CONNAISSEZ-VOUS... ?



WOLFGANG PAULI

(1900-1958)

Physicien suisse d'origine autrichienne. Prix Nobel de physique en 1945.

5.4.5 DÉTERMINATION DE L'ÉTAT QUANTIQUE D'UN ÉLECTRON

État quantique: ensemble des quatre valeurs des nombres quantiques (n , l , m_l et m_s) qu'un électron possède dans un atome; chaque électron d'un atome est décrit par un état quantique spécifique.

Un ensemble de valeurs pour n , l , m_l et m_s définit l'**état quantique** de l'électron d'un atome. Ainsi, on peut préciser l'état quantique de l'électron d'un atome d'hydrogène par l'ensemble suivant.

$$n = 2 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = +1/2$$

Dans ce cas, l'ensemble décrit un état excité et non l'état fondamental, puisque le nombre quantique principal, n , ne possède pas la plus basse valeur. Une foule d'autres combinaisons sont possibles, chacune décrivant un état quantique spécifique.

Pour déterminer le nombre d'états quantiques à partir d'une valeur du nombre quantique principal, n , il faut déduire le nombre de combinaisons possibles des autres nombres quantiques en tenant compte des restrictions imposées par cette valeur de n .

EXEMPLE 5.4

On veut établir le nombre d'états quantiques qu'un électron peut posséder lorsque le nombre quantique principal, n , est 2.

Lorsque $n = 2$, l peut valoir 0 ou 1.

Lorsque $n = 2$ et $l = 0$, une seule valeur est autorisée pour m_l , soit 0. Puisque $m_s = +1/2$ ou $-1/2$, deux états quantiques sont possibles.

$$\left. \begin{array}{l} n = 2 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = +1/2 \\ n = 2 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = -1/2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ états} \\ \text{quantiques} \end{array}$$

Lorsque $n = 2$ et $l = 1$, trois valeurs sont permises pour m_l , soit -1 , 0 et $+1$. En tenant compte des deux valeurs pour m_s , soit $\pm 1/2$, six états quantiques sont possibles.

$$\left. \begin{array}{l} n = 2 \quad l = 1 \quad m_l = -1 \quad m_s = \pm 1/2 \\ n = 2 \quad l = 1 \quad m_l = 0 \quad m_s = \pm 1/2 \\ n = 2 \quad l = 1 \quad m_l = +1 \quad m_s = \pm 1/2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 6 \text{ états} \\ \text{quantiques} \end{array}$$

- En considérant toutes les combinaisons, **huit états quantiques sont donc possibles** pour $n = 2$.

EXERCICE 5.12

Déterminez le nombre d'états quantiques possibles lorsque, simultanément, $n = 3$ et $l = 2$, et représentez leurs combinaisons.

EXERCICE 5.13

Déterminez le nombre d'états quantiques qu'un électron peut posséder lorsque $n = 3$ et $m_s = +1/2$

5.5 CONFIGURATIONS ÉLECTRONIQUES

La notation de la configuration électronique d'un atome est d'abord fondée sur des conventions qui permettent de définir rapidement, sous une forme simple, l'état quantique de ses électrons. En appliquant quelques règles précises, on peut décrire systématiquement leur répartition dans les orbitales.

UN PEU DE CULTURE...

CHIMIQUE

Les modèles atomiques: une « personnalité » de plus en plus complexe de l'électron

Avec la présentation du modèle de la théorie quantique, nous croyons nécessaire de faire le point sur les modèles atomiques, non seulement pour montrer leur évolution, mais aussi pour faire ressortir qu'il n'est pas facile de saisir la réalité qui se cache derrière le modèle le plus récent.

Modèle de Dalton (1803)

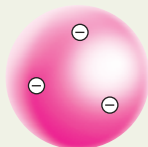
La théorie atomique de Dalton découle du modèle le plus simple, fondé sur des résultats expérimentaux. Bien que ce modèle n'ait pas permis d'estimer la taille des atomes, il tenait compte de caractéristiques dont certaines demeurent encore valables: les atomes sont très petits, indivisibles (dans une certaine mesure) et possèdent une masse spécifique.



L'atome est une particule de masse spécifique.

Modèle de Thomson (1904)

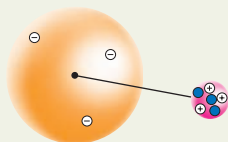
La découverte des particules électriques apporta un élément évolutif majeur à la théorie atomique: on sut désormais que l'atome est constitué d'une sphère électrique positive dans laquelle sont immergés les électrons, en nombre égal à la charge positive. La quasi-totalité de la masse d'un atome est associée avec la charge positive. Avec ce modèle, l'atome était en train de perdre son homogénéité.



L'atome est constitué d'électrons baignant dans une « mer » positive.

Modèle de Rutherford (1911)

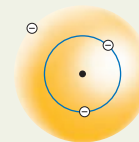
À partir d'expériences utilisant les particules α pour bombarder les atomes, Rutherford proposa un modèle de l'atome rempli de vide! Il émit l'hypothèse que la charge électrique positive d'un atome est concentrée dans un très petit volume, le noyau, renfermant environ 99% de la masse de l'atome. Une vingtaine d'années plus tard, on découvrit que le noyau était en fait composé de protons, constituant la charge positive de l'atome, et de neutrons, particules sans charge.



Le noyau, au centre de l'atome, concentre la quasi-totalité de la masse de l'atome.

Modèle de Bohr (1913)

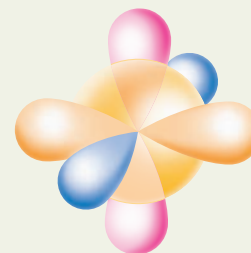
Grâce à la découverte des spectres de raies, le modèle atomique se raffina. Bohr apporta des éléments supplémentaires concernant, cette fois, le mouvement des électrons, qui se déplacent en orbites circulaires stables, et leur énergie, déterminée par un nombre entier, n . Le modèle de Bohr reposait principalement sur la mécanique classique. Toutefois, certains éléments du modèle, comme l'existence d'orbites stationnaires, ne pouvaient s'expliquer par les théories dites classiques.



Les électrons se déplacent en orbites fixes autour du noyau.

Modèle de la mécanique quantique (1920-1927)

Avec de Broglie, Heisenberg et Schrödinger, le modèle de l'atome atteint sa représentation actuelle. On y décrit l'état de l'électron avec une précision remarquable, mais à la fois onde et corpuscule. Ses caractéristiques sont, pour ainsi dire, insaisissables. C'est pourquoi on décrit sa position par rapport au noyau en terme de régions de probabilité, désignées orbitales. Ainsi, la nature de ce nuage électronique demeure quelque peu floue; il est composé d'une ou de plusieurs particules en mouvement (de masse égale à $9,1 \times 10^{-31}$ kg, au repos!) emportant leur onde.



Les électrons sont considérés comme des nuages de forme et de densité variables.

Malgré son incongruité, le modèle fonctionne, pour ainsi dire. Il rend compte notamment du dédoublement de la plupart des raies spectrales ainsi que des propriétés magnétiques de certaines espèces chimiques. Le spin électronique a même des applications en spectroscopie grâce à sa résonance.

En conclusion, même si un modèle atomique permet d'expliquer une foule de phénomènes, il ne demeure toujours qu'un modèle. Quelle réalité se cache derrière lui? Nul ne le sait, car «voir» l'infiniment petit ($\sim 10^{-10}$ m) n'est pas une sinécure. Une difficulté analogue confronte d'ailleurs les scientifiques dans l'infiniment grand. Les modèles du *big-bang* et de la mécanique quantique ne sont pas des dogmes. Ils seront sûrement raffinés, et probablement remplacés un jour, car la science n'est ni statique ni immuable.

Tableau 5.3 Symboles des orbitales ou des cases quantiques et valeurs de l correspondantes.

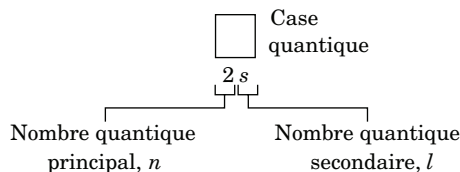
| Valeur de l | Symbole de l'orbitale |
|---------------|-----------------------|
| 0 | s |
| 1 | p |
| 2 | d |
| 3 | f |
| 4 | g |

5.5.1 SYSTÈME CODÉ DE DÉSIGNATION DES ORBITALES

Il serait fastidieux d'avoir à décrire l'état quantique de chacun des électrons d'un atome en utilisant les valeurs de n , l , m_l et m_s . C'est pourquoi un code a été mis au point pour désigner les caractéristiques essentielles des orbitales par un chiffre suivi d'une lettre. Les orbitales sont ensuite représentées sous une forme simplifiée, désignée **case quantique**, par un carré ou un cercle. Le code inscrit sous la case quantique comprend :

- un chiffre, qui donne la valeur de n , le nombre quantique principal ;
- une lettre, qui correspond à une valeur de l , le nombre quantique secondaire.

Case quantique : selon le système conventionnel de classification des électrons, une case (carré ou cercle) se définit par une série particulière de valeurs n , l et m_l .



Par exemple, les lettres s , p , d et f équivalent respectivement aux valeurs 0, 1, 2 et 3 de l (tableau 5.3). Ainsi une orbitale pour laquelle $n = 1$ et $l = 0$ est codée $1s$ selon ce système. Les lettres utilisées dans ce code correspondent aux appellations anglaises des séries de raies produites par les spectres d'émission des métaux alcalins : *sharp*, *principal*, *diffuse*, *fundamental*.

Puisque la valeur de l détermine le nombre de celles de m_l , le nombre de cases quantiques (ou d'orbitales) correspondant à un ensemble de n et l est égal à celui des valeurs de m_l . Par exemple, un seul carré représente la case $2s$, car m_l ne peut alors prendre qu'une valeur.

$$2s \Rightarrow n = 2 \text{ et } l = 0 \Rightarrow m_l = 0 \quad \text{Une valeur}$$

$$\Rightarrow \boxed{} \quad \text{Une case quantique}$$

$2s$

En outre, lorsque plusieurs valeurs de m_l correspondent à un ensemble de n et l , les cases quantiques sont regroupées, puisqu'elles sont énergétiquement équivalentes : elles ne diffèrent les unes des autres que par leur orientation. Ainsi, trois carrés groupés représenteront les cases quantiques (ou orbitales) $2p$, puisque les valeurs de m_l correspondant à p ($l = 1$) sont $-1, 0, +1$.

$$2p \Rightarrow n = 2 \text{ et } l = 1 \Rightarrow m_l = -1, 0, +1 \quad \text{Trois valeurs}$$

$$\Rightarrow \boxed{} \boxed{} \boxed{} \quad \text{Trois cases quantiques}$$

$2p$

EXERCICE 5.14

Déterminez les valeurs de n et de l que les symboles suivants représentent, ainsi que le nombre d'orbitales correspondant à chaque symbole ; représentez les cases quantiques qui se rapportent à ces symboles.

a) $4d$ b) $6s$ c) $3p$ d) $4f$

5.5.2 CLASSEMENT ÉNERGÉTIQUE DES ORBITALES

Les niveaux d'énergie des orbitales atomiques (ou des cases quantiques) s'ordonnent différemment selon que le noyau est entouré d'un ou de plusieurs électrons.

Niels Bohr avait déjà établi que l'énergie de l'électron d'un atome d'hydrogène ou d'espèces chimiques ne comptant qu'un électron, tel l'ion He^+ , dépendait uniquement de la valeur de n . La théorie quantique n'a pas modifié ce postulat. Par conséquent, les orbitales $2s$ et $2p$ d'un atome d'hydrogène possèdent la même énergie. Et il en va pareillement pour l'électron qui occupe une des orbitales $3s$, $3p$ ou $3d$; celles-ci se trouvent au même niveau (*figure 5.16 a*).

Il en va tout autrement pour les atomes polyélectroniques. Dans ce cas, les interactions ne se limitent pas à celles entre le noyau et les électrons, mais englobent aussi celles entre les électrons eux-mêmes. C'est pourquoi les énergies des électrons d'atomes polyélectroniques dépendent non seulement du nombre quantique principal, n , mais aussi du nombre quantique secondaire, l . En conséquence, l'ordre des cases quantiques est alors établi selon la somme de n et l ; plus celle-ci est basse, plus l'énergie associée à l'orbitale est faible. Ainsi, comme on peut le voir à la figure 5.16 b), la case quantique $3d$ correspond à une énergie supérieure à $4s$: la somme $n + l$ est égale à 5 pour $3d$, tandis qu'elle vaut 4 pour $4s$.

$$3d \Rightarrow n = 3, l = 2 \Rightarrow n + l = 5$$

$$4s \Rightarrow n = 4, l = 0 \Rightarrow n + l = 4 \quad \text{Énergie inférieure}$$

Lorsque les sommes de n et l sont les mêmes pour deux orbitales, l'ordre est alors déterminé d'après la valeur la plus basse de n , le nombre quantique principal. Ainsi, $3d$ se classe avant $4p$.

$$4p \Rightarrow n = 4, l = 1 \Rightarrow n + l = 5$$

$$3d \Rightarrow n = 3, l = 2 \Rightarrow n + l = 5 \quad \text{Énergie inférieure}$$

La méthode illustrée à la figure 5.17 a) permet de mémoriser cet ordre. Elle consiste à placer sur une diagonale les cases quantiques s , sur une autre, les cases p , et ainsi de suite, tout en tenant compte des valeurs du nombre quantique principal, n , soit en plaçant le niveau 2 au-dessus du niveau 1, le niveau 3 au-dessus du niveau 2, etc. La figure 5.17 b) présente un autre moyen mnémotechnique.

SAVIEZ-VOUS QUE... ?



Le rayonnement émis par une lampe à vapeur de sodium fait appel à des transitions électroniques d'un niveau énergétique à un autre.

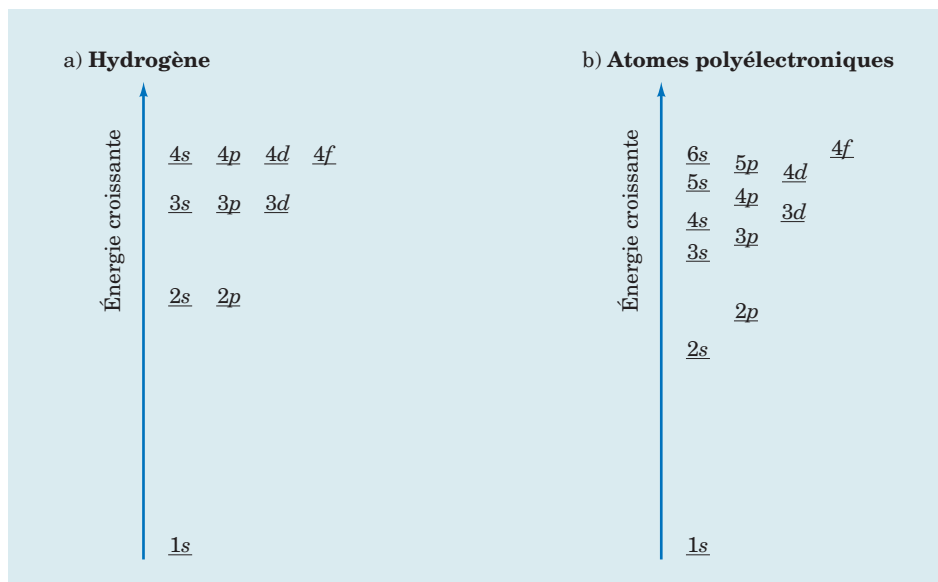


Figure 5.16 Énergies relatives des orbitales de l'hydrogène (a) et des atomes polyélectroniques (b).

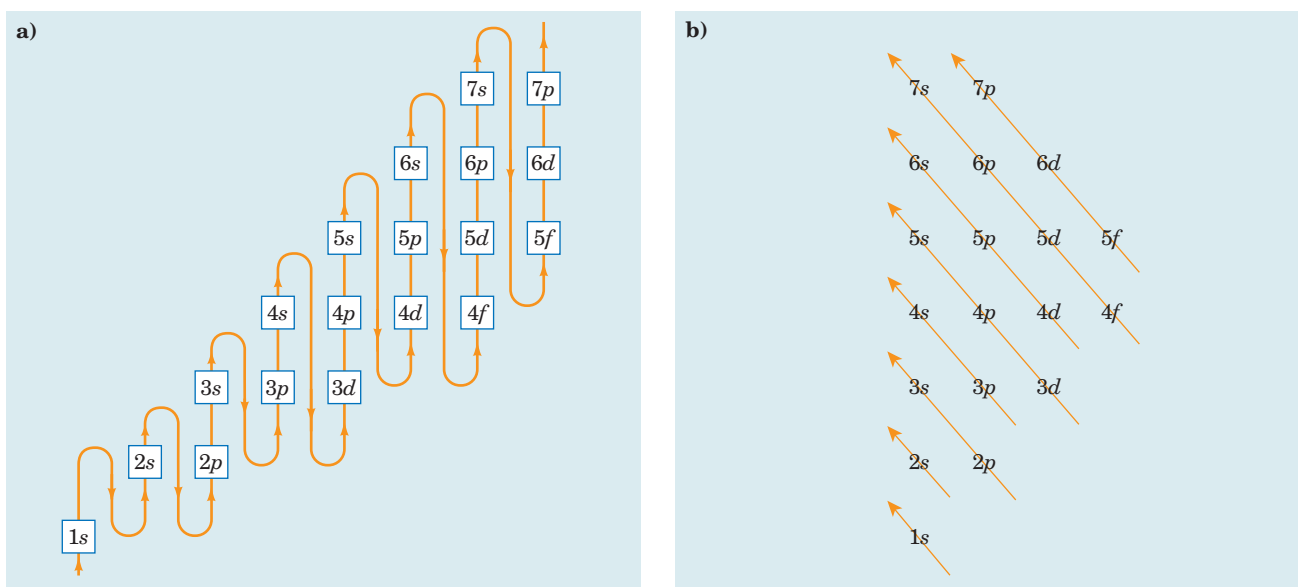


Figure 5.17 Moyens mnémotechniques illustrant l'ordre des énergies des orbitales d'atomes polyélectroniques.

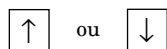
EXERCICE 5.15

Classez les orbitales (cases quantiques) suivantes selon l'ordre croissant de leur énergie pour un noyau entouré de plusieurs électrons. (N'utilisez pas les moyens mnémotechniques de la figure 5.17.) Justifiez ce classement.

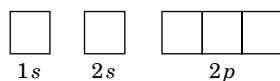
$6s, 5p, 4d, 4f, 6p, 7s, 5d$

5.5.3 REMPLISSAGE DES ORBITALES

L'occupation des cases quantiques (ou des orbitales atomiques) par les électrons est régie par un système de codification assez simple. D'une part, on symbolise les électrons par une flèche orientée vers le haut ou vers le bas, selon le sens de leur spin. (Le sens de la flèche reste tout à fait arbitraire. Cependant, par convention, on place d'abord des flèches orientées vers le haut et associées à un spin de $+1/2$.)



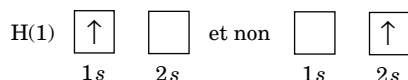
D'autre part, on aligne les cases quantiques de la gauche vers la droite selon leur énergie croissante.



Enfin, on représente le remplissage des orbitales en appliquant trois principes et règle: le principe du *aufbau*, le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund.

PRINCIPE DU AUFBAU

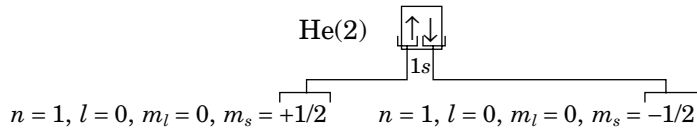
Selon le principe du *aufbau*⁴, **les électrons remplissent successivement les orbitales des niveaux énergétiques les plus bas**. Ainsi, dans son état fondamental, l'électron de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$) occupe l'orbitale $1s$ avant l'orbitale $2s$.



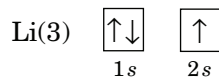
4. *Aufbau* est un mot allemand qui signifie *échafaudage*.

PRINCIPE D'EXCLUSION DE PAULI

Le principe d'exclusion de Pauli est directement lié à la découverte du quatrième nombre quantique, le spin, et au postulat selon lequel chaque électron d'un atome polyélectronique possède un état quantique qui lui est propre: aucun électron du même atome ne peut posséder les mêmes valeurs de n , l , m_l et m_s . Par conséquent, selon ce principe, **pas plus de deux électrons ne peuvent occuper la même case quantique** et ils sont nécessairement de spins différents (+1/2 et -1/2); ces **spins** sont dits **appariés**. C'est pourquoi, les deux électrons de l'atome d'hélium ($Z = 2$) occupent la même orbitale $1s$ avec des spins de sens contraires; chaque électron possède ainsi un état quantique unique.

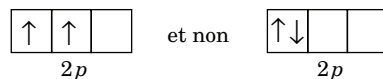


C'est aussi en raison des deux premiers principes que les trois électrons du lithium ($Z = 3$) vont d'abord remplir l'orbitale $1s$, puis occuper à demi l'orbitale $2s$. L'électron occupant cette dernière est dit non apparié.

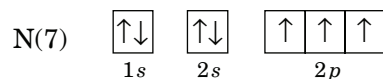


RÈGLE DE HUND

La règle énoncée par **Friedrich Hund** stipule que **les électrons occupent successivement, avec des spins parallèles, des orbitales d'énergie équivalente**, c'est-à-dire qui ne diffèrent que par leur orientation. Des spins de même sens sont parallèles. Les trois orbitales $2p$, puisqu'elles ne diffèrent que par l'orientation de leurs axes, x , y et z , sont énergétiquement équivalentes. En conséquence, lorsque deux électrons occupent ces orbitales, ils se placent dans deux des orbitales $2p$, avec leurs spins parallèles, plutôt que dans la même orbitale, avec des spins opposés.



Une telle représentation correspond à l'état fondamental, car les électrons ne sont pas confinés dans le même espace et exercent ainsi moins de répulsion l'un sur l'autre. C'est en raison de l'ensemble de ces principes et règle que le remplissage des cases quantiques de l'azote ($Z = 7$) est présenté de la façon suivante:



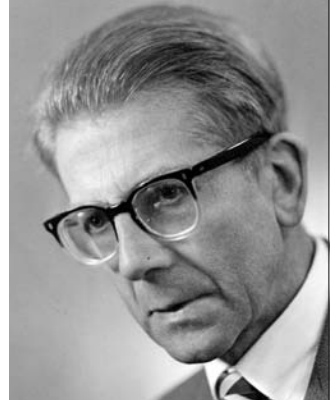
5.5.4 CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE

Pour décrire la répartition des électrons dans les orbitales, il existe une notation simplifiée, désignée **configuration électronique**. Cette notation consiste à utiliser le symbole des orbitales et à l'affecter d'un exposant qui indique le nombre d'électrons occupant l'orbitale. Ainsi, les configurations électroniques de l'hydrogène ($Z = 1$) et de l'hélium ($Z = 2$) sont respectivement $1s^1$ et $1s^2$ (tableau 5.4).

Selon le principe du *aufbau*, l'orbitale $2s$ sera ensuite occupée, de sorte que la configuration électronique du lithium ($Z = 3$) est $1s^2 2s^1$.

La répartition des électrons ayant des spins parallèles dans des orbitales équivalentes (règle de Hund) est indiquée par les expressions p_x , p_y et p_z qui

CONNAISSEZ-VOUS... ?



FRIEDRICH HUND

(1896-1997)

Physicien allemand. Il a contribué au développement de la notion d'orbitale moléculaire.

Spins appariés: spins électroniques de sens opposés.

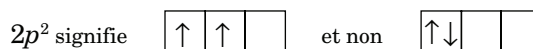
Spins parallèles: spins électroniques de même sens.

Configuration électronique: expression simplifiée représentant la distribution des électrons dans les orbitales atomiques, fondée sur l'emploi de chiffres (nombre quantique principal) et de lettres (nombre quantique secondaire) pour désigner les orbitales; les valeurs des exposants à la droite du symbole de l'orbitale expriment le nombre d'électrons qui l'occupent.

Tableau 5.4 Configuration électronique des dix premiers éléments.

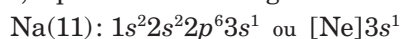
| Élément | Symbole | Numéro atomique | Configuration électronique |
|-----------|---------|-----------------|----------------------------|
| Hydrogène | H | 1 | $1s^1$ |
| Hélium | He | 2 | $1s^2$ |
| Lithium | Li | 3 | $1s^2 2s^1$ |
| Béryllium | Be | 4 | $1s^2 2s^2$ |
| Bore | B | 5 | $1s^2 2s^2 2p^1$ |
| Carbone | C | 6 | $1s^2 2s^2 2p^2$ |
| Azote | N | 7 | $1s^2 2s^2 2p^3$ |
| Oxygène | O | 8 | $1s^2 2s^2 2p^4$ |
| Fluor | F | 9 | $1s^2 2s^2 2p^5$ |
| Néon | Ne | 10 | $1s^2 2s^2 2p^6$ |

correspondent aux orientations des orbitales. Ainsi, la configuration électronique du carbone ($Z = 6$) est $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, fréquemment abrégée à $1s^2 2s^2 2p^2$. Remarquez que cette abréviation signifie toujours que les deux électrons dans leur état fondamental occupent deux orbitales différentes.



Comme on peut le voir au tableau 5.4, l'hélium, un gaz rare, renferme le nombre maximal d'électrons pour $n = 1$ (première période du tableau périodique). De même, le néon, un autre gaz rare, contient le nombre maximal d'électrons pour $n = 2$, soit la deuxième période du tableau périodique. Tous les gaz rares possèdent du reste cette caractéristique unique de renfermer le nombre maximal d'électrons pour une valeur donnée de n .

Lorsque toutes les orbitales correspondant à $n = 2$ sont remplies, le niveau suivant, $n = 3$, commence à être occupé. En suivant l'ordre indiqué à la figure 5.16 b) (voir page 153), on remarque que tout électron supplémentaire se trouve dans l'orbitale $3s$. Ainsi, la configuration électronique du sodium ($Z = 11$) est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, abrégée sous la forme $[\text{Ne}]3s^1$. Le symbole chimique du néon, entre crochets, équivaut à sa configuration électronique.



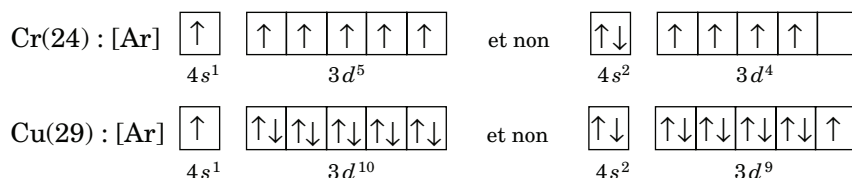
Signalons que les configurations électroniques de l'hydrogène, du lithium et du sodium se terminent par s^1 . C'est pourquoi ces éléments, ainsi que ceux situés sous le sodium, sont classés dans la même colonne du tableau périodique. En écrivant les configurations électroniques des autres éléments de cette période ($3s$ à $3p$), on explique de la même manière l'appartenance de chacun de ces éléments à celui du même groupe de la période précédente (figure 5.18).

| | s^1 | Métaux de transition d^1 à d^{10} | | | | | | | | | | $1s^2$ |
|---|-------|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|--|----|--------|
| | | s^2 | p^1 | p^2 | p^3 | p^4 | p^5 | p^6 | | | | |
| 1 | H | | | | | | | | | | He | |
| 2 | Li | Be | B | C | N | O | F | Ne | | | | |
| 3 | Na | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | |

Figure 5.18 Configurations électroniques terminales des éléments reliées aux groupes auxquels elles s'appliquent.

ANOMALIES DU REMPLISSAGE DES ORBITALES *d* ET *f*

Après le remplissage des orbitales $3p$, viennent les niveaux $4s$, $3d$ puis $4p$ (voir la figure 5.16 b) à la page 153). Le remplissage successif des cinq orbitales d correspond aux 10 éléments de transition de chaque période. Avec ces éléments, certaines anomalies commencent à apparaître en ce qui concerne le remplissage des orbitales (figure 5.19). Ainsi, la configuration électronique du chrome ($Z = 24$) est $[\text{Ar}]4s^1 3d^5$ plutôt que $[\text{Ar}]4s^2 3d^4$. De même, celle du cuivre ($Z = 29$) est $[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$ plutôt que $[\text{Ar}]4s^2 3d^9$.



Ces irrégularités au sein des couches d augmentent, tout en étant imprévisibles, en accédant au niveau $4d$. Par contre, on n'en trouve de nouveau que deux pour les orbitales $5d$. On constate ainsi que les métaux de transition d'une même colonne n'ont pas tous la même configuration électronique, contrairement aux éléments dont la configuration se termine par s^1 , s^2 et p^1 à p^6 . Ces anomalies sont liées en partie au fait que les écarts énergétiques entre les orbitales s'amenuisent à mesure que n , le nombre quantique principal, augmente ; cependant, les scientifiques ne s'entendent pas encore sur une explication complète de ce phénomène.

L'ordre de remplissage suit ensuite celui indiqué à la figure 5.16 b) jusqu'au niveau $6s$. Lorsque cette orbitale est remplie, les sept orbitales $4f$ des lanthanides (14 éléments) commencent à être occupées. Le cérium ($Z = 58$), premier élément de cette série, le gadolinium ($Z = 64$) et le lutétium ($Z = 71$) présentent aussi des irrégularités, l'orbitale $5d$ étant parfois occupée avant l'orbitale $4f$ (figure 5.20). Beaucoup plus d'anomalies surviennent avec le remplissage des orbitales $5f$ des actinides dont le thorium ($Z = 90$) est le premier élément.

EXERCICE 5.16

Écrivez la configuration électronique complète des éléments suivants dans leur état fondamental et représentez les électrons dans les cases quantiques.

- a) Se ($Z = 34$) b) Sr ($Z = 38$) c) Cd ($Z = 48$)

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Sc 21 $4s^2 3d^1$ | Ti 22 $4s^2 3d^2$ | V 23 $4s^2 3d^3$ | Cr 24 $4s^1 3d^5$ | Mn 25 $4s^2 3d^5$ | Fe 26 $4s^2 3d^6$ | Co 27 $4s^2 3d^7$ | Ni 28 $4s^2 3d^8$ | Cu 29 $4s^1 3d^{10}$ | Zn 30 $4s^2 3d^{10}$ |
| Y 39 $5s^2 4d^1$ | Zr 40 $5s^2 4d^2$ | Nb 41 $5s^1 4d^4$ | Mo 42 $5s^1 4d^5$ | Tc 43 $5s^2 4d^5$ | Ru 44 $5s^1 4d^7$ | Rh 45 $5s^1 4d^8$ | Pd 46 $4d^{10}$ | Ag 47 $5s^1 4d^{10}$ | Cd 48 $5s^2 4d^{10}$ |
| La 57 $6s^2 5d^1$ | Hf 72 $6s^2 5d^2$ | Ta 73 $6s^2 5d^3$ | W 74 $6s^2 5d^4$ | Re 75 $6s^2 5d^5$ | Os 76 $6s^2 5d^6$ | Ir 77 $6s^2 5d^7$ | Pt 78 $6s^1 5d^9$ | Au 79 $6s^1 5d^{10}$ | Hg 80 $6s^2 5d^{10}$ |

Figure 5.19 Configurations électroniques partielles des éléments de transition.

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Ce 58 $6s^2 4f^1 5d^1$ | Pr 59 $6s^2 4f^3$ | Nd 60 $6s^2 4f^4$ | Pm 61 $6s^2 4f^5$ | Sm 62 $6s^2 4f^6$ | Eu 63 $6s^2 4f^7$ | Gd 64 $6s^2 4f^7 5d^1$ | Tb 65 $6s^2 4f^9$ | Dy 66 $6s^2 4f^{10}$ | Ho 67 $6s^2 4f^{11}$ | Er 68 $6s^2 4f^{12}$ | Tm 69 $6s^2 4f^{13}$ | Yb 70 $6s^2 4f^{14}$ | Lu 71 $6s^2 4f^{14} 5d^1$ |
| Th 90 $7s^2 5f^1 6d^1$ | Pa 91 $7s^2 5f^2 6d^1$ | U 92 $7s^2 5f^3 6d^1$ | Np 93 $7s^2 5f^4 6d^1$ | Pu 94 $7s^2 5f^6$ | Am 95 $7s^2 5f^7$ | Cm 96 $7s^2 5f^7 6d^1$ | Bk 97 $7s^2 5f^9$ | Cf 98 $7s^2 5f^{10}$ | Es 99 $7s^2 5f^{11}$ | Fm 100 $7s^2 5f^{12}$ | Md 101 $7s^2 5f^{13}$ | No 102 $7s^2 5f^{14}$ | Lr 103 $7s^2 5f^{14} 6d^1$ |

Figure 5.20 Configurations électroniques partielles des lanthanides et des actinides.

Dans d'autres ouvrages, les lanthanides regroupent 15 éléments au bas du tableau périodique, le lanthane et les 14 éléments suivants, du cérium ($Z = 58$) au lutétium ($Z = 71$). Le même regroupement s'applique alors aux actinides, soit à l'actinium et aux 14 éléments suivants, du thorium ($Z = 90$) au lawrencium ($Z = 103$). Ce regroupement se justifie en partie par le fait que les propriétés du lanthane et de l'actinium sont très proches de celles des autres éléments de leur série respective.

Enfin, la plupart des ouvrages adoptent le regroupement présenté ici, même si la configuration du dernier élément de la série, le lutétium, se termine aussi par $6s^2 5d^1$ ($6s^2 4f^{14} 5d^1$). Comme on le constate, la science a fréquemment des zones grises, sujet d'interprétations diverses.

LE CHAPITRE EN UN CLIN D'ŒIL

PARAMÈTRES DES ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES ET ÉNERGIE

| Paramètre | Symbole | Définition |
|------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Longueur d'onde | λ | Distance entre deux crêtes ou deux creux. |
| Fréquence | ν | Nombre de longueurs d'onde par seconde. |
| Amplitude | ψ | Intensité du rayonnement. |
| Vitesse de déplacement | c | Dans le vide, $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (vitesse de la lumière). |

SPECTRES ATOMIQUES

| Spectre | |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Décomposition de la lumière par un prisme | |
| Spectre continu | Spectre discontinu |
| Issu de la lumière blanche (rayonnement solaire ou solide incandescent) | Séparé par des raies spécifiques aux éléments (tube à décharges électriques contenant un gaz). |

CARACTÉRISTIQUES DU MODÈLE ATOMIQUE DE BOHR

- Déplacement de l'électron autour du noyau en orbites **fixes** et **stationnaires**.
- **Quantification** des orbites déterminée par des valeurs de n exprimant des niveaux d'énergie.
 $n = 1 \Rightarrow$ état fondamental $n > 1 \Rightarrow$ état excité
- Stabilité des orbites stationnaires.

Énergie émise \Rightarrow valeur négative

Énergie absorbée \Rightarrow valeur positive



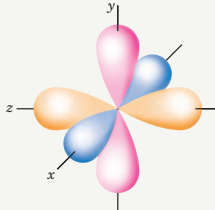
MODÈLE DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE ET DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

| Éléments à retenir | Explications |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dualité onde–corpuscule | Caractéristique ondulatoire associée à une particule de matière. Mesure de la longueur d’onde donnée par l’équation de de Broglie. |
| Principe d’incertitude de Heisenberg | Impossibilité de mesurer précisément et simultanément la position et la vitesse d’une particule. $(\Delta x) \times (\Delta mv) \geq h$ ou $(\Delta x) \times (\Delta p) \geq h$ |
| Modèle atomique de la mécanique quantique | Éléments de la mécanique quantique découlant de la résolution et de l’interprétation de l’équation de Schrödinger : <ul style="list-style-type: none"> ■ intégration de l’équation de de Broglie et des équations de la mécanique classique des ondes ; ■ traitement de l’électron comme une onde stationnaire ; ■ probabilité de trouver l’électron dans des régions autour du noyau appelées orbitales ; ■ nombres quantiques. |

ÉQUATIONS UTILES

| Équation | Expression | Applications |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Déplacement d’un rayonnement | $c = \lambda v$ c = vitesse du rayonnement $(2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})$ λ = longueur d’onde (m) v = fréquence (Hz ou s^{-1}) | Calcul de la longueur d’onde ou de la fréquence d’une radiation. |
| Équation de Planck | $E = h\nu$ E = énergie (J) h = constante de Planck $(6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})$ | Calcul de l’énergie ou de la fréquence associée à un rayonnement. |
| Équation de Rydberg | $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ R = constante de Rydberg $(1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1})$ n = niveau d’énergie $n_1 = 1, 2, 3, \text{ etc.}$ $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \text{ etc.}$ | Calcul de la longueur d’onde associée à des changements de niveau d’énergie. |
| Équation de Bohr | $E = -kZ^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$ $k = 2,179 \times 10^{-18} \text{ J}$ n_i = niveau d’énergie initial n_f = niveau d’énergie final Z = numéro atomique | Calcul de l’énergie associée à des changements de niveau d’énergie électronique. Calcul des changements de niveau d’énergie électronique associés à l’énergie d’un rayonnement. |
| Équation de de Broglie | $\lambda = \frac{h}{mv}$ m = masse de la particule v = vitesse de la particule | Calcul de la longueur d’onde associée à une particule en mouvement. |

NOMBRES QUANTIQUES ET ÉTAT DES ÉLECTRONS AUTOUR DU NOYAU

| Nature du nombre quantique | Valeurs | Signification physique |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nombre quantique principal n | Niveau d'énergie de l'électron $n = 1, 2, 3, \text{etc.}$ | Taille de l'orbitale  |
| Nombre quantique secondaire l | Relation entre n et l $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ | Forme de l'orbitale  |
| Nombre quantique magnétique m_l | Relation entre m_l et l $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \text{etc.}, \pm l$ | Orientations de l'orbitale  |
| Nombre quantique de spin m_s | $m_s = \pm 1/2$ | Rotation de l'électron sur lui-même. |

- État quantique d'un électron déterminé par un ensemble de valeurs de n , l , m_l et m_s .

ÉLÉMENTS POUR EXPRIMER LA CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE

■ Système de désignation des orbitales


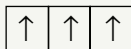
Représentation des orbitales par des **cases quantiques** (carré ou cercle) identifiées par un **chiffre** (valeur de n) et une **lettre** (valeur de l).

| | | | | |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|
| Valeur de l'orbitale | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Nom de l'orbitale | <i>s</i> | <i>p</i> | <i>d</i> | <i>f</i> |

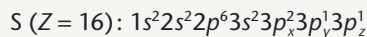
CLASSIFICATION ÉNERGÉTIQUE

| Noyau entouré d'un électron | Noyau entouré de plusieurs électrons |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ordre donné par la valeur la plus basse de n . $1s \rightarrow 2s = 2p \rightarrow 3s = 3p = 3d$ | <ul style="list-style-type: none"> Ordre donné par la valeur la plus basse de $n + l$. $2s (n = 2, l = 0) \rightarrow 2p (n = 2, l = 1)$ Si $n + l$ est le même, l'ordre est donné par la valeur la plus basse de n. $3d (3 + 2) \rightarrow 5s (5 + 0) \rightarrow 4f (4 + 3) \rightarrow 5d (5 + 2) \rightarrow 7s (7 + 0)$ |

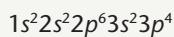
REMPLISSAGE DES ORBITALES

| Principes et règle | Exemples |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Principe du <i>aufbau</i> : Remplissage préférentiel des orbitales de basse énergie. | <ul style="list-style-type: none"> L'orbitale 1s est remplie avant l'orbitale 2s. L'orbitale 2s est remplie avant l'orbitale 2p. |
| Principe d'exclusion de Pauli: Maximum de deux électrons par orbitale avec des spins appariés. |  |
| Règle de Hund: Occupation successive des orbitales énergétiquement équivalentes. |  |

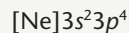
EXEMPLE D'UNE EXPRESSION CODÉE



ou



ou



QUESTIONS ET EXERCICES SUPPLÉMENTAIRES



facile



difficile



très difficile

Rayonnement électromagnétique et énergie

1. Sous quelles formes un rayonnement électromagnétique se déplace-t-il dans l'espace?
2. On a observé que la rétine d'une grenouille réagit à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est de $5,94 \times 10^{14}$ Hz. Calculez la longueur d'onde correspondant à cette fréquence.
3. Calculez la longueur d'onde d'un rayonnement dont la fréquence, ν , est égale à $7,00 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Déterminez la région du spectre électromagnétique dans laquelle ce rayonnement est situé.
4. La longueur d'onde d'un rayonnement est de $2,61 \times 10^6$ nm.
 - a) Calculez la fréquence de ce rayonnement.
 - b) Calculez l'énergie d'un photon de ce rayonnement.
5. Il faut fournir une énergie de $7,21 \times 10^{-19}$ J pour arracher un électron à un atome de fer. Calculez la longueur d'onde du rayonnement requis pour une telle extraction.
6. Une station de radio FM émet à une fréquence de 99,5 MHz. Calculez la longueur d'onde de ces ondes radio.
7. Lorsqu'un rayonnement électromagnétique a une longueur d'onde de 231 nm, il est suffisant pour arracher un électron à un atome de lithium. (On dit de cet atome qu'il est ionisé.)
 - a) Calculez l'énergie d'un photon de ce rayonnement.
 - b) Calculez l'énergie nécessaire pour ioniser une mole d'atomes de lithium.
8. Calculez l'énergie du photon correspondant à la raie jaune du sodium, dont la longueur d'onde est de $5,89 \times 10^{-7}$ m. Calculez l'énergie d'une mole de photons de ce rayonnement.

9. Le laser d'un lecteur de disques compacts utilise un rayonnement de 780 nm de longueur d'onde. Calculez la fréquence ainsi que l'énergie associées à un photon de ce rayonnement.
10. La longueur d'onde d'une micro-onde est de l'ordre de 1,0 cm.
 - a) Calculez l'énergie et la fréquence d'un photon de ce rayonnement.
 - b) Calculez l'énergie d'une quantité de photons égale au nombre d'Avogadro.

Spectres atomiques et modèle de Bohr

11. On désire faire passer un électron de l'ion He^+ du niveau 2 au niveau d'énergie 4.
 - a) Calculez la longueur d'onde, la fréquence et l'énergie nécessaire.
 - b) Calculez l'énergie nécessaire pour qu'une mole d'électrons réalise cette transition.
12. Calculez la longueur d'onde maximale du rayonnement nécessaire pour arracher l'électron :
 - a) d'un atome d'hydrogène lorsqu'il occupe le niveau 2 d'énergie ;
 - b) d'un ion He^+ lorsqu'il occupe le niveau 4 d'énergie.
13. À partir du modèle de Bohr, déterminez laquelle des particules suivantes possède le rayon orbital le plus grand : un atome d'hydrogène dont l'électron se trouve sur l'orbite $n = 4$ ou un ion He^+ dont l'électron occupe l'orbite $n = 5$. Justifiez votre réponse à l'aide de l'équation de Bohr.
Indices : a_0 vaut 52,9 pm pour l'hydrogène ; il faut d'abord calculer a_0 pour He^+ à partir de l'équation de Bohr.
14. La fréquence d'un rayonnement électromagnétique est de $5,0 \times 10^{14}$ Hz. Déterminez si ce rayonnement peut faire passer l'électron d'un atome d'hydrogène du niveau 1 au niveau 2.

15. Calculez l'énergie, la fréquence et la longueur d'onde du rayonnement émis par l'électron de l'atome d'hydrogène lorsqu'il passe du niveau 5 au niveau 2.
16. Calculez l'énergie qu'il faut fournir pour extraire l'électron d'un ion hélium, He^+ , se trouvant dans son état fondamental.
17. L'électron d'un atome d'hydrogène occupe le niveau 5 d'énergie. Déterminez à quel niveau il doit retomber s'il émet un rayonnement dont la longueur d'onde est égale à $1,283 \times 10^{-6}$ m.
18. L'électron de l'ion He^+ occupe le niveau 5 d'énergie. Il émet un rayonnement dont la longueur d'onde est égale à 108,7 nm. Déterminez le niveau qu'il doit atteindre pour émettre ce rayonnement.
19. L'électron d'un atome d'hydrogène se trouve au niveau 2 d'énergie; il absorbe d'abord un photon dont la longueur d'onde est de 411 nm. Il émet ensuite un rayonnement dont la longueur d'onde est égale à 2630 nm. Déterminez les transitions électroniques auxquelles l'électron de cet atome est soumis.
20. Calculez la longueur d'onde du rayonnement nécessaire pour arracher l'électron de l'ion Li^{2+} se trouvant au niveau 2 d'énergie.
21. Calculez la longueur d'onde du rayonnement émis lors de chacune des transitions spectrales suivantes de l'ion Li^{2+} .
- a) $n = 3 \rightarrow n = 2$ c) $n = 2 \rightarrow n = 1$
 b) $n = 4 \rightarrow n = 2$ d) $n = 4 \rightarrow n = 3$
22. Calculez la longueur d'onde maximale du rayonnement nécessaire pour arracher l'électron d'un atome d'hydrogène qui occupe le niveau 3 d'énergie.
23. Calculez le nombre de raies spectrales produites par un groupe d'atomes d'hydrogène dont les électrons occupent des niveaux d'énergie correspondant à $n = 1, 2, 3, 4$ et 5, en supposant que ceux-ci atteignent successivement leur niveau d'énergie le plus bas.

Modèle de la mécanique ondulatoire et de la mécanique quantique

24. Calculez la longueur d'onde associée à chacune des espèces suivantes:
- a) un électron qui se déplace à une vitesse égale à 15% de la vitesse de la lumière ($m_e = 9,11 \times 10^{-31}$ kg; $c = 2,998 \times 10^8$ m/s);
- b) une balle de baseball ($m = 0,150$ kg) se déplaçant à 160 km/h.
25. Calculez la longueur d'onde associée à un électron dont la vitesse est de $2,2 \times 10^8$ m·s⁻¹ ($m_e = 9,11 \times 10^{-31}$ kg).
26. L'œil humain serait capable de détecter un rayonnement dont l'énergie est aussi faible que $3,12 \times 10^{-18}$ J pour une longueur d'onde de 510 nm (couleur verte). Calculez le nombre de photons détectés par cet œil.
27. La longueur d'onde associée au faisceau d'électrons d'un microscope électronique est de 96,0 pm. Calculez la vitesse des électrons de ce faisceau.
28. Au cours d'éruptions solaires, des protons sont expulsés dans l'espace à une vitesse de $1,50 \times 10^5$ m·s⁻¹. Calculez la longueur d'onde et la fréquence associée à l'un de ces protons.
29. Calculez la longueur d'onde associée à une molécule d'hydrogène qui se déplace à une vitesse de 5400 km·h⁻¹.
30. Calculez la vitesse à laquelle doit se déplacer un électron pour que la longueur d'onde associée à son déplacement soit égale à la circonférence de la première orbite de Bohr de l'atome d'hydrogène.

Nombres quantiques

31. Quelles sont les valeurs possibles pour m_l lorsque, simultanément, $n = 4$ et $l = 3$?
32. Déterminez le ou les états quantiques possibles parmi les suivants et justifiez votre choix.
- a) $n = 2$ $l = 1$ $m_l = 0$ $m_s = +1/2$
 b) $n = 3$ $l = 3$ $m_l = 1$ $m_s = -1/2$
 c) $n = 2$ $l = -2$ $m_l = 0$ $m_s = -1/2$
 d) $n = 3$ $l = 2$ $m_l = -3$ $m_s = +1/2$
 e) $n = 6$ $l = 4$ $m_l = -4$ $m_s = +1/2$
33. Déterminez les valeurs possibles que peut prendre l lorsque la valeur du nombre quantique magnétique, m_l , est égale à +3.
34. Lorsque le nombre quantique secondaire, l , d'un électron est 3, quelles sont les valeurs permises du nombre quantique principal, n ?
35. Le nombre quantique principal, n , d'un électron est 3.
- a) Quelles sont les valeurs permises du nombre quantique secondaire, l ?
- b) Combien y a-t-il d'orbitales possibles lorsque l vaut 2? Justifiez votre réponse.
- c) Combien d'états quantiques différents cet électron ($n = 3$) peut-il posséder? Justifiez votre réponse.
36. Déterminez les valeurs que peut prendre m_l lorsque:
- a) $l = 0$ b) $l = 1$ c) $l = 3$ d) $l = 4$

37. Calculez le nombre maximal d'états quantiques que peut avoir un électron lorsque :

- $n = 5$
- simultanément, $n = 4$ et $l = 3$
- simultanément, $n = 5$, $l = 2$ et $m_l = +2$
- simultanément, $n = 4$, $l = 1$, $m_l = 0$ et $m_s = +1/2$

Configuration électronique

38. Expliquez pourquoi :

- le nombre maximal d'éléments de transition est 10 ;
- le nombre maximal de lanthanides est 14.

39. Déterminez la signification (sens du chiffre et de la lettre) de chacun des symboles suivants associés aux cases quantiques (orbitales), puis représentez ces cases quantiques ou indiquez s'il s'agit d'un état impossible.

- $6p$
- $3f$
- $4d$
- $5s$
- $4f$

40. Calculez le nombre de valeurs que peut prendre le nombre quantique magnétique, m_l , pour chaque valeur du nombre quantique secondaire, l , correspondant aux symboles suivants.

- $3d$
- $4p$
- $5f$
- $2s$
- $2d$

41. Remplissez le tableau suivant décrivant la signification des symboles associés aux orbitales (cases quantiques).

| Symbole de l'orbitale | n | l | m_l | Nombre d'orbitales | Est-ce possible ? |
|-----------------------|-----|-----|-------|--------------------|-------------------|
| $6p$ | | | | | |
| $3f$ | | | | | |
| $4d$ | | | | | |
| $5s$ | | | | | |
| $2d$ | | | | | |

42. Représentez la répartition de sept électrons dans les cases $3d$.

43. Parmi les représentations suivantes d'électrons distribués dans des orbitales, déterminez celles qui correspondent à un état fondamental. (Les orbitales du niveau $1s$ à $3p$ sont entièrement remplies.)

| | $4s$ | $3d$ | $4p$ |
|----|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| a) | \uparrow | $\uparrow \uparrow \uparrow \square \square$ | $\square \square \square$ |
| b) | $\uparrow \downarrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | $\uparrow \uparrow \uparrow$ |
| c) | \uparrow | $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ | $\square \square \square$ |
| d) | \uparrow | $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ | $\square \square \square$ |
| e) | \uparrow | $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ | $\uparrow \square \square$ |

44. Parmi les représentations suivantes d'électrons distribués dans des cases quantiques, déterminez celles qui correspondent à un état fondamental :

| | $4s$ | $3d$ | $4p$ |
|----|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| a) | $\uparrow \downarrow$ | $\uparrow \uparrow \uparrow \square \square$ | $\square \square \square$ |
| b) | \square | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | $\uparrow \uparrow \uparrow$ |
| c) | \uparrow | $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ | $\square \square \square$ |
| d) | $\uparrow \downarrow$ | $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ | $\square \square \square$ |

45. Classez les orbitales suivantes selon l'ordre croissant de leur énergie pour un noyau atomique entouré de plusieurs électrons et justifiez ce classement.

- $4f$ $7s$ $5p$ $5d$ $6s$ $4d$ $6p$
- $6s$ $4d$ $4f$ $3d$ $6p$ $7s$ $5d$ $5p$

46. Parmi les représentations suivantes d'électrons distribués dans des orbitales, repérez celle ou celles qui correspondent à l'état fondamental. (L'état $1s$ est totalement occupé.)

| | $2s$ | $2p$ | $3s$ |
|----|-----------------------|---------------------------------------------------------------|------------|
| a) | \uparrow | $\uparrow \uparrow \uparrow$ | \square |
| b) | $\uparrow \downarrow$ | $\uparrow \uparrow \uparrow \downarrow$ | \square |
| c) | \uparrow | $\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$ | \square |
| d) | \uparrow | $\uparrow \uparrow \downarrow$ | \square |
| e) | $\uparrow \downarrow$ | $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ | \uparrow |

47. Parmi les configurations électroniques suivantes, repérez celle qui correspond à l'état fondamental.

- $1s^2 2s^2 3p^1$
- $1s^2 2s^2 2p^5$
- $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$
- $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5 4p^1$

48. Représentez les électrons des atomes suivants dans les cases quantiques appropriées et écrivez leur configuration électronique.

- Cl ($Z = 17$)
- V ($Z = 23$)
- Ge ($Z = 32$)
- Hg ($Z = 80$)
- Ti ($Z = 22$)

49. Soit la configuration électronique

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

- Déterminez le numéro atomique de l'élément auquel ces électrons appartiennent.
- Déterminez le nombre d'électrons dont le nombre quantique principal, n , est 3 dans cette configuration.
- Déterminez le nombre d'électrons dont le nombre quantique secondaire, l , est 2 dans cette configuration.

- d) Déterminez le nombre d'électrons dont le nombre quantique magnétique, m_l , est +1 dans cette configuration.
- e) Déterminez le nombre d'électrons dont le nombre quantique de spin, m_s , est +1/2 dans cette configuration.
- f) Déterminez le nombre d'électrons non appariés dans cette configuration.

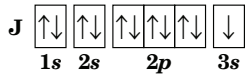
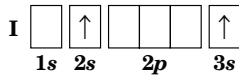
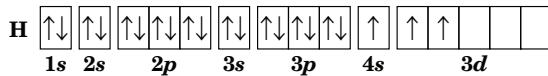
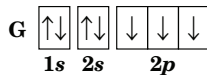
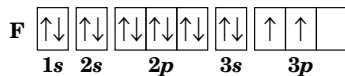
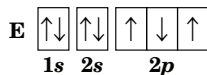
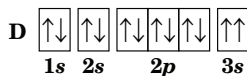
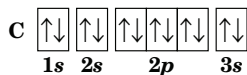
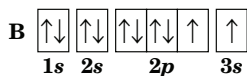
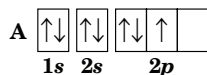
50. Pour un atome donné, à combien d'électrons peut-on attribuer les nombres quantiques suivants?

- a) $n = 3$
 b) $n = 4$ et $m_l = -1$
 c) $n = 4$ et $m_s = +1/2$
 d) $n = 0$, $l = 0$ et $m_l = 0$
 e) $n = 2$, $l = 1$, $m_l = -1$ et $m_s = -1/2$

51. Donnez les valeurs des quatre nombres quantiques pour chacun des treize électrons de l'atome d'aluminium dans leur état fondamental.

52. Parmi les configurations suivantes, repérez celles :

- a) qui ne respectent pas le principe de Pauli ;
 b) qui ne respectent pas la règle de Hund ;
 c) qui représentent correctement l'état fondamental d'un atome ;
 d) qui représentent correctement l'état excité d'un atome.



53. Repérez, parmi les ensembles suivants de nombres quantiques, ceux qui correspondent à des états quantiques impossibles pour l'atome d'hydrogène, en indiquant contre quelle règle ou quel principe l'état en question est en faute. Pour les états quantiques possibles, déterminez la nature de l'orbitale correspondante.

a) $n = 2$ $l = 1$ $m_l = -1$

b) $n = 1$ $l = 1$ $m_l = 0$

c) $n = 6$ $l = 3$ $m_l = -6$

d) $n = 1$ $l = 2$ $m_l = +2$

e) $n = 3$ $l = 2$ $m_l = +2$

f) $n = 4$ $l = 3$ $m_l = +4$

g) $n = 0$ $l = 0$ $m_l = 0$

h) $n = 2$ $l = -1$ $m_l = +1$

54. Calculez le nombre maximal d'électrons qui peuvent prendre les nombres quantiques suivants dans un atome donné.

a) $n = 4$

b) $n = 5$ et $m_l = +1$

c) $n = 5$ et $m_s = +1/2$

d) $n = 3$ et $l = 2$

55. Déterminez le symbole (chiffre et lettre) représentant la case quantique (orbitale) qui correspond à chacune des valeurs suivantes.

a) $n = 5$ et $l = 3$

b) $n = 6$ et $l = 0$

c) $n = 4$ et $l = 2$

d) $n = 3$ et $l = 1$

56. Écrivez la configuration électronique des éléments suivants dans leur état fondamental.

a) P ($Z = 15$)

b) Ag ($Z = 47$)

c) Mo ($Z = 42$)

d) Sb ($Z = 51$)

e) At ($Z = 85$)

57. Représentez dans les cases quantiques appropriées les huit derniers électrons du fer, lesquels occupent les orbitales 4s et 3d dans leur état fondamental.

EXERCICE RÉCAPITULATIF

58. L'atome de potassium ($Z = 19$) émet un rayonnement de 365 nm lorsqu'un électron occupant l'orbitale $4d$ atteint l'état fondamental; il émet un autre rayonnement de 694 nm lorsqu'un électron occupant l'orbitale $4d$ atteint l'orbitale $4p$.
- Calculez la différence d'énergie entre les niveaux $4s$ et $4p$.
 - Calculez la longueur d'onde et la fréquence du rayonnement émis par le potassium lorsqu'un électron passe du niveau $4p$ au niveau $4s$.
 - Écrivez la configuration électronique de l'atome de potassium dans son état fondamental et représentez les électrons dans les cases quantiques appropriées.
 - Calculez le nombre d'électrons de l'atome dont la valeur de m_l est égale à $+1$ à l'état fondamental.
 - Calculez le nombre d'électrons de l'atome dont la valeur de m_l est égale à 0 à l'état fondamental.
 - Calculez le nombre d'électrons de l'atome dont la valeur de l est égale à 1 à l'état fondamental.
 - Calculez le nombre d'électrons non appariés de cet atome à l'état fondamental.
 - Calculez le nombre d'électrons de l'atome dont la valeur de m_l est égale à -2 à l'état fondamental.
 - Déterminez le nombre d'états quantiques possibles pour un électron de cet atome occupant l'orbitale $4d$.

EXERCICE DÉFI

59. a) Écrivez la configuration électronique complète du platine à l'état fondamental, puis écrivez-la selon l'ordre croissant du nombre quantique principal, n .
- Déterminez les valeurs des quatre nombres quantiques identifiant chacun des électrons du platine.
 - Calculez le nombre d'électrons dont le nombre quantique magnétique, m_l , est égal à -1 .
 - Calculez le nombre d'électrons dont le nombre quantique magnétique, m_l , est égal à -2 .
 - Calculez le nombre d'électrons dont le nombre quantique secondaire, l , est égal à 0 .
 - Calculez le nombre d'électrons dont le nombre quantique magnétique, m_l , est égal à 0 .
 - Calculez le nombre d'électrons dont le nombre quantique magnétique, m_l , est égal à $+2$.
 - Calculez le nombre d'électrons que peut contenir une orbitale $4f$.
 - Calculez le nombre maximal d'électrons à l'état excité que pourraient contenir les orbitales $6g$.