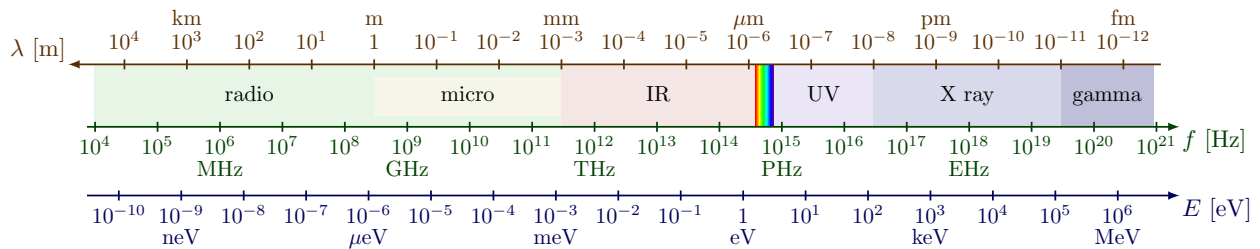


Le modèle quantique

Les interactions radiation électromagnétique - matière

Radiation électromagnétique : forme de déplacement d'énergie dans l'espace.

Aspect ondulatoire : onde caractérisé par : sa vitesse c , sa fréquence ν , sa longueur d'onde λ , son amplitude...



Aspect corpusculaire : photon associé à une radiation de longueur d'onde λ , tel que $E = h\nu$

1. Mise en oeuvre de la spectroscopie

Pour l'émission, on a dans l'ordre : source à analyser, fente, achromat (lentille convergente), prisme, achromat, écran. On peut avoir : un spectre continu (ex. lumière visible), ou un spectre de raies (ex. vapeur métallique excitée).

(Avec $n' \leq n$, car descend du niveau n à n'), Formule de Ritz-Balmer ou de Rydberg :

$$\frac{1}{\lambda} = R_x Z^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$n' = 1$: Lyman $n' = 2$: Balmer
 $n' = 3$: Paschen $n' = 4$: Brackett

Pour l'absorption, on place une source de lumière blanche, puis on place la cuve de la substance absorbante avant le prisme. On a alors un spectre discontinu.

(Part toujours de l'état fondamental, monte jusqu'au niveau n)

$$\frac{1}{\lambda} = R_x Z^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

Pour les hydrogénoïdes, on utilise Z (numéro atomique) et $R_x \approx R_H$.

Raie de tête : du niveau $n' + 1 \rightarrow n'$ Raie limite : du niveau $\infty \rightarrow n'$

Interprétation théorique : le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène

Trois hypothèses :

- L'électron gravite autour du noyau sur une orbite circulaire de rayon r , à vitesse v .
- Le rayon de Bohr r est quantifié (seuls certaines valeurs possibles).
- Si r est constant, l'électron ne rayonne pas d'énergie (état stationnaire).

Limites :

- Raie = ensemble de sous raies très fines.
- Spectre d'émission modifié dans un champ magnétique ou électrique intense.
- Ne fonctionne pas pour les atomes polyélectroniques.

Présentation des résultats : diagramme d'énergie de Grotrian

L'énergie d'un niveau s'exprime à partir de celle du niveau 1 : $E_n = \frac{E_1}{n^2}$ (pour les Hydrogénoïdes).

L'énergie d'ionisation correspond à la transition $1 \rightarrow \infty$.

On a donc $E_{incident} = E_{ionisation} + E_c$

Le modèle ondulatoire de l'atome

Édification de la mécanique quantique

Modèles de l'atome non viables \rightarrow mécanique quantique, propre aux atomes et molécules (tout système influencé par un quantum $h\nu$).

Particule ou onde ? Relation de Bröglie

Dualité onde-corpuscule (onde, caractérisé par ν , λ , c ; corpuscule, caractérisé par $E = h\nu = \frac{h.c}{\lambda}$).

Relation de Bröglie : $\lambda = \frac{h}{m.v} = \frac{h}{p}$

Pour les photons (masse nulle), on utilise la quantité de mouvement p .

De la notion d'orbite à la notion d'orbitale

Principe d'indétermination d'Heisenberg : dans la théorie quantique, la position et la vitesse ne sont pas déterminés, on parle donc de densité électronique (probabilité de présence). La densité électronique définit une orbitale.

L'équation de Schrödinger lie l'énergie d'un électron et sa probabilité de présence en différents points, avec la fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$.

- La probabilité de présence ne peut prendre qu'une seule valeur par point de l'espace.
- La probabilité de présence ne peut pas présenter de discontinuité.
- En explorant tout l'espace, la probabilité de présence doit être égale à 1 (événement certain).

Nombres quantiques :

Symbole	Nom	Représentation	Valeurs possibles
n	principal	Taille de l'orbitale	$n \geq 1$
l	secondaire (ou azimutal)	Type d'orbitale	$0 \leq l \leq n - 1$
m_l (ou m)	magnétique ou orbital	Orientation de l'orbitale	$-l \leq m_l \leq l$
s (ou m_s)	spin	Rotation de l' e^- sur lui même	$+1/2$ ou $-1/2$

Différentes orbitales :

l	Nom	Origine	Forme
0	s	sharp	Sphérique
1	p	principal	Deux ellipsoïdes, ou haltères
2	d	diffuse	
3	f	fundamental	

Atomes polyélectroniques, configuration électronique

Approximation monoélectronique. Charge nucléaire effective

Pour les atomes à plusieurs électrons, les spectres d'absorption et d'émission sont nettement plus complexes, et l'équation de Schrödinger est trop complexe pour être résolue.

On fait donc une approximation monoélectronique en remplaçant l'ensemble noyau + autres électrons par un noyau fictif de **charge nucléaire effective** Z^* .

Les autres électrons exercent sur un électron particulier, un **effet d'écran** représenté par la constante d'écran σ : $Z^* = Z - \sigma$.

Orbitales atomiques

Pour les atomes polyélectroniques, les énergies dépendent de n , de l et de Z^* .

Organisation du nuage électronique

Couche électronique (ou période) :

n	1	2	3	4	5	6	7
Symbole	K	L	M	N	O	P	Q
Valeurs de l	1	2	3	4	4	3	2
Valeurs de m_l	1	4	9	14	14	9	4
Électrons	2	8	8	18	18	32	32

Dans une période n , il y a n^2 valeurs de m_l possibles, soit $2n^2$ électrons, mais l'ordre de remplissage modifie le nombre d'électrons dans chaque période

Sous-couches :

l	0	1	2	3	4	5
Symbole	s	p	d	f	g	h
Valeurs de m_l	1	3	5	7		
Valeurs de m_s	2	6	10	14		

Dans une sous-couche l , il y a $2l + 1$ valeurs de m_l possibles, soit $2(2l + 1)$ électrons.

Principe de Pauli : un atome ne peut pas avoir deux électrons avec les quatre mêmes nombres quantiques (trivial).

1. Règle de Klechkowski

Le remplissage se fait à $(n + l)$ croissant, et à n croissant en cas d'égalité :

Ordre de remplissage des couches :

Couche	n	Sous-couche l=0	1	2	3	Remplissage
K	1	1s				1s
L	2	2s	2p			2s 2p
M	3	3s	3p	3d		3s 3p
N	4	4s	4p	4d	4f	4s 3d 4p
O	5	5s	5p	5d	5f	5s 4d 5p
P	6	6s	6p	6d		6s 4f 5d 6p
Q	7	7s	7p			7s 5f 6d 7p

2. Règle de Hund

Toutes les orbitales d'une sous-couche doivent être occupées chacune par un électron célibataire avant que l'une d'elles puisse être occupé par deux électrons appariés (on remplit d'abord toutes les cases quantiques de la sous-couche avant d'apparier les électrons de spin opposé).

3. Exceptions aux règles de remplissage

La sous-couche d est particulièrement stable lorsqu'elle est pleine ou remplie à moitié (5 ou 10 électrons)

- Le chrome (Cr) a 5 électrons $3d$ et seulement un électron $4s$
- Le cuivre (Cu) a dix électrons $3d$ et seulement un électron $4s$

La Classification Périodique des Éléments

Présentation

Classement des éléments par numéro atomique Z croissant.
Un peu plus de 100 éléments dont 90 existent naturellement.

Construction et description

Periodic Table of Elements

Legend:

- Alkali Metal
- Alkaline Earth Metal
- Metal
- Metalloid
- Non-metal
- Halogen
- Noble Gas
- Lanthanide/Actinide

Table structure details:

- Periods:** Horizontal rows, numbered 1 to 7.
- Groups:** Vertical columns, numbered 1 to 18.
- Blocks:** s-block (groups 1-2), p-block (groups 13-18), d-block (transition metals, groups 3-10), and f-block (lanthanides and actinides, groups 3 and 7).

- Période ou couche : ligne horizontale, correspond au nombre quantique n
- Groupe ou famille : colonne verticale (propriétés chimiques semblables).
- Bloc : correspond au nombre quantique l (bloc s , p , d , et f)

Une couche est pseudo-saturée si la couche est bel et bien pleine, mais qu'il reste la sous-couche d ou f à remplir.
La couche $n = 3$ est pseudo-saturée si s et p sont remplies, mais pas d .

Familles principales

Famille	Position	Structure	Couleur
Alcalins	groupe 1	ns^1	Bleu
Alcalino-terreux	groupe 2	ns^2	Violet foncé
Halogènes	groupe 17	$ns^2 np^5$	Jaune
Gaz rares ou nobles	groupe 18	$ns^2 np^6$	Vert
Lanthanides (terres rares)	bloc f , période 6	$6s^2 4f^x$	Rouge
Actinides (terres rares)	bloc f , période 7	$7s^2 5f^x$	Rouge

1. Métaux de transition

Ce sont les éléments du groupe 3 à 11 (bloc d , dernière colonne exclue).

Les métaux de transition interne sont les lanthanides et les actinides (terres rares, bloc f , deux dernières colonnes exclues).

Les éléments sont métalliques jusqu'à la couche 12. Le bloc d se divise ensuite en diagonale selon la **règle de Sanderson** :

L'élément sera métallique si le nombre d'électrons N_e sur sa couche de n le plus élevé ($ns^a np^b$ avec $N_e = a + b$) est inférieur ou égal au numéro de la période.

Les éléments métalliques ont tendance à former des ions positifs (pour avoir la configuration électronique du gaz inerte qui les précède).

Propriétés physiques des éléments

Charge nucléaire effective

Règles de Slater (empiriques) permettent de calculer la constante d'écran σ_i et la charge nucléaire effective $Z^* = Z - \sigma_i$ agissant sur le $i^{\text{ème}}$ électron.

- On écrit la configuration électronique de l'élément sous forme de groupe :

$$(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f)(5s, 5p)(5d)$$

- Les électrons du même groupe apportent une contribution de 0,35 et 0,30 pour la couche 1s.
- Les électrons des groupes de gauche apportent chacun une contribution dépendant des groupes et périodes relatives.

Rayon atomique

C'est la moitié de la distance séparant deux atomes engagés dans une liaison simple.

- Dans une période donnée (ligne, n fixé), le rayon atomique est **décroissant** (Diminue quand Z augmente).
- Dans un groupe donné (colonne), le rayon atomique est **croissant** (Augmente avec Z).

En effet, plus Z est grand, plus il y a de protons qui attirent les électrons.

Mais quand n augmente, une nouvelle orbite plus large est ajoutée : le rayon atomique augmente d'un coup.

Énergie d'ionisation

Énergie correspondant à la réaction $A_{(gaz)} \longrightarrow A_{(gaz)}^+ + e^-$

- Dans une période donnée (ligne, n fixé), l'énergie d'ionisation est **croissante** (Augmente avec Z).
- Dans un groupe donné (colonne), l'énergie d'ionisation est **décroissante** (Diminue quand Z augmente).
- Pour les éléments de transition, l'énergie d'ionisation augmente moins vite.

Évolue dans le sens inverse du rayon atomique : plus Z est grand, plus l'atome se rétrécit, donc il est plus difficile de lui retirer un électron.

Mais quand n augmente, une nouvelle orbite plus large est ajoutée, avec des électrons plus facile à retirer.

Électronégativité

On utilise l'échelle de Pauling : l'électronégativité s'exprime en fonction des propriétés des molécules diatomiques.

- Pour les groupes 1, 2, 13 à 18 (bloc s et p), l'électronégativité augmente d'un groupe à l'autre (de gauche à droite), et décroît d'une période à l'autre (de haut en bas).
- L'électronégativité varie peu dans les éléments de transition (groupe 3 à 12, bloc d), mais sera maximale en bas à droite, et minimale en bas à gauche.

Le sens de variation est le même que pour l'énergie d'ionisation, excepté pour le bloc d .

Spectroscopie des rayons X

Les rayons X : nature et production

Radiations inférieures à 10nm . Rayons X de spectroscopie/radiocristallographie : 10nm (quelques keV).

On produit les rayons X par accélération d'électrons : ils partent de la cathode (filament chauffé), et arrivent sur l'anticathode ou anode.

Spectre d'émission des rayons X

1. Fond continu

\Rightarrow Émis par l'électron ralenti dans la cible. L'énergie des rayons X produits ne peut pas dépasser l'énergie de l'électron incident, on a donc $\frac{hc}{\lambda e} \leq U$ (avec U la tension d'accélération).

Il vient $\lambda \geq \frac{hc}{eU}$. Le fond continu n'est donc présent qu'après une certaine longueur d'onde λ_0 (seuil).

2. Le spectre de raies caractéristiques

Lors de l'expérience de spectroscopie, un électron de couche interne est arraché et une réorganisation électronique émet des raies caractéristiques de l'élément constituant l'anticathode. Séries de raies : K, L, M, N...

Couplage spin-orbite : cinquième nombre quantique $j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|$. Les niveaux p , d , et f sont donc dédoublés.

Règles de selection : $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta j = 0$ ou ± 1 . De plus, les probabilités de transitions intra couche sont tellement faibles qu'elles ne seront pas considérées.

Les transitions sont identifiées par deux lettres et éventuellement un indice, par exemple : $K-L_2$ ou L_2-M_1 .

La loi de Moseley pour l'émission des rayons X

La fréquence des raies est liée au numéro atomique par la loi de Moseley : $\sqrt{\nu} = a(Z - b)$, a et b constantes pour une raie donnée (mais garder un domaine de valeurs de Z faible pour limiter les écarts à la linéarité).

Ceci découle de la généralisation de la formule de Ritz-Balmer : $\nu_{n \rightarrow n'} = cR_X(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$.

Atténuation des rayons X

On place un filtre devant le faisceau de rayons X : les photons interagissent alors avec les atomes par effet photoélectrique et diffusion.

- Interaction photoélectrique : photon absorbé et électron arraché : $E_{\text{incident}} = E_{\text{électron}} + E_c$. Lors de la réorganisation des couches, est émis un rayonnement de fluorescence caractéristique du filtre.
- Diffusion : photon absorbé, un électron absorbe une partie de l'énergie et est éjecté, et le reste de l'énergie contribue à l'émission d'un photon secondaire.

1. Loi de Beer Lambert

$I = I_0 \exp(-\mu l)$ avec μ le coefficient d'atténuation linéique. Dans le cas d'un faisceau large, il faut ajouter à l'intensité transmise, celle du rayonnement diffusé.

Plus Z de l'élément absorbant est faible plus μ est petit, et plus λ de la radiation est faible (soit E grand), plus μ est petit.

2. Monochromatisation d'un faisceau de RX

Le coefficient d'atténuation linéique décroît brusquement quand λ dépasse la longueur d'onde d'un niveau (car l'énergie n'est plus suffisante pour arracher les électrons du niveau). On peut donc utiliser ces discontinuités pour monochromatiser le faisceau.

Par exemple pour absorber la raie $K-L$ on doit avoir :

$$\lambda_{K-M} (\text{anticathode}) < \lambda_K (\text{absorbant}) < \lambda_{K-L} (\text{anticathode})$$

Généralement, le métal de $Z' = Z - 1$ peut satisfaire.

Les états physiques de la matière

L'état physique de la matière dépend de la balance entre l'énergie de cohésion et l'énergie thermique qui tend à séparer les atomes ou molécules.

L'état gazeux : le désordre complet

Les gaz occupent tout le volume disponible et n'ont pas de forme propre.

À basse pression, on peut négliger les interactions entre molécules, les propriétés thermodynamiques des gaz parfaits sont alors décrites par la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$.

Si on comprime un gaz, les particules s'agglomèrent sous forme d'îlots denses. Le gaz se condense pour former l'état liquide (exothermique).

L'état liquide : l'ordre à courte distance

Les liquides possèdent une forme propre (quasiment incompressibles). Il peut exister localement, à un moment donné, un ordre à courte distance qui se présente sous la forme d'amas.

La miscibilité de deux liquides dépend de la similitude de leurs interactions intermoléculaires respectives.

Un liquide peut être traversé par un solide de fait du mouvement permanent de ses particules, et possède donc une viscosité (certains liquides ont une telle viscosité qu'il est difficile de les distinguer d'un solide).

L'état solide : solide amorphe / solide cristallin

Lorsqu'un liquide est refroidi très rapidement (augmentation brusque de la viscosité), on va obtenir un état solide cristallisé (croissance de germes de solide dans le liquide). Autrement, le solide est amorphe ou vitreux.

1. L'état solide amorphe (ou vitreux)

Proche de la structure d'un liquide : amas d'ordre à courte distance.

C'est une forme instable de la matière qui tend à se transformer en cristal si les conditions le permettent.

2. L'état solide cristallin : généralités

Cristal parfait : arrangement régulier et périodique. Forces de cohésion importantes.

Cristal réel : arrangement régulier et périodique, mais avec beaucoup de défauts.

Dans la pratique, on utilise surtout des matériaux polycristallins : grand nombre de monocristaux (grains) assemblés entre eux par des zones plus ou moins ordonnées (joints de grains)

Architecture de la matière 8

Liaison covalente

Les atomes s'attirent mutuellement (nuage électronique de A \leftrightarrow noyau de B), mais, quand ils se rapprochent trop, il y a une répulsion nucléaire (noyau de A \leftrightarrow noyau de B).

Les atomes se rapprochent donc de manière à minimiser l'énergie totale.

Théorie de Lewis de la liaison covalente (1916)

Électrons de valence : plus grand nombre quantique principal n et d'une sous-couche avec n inférieur non totalement remplie.

Liaison covalente : mise en commun de deux électrons \rightarrow doublet de liaison :

- Covalence typique : chacun des deux atomes fournit un électron.
- Covalence dative ou coordinence : un atome fournit un doublet déjà constitué, l'autre le reçoit dans une case vide de sa couche externe.
On a alors des charges formelles + pour le donneur et - pour le receveur.

Liaison simple ou multiple : si la liaison est double, les atomes seront d'avantage rapprochés.

Valence : c'est le nombre de doublets liants qu'un élément peut établir, correspond au nombre d'électrons non appariés. Dans les faits, les électrons appariés d'une sous-couche pleine peuvent se séparer pour se répartir dans un maximum de cases quantiques (exemple du Carbone qui a une valence de 2, mais crée en fait 4 liaisons covalentes).

Règles du duet et de l'octet : l'Hydrogène sera entouré de deux électrons, puis de 8 électrons pour C, O, N, F. Pour $n \geq 3$, chaque électron de valence peut former un doublet (absorption par la couche d , extension de la règle de l'octet).

Théorie de la mésomérie : Les liaisons double/triples peuvent se délocaliser \rightarrow formules mésomères.

Mais les formules mésomères n'ont pas de réalité physique \rightarrow hybride de résonance.

Sont privilégiés : les formules mésomères les plus stables (les plus énergétiquement favorables : qui minimisent la séparation des charges et qui attribuent les charges formelles négatives aux atomes les plus électronégatifs).

Théorie de Gillespie ou Méthode VSEPR

VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion.

Forme AX_n :

Atomes	Géométrie	Angles
2	Linéaire	180°
3	Trigonale plane	120°
4	Tétraédrique	$109^\circ 5'$
5	Bipyramidale trigonale	120° et 90°
6	Octaédrique	90°

Forme AX_nE_p :

A : atome central

X_n : n directions liantes dans l'espace

E_p : p doublets non liants

Les doublets non liants sont représentés par des lobes, qui ont un effet de répulsion plus grand que les liaisons covalentes : pour NH_3 (tétraédrique), $\alpha < 109^\circ 5'$.

Polarisation de la liaison covalente

L'atome le plus électronégatif attire les électrons vers lui : liaison polarisée pour $0,4 < \Delta\chi < 2$.

Moment dipolaire de l'atome le plus électronégatif (χ supérieur, noté δ^-) vers le moins électronégatif :

$\mu = q \times d$ où d est la longueur de la liaison et $q = \delta \times e$ (δ pourcentage d'ionité, dépend de $\Delta\chi$).

Molécule apolaire : aucune polarité individuelle. Molécule non polaire : somme des moments dipolaires nuls.

Degré d'oxydation, calcul et utilisation

Le modèle ondulatoire de la liaison covalente

Liaison covalente = recouvrement de deux orbitales atomiques de valence.

Théorie CLOA (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques) :

Les orbitales dont le recouvrement est non nul et dont les niveaux d'énergie sont proches interagissent :

- Recouvrement axial (liaison σ) : $s-s$, $s-p$ ou $p-p$.
- Recouvrement latéral (liaison π) : $p-p$ (liaison double).

Les liaisons σ sont plus stables que les liaisons π .