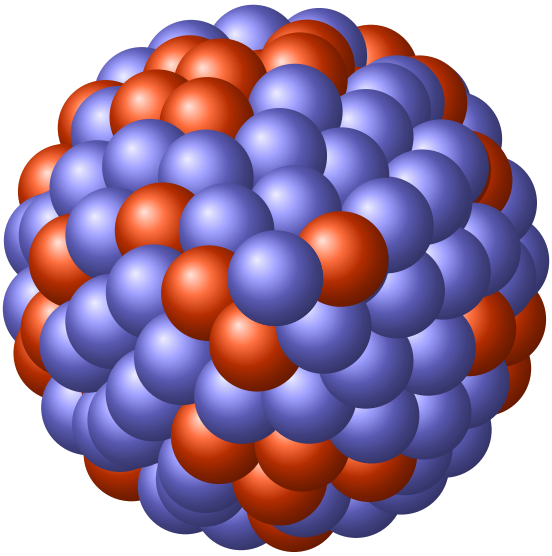
Architecture de la matière

Raphaël Jamann

Janvier 2025



Résumé de Cours ?

Le cours condensé pour préparer tes IE avec des exercices d'application inséré au milieu du cours ! C'est la deuxième version mais il manque toujours des exercices d'applications. (En cristallo par exemple)

Pour faire avancer le poly, n'hésite pas à faire des remarques [1] que j'essaierai de prendre en compte !

1. par mail par exemple : raphael.jamann@insa-lyon.fr

Table des matières

I Le Modèle Quantique **5**
1 Radiation électromagnétique . . . 5
1.a Aspect Ondulatoire . . . 5
1.b Aspect Corpusculaire . . . 5
2 Spectroscopie . . . 6
2.a Spectroscopie en émission . . . 6
2.b Spectroscopie en absorption . . . 6
3 Résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène . . . 7
3.a Spectre d'absorption . . . 7
3.b Spectre d'émission . . . 7
4 Cas particulier des hydrogénoïdes . . . 8
5 Le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène . . . 10
6 Limites de la théorie de Bohr . . . 10

II Le Modèle Ondulatoire de l'atome **11**
1 Édification de la mécanique quantique . . . 11
2 Relation de Bröglie . . . 11
3 Notion d'orbitale . . . 11
3.a Principe d'indétermination d'Heisenberg . . . 11
3.b Densité de probabilité de présence dans l'orbitale . . . 11
3.c Fonction d'onde et quantification d'énergie . . . 11
3.d Les nombres quantiques . . . 12
3.e Nomenclature et représentation des orbitales . . . 12
3.f Le nombre de spin . . . 13

III Atomes Polyélectroniques - Configuration électronique **14**
1 Approximation monoélectronique, charge nucléaire effective . . . 14
2 Organisation du nuage atomique . . . 14
2.a Le nuage électronique . . . 14
2.b La configuration électronique . . . 15
2.c Les électrons de valences . . . 15

IV Classification Périodique des Elements **16**
1 Présentation . . . 16
2 Les périodes . . . 16
3 Les colonnes (ou familles) . . . 16
3.a Eléments du groupe principal . . . 16
3.b Les gazs rares . . . 16
3.c Les éléments de transition . . . 16
3.d Les lanthanides et les actinides : éléments de transition interne . . . 17
4 Les blocs . . . 17

V Propriétés physiques des éléments **18**
1 Rayon atomique . . . 18
2 Energie d'ionisation . . . 18
3 Electronégativité . . . 18

VI Spectroscopie des Rayon X **19**
1 Nature et production des Rayons X . . . 19
2 Spectre d'émission des rayons X . . . 19
2.a Le fond continu . . . 19
2.b Le spectre de raies caractéristiques . . . 20
2.c Les règles de transitions . . . 20
3 Loi de Moseley pour les rayons X . . . 21
4 Atténuation des rayons X . . . 23

4.a Loi d'atténuation exponentielle : loi de Beer-Lambert . . . 23
4.b Conditions de monochromatisation d'un signal . . . 23

VII Liaison Covalente **24**
1 Théorie de Lewis . . . 24
1.a Polarisation de la liaison covalente . . . 24
2 Géométrie des molécules : méthode VSEPR . . . 25

VIII Oxydoréduction **26**
1 Rappels Oxydoréduction . . . 26
2 Degré d'oxydation . . . 26

IX Modèle du cristal parfait **27**
1 L'architecture du cristal . . . 27
1.a Vocabulaire . . . 27
1.b Les sept systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais . . . 27
1.c Éléments et opérations de symétrie . . . 27
1.d Sites interstitiels dans un réseau cubique toutes faces centrées . . . 27
1.e Coordinence . . . 28
1.f Coordonnées réduites . . . 28
1.g Remarques . . . 28
2 Cas pratique, exercice corrigé . . . 28

X Formulaire, Constantes et Unités **30**
1 Formules . . . 30
2 Constantes et Unités . . . 30

I Le Modèle Quantique

1 Radiation électromagnétique

1.a Aspect Ondulatoire

La radiation (ou onde) électromagnétique est l'une des formes de déplacement de l'énergie dans l'espace. Toutes radiations adoptent le même type de comportement ondulatoire et se déplacent, dans le vide, à la vitesse de la lumière. Ces ondes sinusoïdales sont caractérisées par :

* leur vitesse de propagation c (dans le vide $2.998 \times 10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}}$)
* leur fréquence ν (se lit "nu"), ou son inverse la période T $\left(\nu = \frac{1}{T}\right)$
* leur longueur d'onde λ ("lambda")
* leur amplitude

On utilisera souvent la relation liant la vitesse de la lumière dans le vide c, la fréquence ν ainsi que la longueur d'onde λ :

$$\boxed{c = \lambda\nu}$$

La figure 1 montre notamment la lumière visible dans le spectre général des ondes électromagnétique qui s'étend de 380 nm (violet) à 780 nm (rouge) en longueur d'onde.

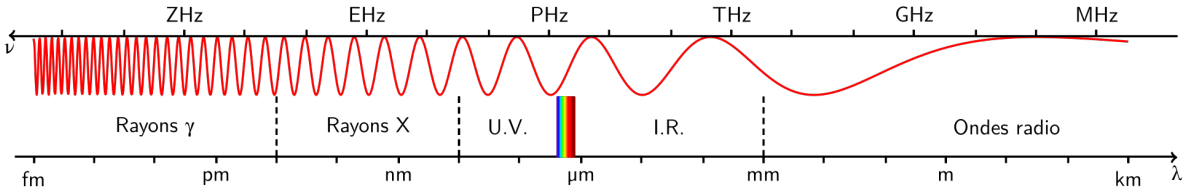


FIGURE 1 – Domaines du spectre électromagnétique *(Par Benjamin ABEL, ici)*

1.b Aspect Corpusculaire

Si la théorie ondulatoire explique bien des phénomènes comme la diffraction ou les interférences, elle est incapable, en revanche, d'expliquer l'effet photoélectrique ou la distribution en longueur d'onde de la lumière émise par un corps chauffé (autrement dit sa couleur).

Planck (1858-1947) a introduit la notion de discontinuité de la lumière en parlant de "photon" ("grain d'énergie") associé à la lumière. A une radiation donnée, de fréquence ν, est associé un photon (ou quantum) d'énergie :

$$\boxed{\boldsymbol{E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}}}$$

h est la constante de Planck ; elle vaut $h = 6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$.
L'intensité de la lumière (on parle aussi de puissance radiative ou de flux photonique) est alors directement proportionnelle au nombre de photons. L'énergie lumineuse ne peut s'échanger que par nombre entier de photons. L'énergie d'un photon est exprimée en électron-volt, c'est-à-dire l'énergie d'un électron accéléré sous une différence de potentiel de 1 Volt ; on en déduit : $1\,\mathrm{eV} = 1.602 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}$.

Il est important de noter que lorsque la longueur d'onde augmente, l'énergie du photon associé diminue. Ces deux grandeurs sont inversement proportionnelles.

Exercice d'application : Calculez $E_{(eV)} \times \lambda_{(\text{Å})}$

Réponse : $E_{(eV)} \times \lambda_{(\text{Å})} = \frac{h\nu}{1.602\times10^{-19}\times\lambda_m} \times \lambda_{(\text{Å})} = \frac{hc\lambda_{(\text{Å})}}{1.602\times10^{-19}\times\lambda_{(\text{Å})}\times10^{-10}} = \frac{6.626\times10^{-34}\times2.998\times10^{8}}{1.602\times10^{-19}\times10^{-10}} = 12400$

2 Spectroscopie

La spectroscopie nécessite de disposer d'un système dispersif (prisme, réseau, ...) et d'un système détecteur (plaque photographique, photomultiplicateur, ...). Un rayonnement électromagnétique, émis par un corps excité (chauffé, éclairé, ...) peut soit :

* comporter toutes les fréquences (spectre continu : c'est le cas de la lumière solaire)
* ne comporter que quelques longueurs d'onde (spectre discontinu ou spectre de raies, c'est le cas de la lumière émise par les atomes contenus dans une vapeur métallique excitée).

2.a Spectroscopie en émission

On cherche les caractéristiques des raies émises par une source (présentant un spectre discontinu). La position des raies sur une plaque photographique, après dispersion par un réseau ou un prisme de la lumière émise, permet par exemple de calculer leur longueur d'onde (ou leur nombre d'onde, ou leur fréquence ou leur énergie, toutes ces grandeurs étant reliées).

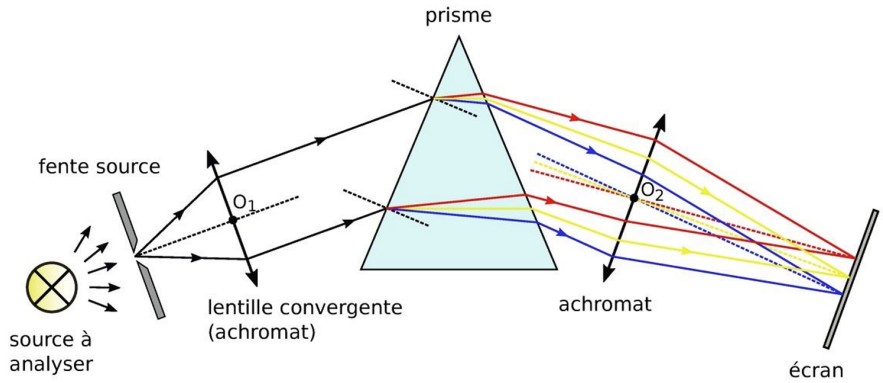


FIGURE 2 – Principe d'obtention d'un spectre d'émission

2.b Spectroscopie en absorption

Lorsqu'une lumière présentant un spectre continu, traverse un milieu constitué par des atomes à l'état fondamental (cas d'une vapeur métallique), elle subit des absorptions pour des longueurs d'onde bien particulières, caractéristiques du milieu traversé : il s'agit des raies d'absorption. Ces absorptions par la matière (ici les atomes du métal) entraînent un passage à l'état excité.

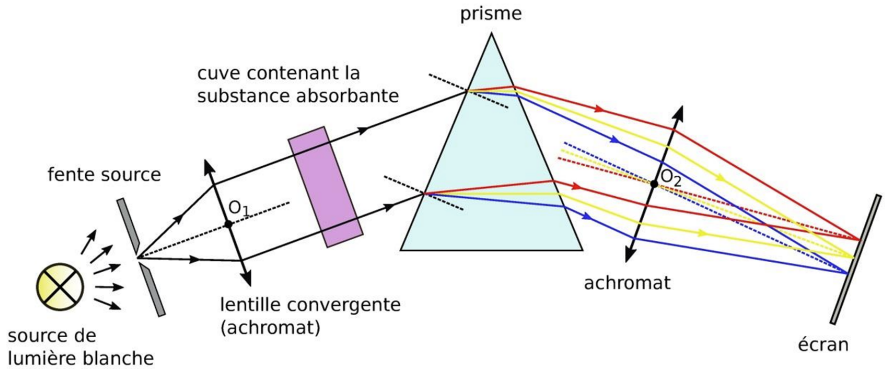


FIGURE 3 – Principe d'obtention d'un spectre d'absorption

3 Résultats expérimentaux dans le cas de l'atome d'hydrogène

C'est le cas le plus simple (Z = 1 ; un seul électron gravite autour du noyau).

3.a Spectre d'absorption

Dans l'expérience précédente (3), l'échantillon est constitué de vapeur d'hydrogène monoatomique. On observe alors sur l'écran le spectre continu de la source, dont certaines fréquences (ou longueurs d'onde) sont absentes (raies sombres). L'ensemble de ces raies sombres constitue le spectre d'absorption de l'hydrogène, qui se caractérise par une série de raies situées dans l'ultraviolet lointain :

$$900\,\text{Å} < \lambda < 1250\,\text{Å}$$

La mesure expérimentale de la longueur d'onde de ces raies a montré qu'ils obéissent à la loi empirique :

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

avec un entier $n \geq 2$, et R_H une constante appelée constante de Rydberg qui vaut, pour l'hydrogène : $R_H = 109\,677.80\,\text{cm}^{-1}$.

3.b Spectre d'émission

Pour étudier le spectre d'émission de l'hydrogène, on utilise le montage expérimental de la Figure 2, en remplaçant la source par une vapeur d'hydrogène monoatomique excitée. On observe alors sur l'écran plusieurs séries de raies, dont les longueurs d'onde obéissent à nouveau à des lois empiriques. On distingue plusieurs séries :

* la **série de Lyman** (dans l'ultraviolet) :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2}\right), \quad n \geq 2$$

* la **série de Balmer** (dans le visible) :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n \geq 3$$

* la **série de Paschen** (dans l'infra-rouge) :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n \geq 4$$

* et ainsi de suite (séries de Brackett, Pfund, etc...)

Le spectre complet peut donc se représenter par une formule générale, empirique, dite **formule de Ritz-Balmer ou de Rydberg** :

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right)} \tag{1}$$

$$n, n' \in \mathbb{N} \quad \text{tels que} \quad n' < n.$$

Lorsque n augmente, les raies se rapprochent les unes des autres et tendent vers une raie limite λ_{lim} :

$$\frac{1}{\lambda_{lim}} = \frac{R_H}{n'^2}$$

Une série de raies correspond à un ensemble de raies observées dans un spectre d'émission pour lesquelles le niveau d'arrivée n' est le même. La raie de tête d'une série correspond à une transition du niveau $n = n' + 1$ vers le niveau n'. La raie limite d'une série correspond à une transition du niveau $n = +\infty$ vers le niveau n'. On peut représenter toutes ces transitions et niveaux d'énergie sur un diagramme de Grotrian comme celui de la Figure 4.

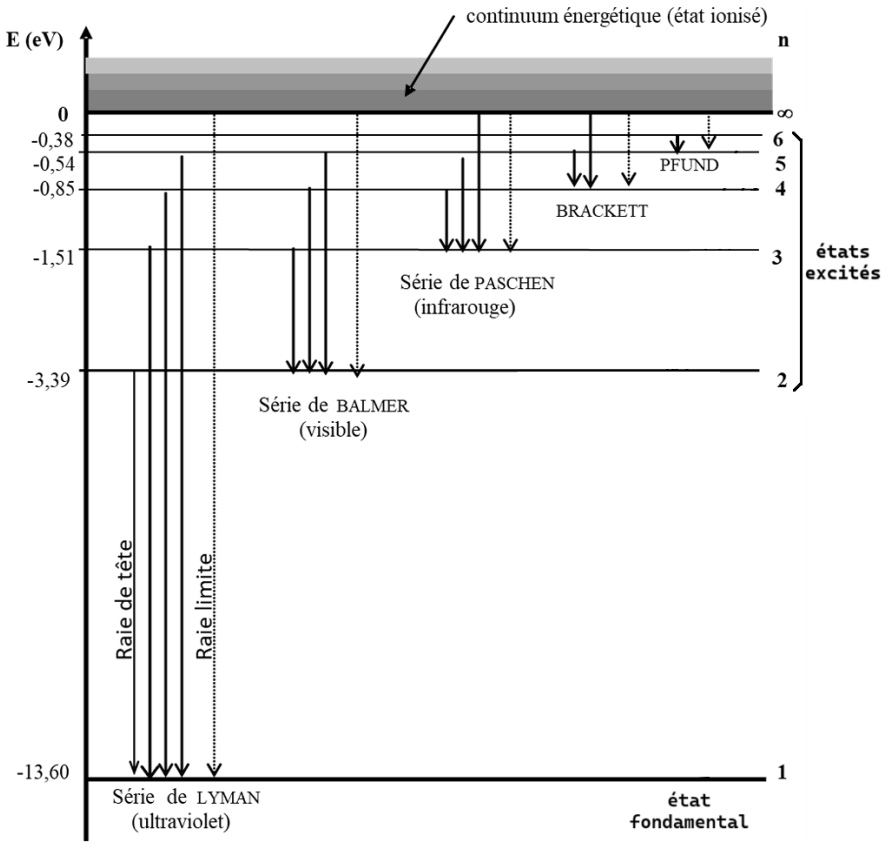


FIGURE 4 – Diagramme de Grotrian des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

4 Cas particulier des hydrogénoïdes

Il existe un cas particulier : celui des hydrogénoïdes, c'est-à-dire des systèmes (en général des ions) qui ne possèdent qu'un seul électron : He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, B^{4+}, ... Dans ce cas, les nombres d'onde correspondant aux transitions observées obéissent à la loi empirique suivante, appelé **Ritz-Balmer généralisée** :

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

$$n, n' \in \mathbb{N} \quad \text{tels que} \quad n' < n.$$

les symboles n, n' et R_X ayant la même signification que précédemment, Z étant le numéro atomique de l'élément considéré ; R_X se rapporte au système X étudié. Pour les ions cités précédemment, R_X est très voisin de R_H.

Exercice d'application : Spectre d'émission de l'hydrogène

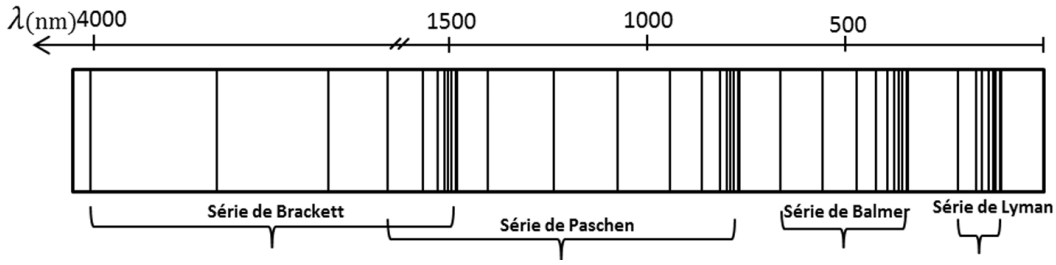


FIGURE 5 – Spectre de l'Hydrogène

1. Calculez les fréquences (en Hz) et les longueurs d'onde (en Å) des 4 premières raies du spectre d'émission de l'hydrogène dans le visible.
2. Quelles sont les longueurs d'onde λ_{lim} et $\lambda_{\text{tête}}$ de la raie limite et de la raie de tête pour chacune des quatre séries (n' variant de 1 à 4) ?

Réponse :

1. Les raies d'émissions du spectre de l'hydrogène dans le visible correspondent à la série de Balmer (cours).

On a donc d'après Ritz-Balmer : $\dfrac{1}{\lambda} = R_H\left(\dfrac{1}{2^2} - \dfrac{1}{n^2}\right)$, $n \geq 3$.

D'où : $\lambda_{(\text{Å})} = \dfrac{1 \times 10^8}{R_H\left(\dfrac{1}{4} - \dfrac{1}{n^2}\right)}$ on multipli par 10^8 pour obtenir le résultat en Å et pas en cm^{-1}.

<u>Appli Numérique :</u> $\lambda_{(\text{Å})} = \dfrac{1 \times 10^8}{109\,677.80\,\text{cm}^{-1} \times \left(\dfrac{1}{4} - \dfrac{1}{n^2}\right)}$ on remplace n par 3, 4, 5 et 6.

On obtient : $n = 3$: 6564.683 Å $n = 4$: 4862.728 Å $n = 5$: 4341.722 Å $n = 6$: 4102.927 Å

2. $\dfrac{1}{\lambda_{lim}} = R_H\left(\dfrac{1}{n'^2} - \dfrac{1}{\text{"}\infty\text{"}^2}\right) = \dfrac{R_H}{n'^2}$ D'où $\lambda_{lim(\text{Å})} = \dfrac{n'^2}{R_H} \times 10^8$

$\lambda_{lim(\text{Å})} =$ n' : 1 : 911.7615 Å 2 : 3647.046 Å 3 : 8205.854 Å 4 : 14 588.18 Å

$\dfrac{1}{\lambda_{\text{tête}}} = R_H\left(\dfrac{1}{n'^2} - \dfrac{1}{(n'+1)^2}\right)$ D'où $\lambda_{\text{tête}(\text{Å})} = \dfrac{10^8}{R_H\left(\dfrac{1}{n'^2} - \dfrac{1}{(n'+1)^2}\right)} = \dfrac{n'^2(n'+1)^2 \times 10^8}{R_H(2n'+1)}$

$\lambda_{\text{tête}(\text{Å})} =$ n' : 1 : 1215.7 Å 2 : 6564.7 Å 3 : 18 756 Å 4 : 40 523 Å

5 Le modèle de Bohr pour l'atome d'hydrogène

Le modèle le plus simple permettant d'expliquer les résultats expérimentaux présentés ci-dessus, est le modèle de Bohr (1913) pour l'atome d'hydrogène. Il repose sur trois hypothèses majeures :

* l'électron (masse m) de l'atome d'hydrogène gravite autour du noyau sur une trajectoire circulaire de rayon r, à la vitesse v.

  L'énergie totale de l'électron est proportionnelle à la distance r entre l'électron et le noyau. **Cette énergie est négative !**

* Seules certaines valeurs de r sont admises en raison de la quantification du moment cinétique de l'électron.

  $$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 \,, \quad \text{avec } n \text{ entier.}$$

  Ainsi, **l'énergie de l'électron est quantifiée** puisqu'elle dépend du rayon r.

  Le nombre entier n est appelé nombre quantique principal.

* Lorsque l'électron se déplace sur une orbite de rayon bien défini (r constant), il ne rayonne pas d'énergie ; on dit qu'il se trouve dans un état stationnaire. **Toute variation de l'énergie de l'électron respecte la théorie des quanta :** toute absorption ou émission d'un rayonnement ne peut avoir lieu que sous forme de multiples entiers d'une quantité minimale d'énergie égale à un quantum.

  En l'absence d'excitation, l'électron de l'hydrogène est dans son état de plus basse énergie, appelé état fondamental, caractérisé par $n = 1$. Une excitation conduit l'électron à occuper un état d'énergie plus élevé, **appelé état excité**. Il occupe alors une trajectoire plus éloignée du noyau. Pour une transition entre un niveau d'énergie E_n et un niveau d'énergie E'_n :

  $$\frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left| \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right|$$

  On retrouve la formule de Ritz-Balmer (2) avec $R_\infty = \dfrac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \approx R_H$.

6 Limites de la théorie de Bohr

Le modèle de Bohr n'est pas capable d'expliquer 3 phénomènes expérimentals :

* les raies ne sont pas simples mais correspondent à un ensemble de raies de longueurs d'onde très voisines
* placé dans un champ magnétique ou un champ électrique intense, un atome d'hydrogène voie son spectre d'émission modifié
* ne fonctionne pas pour les atomes polyélectroniques

Donc, même si le modèle de Bohr présente un intérêt certain pour une représentation simple de l'atome d'hydrogène, il est nécessaire d'envisager une autre description de l'atome : c'est ce que propose **le modèle ondulatoire**.

II Le Modèle Ondulatoire de l'atome

1 Édification de la mécanique quantique

Les modèles "classiques" de l'atome étant incapables d'expliquer correctement le comportement microscopique de la matière, il était nécessaire de définir les bases d'une **nouvelle théorie se devant de concilier le double aspect ondulatoire et corpusculaire de la matière et du rayonnement.**

De plus, cette théorie se devait de retrouver la mécanique classique comme limite et être applicable essentiellement aux systèmes microscopiques (molécules, atomes, électrons ...).

Si un quantum $h\nu$ ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s) a un effet non mesurable sur un système (systèmes macroscopiques), alors une description "classique" des phénomènes est suffisante. Par contre, **si ce même quantum provoque un effet important sur un système (cas des atomes et des molécules) alors la description quantique est indispensable.**

2 Relation de Bröglie

Les électrons sont en général considérés comme des particules, puisqu'ils possèdent une masse. Cependant, il est également possible d'obtenir la diffraction d'un faisceau d'électrons comme on peut le faire avec une radiation électromagnétique.

Ainsi, Louis de Bröglie (en 1924) a proposé d'**étendre à toute particule microscopique de masse m se déplaçant à une vitesse v cette dualité onde-corpuscule bien établie pour le photon**. Ainsi, à la particule, on peut associer une longueur d'onde λ telle que :

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

Pour les photons qui ont une masse nulle, on utilise leur quantité de mouvement p.

3 Notion d'orbitale

3.a Principe d'indétermination d'Heisenberg

Dans le modèle de Bohr de l'hydrogène, la position de l'électron et sa vitesse sont parfaitement déterminées.**Dans la théorie quantique, la position et la vitesse ne sont pas déterminés.** On peut déterminer une région de l'espace et un intervalle de vitesse dans lesquels l'électron a une certaine probabilité de se trouver. La relation d'Heisenberg stipule que les incertitudes Δx et $\Delta(mv)$ sont liées par la relation :

$$\Delta x \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$$

Ainsi, si la position est connue avec précision (Δx faible) alors la vitesse est affectée d'une grande incertitude ($\Delta(mv)$ grand), et réciproquement. **L'objet quantique n'a plus de localisation ni de vitesse parfaitement déterminée**.

3.b Densité de probabilité de présence dans l'orbitale

Le manque d'information sur la vitesse ou la position de l'électron nécessite l'introduction de la notion de probabilité de trouver l'électron à une position donnée. On appelle cela la densité électronique, ou densité de probabilité de présence en ce point. **Une orbitale atomique est un espace délimité qui donne la probabilité de présence d'un électron.**

On la représente ainsi souvent à l'aide de surfaces qui délimitent la région à l'intérieur de laquelle la probabilité de présence de l'électron est supérieure à un seuil donné (par exemple 90 %).

3.c Fonction d'onde et quantification d'énergie

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

$$H\,^{2}\Psi = E\Psi$$

2. H est un opérateur mathématique (Hamiltonien).

Les solutions à cette équation sont chacune une fonction d'onde Ψ, caractérisée par une valeur particulière, quantifiée, de E. Ψ^2 représente la densité électronique au point $M(x, y, z)$.

La notion d'orbitale introduite précédemment englobe ainsi la fonction d'onde et l'énergie qui lui correspond.

Cette fonction d'onde Ψ à des **conditions aux limites :**

* La probabilité de présence de la particule en un point de l'espace ne peut prendre qu'une seule valeur.
* la probabilité de présence de la particule ne peut pas présenter de discontinuité.
* en explorant tout l'espace, la probabilité de présence doit être égal à 1 (condition de normation).

3.d Les nombres quantiques

Chaque solution de l'équation de Schrödinger correspond à une valeur quantifiée de l'énergie et ne peut être obtenue que par la prise en compte de trois nombres quantiques qui lui sont spécifiques : n, l et m_l (Tableau 1).

Symbole	**Nom**	**Valeurs possibles** $\boldsymbol{n, l, m_l \in \mathbb{N}}$
$\boldsymbol{n}$	principal	$n \geq 1$
$\boldsymbol{l}$	secondaire (ou azimutal)	$0 \leq l \leq n-1$
$\boldsymbol{m_l}$	magnétique orbital	$-l \leq m_l \leq +l$

Table 1 – Caractéristiques des trois nombres quantiques

* $\boldsymbol{n}$: Nombre quantique principal. Lié à la "taille" de l'orbitale. Numérote la couche électronique.
* $\boldsymbol{l}$: Nombre quantique secondaire. Lié à la forme de l'orbitale. Numérote la sous-couche.
* $\boldsymbol{m_l}$: Nombre quantique orbital (ou magnétique). Lié à l'orientation de l'orbitale. Le nombre de valeurs possible de m_l correspond au nombre d'orbitales sur une sous-couche l.

3.e Nomenclature et représentation des orbitales

Les orbitales sont nommées (comme les sous-couches électroniques) d'après les valeurs des nombres quantiques. La première partie du nom est le nombre quantique principal, la seconde partie est liée au nombre quantique secondaire (Tableau 2).

$\boldsymbol{l}$ \ $\boldsymbol{n}$	**1**	**2**	**3**	**4**
0	$1s$	$2s$	$3s$	$4s$
1	-	$2p$	$3p$	$4p$
2	-	-	$3d$	$4d$
3	-	-	-	$4f$

Table 2 – Noms des orbitales en fonction de n et l

Nombre quantique secondaire $\boldsymbol{l}$	**Nom de la sous-couche**	**Nombre d'orbitales**	**Origine du nom**
0	s	1	sharp
1	p	3	principal
2	d	5	diffuse
3	f	7	fundamental

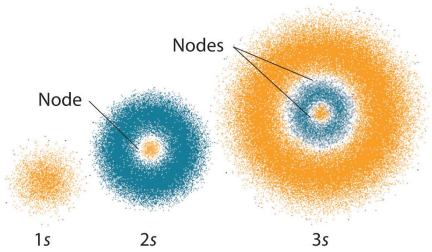
Table 3 – Nombre d'orbitales par sous-couches

Exercice d'application : Déterminez le nombre de cases quantiques et d'électrons que peut contenir une sous-couche p, d puis f.

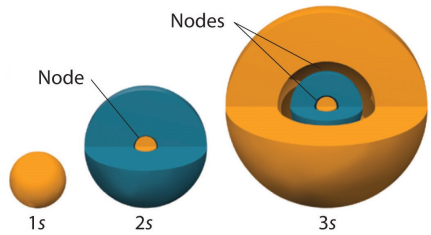
Réponse : $p : l = 1$ donc $m_l = \{-1, 0, 1\}$. Il y a 3 cases quantiques donc 6 électrons maximum.
$d : l = 2$ donc $m_l\{-2, -1, 0, 1, 2\}$. Il y a 5 cases quantiques donc 10 électrons max.
$f : l = 3$ donc $m_l\{-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3\}$. Il y a 7 cases quantiques. 14 électrons max.

Il existe plusieurs façons de représenter une orbitale :

* Tracer des surfaces d'isodensité électronique, constituées de l'ensemble des points de l'espace en lesquels la densité de probabilité de présence a la même valeur (Voir 6a).
* Tracer des surfaces d'isodensité électronique délimitant des volumes à l'intérieur desquels la probabilité de présence de l'électron a une certaine valeur (50%, 95% par exemple) (Voir 6b).



(a) Densité de probabilité de l'électron



(b) Probabilité de présence de l'électron dans un volume

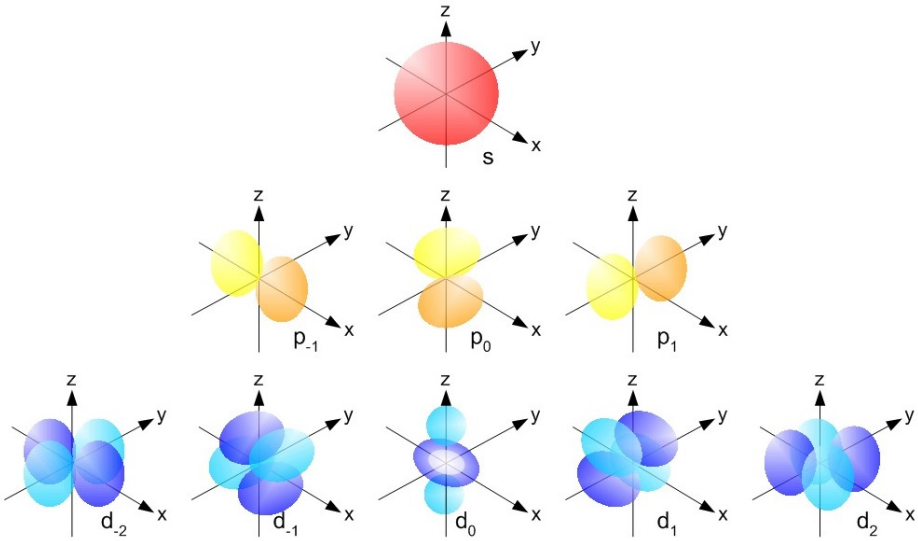
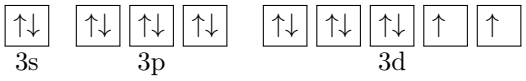


FIGURE 7 – Représentation des orbitales s à d

* Tracer des cases quantiques qui représentent chacune une orbitale constituée au maximum de deux électrons. Chaque triplet de valeur (n, l, m_l) a une case quantique associée. Les flèches représentent les électrons et leur spin (Voir 3.f).



3.f Le nombre de spin

Chaque orbitale ne peut être occupée que par deux électrons au maximum. Lorsque deux électrons occupent une orbitale, on différencie ces électrons par leur nombre de spin s (ou m_s), **qui traduit la quantification de leur moment cinétique intrinsèque (représentatif du mouvement de rotation de l'électron sur lui-même) ou encore l'orientation de l'électron dans un champ magnétique.**

Il ne peut prendre que deux valeurs : $s = \pm\frac{1}{2}$

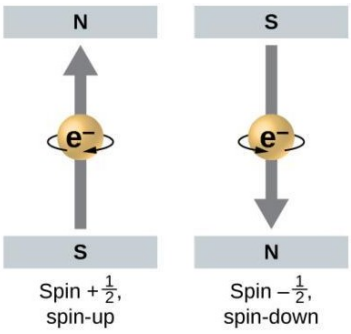


FIGURE 8 – Spin d'un électron

III Atomes Polyélectroniques - Configuration électronique

1 Approximation monoélectronique, charge nucléaire effective

Contrairement aux atomes monoélectroniques, un électron d'un atome polyélectronique interagit à la fois avec le noyau et les autres électrons qui l'entourent (interaction électrostatique).

Les niveaux d'énergie sont démultipliés, car décomposés par la présence d'électrons entre le noyau et l'électron considéré, qui est perçue différemment selon le type d'orbitale à laquelle appartient l'électron. Par exemple, comme le montre la Figure 9 ci-dessous, un électron $3s$ ressentira davantage la charge du noyau qu'un électron $3p$ ou $3d$; on dit alors que l'orbitale $3s$ est plus pénétrante que l'orbitale $3p$ (ou $3d$).

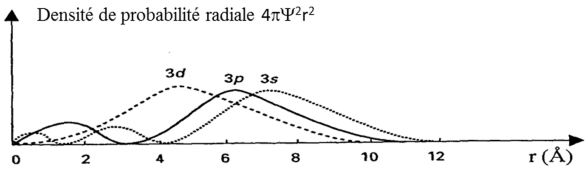


FIGURE 9 – Densité de probabilité radiale pour les orbitales $3s$, $3p$, $3d$

Au plan théorique, la résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger s'avère impossible. On est ainsi amené à faire des hypothèses simplificatrices. Dans l'approximation monoélectronique, pour un électron donné, on remplace l'ensemble (noyau + autres électrons) par une charge nucléaire effective Z^*.

La charge nucléaire effective est la charge d'un noyau fictif qui exercerait sur un électron, en l'absence des autres électrons, la même influence que l'ensemble réel (noyau de charge Z + autres électrons). Les autres électrons exercent donc, sur un électron particulier, un effet d'écran représenté par une constante d'écran σ. C'est l'hypothèse de Slater, qui permet d'estimer des valeurs de Z^* sachant que $Z* = Z - \sigma$.

Orbitale de l'électron	$n' < n-1$	$n' = n-1$	$n' = n$	$n' > n$
$\mathbf{1s}$	1.00	0.85	0.30	0
$\boldsymbol{ns, np}$	1.00	0.85	0.35	0
$\boldsymbol{nd}$	1.00	1.00	1.00 pour s et p 0.35 pour d	0

TABLE 4 – Contributions des électrons des orbitales selon la règle de Slater

2 Organisation du nuage atomique

2.a Le nuage électronique

L'ensemble des électrons ayant la même valeur de n constitue une couche électronique ; des symboles ont été attachés aux valeurs de n caractérisant les couches (Tableau 5).

$\boldsymbol{n}$	1	2	3	4	5	6
Symbole	K	L	M	N	O	P

TABLE 5 – Symboles attachés aux différentes couches

A l'intérieur d'une couche donnée ($n = cste$), les électrons sont répartis en différents types de sous-couches, caractérisées par différentes valeurs du nombre quantique secondaire l. Des symboles sont attachés à ces sous-couches (Voir 2). On retrouve à l'intérieur des sous-couches des **orbitales** ou **cases quantiques** associées aux valeurs possible de m_l. Voir le tableau 3 qui dénombre le nombre de cases quantiques par sous-couche (Il y a maximum deux fois plus d'électrons que de cases quantiques).

2.b La configuration électronique

L'arrangement énergétique des électrons dans l'atome fait appel à plusieurs règles. **Le principe général est, à l'état fondamental, d'occuper tous les états de plus basse énergie**, il n'est donc pas possible de disposer tous les électrons de façon quelconque et 3 règles ont été établis :

* **Principe de Pauli :** "Un atome ne peut pas avoir deux électrons ayant les 4 mêmes nombres quantiques (n, l, m_l et m_s)". Il ne peut y avoir que 2 électrons par cases quantiques (ou orbitales).
  Case vide : $\boxed{}$ Case à demi remplie : $\boxed{\uparrow}$ Case pleine : $\boxed{\uparrow\downarrow}$
* **Règle de Klechkowski :** Les niveaux sont remplis par ordre d'énergie croissante. La technique consiste à faire un remplissage à $(n + l)$ croissant et, pour deux mêmes valeurs de $(n + l)$, à n croissant. Voir 10.
* **Règle de Hund :** Le fait d'apparier des électrons de spin opposé coûte de l'énergie ; il en découle que toutes les orbitales d'une sous-couche doivent être occupées chacune par un électron célibataire avant que l'une d'elles puisse être occupée par deux électrons appariés. Les électrons célibataires sont nécessairement à spins parallèles.

$$\underset{3\text{p}}{\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}} \quad \text{puis} \quad \underset{3\text{p}}{\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}}$$

* **Exceptions aux règles de remplissage :** Il existe des exceptions à la règle de Klechkowski en raison de la stabilité de certaines sous-couches à demies-remplies ou totalement remplies. Par exemple, au lieu d'avoir $3d^4\,4s^2$ on aura $3d^5\,4s^1$ pour le Chrome (Cr).

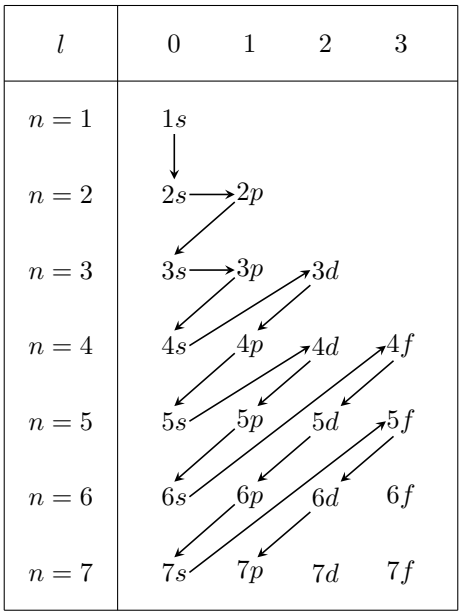


FIGURE 10 – Règle de Klechkowski

2.c Les électrons de valences

Les électrons de valence d'un atome sont :

* Les électrons de plus grand nombre quantique principal n.
* Les électrons d'une sous-couche (n inférieur) non totalement remplie.

Ce sont ces électrons qui pourront être mis en jeu dans la formation des liaisons covalentes (cf chapitre VII).

IV Classification Périodique des Elements

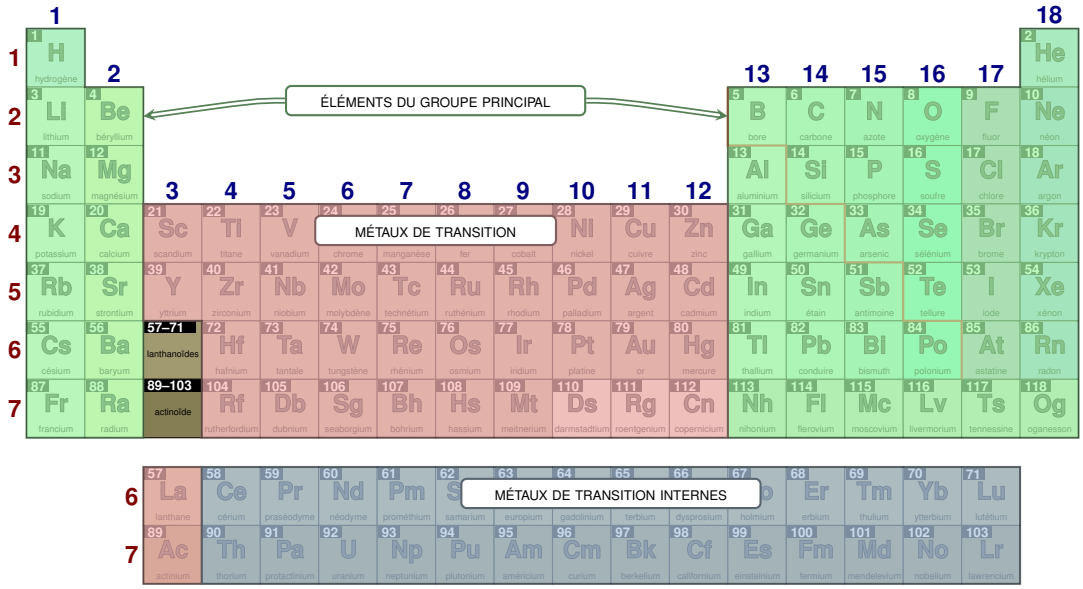
1 Présentation

La classification périodique moderne classe les éléments par numéro atomique Z croissant (pas par masse atomique croissante). Elle fait apparaître un peu plus de 100 éléments dont 90 (de $Z = 1$ à $Z = 92$ exception faite de $Z = 43$ et $Z = 61$) existent dans la nature. Les autres ont été préparés artificiellement.

2 Les périodes

Parmi les dispositions possibles pour présenter la classification périodique, nous nous bornerons au tableau à 18 colonnes, qui est le plus courant. Dans cette présentation, les lanthanides (de la 6ème période) et les actinides (de la 7ème période) sont reportés au bas du tableau.

3 Les colonnes (ou familles)



3.a Eléments du groupe principal

* **les alcalins** (groupe 1), structure électronique externe en (ns^1).
* **les alcalino-terreux** (groupe 2), structure électronique externe en (ns^2).
* **les chalcogènes** (groupe 16), structure électronique externe en (ns^2, np^4).
* **les halogènes** (groupe 17), structure électronique externe en (ns^2, np^5). Eléments très réactif (d'où leurs dangerosités).
* les autres groupes (13 à 15) du bore à l'azote (ns^2, np^1) à (ns^2, np^3)

3.b Les gazs rares

Dernière colonne du tableau, (groupe 18). On les appelle aussi **gaz nobles** ou gaz "inertes". Toutes les couches sont saturées. A l'exception du premier (He : $1s2$), leur structure électronique externe est $(ns2, np6)$ les rends très peu réactif.

3.c Les éléments de transition

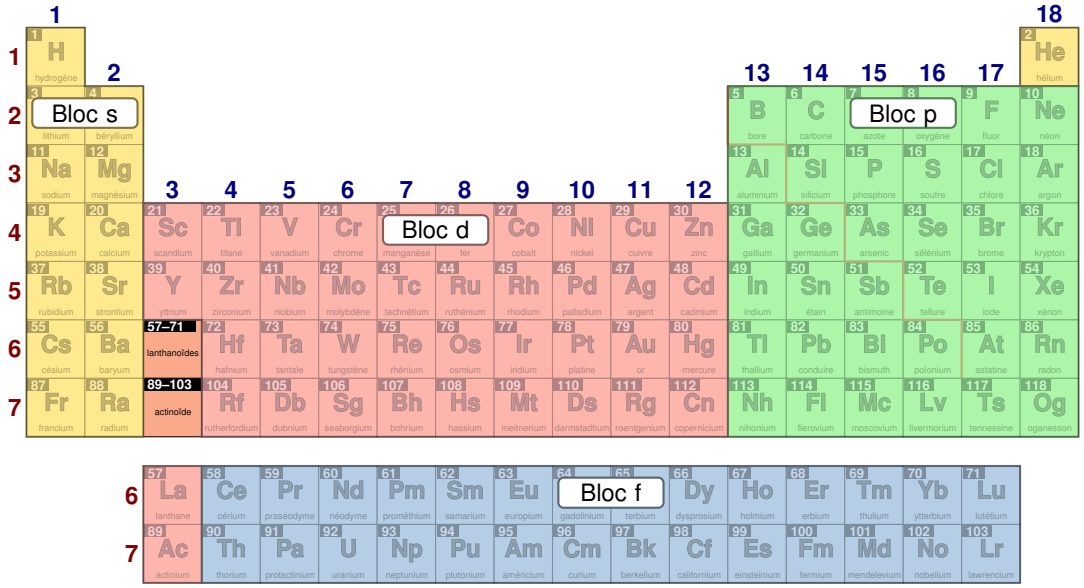
Les deux couches externes ne sont ni saturées, ni pseudo-saturées. Ils sont caractérisés par un niveau d dans l'avant dernière couche non complètement rempli $(n-1)$. Les électrons de la dernière couche (ns) y sont faiblement retenus. Les propriétés chimiques de ces éléments varient peu entre eux.

3.d Les lanthanides et les actinides : éléments de transition interne

Les 3 couches externes ne sont ni saturées, ni pseudo-saturées. Ces éléments sont caractérisés par un niveau f non complètement rempli dans l'antépénultième couche. Les propriétés chimiques seront pratiquement les mêmes pour tous les lanthanides (appelés parfois terres rares) et pour tous les actinides.

4 Les blocs

On découpe souvent le tableau en "blocs" comme on le voit sur le tableau ci-dessous :

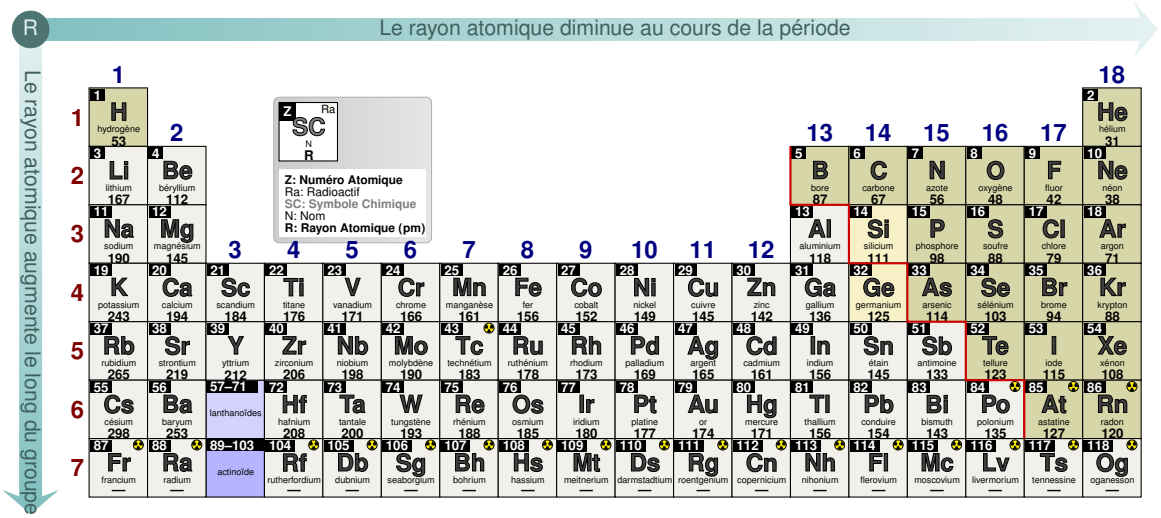


* **le bloc s** regroupe les colonnes 1 et 2.
* **le bloc p** regroupe les colonnes 13 à 18.
* **le bloc d** regroupe les colonnes 3 à 12.
* **le bloc f** regroupe les lanthanides et les actinides.

V Propriétés physiques des éléments

1 Rayon atomique

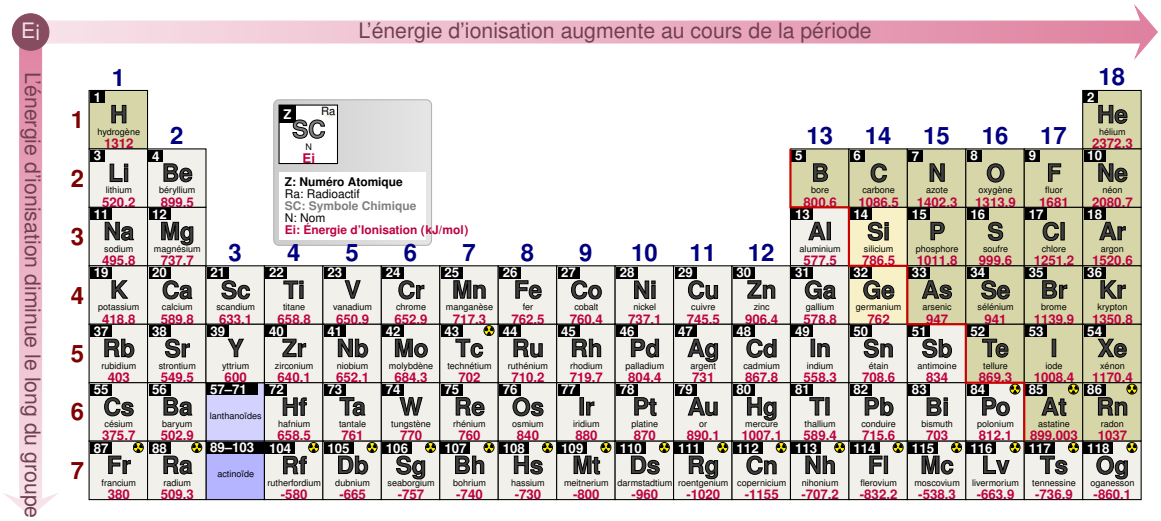
$r \propto \dfrac{n^2}{Z^*}$ n correspond à la période.



2 Energie d'ionisation

C'est l'énergie qui correspond à la réaction : $A_{(gaz)} \rightarrow A^+_{(gaz)} + e^-$
Le deuxième ionisation demande plus d'énergie (ainsi de suite pour la $n^{\text{ème}}$) :

$$A^+_{(gaz)} \rightarrow A^{2+}_{(gaz)} + e^-$$



3 Electronégativité

L'électronégativité correspond à la tendance qu'a un élément à attirer vers lui un doublet de liaison. L'électropositivité sera la tendance inverse. On note que l'électronégativité du fluor, élément le plus électronégatif, est égale à 4, celle du césium, élément le moins électronégatif, à 0,7 et celle de l'hydrogène à 2,1. Voir le tableau **??** sur la $3^{\text{ème}}$ de couverture.

VI Spectroscopie des Rayon X

1 Nature et production des Rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques comme la lumière, mais d'une longueur d'onde bien plus courte ($< 10nm$), ce qui correspond à des énergies supérieures (0.1 keV à MeV).

La source de rayons X la plus utilisée est le tube à rayons X (Figure 11) qui comprend :

* Une source d'électrons appelée cathode (filament qui éjecte des e^- par agitation thermique).
* une cible métallique appelée anticathode (AC), ou anode (souvent en tungstène ou molybdène).

On applique une forte différence de potentiel (plusieurs dizaines de kV) entre la cathode et l'anode afin d'accélérer les électrons. Lors de l'impact des électrons sur la cible (AC), des rayons X sont émis.

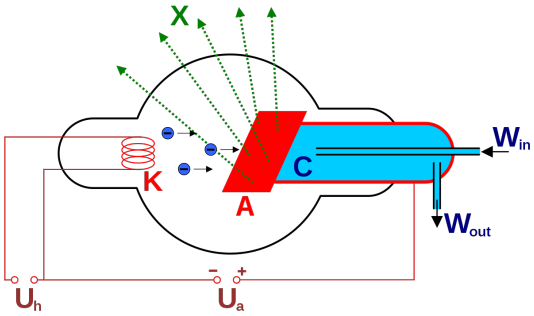


Figure 11 – Tube à rayons X

2 Spectre d'émission des rayons X

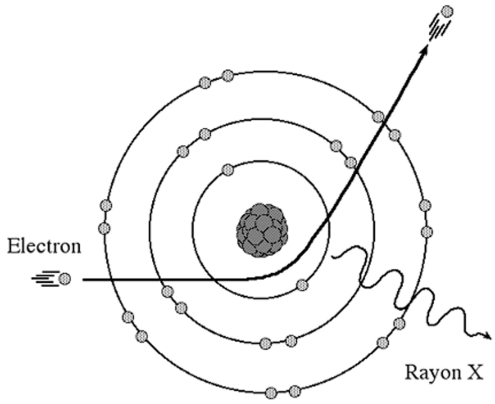
2.a Le fond continu

Il est émis par les électrons ralentis dans la cible lorsque qu'ils sont brusquement freinés dans le champ électrique (on dit alors qu'ils sont diffusés, voir figure 12a). L'énergie $\frac{h\nu}{e}$ (en eV) des rayons X ainsi produits étant au plus égale à l'énergie des électrons incidents (E_{cin}), avec U étant la tension d'accélération en volt, on en déduit que :

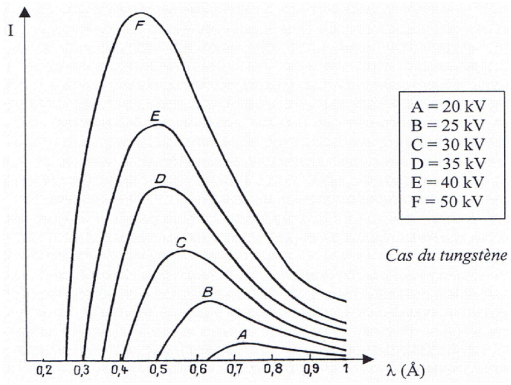
$$\frac{hc}{\lambda e} \leq U \quad \Longleftrightarrow \quad \lambda \geq \frac{hc}{eU}$$

Comme les électrons perdent inégalement leur énergie dans la matière de l'anticathode, le rayonnement X a un spectre continu de radiations au-delà d'un seuil de longueur d'onde, dont la valeur λ_0 est tout simplement égale à ($\frac{hc}{eU}$).

L'allure de ce fond continu dépend de la tension d'accélération, comme l'indique la Figure 12b.



(a) L'origine du fond continu



(b) Allure du fond continu en fonction de la tension accélératrice

2.b Le spectre de raies caractéristiques

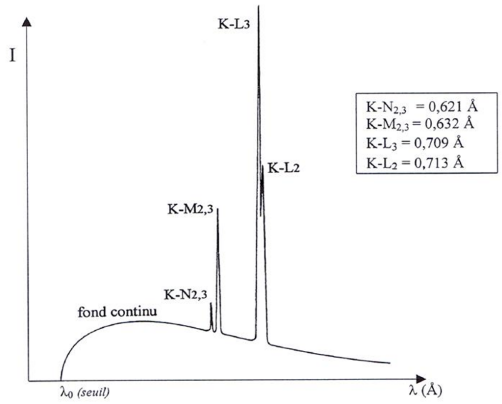
Les raies caractéristiques sont émises par les atomes constituant l'anticathode si la tension accélératrice est suffisante (sinon on a seulement un fond continu). Le photon ou l'électron lancé sur l'anticathode ionise un électron de la couche K (voir figure 13b). Le vide est alors comblé par un électron d'une couche supérieure L, M ... **C'est ce replacement d'électron au sein de l'anticathode qui est à l'origine de l'émission d'un photon d'énergie importante (rayonnement X).** Les spectres de tout les éléments sont analogues : constitués de séries de raies nommées $K, L, M, \ldots$

Pour expliquer ces spectres, on introduit un nouveau nombre quantique noté j qui modélise un **couplage spin-orbite** de l'électron (à la fois le moment cinétique autour du noyau et autour de lui même).

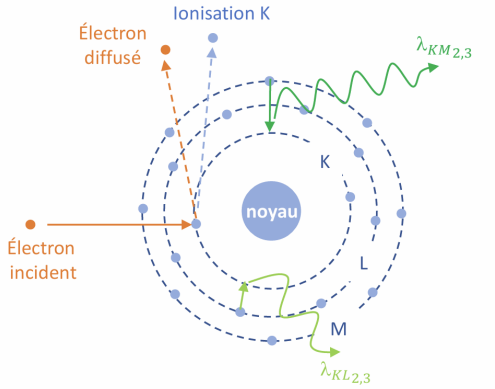
$$j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|$$

L'introduction de ce couplage spin-orbite permet d'interpréter la structure fine des spectres, car il introduit une perturbation de l'énergie du système. Cette perturbation dépend de la valeur de j et est d'autant plus grande que le numéro atomique Z de l'élément est élevé. Chaque niveau d'énergie, caractérisé par un couple de valeurs (n, l) est donc dédoublé (sauf pour les niveaux ns) en deux sous-niveaux d'énergie différente, notés $\boldsymbol{n}l_j$.

Exemple : $l = 2 \quad j = 2 \pm \frac{1}{2} \rightarrow \underbrace{j = \frac{5}{2}}_{nd_{5/2}}$ ou $\underbrace{j = \frac{3}{2}}_{nd_{3/2}}$



(a) Allure d'un Spectre RX



(b) L'origine des raies caractéristiques

2.c Les règles de transitions

Comme le montre la figure 13b, les RX sont produit lorsqu'un électron d'une couche périphérique va vers la couche K de l'anticathode. Ces transitions sont identifiées par deux lettres correspondant aux niveaux d'arrivée puis de départ de l'électron. Les indices 1, 2, 3, ... caractérisent les sous-niveaux. Par exemple, la raie K-L_3 correspond à une transition entre L_3 $(2p_{3/2})$ et K $(1s_{1/2})$.

Les propriétés de l'électron (en particulier son moment cinétique de spin) font que seules seront permises les transitions pour lesquelles (voir aussi figure 14) :

$$\boxed{\Delta l = \pm 1 \quad et \quad \Delta j = \{0, \pm 1\}}$$

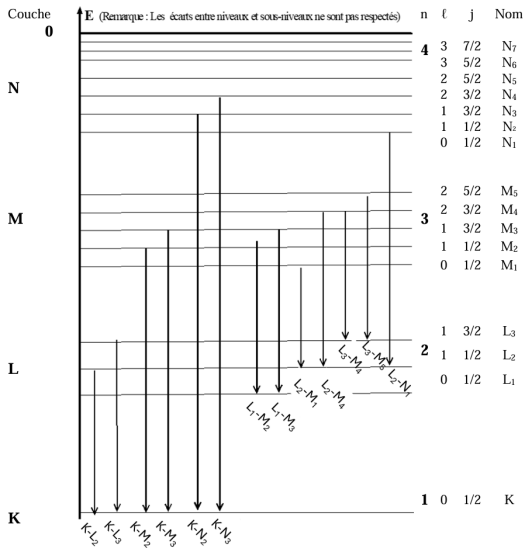


FIGURE 14 – Transitions possibles entre les différents niveaux

3 Loi de Moseley pour les rayons X

Moseley (1887-1915) constate que la fréquence ν d'une des raies de chacun des spectres étudiés (par exemple K-$L2$) était liée au numéro atomique Z de cet élément par la relation :

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) = AZ + B$$

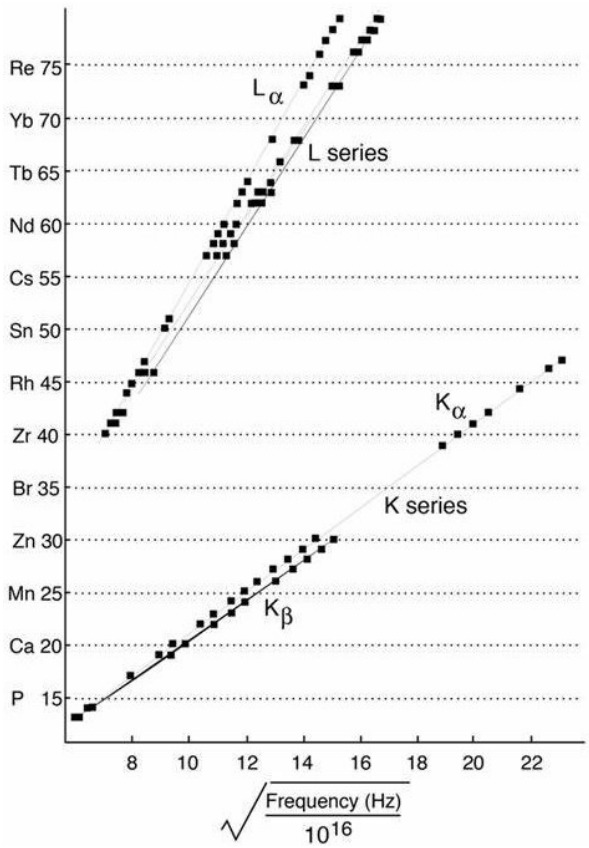


FIGURE 15 – Tracé expérimental de Moseley

Exercice d'application : Loi de Moseley et Spectre RX

Elément	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Au**
Z	23	24	25	26	27	28	?
$\boldsymbol{E_{K(eV)}}$	-5465.0	?	-6540.0	-7114.2	-7711.4	-8332.8	-80724
$\boldsymbol{\Delta E_{K\text{-}L_{2,3}(eV)}}$	-4950.1	-5412.5	-5895.5	-6398.3	-6923.5	?	-68201
$\boldsymbol{\Delta E_{K\text{-}M_{2,3}(eV)}}$	-5429.1	-5947.2	-6492.1	-7057.5	-7649.6	-8261.2	-77845

1. Calculer les valeurs d'énergie manquantes pour le Chrome et le Nickel. Calculer le numéro atomique Z de l'or et vérifiez sa validité avec le tableau périodique. Commentez.

Réponse :

1. On utilise la loi de Moseley (les éléments sont dans la même période, la loi est valable) :

$$\begin{cases} \sqrt{-E_{K_{(V)}}} = AZ_{(V)} + B & (L1) \\ \sqrt{-E_{K_{(Mn)}}} = AZ_{(Mn)} + B & (L2) \\ \sqrt{-E_{K_{(Cr)}}} = AZ_{(Cr)} + B & (L3) \end{cases}$$

Pour exprimer $E_{K_{(Cr)}}$ sans calculer les constantes A et B, on exprime A en l'isolant dans $(L1) - (L2)$ et on fait de même avec $(L1) - (L3)$:

$$A = \frac{\sqrt{-E_{K_{(V)}}} - \sqrt{-E_{K_{(Mn)}}}}{Z_{(V)} - Z_{(Mn)}} = \frac{\sqrt{-E_{K_{(V)}}} - \sqrt{-E_{K_{(Cr)}}}}{Z_{(V)} - Z_{(Cr)}}$$

$$\iff \quad -\sqrt{-E_{K_{(Cr)}}} = \frac{(Z_{(V)} - Z_{(Cr)})\left(\sqrt{-E_{K_{(V)}}} - \sqrt{-E_{K_{(Mn)}}}\right)}{Z_{(V)} - Z_{(Mn)}} - \sqrt{-E_{K_{(V)}}}$$

$$\iff \quad E_{K_{(Cr)}} = -\left(\sqrt{-E_{K_{(V)}}} - \frac{(Z_{(V)} - Z_{(Cr)})\left(\sqrt{-E_{K_{(V)}}} - \sqrt{-E_{K_{(Mn)}}}\right)}{Z_{(V)} - Z_{(Mn)}}\right)^2$$

$$\underline{\text{AN :}} \quad E_{K_{(Cr)}} = -\left(\sqrt{5465} - \frac{(23-24)\left(\sqrt{5465} - \sqrt{6540}\right)}{23-25}\right)^2 = -5990.4\,\text{eV}$$

On fait de même pour $\Delta E_{K\text{-}L_{2,3}(Ni)}$ avec les éléments Co et Fe et on obtient $\Delta E_{K\text{-}L_{2,3}(Ni)} = -7469.4\,\text{eV}$

Si on faisait de même pour le numéro atomique de l'or, on trouverait $Z_{(Au)} = 83.5$. En effet, dans ce cas la loi de Moseley ne s'applique pas car l'or à un numéro atomique bien supérieur (pas dans la même période !).

4 Atténuation des rayons X

Pour atténuer l'intensité d'un rayon X, on peut intercaller un filtre qui atténuera certaines longueurs d'ondes. Ce phénomène d'atténuation sélective est notemment utilisé en radiographie.

Les photons qui arrivent sur le filtre interagissent alors avec les atomes par effet photoélectrique et diffusion.

* **Interaction photoélectrique** : photon absorbé et électron arraché : $E_{\text{inscident}} = E_{\text{électron}} + E_c$. 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.

4.a Loi d'atténuation exponentielle : loi de Beer-Lambert

I_0 est l'intensité de la raie intiale et I l'intensité de la raie après filtre de largeur x.

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

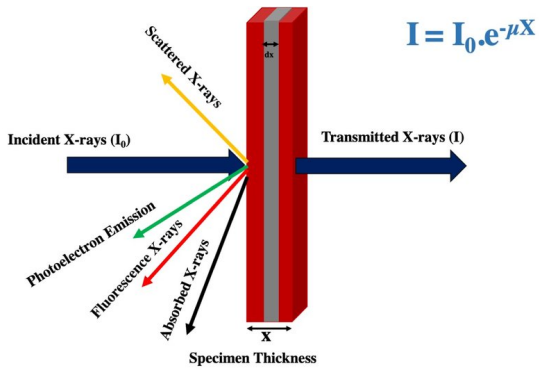
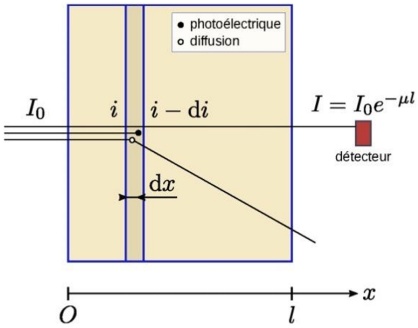


FIGURE 16 – Intensité d'une raie d'après la loi de Beer-Lambert

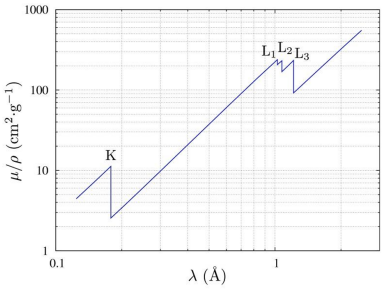
4.b Conditions de monochromatisation d'un signal

Il est important de pouvoir monochromatiser un signal (c'est à dire ne garder qu'une seule longueur d'onde) afin d'obtenir des résultats précis pour une mesure. Il faut donc **laisser passer la raie la plus intense** (K-L) **et absorber la raie la moins intense** (K-M) qui est la plus énergétique. Le filtre permettant cette monochromatisation doit respecter ces conditions :

* $\lambda_{K\text{-}M(AC)} < \lambda_{K(filtre)} < \lambda_{K\text{-}L(AC)}$
* Pour un métal de numéro atomique Z, une règle générale dit que le filtre doit être un métal de numéro atomique $Z - 1$ pour assurer une bonne monochromatisation.



(a) Atténuation d'un faisceau de photons



(b) Coefficient d'atténuation massique du tungstène (W) en fonction de la longueur d'onde (source : NIST Standard Reference Database).

VII Liaison Covalente

Les atomes se rapprochent de manière à minimiser l'énergie totale. Les atomes s'attirent mutuellement (électrons de A avec noyau de B) mais, quand ils se rapprochent trop, il y a une répulsion entre le noyau de A avec noyau de B.

1 Théorie de Lewis

Électrons de valence : Electrons du plus grand nombre quantique principal n et d'une sous-couche avec n inférieur non totalement remplie.
Liaison covalente : Mise en commun de deux élections pour former une 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.

Longueur des liaisons : Si la liaison est double, la liaison sera plus courte (atomes plus rapprochés).
Règles du duet et de l'octet : L'Hydrogène sera entouré de deux électrons (duet), puis de 8 électrons pour C, N, O, F. Pour $n \geq 3$, chaque électron de valence peut former un doublet (extension de la règle de l'octet car possibilité d'absorption par la couche d).
Théorie de la mésomérie : Les liaisons double/triples peuvent se délocaliser, ce qui donne des forumules mésomères. Mais les formules mésomères n'ont pas de réalité physique, on définie alors ce qu'est un hybride de résonance. Les formules mésomères les plus probables sont alors celles qui minimisent la séparation des charges et qui attribuent les charges formelles négatives aux atomes les plus électronégatifs.
Valence : Le nombre de liaisons covalentes qu'un élément établit (correspond en général au nombre d'électrons non appariés, en désappariant au maximum les cases quantiques pleines).
Voir le tableau 6.

Atome	Configuration électronique	Représentation cases quantiques	Représentation de Lewis nfondamentale	Représentation de Lewis usuelle
$_1H$	$\mathbf{1s^1}$	[↑] 1s	H•	H•
$_7N$	$1s^1\mathbf{2s^2 2p^3}$	[↑↓] 2s [↑][↑][↑] 2p	•N̄•	•N̈•
$_9O$	$1s^1\mathbf{2s^2 2p^4}$	[↑↓] 2s [↑↓][↑][↑] 2p	|Ō•	:Ö•
$_{17}Cl$	$1s^1 2s^2 2p^6\mathbf{3s^2 3p^5}$	[↑↓] 3s [↑↓][↑↓][↑] 3p	|C̄l•	:C̈l•

Table 6 – Valence de différents atomes

1.a 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'ionicité, dépend de $\Delta\chi$).
Molécule apolaire : aucune polarité individuelle. Molécule non polaire : somme des moments dipolaires nuls.

2 Géométrie des molécules : méthode VSEPR

VSEPR : Valence Shell Electron Pair Repulsion.

Formule AX_nE_p	Géométrie	Exemple	Représentation spatiale	Angle
$\boldsymbol{AX_2}$	Linéaire	CO_2	O — C — O	180°
$\boldsymbol{AX_3}$	Trigonale plane	$AlCl_3$	Cl, Al — Cl, Cl	120°
$\boldsymbol{AX_2E_1}$	Coudée en V	SO_2	S, O, O	$< 120°$
$\boldsymbol{AX_4}$	Tétraédrique	CH_4	H, C, H, H, H	109.5°
$\boldsymbol{AX_3E_1}$	Pyramidale à base trigonale	NH_3	N, H, H, H	$< 109.5°$
$\boldsymbol{AX_2E_2}$	Coudée	H_2O	O, H, H	$< 109.5°$
$\boldsymbol{AX_5}$	Bipyramidale trigonale	PCl_5	Cl, Cl, P, Cl, Cl, Cl	120° horizontal 90° vertical
$\boldsymbol{AX_6}$	Octaédrique	SF_6	F, F, S, F, F, F	90°
$\boldsymbol{AX_4E_2}$	Plan carré	XeF_4	F, F, Xe, F, F	90°

VIII Oxydoréduction

1 Rappels Oxydoréduction

$\mathrm{Ox} + \mathrm{ne}^- \rightleftharpoons \mathrm{Red}$

2 Degré d'oxydation

On calcule le nombre d'électrons après une **ionisation fictive** :

* Liaisons polarisées : L'atome le plus électronégatif prend tous les électrons de la liaison.
* Liaison non polarisée : Chaque atome garde ses électrons (moitié-moitié).

$$\text{Nombre d'oxydation} = \text{Électrons de valence} - \text{Électrons après ionisation fictive}$$

Ainsi, H aura souvent $n.o. = 1$, avec une valence ayant un électron de plus que son nombre d'électrons fictifs.
Dans une rédox, l'oxydant a le $n.o.$ le plus élevé.

Pour un ion, il s'agit de la charge de l'ion.
Pour une molécule formée d'atome identiques, $n.o. = 0$.
Le Fluor sera toujours $-$I sauf s'il est liée à lui-même, et l'Oxygène $-$II, sauf s'il est lié au Fluor ou à lui même.

La somme des $n.o.$ dans une molécule est nulle (ou vaut la charge de l'ion polyatomique).

IX Modèle du cristal parfait

1 L'architecture du cristal

1.a Vocabulaire

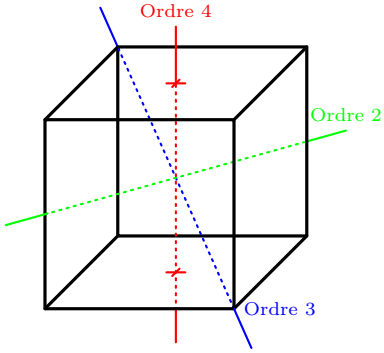
Motif : unité élémentaire répétée dans le cristal, composé de $\frac{N_X}{m}$ molécules (m : multiplicité de la maille).
Réseau : ensemble de points répétés à l'infini, où chaque point est un motif. Son origine n'a pas d'importance. Le réseau peut être défini par trois vecteurs de base partant d'un point arbitraire.
Noeud : point obtenu par combinaison linéaire des vecteurs de la base du réseau.
Maille : parallélépipède construit sur un vecteur $\vec{V}$, contenant N_X molécules. Les longueurs a, b, c et les angles α, β et γ sont les paramètres de la maille.
Maille simple ne contient des noeuds qu'en ses huit sommets : ne contient qu'un noeud en moyenne.
Maille multiple contient en moyenne plus d'un noeud : on parle de multiplicité m. Une maille multiple aura un volume m fois plus grand que celui de la maille simple correspondante.

1.b Les sept systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais

On classe les parallélépipèdes constitutifs du réseau de translation tri-périodique en sept systèmes cristallins. Bravais a démontré que pour certains systèmes, on peut avoir une maille multiple. On a donc en plus des mailles simples, des mailles à intérieur centrée, à bases centrées et à toutes faces centrées. Tout cela définit les modes de réseau. Il y a 14 réseaux de Bravais représentés figure 21.

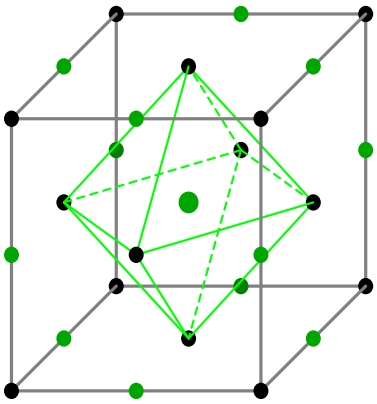
1.c Éléments et opérations de symétrie

La symétrie explique pourquoi on a que 14 réseaux de Bravais et non 28 (7 systèmes $\times$ 4 modes de réseaux).
Un axe de rotation peut être A_2, A_3, A_4 ou A_6 (ordre $n \rightarrow (\frac{2\pi}{n})^\circ$ de rotation)
Les axes de symétrie du cube sont : $3A_4$, $4A_3$ et $6A_2$ (Les axes A_4 n'existent que s'il y a des faces carrées).

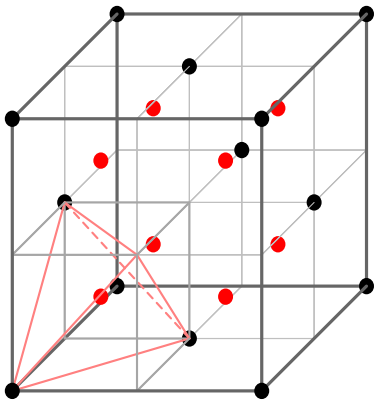


1.d Sites interstitiels dans un réseau cubique toutes faces centrées

La maille cubique contient 8 sites tétraédriques en propre (formé à partir des sommets), et 4 sites octaédriques (un quart par arête).
Les sites tétraédriques se trouvent à une distance égale à $\frac{a\sqrt{3}}{4} = a\sqrt{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{3}{4}$ de chaque sommet du cube. a étant le paramètre de maille.
Ces sites peuvent accueillir des atomes, ions ou molécules en leur centre.



(a) Sites Octaédriques dans une maille cubique faces centrées (1 seul octaèdre représenté)



(b) Sites Tétraèdriques dans une maille CFC (un seul tétraèdre représenté)

1.e Coordinence

La coordinence ou le nombre de coordination CN est le nombre de plus proches voisins équidistants de l'atome.
e.g. un cube en maille intérieur centrée, est $CN8$.

1.f Coordonnées réduites

Informations minimum pour représenter une maille. On retire toutes les coordonnées pouvant être obtenues par translations entières (l'origine du repère n'a aucune importance). On a besoin d'autant de coordonnées que de nombre d'espèces appartenant en propre à la maille.

Les coordonnées réduites sont alors :

* $(0, 0, 0)$.
* $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$

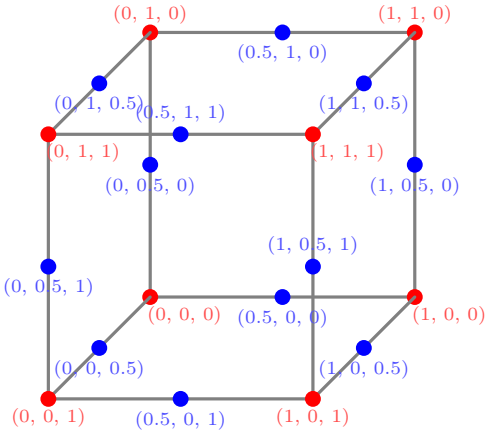


FIGURE 19 – Coordonnées des noeuds dans une maille cubique toutes faces centrées.

1.g Remarques

Plusieurs informations utiles pour les exercices :

* Métal $\rightarrow$ tangence
* Empilement compact $\rightarrow$ $\mathcal{C} = 0.74$
* Empilement semi-compact $\rightarrow$ $\mathcal{C} = 0.68$
* Maille électriquement neutre $\rightarrow$ autant de cation que d'anion dans Na^+Cl^- par exemple.
* Composition motif $= \dfrac{\text{contenu maille}}{\text{nb noeuds}}$
* Formule très utile : $\rho = \dfrac{m}{V_{\text{maille}}} = \dfrac{M_X n_X}{a^3} = \dfrac{M_X N_X}{\mathcal{N} a^3}$

2 Cas pratique, exercice corrigé

A l'état solide, le soufre ($M_S = 32.06\,\text{g}\,\text{mol}^{-1}$, $\rho = 2.087\,\text{g}\,\text{cm} - 3$) est constitué de molécules cycliques de formule S_8 et forme des cristaux jaunes appartenant au système orthorhombique ($\alpha = \beta = \gamma = 90°$). Les paramètres cristallins, déterminés par une étude radiocristallographique, ont pour valeurs :

$$a = 10.437\,\text{Å} \quad b = 12.845\,\text{Å} \quad c = 24.369\,\text{Å}$$

a) Quelle serait la composition du motif en nombre de molécules S_8 de la structure dans chacun des modes de réseau possibles (primitif P, base centrée S, intérieur centré I et toutes faces centrées F) ?
b) Tracez les axes de symétrie du système orthorhombique. Préciser l'ordre de symétrie des axes.

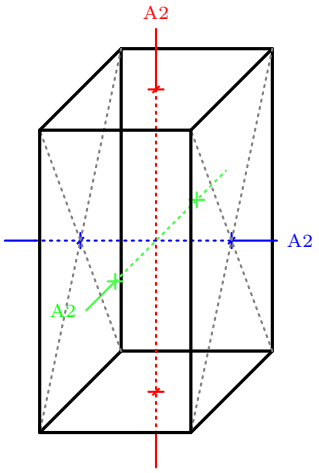
Réponses :

a) Composition motif $= \dfrac{\text{contenu maille}}{\text{nb noeuds}}$

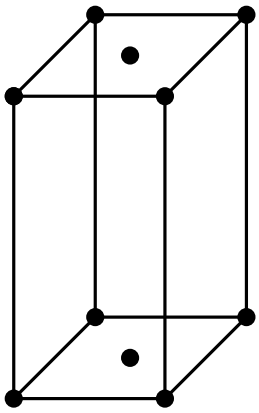
$$\rho_{\text{soufre}} = \frac{8 M_S N_{S_8}}{\mathcal{N}(abc)^3} \iff N_{S_8} = \frac{\mathcal{N}\rho_{\text{S}(abc)^3}}{8 M_S} = 16 \quad \text{Ainsi il y a 16 } S_8 \text{ par maille.}$$

Le nombre de noeuds dépend du mode de réseau : (P : 1), (S : 2), (I : 2) ou (F : 4).

$$\text{Motif :} \quad (P) = \frac{16}{1} = 16 \quad (S) = \frac{16}{2} = 8 \quad (I) = \frac{16}{2} = 8 \quad (F) = \frac{16}{4} = 4$$



(a) Axes de symétries du système orthorhombique



(b) orthorhombique base centré

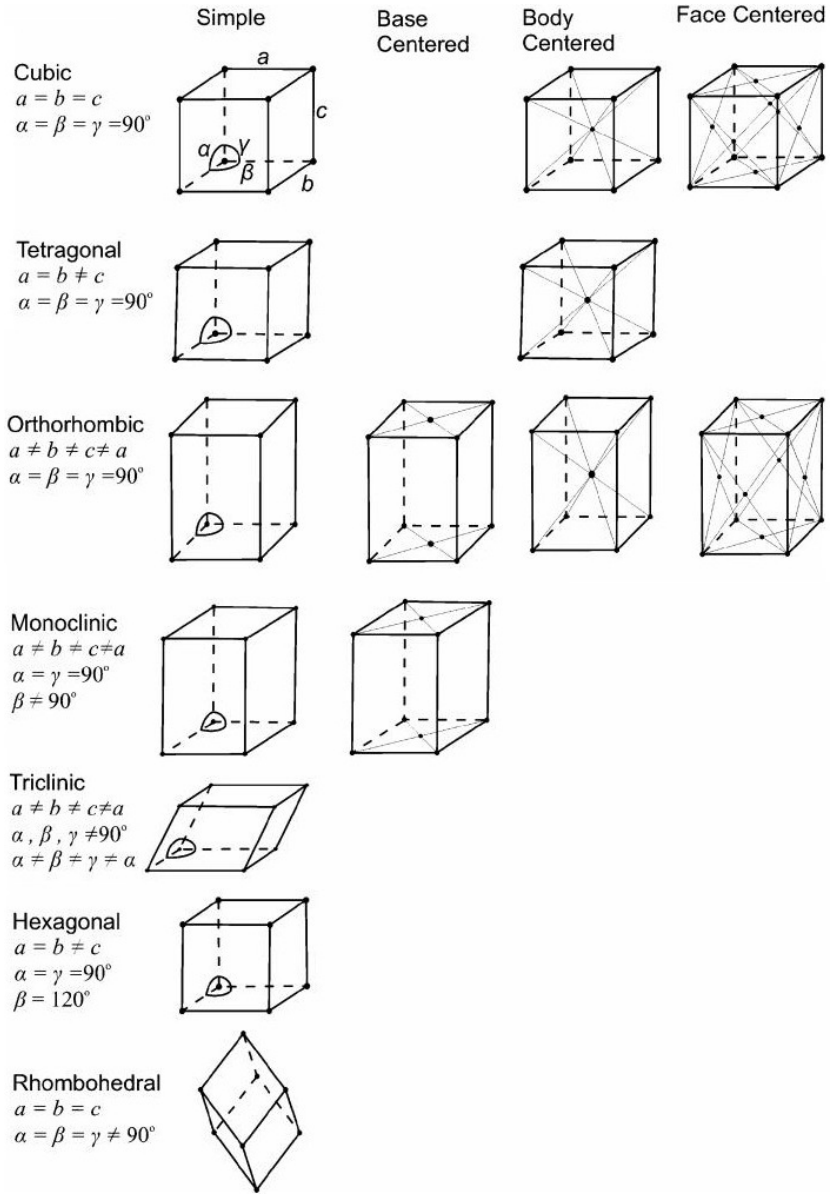


FIGURE 21 – Les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais

X Formulaire, Constantes et Unités

1 Formules

* **Conversion d'Energie :**

$$E_{eV} = \frac{E_J}{1.602 \times 10^{-19}} \Longleftrightarrow E_J = E_{eV} \times 1.602 \times 10^{-19}$$

* **Ritz-Balmer généralisée** (pour les hydrogénoïdes) :

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

$$n, n' \in \mathbb{N} \quad \text{tels que} \quad n' < n.$$

* **Relation liant E, ν et λ :**

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

* **Loi de Moseley :**

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) = AZ + B$$

* **Loi de Beer Lambert :**

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

* **Charge effective :**

$$Z_i^* = Z - \sigma_i$$

* **Règles de Slater :**
Contributions des électrons des orbitales n' à la constante d'écran σ agissant sur un électron donné d'une orbitale n.

Orbitale de l'électron	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
$\mathbf{1s}$	1.00	0.85	0.30	0
$\boldsymbol{ns, np}$	1.00	0.85	0.35	0
$\boldsymbol{nd}$	1.00	1.00	1.00 pour s et p 0.35 pour d	0

Table 4 – Contributions des électrons des orbitales selon la règle de Slater

2 Constantes et Unités

Symboles	**Noms**	**Valeurs**
$\mathcal{N}$	Nombre d'Avogadro	$\approx 6.022 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$
$\boldsymbol{e}$	Charge élémentaire	$\approx 1.602 \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$
$\boldsymbol{m_e}$	Masse de l'électron au repos	$\approx 9.109 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$
$\boldsymbol{h}$	Constante de Plank	$\approx 6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{Js}$
$\boldsymbol{R_h}$	Constante de Rydberg pour l'hydrogène	$\approx 109\,677.80\,\mathrm{cm}^{-1}$
$\boldsymbol{R_\infty}$	Constante de Rydberg pour un noyau de masse infinie	$\approx 109\,737.31\,\mathrm{cm}^{-1}$
$\boldsymbol{c}$	Vitesse de la lumière dans le vide	$\approx 2.998 \times 10^{8}\,\mathrm{ms}^{-1}$

Table 7 – Constantes Fondamentales

Électronégativité des éléments du Tableau Périodique

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	1 H 2.2 hydrogène																	2 He — hélium
2	3 Li 0.98 lithium	4 Be 1.57 béryllium											5 B 2.04 bore	6 C 2.55 carbone	7 N 3.04 azote	8 O 3.44 oxygène	9 F 3.98 fluor	10 Ne — néon
3	11 Na 0.93 sodium	12 Mg 1.31 magnésium											13 Al 1.61 aluminium	14 Si 1.9 silicium	15 P 2.19 phosphore	16 S 2.58 soufre	17 Cl 3.16 chlore	18 Ar — argon
4	19 K 0.82 potassium	20 Ca 1 calcium	21 Sc 1.36 scandium	22 Ti 1.54 titane	23 V 1.63 vanadium	24 Cr 1.66 chrome	25 Mn 1.55 manganèse	26 Fe 1.83 fer	27 Co 1.88 cobalt	28 Ni 1.91 nickel	29 Cu 1.9 cuivre	30 Zn 1.65 zinc	31 Ga 1.81 gallium	32 Ge 2.01 germanium	33 As 2.18 arsenic	34 Se 2.55 sélénium	35 Br 2.96 brome	36 Kr 3 krypton
5	37 Rb 0.82 rubidium	38 Sr 0.95 strontium	39 Y 1.22 yttrium	40 Zr 1.33 zirconium	41 Nb 1.6 niobium	42 Mo 2.16 molybdène	43 Tc 1.9 technétium	44 Ru 2.2 ruthénium	45 Rh 2.28 rhodium	46 Pd 2.2 palladium	47 Ag 1.93 argent	48 Cd 1.69 cadmium	49 In 1.78 indium	50 Sn 1.96 étain	51 Sb 2.05 antimoine	52 Te 2.1 tellure	53 I 2.66 iode	54 Xe 2.6 xénon
6	55 Cs 0.79 césium	56 Ba 0.89 baryum	57–71 lanthanoïdes	72 Hf 1.3 hafnium	73 Ta 1.5 tantale	74 W 2.36 tungstène	75 Re 1.9 rhénium	76 Os 2.2 osmium	77 Ir 2.2 iridium	78 Pt 2.28 platine	79 Au 2.54 or	80 Hg 2 mercure	81 Tl 1.62 thallium	82 Pb 1.87 conduire	83 Bi 2.02 bismuth	84 Po 2 polonium	85 At 2.2 astatine	86 Rn 2.2 radon
7	87 Fr 0.7 francium	88 Ra 0.9 radium	89–103 actinoïde	104 Rf — rutherfordium	105 Db — dubnium	106 Sg — seaborgium	107 Bh — bohrium	108 Hs — hassium	109 Mt — meitnerium	110 Ds — darmstadtium	111 Rg — roentgenium	112 Cn — copernicium	113 Nh — nihonium	114 Fl — flerovium	115 Mc — moscovium	116 Lv — livermorium	117 Ts — tennessine	118 Og — oganesson

Z
SC
en
N

solide
liquide
gazeux
synthétique

Z: Numéro Atomique
SC: Symbole Chimique
en: Électronégativité
N: Nom

6	57 La 1.1 lanthane	58 Ce 1.12 cérium	59 Pr 1.13 praséodyme	60 Nd 1.14 néodyme	61 Pm 1.13 prométhium	62 Sm 1.17 samarium	63 Eu 1.2 europium	64 Gd 1.2 gadolinium	65 Tb 1.2 terbium	66 Dy 1.22 dysprosium	67 Ho 1.23 holmium	68 Er 1.24 erbium	69 Tm 1.25 thulium	70 Yb 1.1 ytterbium	71 Lu 1.27 lutétium
7	89 Ac 1.1 actinium	90 Th 1.3 thorium	91 Pa 1.5 protactinium	92 U 1.38 uranium	93 Np 1.36 neptunium	94 Pu 1.28 plutonium	95 Am 1.13 américium	96 Cm 1.28 curium	97 Bk 1.3 berkelium	98 Cf 1.3 californium	99 Es 1.3 einsteinium	100 Fm 1.3 fermium	101 Md 1.3 mendelevium	102 No 1.3 nobelium	103 Lr 1.3 lawrencium

3. Retourner à la sous-section 3.

Tableau Périodique des Éléments

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	1 H hydrogène																	2 He hélium
2	3 Li lithium	4 Be béryllium											5 B bore	6 C carbone	7 N azote	8 O oxygène	9 F fluor	10 Ne néon
3	11 Na sodium	12 Mg magnésium											13 Al aluminium	14 Si silicium	15 P phosphore	16 S soufre	17 Cl chlore	18 Ar argon
4	19 K potassium	20 Ca calcium	21 Sc scandium	22 Ti titane	23 V vanadium	24 Cr chrome	25 Mn manganèse	26 Fe fer	27 Co cobalt	28 Ni nickel	29 Cu cuivre	30 Zn zinc	31 Ga gallium	32 Ge germanium	33 As arsenic	34 Se sélénium	35 Br brome	36 Kr krypton
5	37 Rb rubidium	38 Sr strontium	39 Y yttrium	40 Zr zirconium	41 Nb niobium	42 Mo molybdène	43 Tc technétium	44 Ru ruthénium	45 Rh rhodium	46 Pd palladium	47 Ag argent	48 Cd cadmium	49 In indium	50 Sn étain	51 Sb antimoine	52 Te tellure	53 I iode	54 Xe xénon
6	55 Cs césium	56 Ba baryum	57–71 lanthanoïdes	72 Hf hafnium	73 Ta tantale	74 W tungstène	75 Re rhénium	76 Os osmium	77 Ir iridium	78 Pt platine	79 Au or	80 Hg mercure	81 Tl thallium	82 Pb conduire	83 Bi bismuth	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
7	87 Fr francium	88 Ra radium	89–103 actinoïde	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson

Z
SC
N

solide
liquide
gazeux
synthétique

Z: Numéro Atomique
SC: Symbole Chimique
N: Nom

6	57 La lanthane	58 Ce cérium	59 Pr praséodyme	60 Nd néodyme	61 Pm prométhium	62 Sm samarium	63 Eu europium	64 Gd gadolinium	65 Tb terbium	66 Dy dysprosium	67 Ho holmium	68 Er erbium	69 Tm thulium	70 Yb ytterbium	71 Lu lutétium
7	89 Ac actinium	90 Th thorium	91 Pa protactinium	92 U uranium	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am américium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium