



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

Science des matériaux CHIM-H-300

Auteur :
Enes ULUSOY

Professeur :
Stéphane GODET

Année 2015 - 2016

Appel à contribution

Synthèse OpenSource



Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Stéphane Godet à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de l'améliorer

surtout que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

<https://github.com/nenglebert/Syntheses>

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer \LaTeX , mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen.

Le lien donné ci-dessus contient aussi le README contient de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

Licence Creative Commons

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte- tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Merci !

Chapitre 1

Architecture atomique

1.1 Atome : fiche technique

Commençons par un bref rappel des propriétés principales :

- Le noyau est formé de **protons** et **neutrons**, appelés **nucléons** et entouré d'**électrons** qui se déplacent dans des **orbitales** dictées par la fonction d'onde.
- Le **nombre atomique Z** désigne le nombre d'électrons = le nombre de protons.
- Le nombre de neutrons peut différer pour un même atome donnant lieu à des **isotopes**.
- La masse d'un nucléon est de $1.66 \cdot 10^{-24}$ g et celle de l'électron de $9.1 \cdot 10^{-31}$ g (rapport 1/1800).
- La charge d'un électron est de $1.602 \cdot 10^{-19}$ g.
- L'unité de **mole** correspond à $6.02 \cdot 10^{23}$ **particules** (nombre d'avogadro) et une mole de nucléons pèse 1 g.

1.2 Comportement ondulatoire de l'électron

1.2.1 Dualité onde/corpuscule

Etudié en long et en large dans le cours de *Physique quantique II*, on sait grâce à **de Broglie** qu'une onde est associée à toute particule et sa longueur d'onde est donnée par

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \mathbf{h} = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s (constante de Planck)} \quad (1.1)$$

En 1927, Davisson et Germer mettent en évidence expérimentalement cet aspect grâce au phénomène d'**interférence**.

En 1926, **Schrödinger** proposera que l'onde associée à un électron en mouvement résulte de la variation périodique d'une fonction ψ appelée **fonction d'onde**. Les électrons seront alors dans des orbitales occupant un volume de l'espace et non plus dans des orbites circulaires.

De plus, les états énergétiques correspondent à des ondes stationnaires qu'on peut caractériser par l'équation

$$\frac{d^2}{dx^2}a + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}a = 0 \quad (1.2)$$

qui régit également les oscillations d'une corde fixée à ses deux extrémités, à une dimension. L'amplitude a varie en fonction de la position x sur la corde pour un λ donné.

En se rappelant que $E_{cin} = E - V = \frac{1}{2}mv^2$ et en remplaçant l'amplitude de (1.2) par ψ , on

retrouve l'équation de Schrödinger à une dimension

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = (E - V) \psi \quad (1.3)$$

Rappelons-nous qu'on obtient la **probabilité de présence** avec $\int |\psi|^2 dV$.

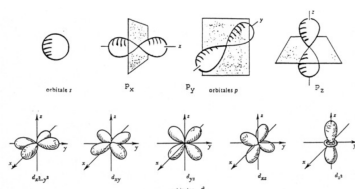
1.2.2 Orbitales et nombres quantiques

On sait donc que chaque atome possède un certain nombre d'orbitales électroniques caractérisées par des valeurs de l'énergie. Seules les orbitales de plus **basses énergies** sont occupées. Ces dernières sont définies par 4 nombres quantique :

- **Le nombre quantique principal n** ($n > 0$) qui fixe la **taille** de l'orbital. On associe les lettres K, L, M, ... à $n = 1, 2, 3, \dots$
- **Le nombre quantique azimutal l** ($0 < l < n - 1$) qui fixe la forme de l'orbital. Les sous-niveaux énergétique $l = 0, 1, 2, \dots$ sont désignés par les lettres s (sphérique), p, d, f, ...
- **Le nombre quantique magnétique m_l** ($-l < m_l < l$) qui fixe l'orientation de l'orbital.
- **Le nombre quantique de spin m_s** ($1/2$ ou $-1/2$) qui ne décrit en rien l'orbital mais correspond au sens de la rotation de l'électron.

On dit que n définit la couche, l la sous-couche et m_l définit la case quantique où on trouve maximum 2 électrons selon le **principe de Pauli** qui dit que 2 électrons d'un même atome ne peuvent avoir les 4 mêmes nombres quantiques.

1.2.3 Formes des orbitales



Ces orbitales doivent être interprétées comme des domaines de haute probabilité de présence de l'électron. C'est l qui détermine la forme et on sait que les orbitales s ($l = 0$) sont sphériques. Les autres sont plus complexes.

1.2.4 Règle régissant le remplissage des électrons

Principe de Pauli

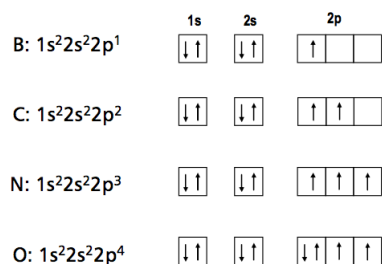
Le **principe de Pauli** indique que si 2 électrons sont dans une même case quantique, alors ils ont des **spins opposés**, impliquant directement la **règle de Stoner** : le nombre maximum d'électrons sur une couche est de $2n^2$.

Règle de Klechkovsky

La **règle de Klechkovsky** dit que la distribution des électrons se fait selon l'ordre des énergies des orbitales en commençant par la plus faible. Pour un atome **monoélectronique**, cette énergie croît avec n alors que pour les **polyélectroniques**, elle est liée à $n + l$. Pour une même valeur de $n + l$, l'énergie la plus faible se retrouve pour le plus petit n . Cette règle est la raison pour laquelle la couche 4s se remplit avant la 3d qui est plus proche du noyau.

Principe de Hund

Lorsqu'il y a possibilité d'utiliser plusieurs orbitales de même énergie au sein d'une sous-couche, l'état d'énergie atomique minimale est celui obtenu par l'occupation d'un maximum de cases quantiques. Les électrons tendent donc à s'éloigner et à rester célibataires. Ces électrons sont à la base des propriétés magnétiques des matériaux.



1.3 Tableau de Mendeleiev

PERIODIC TABLE
Atomic Properties of the Elements

Gaz rares.
 $ns^2 np^6$

Très stables

On sait tous ce que c'est. Rappelons que les éléments dans une même colonne forment un groupe et ont des propriétés chimiques comparables (ex : la valence). Au départ, la place des éléments suivait l'évolution de la masse atomique des éléments, alors que, maintenant, elle suit le nombre atomique (remplissage des couches).

La configuration de la dernière couche dans une même colonne est la même. Ainsi, les éléments de la dernière colonne (les gaz rares) ont une couche externe comportant 8 électrons, les rendant très stables. L'ajout

d'un électron se fait sur la couche suivante. C'est pour ça qu'ils sont très peu réactifs (atomes isolés).

La première colonne du tableau contient les alcalins. Ils ne possèdent qu'un électron sur leur couche de valence et suivent directement les gaz rares. La perte de cet électron par oxydation les fait revenir à la configuration de gaz rare. Les autres éléments du tableau suivent le même raisonnement. Il faut juste faire attention que certains éléments peuvent revenir non seulement à l'état du gaz rare suivant mais aussi à celui du gaz rare qui les précède.

La majeure partie des éléments sont des métaux. Les non-métaux se retrouvent à droite. Le milieu du tableau est occupé par les éléments de transition. Le remplissage des orbitales $(n+1)s$ précède toujours celle des nd . L'existence d'un niveau partiellement occupé va procurer des propriétés particulières à ces éléments.

PERIODIC TABLE
Atomic Properties of the Elements

Métaux de transition
Remplissage progressive d'une couche d

Chapitre 2

Liaisons interatomiques

2.1 La liaison

Le but des liaisons est de remplir la couche de valence et de se rapprocher au plus de la configuration des gaz rares. L'existence de composés polyatomiques stables implique que les atomes soient capable de former des agrégats dont **l'énergie est plus faible que s'ils étaient isolés**. Les types de liaison dépendent de l'agencement des électrons de valence et sont au nombre de 4 :

- la liaison ionique
- la liaison covalente
- la liaison métallique
- les liaisons secondaires hydrogène et de Vander Waals.

Les 3 premières sont des liaisons fortes alors que les dernières sont plus faibles. Soulignons que, le plus souvent, la liaison des atomes dans un solide présente un caractère mixte associant des contributions simultanées de plusieurs types liaisons chimiques.

2.2 La liaison ionique, opportunisme individualiste

Type de liaison qui détermine la cohésion des solides constitués de l'association d'atomes possédant des affinités électronique très différentes. Prenons l'exemple du sel de cuisine $NaCl$ et regardons ce qui se passe d'un point de vue énergétique. Tout d'abord, l'énergie de première ionisation de Na et l'affinité électronique (énergie libérée lorsqu'un électron est capté) de Cl sont

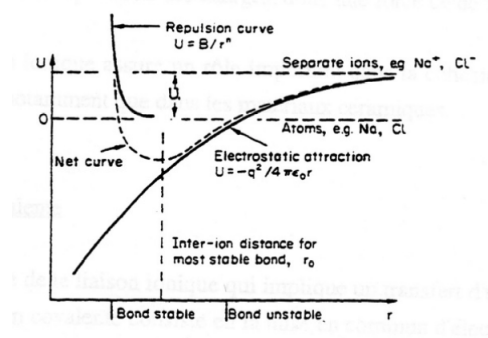
$$E_{ion} Na = 5.14 eV \quad \text{et} \quad \text{Aff.élec } Cl = 4.02 eV \quad (2.1)$$

ce qui veut dire qu'il faut $U_i = 1.12 eV$ pour séparer $NaCl$ en $Na^+ + Cl^-$. Il faut encore tenir compte de la force électrostatique F entre les deux ions de charges différentes. Quand un ion se rapproche depuis l'infini,

$$U_a = \int_{\infty}^r F_{attr} dr = \int_{\infty}^r \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.2)$$

Le signe négatif de cette énergie traduit le fait que les ions ont tendance à se rapprocher. Cependant, à très petite distance, les cortèges électroniques commencent à se superposer et une forte répulsion apparaît selon

$$U_r = \frac{B}{r^n} \quad (2.3)$$



La somme de toutes ces contributions donne la courbe d'énergie potentielle suivante. A SUIVRE