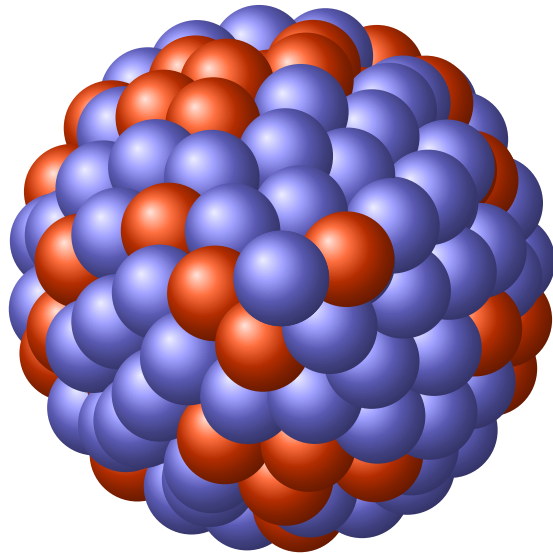


Architecture de la matière

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 cristallographie par exemple) Et il manque une partie sur l'hybridation...


Pour faire avancer le poly, n'hésite pas à faire des remarques par mail (raphael.jamann@insa-lyon.fr) ou sur *github*  que j'essaierai de prendre en compte!

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 gaz 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	22
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
3	Hybridation : modèle ondulatoire de la liaison covalente	26
4	Quelques infos importantes :	26
5	Exemple :	26
VIII	Oxydoréduction	27
1	Rappels Généralités Oxydoréduction	27
2	Rappels Equilibrer demi-équation électronique	27
3	Degré d'oxydation	27
IX	Modèle du cristal parfait	28
1	L'architecture du cristal	28
1.a	Vocabulaire	28
1.b	Les sept systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais	28
1.c	Éléments et opérations de symétrie	28
1.d	Sites interstitiels dans un réseau cubique toutes faces centrées	28
1.e	Coordinance	29
1.f	Coordonnées réduites	29
1.g	Remarques	29
2	Cas pratique, exercice corrigé	29
X	Formulaire, Constantes et Unités	31
1	Formules	31
2	Constantes et Unités	31

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 $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)
- * leur fréquence ν (se lit "nu"), ou son inverse la période T ($\nu = \frac{1}{T}$)
- * 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 :

$$c = \lambda \nu$$

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.

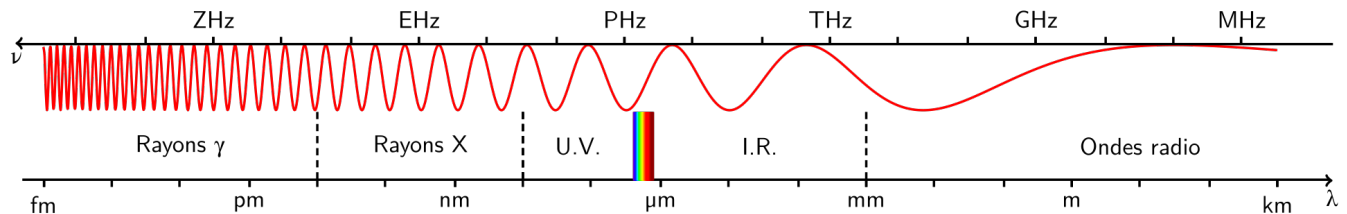


FIGURE 1 – Domaines du spectre électromagnétique (Par Benjamin ABEL, [ici](#))

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 :

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

h est la constante de Planck ; elle vaut $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$.

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 : $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

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 $E_{(\text{eV})} \times \lambda_{(\text{\AA})}$

$$E_{(\text{eV})} \times \lambda_{(\text{\AA})} = \frac{h\nu}{1.602 \times 10^{-19}} \times \lambda_{(\text{\AA})} = \frac{hc}{\lambda} \times \lambda_{(\text{\AA})} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{1.602 \times 10^{-19}} = 1240 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$$

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).

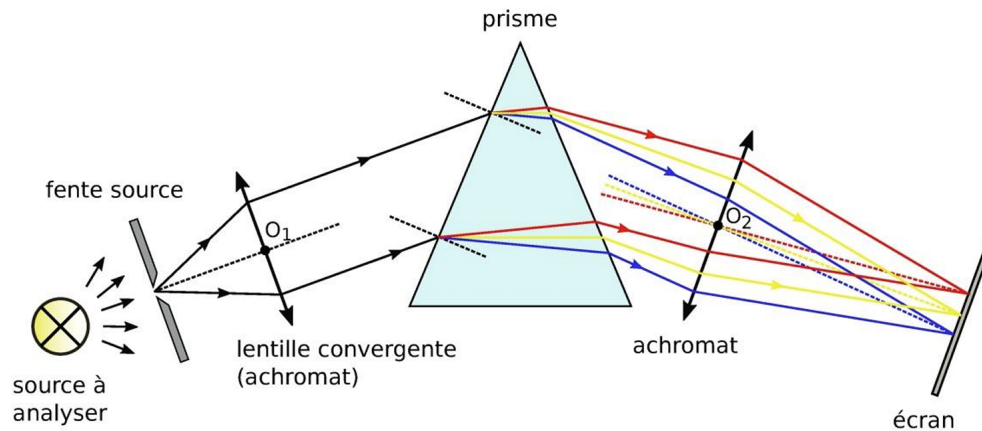


FIGURE 2 – Principe d'obtention d'un spectre d'émission

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.

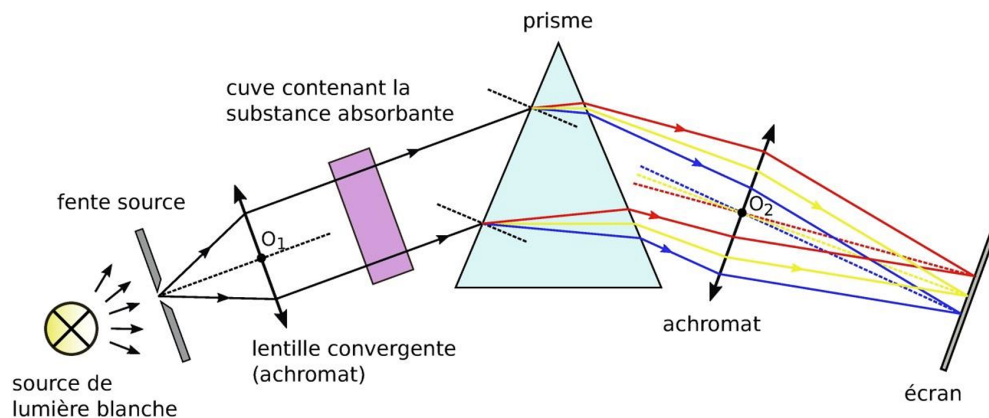


FIGURE 3 – Principe d'obtention d'un spectre d'absorption

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 :

$$900 \text{ \AA} < \lambda < 1250 \text{ \AA}$$

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** :

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

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

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.

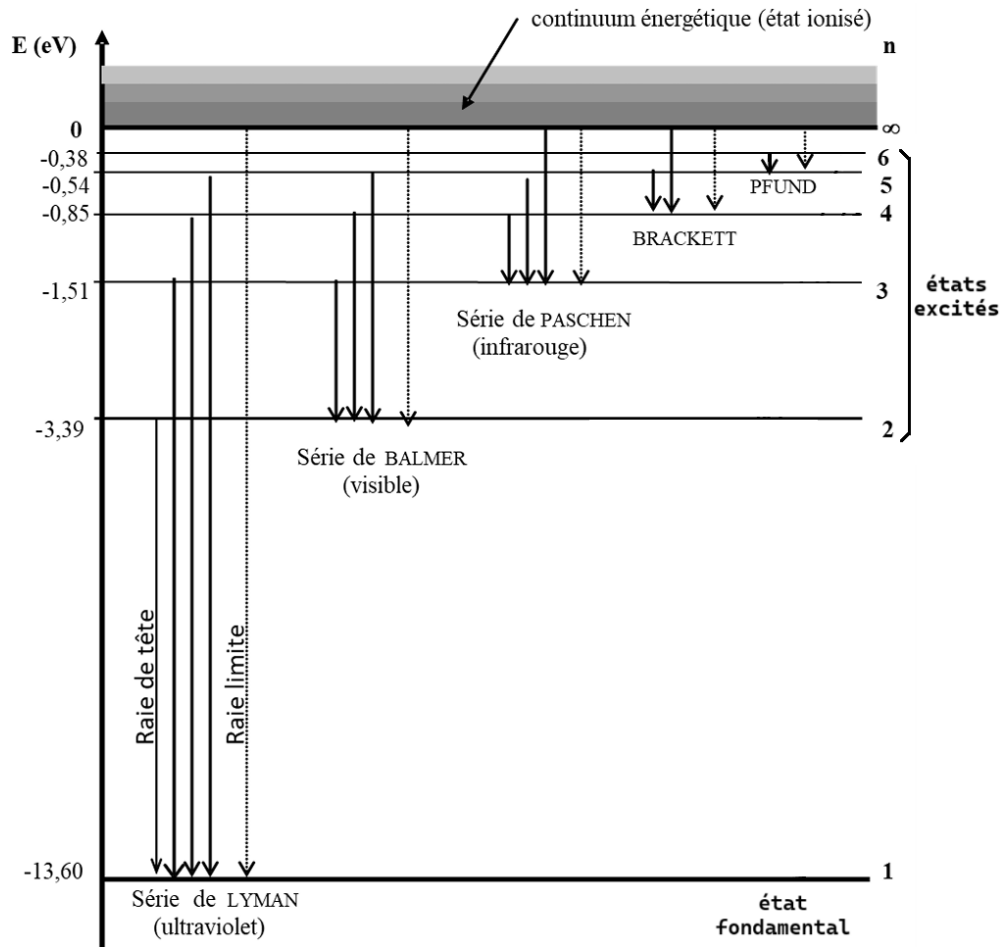


FIGURE 4 – Diagramme de Grotrian des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

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** :

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

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

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

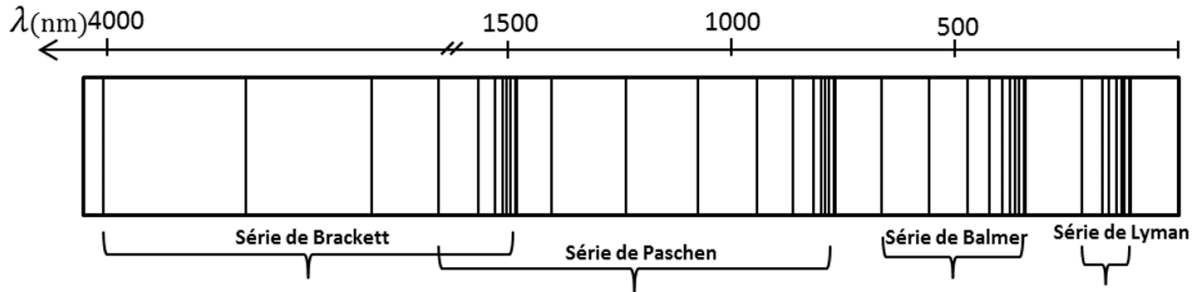


FIGURE 5 – Spectre de l'Hydrogène

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

$$\lambda_{tête}(\text{\AA}) = n' : 1 : 1215.7 \text{\AA} \quad 2 : 6564.7 \text{\AA} \quad 3 : 18756 \text{\AA} \quad 4 : 40523 \text{\AA}$$

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

$$\lambda_{lim}(n)(\text{\AA}) = n' : 1 : 911.7615 \text{\AA} \quad 2 : 3647.046 \text{\AA} \quad 3 : 8205.854 \text{\AA} \quad 4 : 14588.18 \text{\AA}$$

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

On obtient : $n = 3 : 6564.683 \text{\AA} \quad n = 4 : 4862.728 \text{\AA} \quad n = 5 : 4341.722 \text{\AA} \quad n = 6 : 4102.927 \text{\AA}$

Appli Numérique : $\lambda(\text{\AA}) = \frac{1 \times 10^8}{109677.80 \text{ cm}^{-1} \times \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)}$ on remplace n par 3, 4, 5 et 6.

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

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

Réponse :

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 :

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

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

6 Limites de la théorie de Bohr

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

- * 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 voit son spectre d'émission modifié.
- * les atomes polyélectroniques ne peuvent pas être décrit par le modèle de Bohr.

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 $h\nu$ ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js) 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 $\Psi(x, y, z)$:

$$H^1 \Psi = E \Psi$$

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 $M(x, y, z)$.

1. H est un opérateur mathématique (Hamiltonien).

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

TABLE 1 – Caractéristiques des trois nombres quantiques

- * n : Nombre quantique principal. Lié à la "taille" de l'orbitale. Numérote la couche électronique.
- * l : Nombre quantique secondaire. Lié à la forme de l'orbitale. Numérote la sous-couche.
- * 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).

$l \backslash n$	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 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

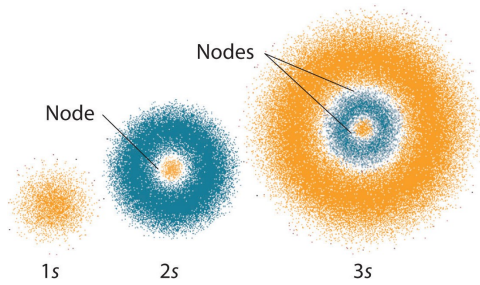
TABLE 3 – Nombre d'orbitales par sous-couches

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

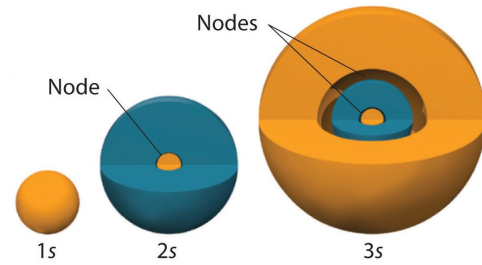
Réponse : p : d : f : $l = 1$ donc $m_l = \{-1, 0, 1\}$. Il y a 3 cases quantiques donc 6 électrons maximum.
 d : $l = 2$ donc $m_l = \{-2, -1, 0, 1, 2\}$. Il y a 5 cases quantiques donc 10 électrons max.
 f : $l = 3$ donc $m_l = \{-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3\}$. Il y a 7 cases quantiques. 14 électrons max.

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

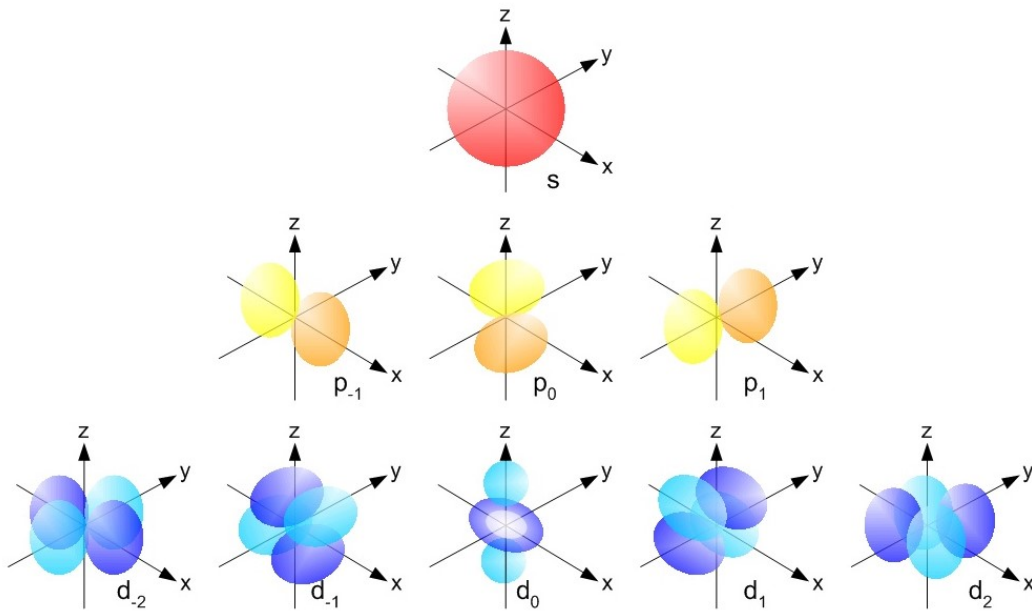
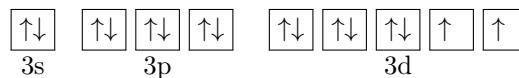


FIGURE 7 – Représentation des orbitales s à d

- * 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 : $s = \pm \frac{1}{2}$

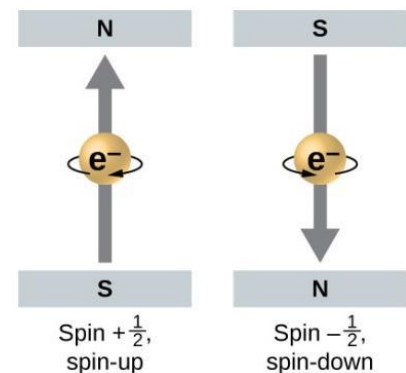


FIGURE 8 – Spin d'un électron

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 $3d$).

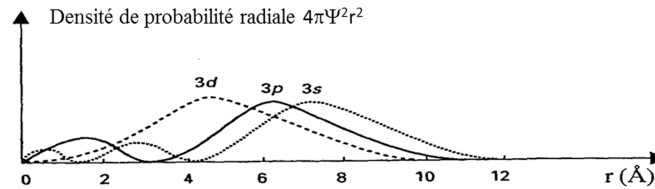


FIGURE 9 – Densité de probabilité radiale pour les orbitales $3s$, $3p$, $3d$

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	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
1s	1.00	0.85	0.30	0
ns, np	1.00	0.85	0.35	0
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).

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).

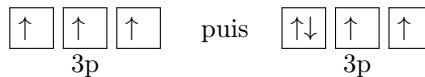
2.b La configuration électronique

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 : \square Case à demi remplie : \uparrow Case pleine : $\uparrow\downarrow$

- * **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.



- * **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) ou encore on aura $4s^1 3d^{10}$ au lieu de $4s^2 3d^9$.

l	0	1	2	3
$n = 1$	1s			
$n = 2$	2s	2p		
$n = 3$	3s	3p	3d	
$n = 4$	4s	4p	4d	4f
$n = 5$	5s	5p	5d	5f
$n = 6$	6s	6p	6d	6f
$n = 7$	7s	7p	7d	7f

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 6^{ème} période) et les actinides (de la 7^{ème} période) sont reportés au bas du tableau.

3 Les colonnes (ou familles)

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

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

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 dangers).
- * les autres groupes (13 à 15) du bore à l'azote (ns^2, np^1) à (ns^2, np^3)

3.b Les gaz 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 : $1s^2$), leur structure électronique externe est (ns^2, np^6) 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 :

1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H hydrogène													5 B bore	6 C carbone	7 N azote	8 O oxygène	9 F fluor	10 Ne néon
2 He																		
3 Li lithium	4 Be beryllium												13 Al aluminium	14 Si silicium	15 P phosphore	16 S soufre	17 Cl chlore	18 Ar argon
5 Na sodium	6 Mg magnésium												31 Ga gallium	32 Ge germanium	33 As arsenic	34 Se sélénium	35 Br brome	36 Kr krypton
7 K potassium	8 Ca calcium	9 Sc scandium	10 Ti titane	11 V vanadium	12 Cr chrome	13 Mn manganèse	14 Fe fer	15 Co cobalt	16 Ni nickel	17 Cu cuivre	18 Zn zinc		49 In indium	50 Sn étain	51 Sb antimoine	52 Te tellure	53 I iode	54 Xe xénon
9 Rb rubidium	10 Sr strontium	11 Y yttrium	12 Zr zirconium	13 Nb niobium	14 Mo molybdène	15 Tc technétium	16 Ru ruthénium	17 Rh rhodium	18 Pd palladium	19 Ag argent	20 Cd cadmium		61 Tl thallium	62 Pb plomb	63 Bi bismuth	64 Po polonium	65 At astatine	66 Rn radon
11 Cs césium	12 Ba baryum	13 La lanthanides	14 Hf hafnium	15 Ta tantalum	16 W tungstène	17 Re rhenium	18 Os osmium	19 Ir iridium	20 Pt platine	21 Au or	22 Hg mercure		81 Tl thallium	82 Pb plomb	83 Bi bismuth	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon
13 Fr francium	14 Ra radium	15 Ac actinides	16 Rf rutherfordium	17 Db dubnium	18 Sg seaborgium	19 Bh bohrium	20 Hs hassium	21 Mt meitnerium	22 Ds darmstadtium	23 Rg roentgenium	24 Cn copernicium		113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson

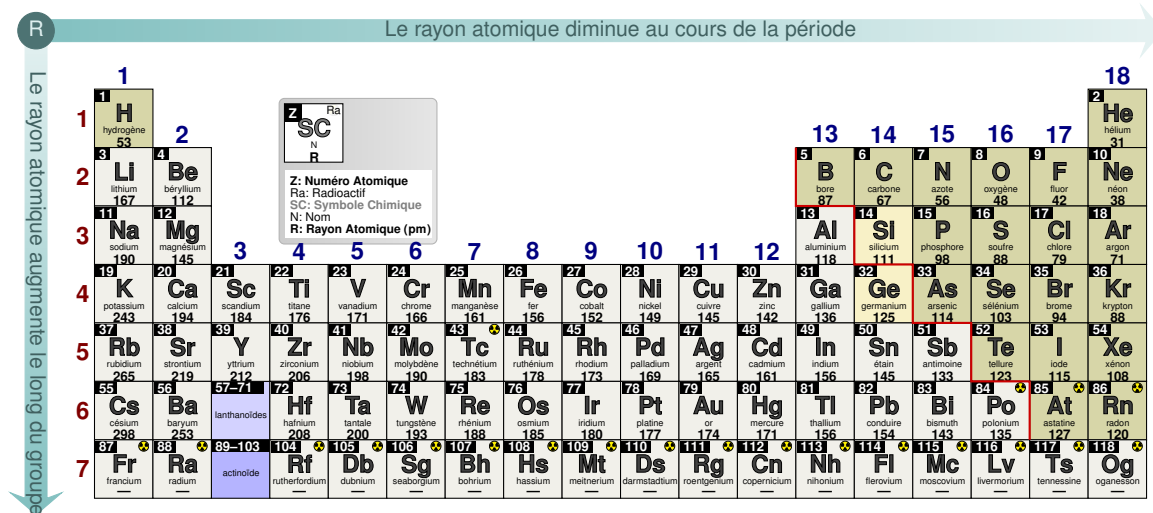
6 La lanthane	58 Ce cérium	59 Pr praseodyme	60 Nd néodyme	61 Pm prométhium	62 Sm samarium	63 Eu europium	64 Gd gadolinium	65 Tb terbium	66 Dy dysprosium	67 Ho holmium	68 Er erbium	69 Tm thulium	70 Yb ytterbium	71 Lu lutétium
7 Ac actinium	90 Th thorium	91 Pa protactinium	92 U uranium	93 Np neptunium	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 nobélium	103 Lr lawrencium

- * 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

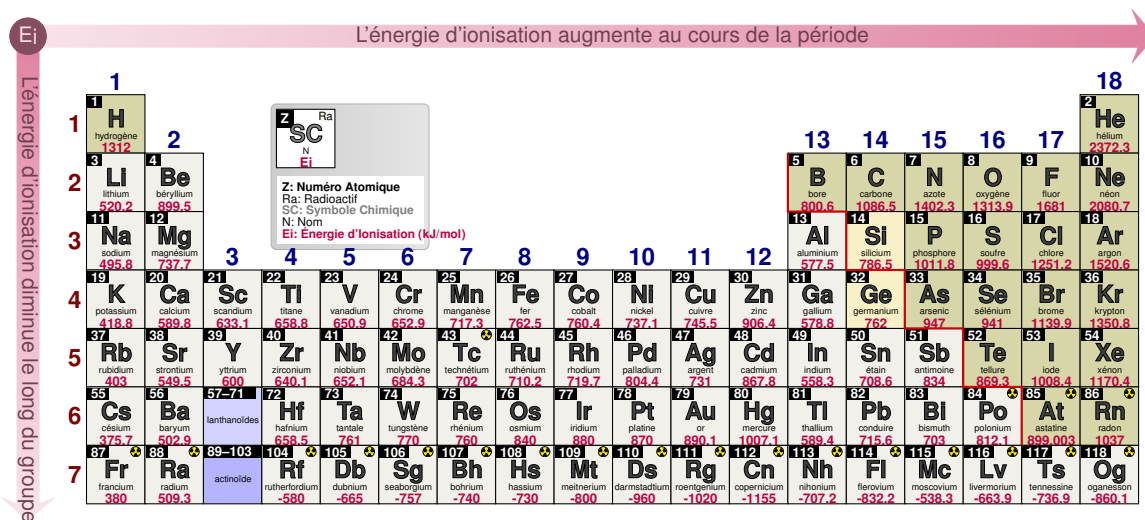
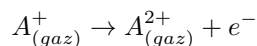
$$r \propto \frac{n^2}{Z^*} \quad n \text{ correspond à la période.}$$



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 $n^{\text{ème}}$) :



3 Électronégativité

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^{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 10 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. **Leur énergie cinétique $E_c = Ue$ avec U en Volt et e en Coulomb ce qui donne des Joules.** Lors de l'impact des électrons sur la cible (AC), des rayons X sont émis.

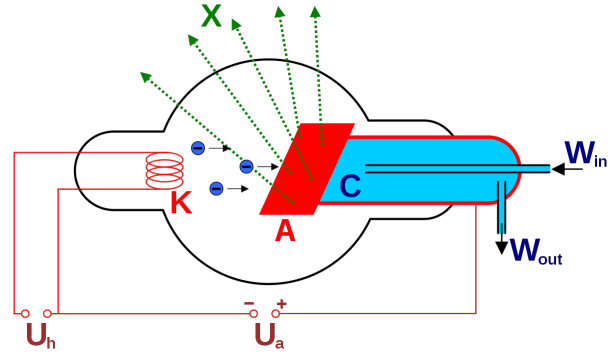


FIGURE 11 – Tube à rayons X

2 Spectre d'émission des rayons X

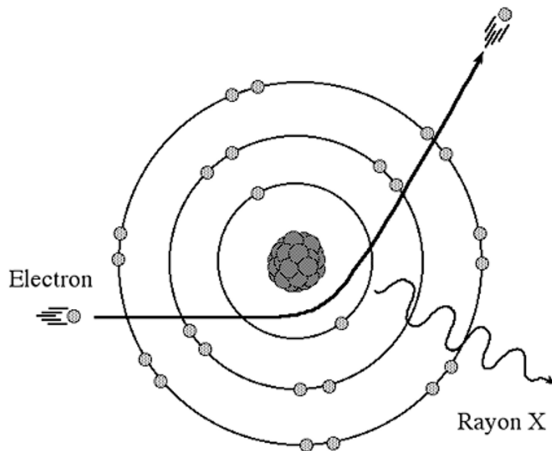
2.a Le fond continu

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 :

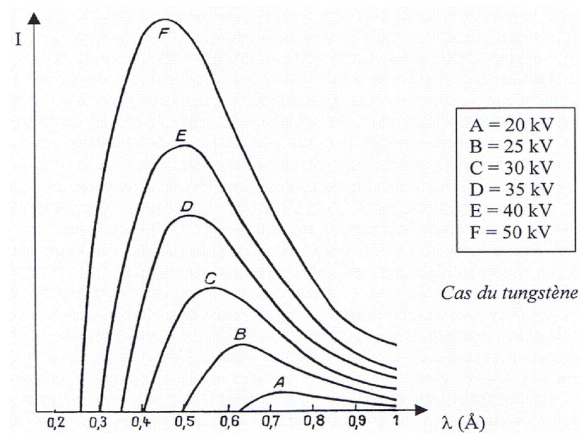
$$\frac{hc}{\lambda e} \leq U \iff \lambda \geq \frac{hc}{eU}$$

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

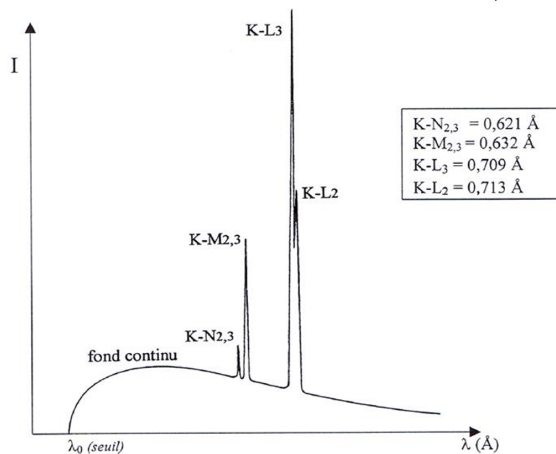
Les raies caractéristiques sont émises par les atomes constituant l'anticathode si la tension accélératrice est suffisante (sinon on a seulement un fond continu). Le photon ou l'électron lancé sur l'anticathode ionise un électron de la couche K (voir figure 13b). Le vide est alors comblé par un électron d'une couche supérieure $L, M \dots$. **C'est ce remplacement 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, \dots

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).

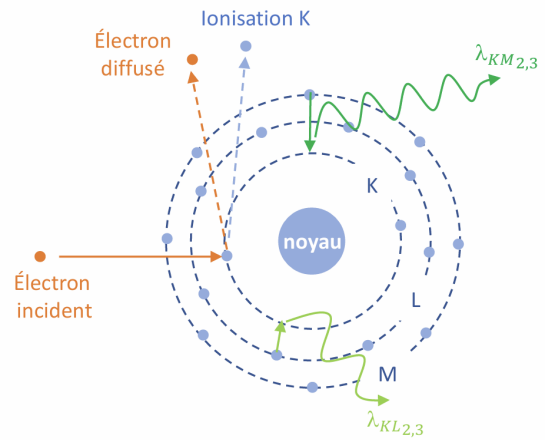
$$j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right|$$

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 nl_j .

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



(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) :

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

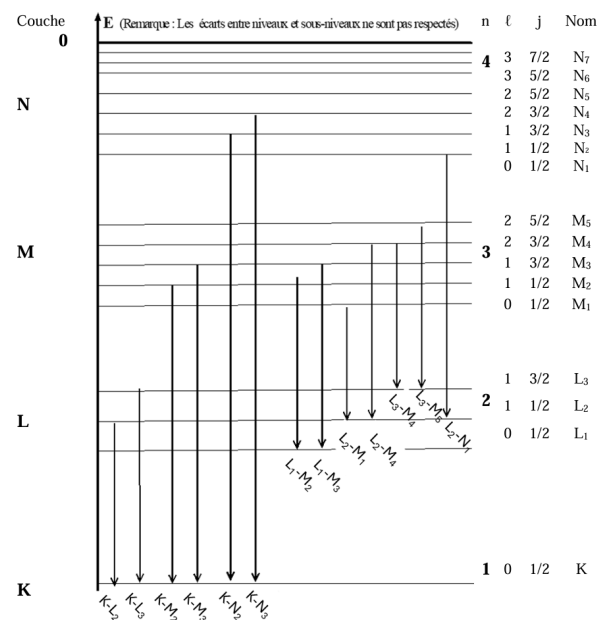


FIGURE 14 – Transitions possibles entre les différents niveaux

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 :

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

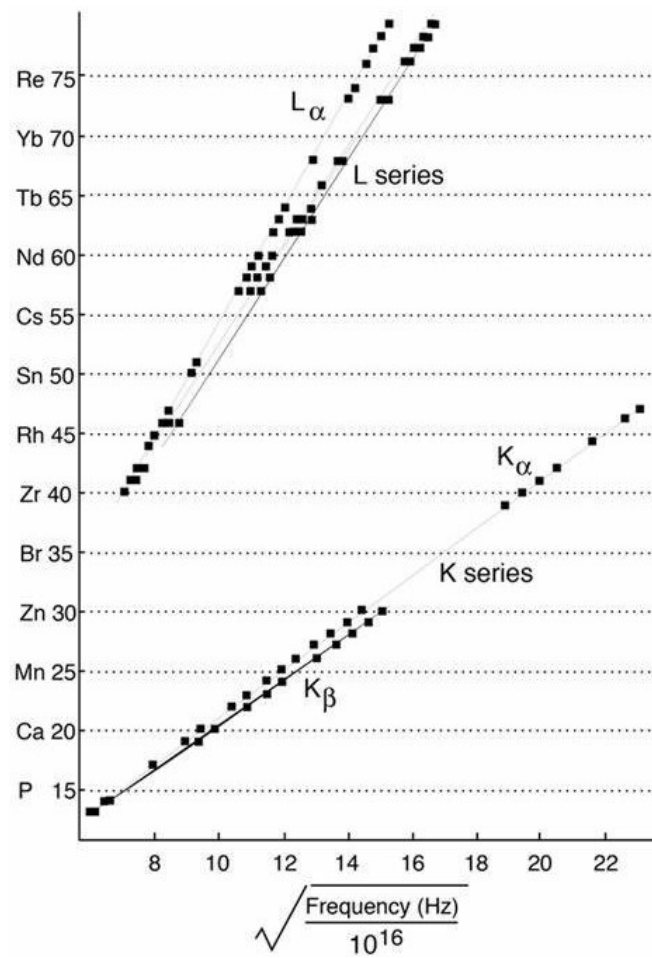


FIGURE 15 – Tracé expérimental de Moseley

Exercice d'application : Loi de Moseley et Spectre RX

Elément	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Au
Z	23	24	25	26	27	28	?
$E_K(\text{eV})$	-5465.0	?	-6540.0	-7114.2	-7711.4	-8332.8	-80724
$\Delta E_{K-L_{2,3}}(\text{eV})$	-4950.1	-5412.5	-5895.5	-6398.3	-6923.5	?	-68201
$\Delta E_{K-M_{2,3}}(\text{eV})$	-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 $(L1) - (L3)$:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\sqrt{-E_{K(V)}} - \sqrt{-E_{K(Mn)}}}{Z_{(V)} - Z_{(Mn)}} = \frac{\sqrt{-E_{K(V)}} - \sqrt{-E_{K(Cr)}}}{Z_{(V)} - Z_{(Cr)}} \\ \Leftrightarrow -\sqrt{-E_{K(Cr)}} &= \frac{(Z_{(V)} - Z_{(Cr)}) \left(\sqrt{-E_{K(V)}} - \sqrt{-E_{K(Mn)}} \right)}{Z_{(V)} - Z_{(Mn)}} - \sqrt{-E_{K(V)}} \\ \Leftrightarrow E_{K(Cr)} &= - \left(\sqrt{-E_{K(V)}} - \frac{(Z_{(V)} - Z_{(Cr)}) \left(\sqrt{-E_{K(V)}} - \sqrt{-E_{K(Mn)}} \right)}{Z_{(V)} - Z_{(Mn)}} \right)^2 \\ \underline{\text{AN :}} \quad E_{K(Cr)} &= - \left(\sqrt{5465} - \frac{(23 - 24) (\sqrt{5465} - \sqrt{6540})}{23 - 25} \right)^2 = -5990.4 \text{ eV} \end{aligned}$$

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

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 intercaler un filtre qui atténuera certaines longueurs d'ondes. Ce phénomène d'atténuation sélective est notamment 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 : $E_{\text{incident}} = E_{\text{électron}} + E_c$. 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.

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

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

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

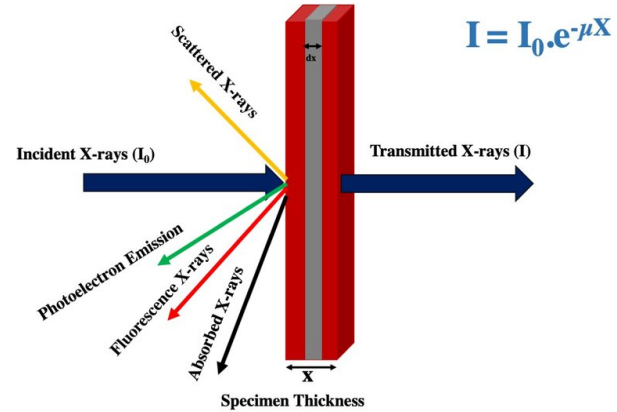
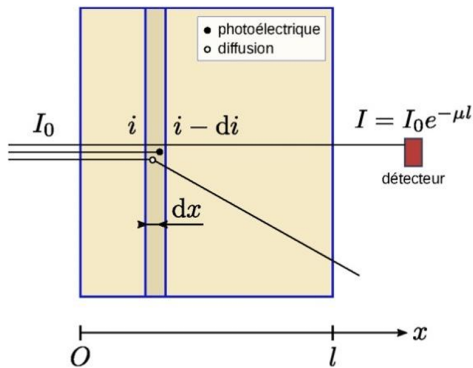


FIGURE 16 – Intensité d'une raie d'après la loi de Beer-Lambert

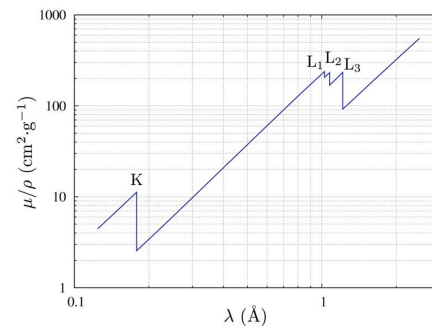
4.b Conditions de monochromatisation d'un signal

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 :

- * $\lambda_{K-M(AC)} < \lambda_{K(filtre)} < \lambda_{K-L(AC)}$ ou $E_{K-M(AC)} > E_{K(filtre)} > E_{K-L(AC)}$
- * 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 électrons 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 formules mésomères. Mais les formules mésomères n'ont pas de réalité physique, on définit 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 fondamentale	Représentation de Lewis usuelle
${}_1H$	$1s^1$	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow \\ \hline 1s \end{array}$	H•	H•
${}_7N$	$1s^1 2s^2 2p^3$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2s & 2p & & \end{array}$	• \bar{N} •	• \ddot{N} •
${}_9O$	$1s^1 2s^2 2p^4$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2s & 2p & & \end{array}$	\bar{O}•	: \ddot{O} •
${}_{17}Cl$	$1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline 3s & 3p & & \end{array}$	\bar{Cl}•	: \ddot{Cl} •

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 :

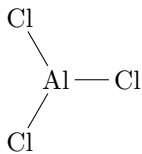
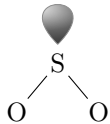
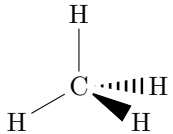
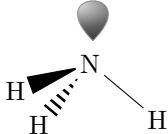
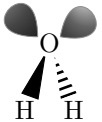
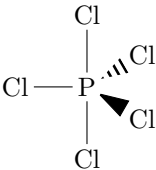
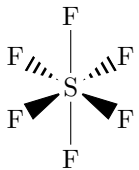
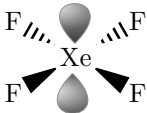
$\mu = q \times d$ où d est la longueur de la liaison et $q = \delta \times e$ (δ pourcentage d'ionicté, dépend de $\Delta\chi$).

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
AX_2	Linéaire	CO_2	$O \text{ --- } C \text{ --- } O$	180°
AX_3	Trigonale plane	$AlCl_3$		120°
AX_2E_1	Coudée en V	SO_2		$< 120^\circ$
AX_4	Tétraédrique	CH_4		109.5°
AX_3E_1	Pyramidale à base trigonale	NH_3		$< 109.5^\circ$
AX_2E_2	Coudée	H_2O		$< 109.5^\circ$
AX_5	Bipyramidale trigonale	PCl_5		120° horizontal 90° vertical
AX_6	Octaédrique	SF_6		90°
AX_4E_2	Plan carré	XeF_4		90°

3 Hybridation : modèle ondulatoire de la liaison covalente

La géométrie des molécules (VSEPR) ne peut pas être expliquée sans hybridation des orbitales. En effet, pour la molécule de méthane (CH_4) par exemple, les trois liaisons $s_H p_C$ et la liaison $s_H s_C$ seraient différentes. Cependant on observe que la molécule de méthane présente une géométrie tétragonale avec 4 liaisons identiques. Il y a donc eu hybridation des orbitales (devenues sp^3).

Hybridation : Réorganisation des orbitales (énergie et géométrie).

4 Quelques infos importantes :

- * Liaison simple = liaison σ .
- * Liaison double = 1 liaison σ + 1 liaison π .
- * Liaison triple = 1 liaison σ + 2 liaisons π .
- * Liaison σ = recouvrement axial d'orbitales hybridées (sauf H).
- * Liaison π = recouvrement latéral d'orbitales non-hybridées.
- * Nombre de liaisons π = nombre d'orbitales non-hybridées.
- * Libre rotation autour d'une liaison σ .
- * Rotation impossible autour d'une liaison π (y compris forment mésomères).

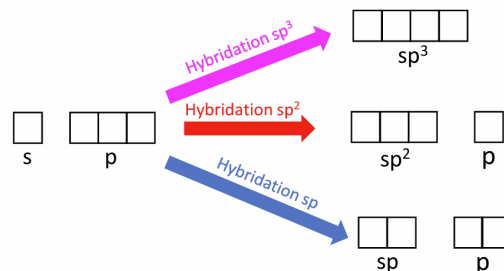


FIGURE 18 – hybridation sp (METIVIER Hélène)

5 Exemple :

Molécule d'Acétone : C_3H_6O

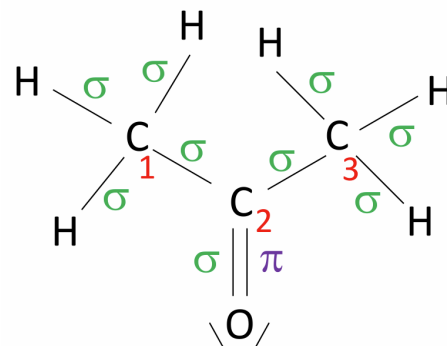
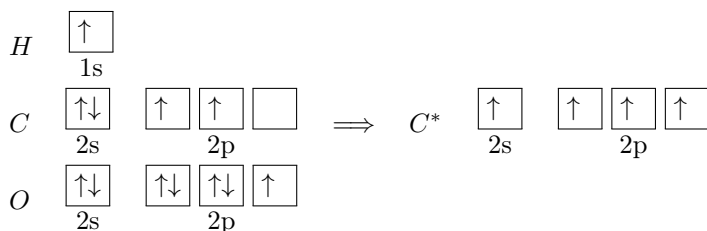


FIGURE 19 – Lewis Acétone (METIVIER Hélène)

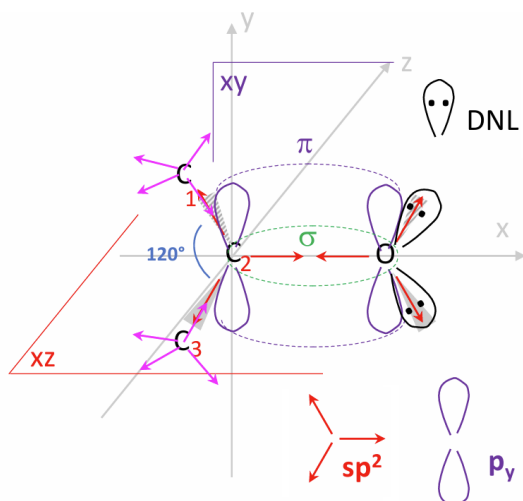


FIGURE 20 – Géométrie Acétone (METIVIER Hélène)

$C_1 C_3$: 4 liaisons σ , 0 liaison $\pi \Rightarrow$ 0 OA non hybridée.

Hybridation $sp^3 \Rightarrow$ $2sp^3$ (Géométrie tétragonale).

C_2 : 3 liaisons σ , 1 liaison $\pi \Rightarrow$ 1 OA non hybridée.

Hybridation $sp^2 \Rightarrow$ $2sp^2$ (Géométrie trigonale).

O : 3 liaisons σ , 1 liaison $\pi \Rightarrow$ 1 OA non hybridée.

Hybridation $sp^2 \Rightarrow$ $2sp^2$ (Géométrie trigonale).

VIII Oxydoréduction

1 Rappels Généralités Oxydoréduction

- * **Oxydation** : augmentation du nombre d'oxydation, un réducteur devient oxydant, il **cède** un ou plusieurs électrons.
Exemple : $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- * **Oxydant** : espèce chimique capable de **capturer** un ou plusieurs électrons.
Exemple : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- * **Réduction** : diminution du nombre d'oxydation, un oxydant devient réducteur, il **gagne** un ou plusieurs électrons.
Exemple : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$
- * **Réducteur** : espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons.
Exemple : $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

2 Rappels Equilibrer demi-équation électronique

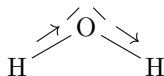
Pour équilibrer les demi-équation électronique *sans les nombres d'oxydations* :

- * Equilibrer les atomes autres que H et O .
- * Equilibrer l'oxygène O avec de l'eau H_2O .
- * Equilibrer l'hydrogène H avec des H^+ (milieu acide) ou des HO^- (milieu basique).
- * Equilibrer les charges électriques avec des électrons e^- .

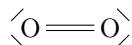
3 Degré d'oxydation

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).



$$\text{Nombre d'oxydation} = (\text{nb } \text{e}^- \text{ de valence}) - (\text{nb } \text{e}^- \text{ ionisation fictive})$$

Quelques infos importantes :

- * Pour une molécule formée d'atome identiques, $n.o. = 0$.
- * L'Hydrogène H aura souvent $n.o. = \text{I}$.
- * Le Fluor F aura toujours $-I$ sauf s'il est liée à lui-même.
- * l'Oxygène O aura toujours $-II$, sauf s'il est lié au Fluor ou à lui même.
- * Dans une rédox, l'oxydant a le $n.o.$ le plus élevé.
- * Pour un ion, $n.o. = \text{charge de l'ion}$
- * Le nombre d'oxydation d'un atome X donne le nombre d'électrons échangés par atome X .
- * 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

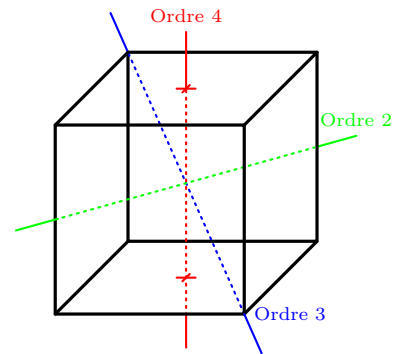
On classe les parallélépipèdes constitutifs du réseau de translation tri-périodique en sept systèmes cristallins. Bravais a démontré que pour certains systèmes, on peut avoir une maille multiple. On a donc en plus des mailles simples, des mailles à intérieur centrée, à bases centrées et à toutes faces centrées. Tout cela définit les modes de réseau. Il y a 14 réseaux de Bravais représentés figure 24.

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).

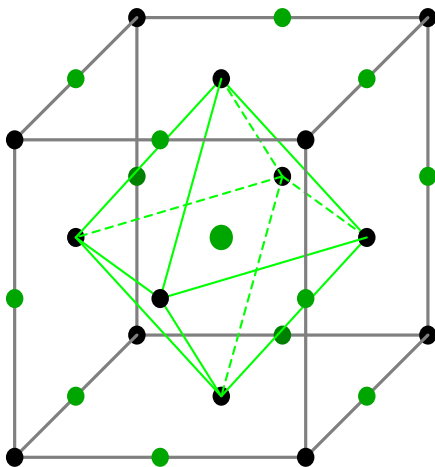


1.d Sites interstitiels dans un réseau cubique toutes faces centrées

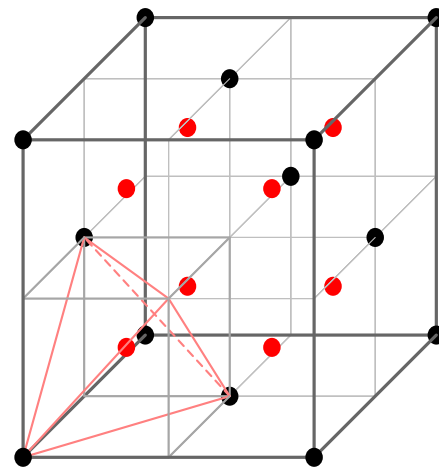
La maille cubique contient 8 sites tétraédriques en propre (formé à partir des sommets), et 4 sites octaédriques (un quart par arête).

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 Tétraédriques dans une maille CFC (un seul tétraèdre représenté)

1.e Coordonence

La coordinnence 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 :

- * $(0, 0, 0)$
- * $(1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 1/2)$
4 sites octaédriques en propre dans une maille CFC.

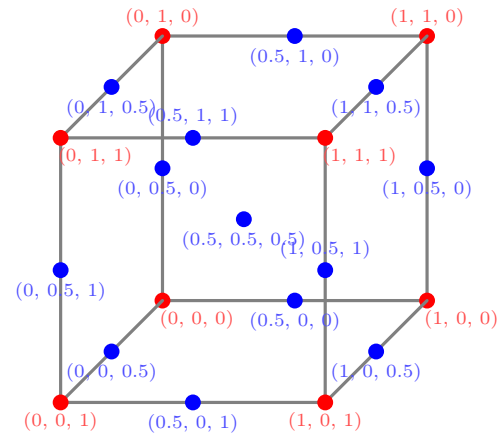


FIGURE 22 – Coordonnées des sommets du cube et des sites octaédriques (maille CFC)

1.g Remarques

Plusieurs informations utiles pour les exercices :

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

2 Cas pratique, exercice corrigé

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

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

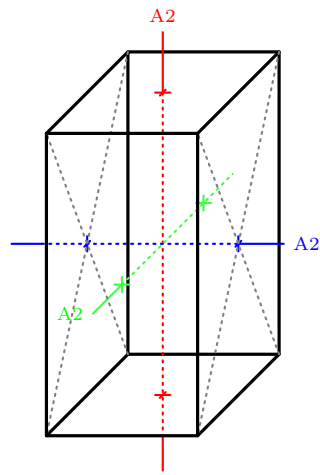
- a) Quelle serait la composition du motif en nombre de molécules S_8 de la structure dans chacun des modes de réseau possibles (primitif P , base centrée S , intérieur centré I et toutes faces centrées F) ?
- b) Tracez les axes de symétrie du système orthorhombique. Préciser l'ordre de symétrie des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

Réponses :

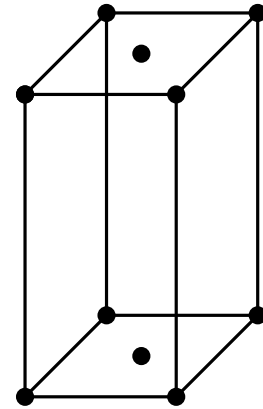
$$\begin{aligned} \text{a) Composition motif} &= \frac{\text{contenu maille}}{\text{nb noeuds}} \\ \rho_{\text{soufre}} &= \frac{8M_S N_{S_8}}{\mathcal{N}(abc)^3} \iff N_{S_8} = \frac{\mathcal{N}\rho_{S(abc)^3}}{8M_S} = 16 \quad \text{Ainsi il y a 16 } S_8 \text{ par maille.} \end{aligned}$$

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

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



(a) Axes de symétries du système orthorhombique



(b) orthorhombique base centré

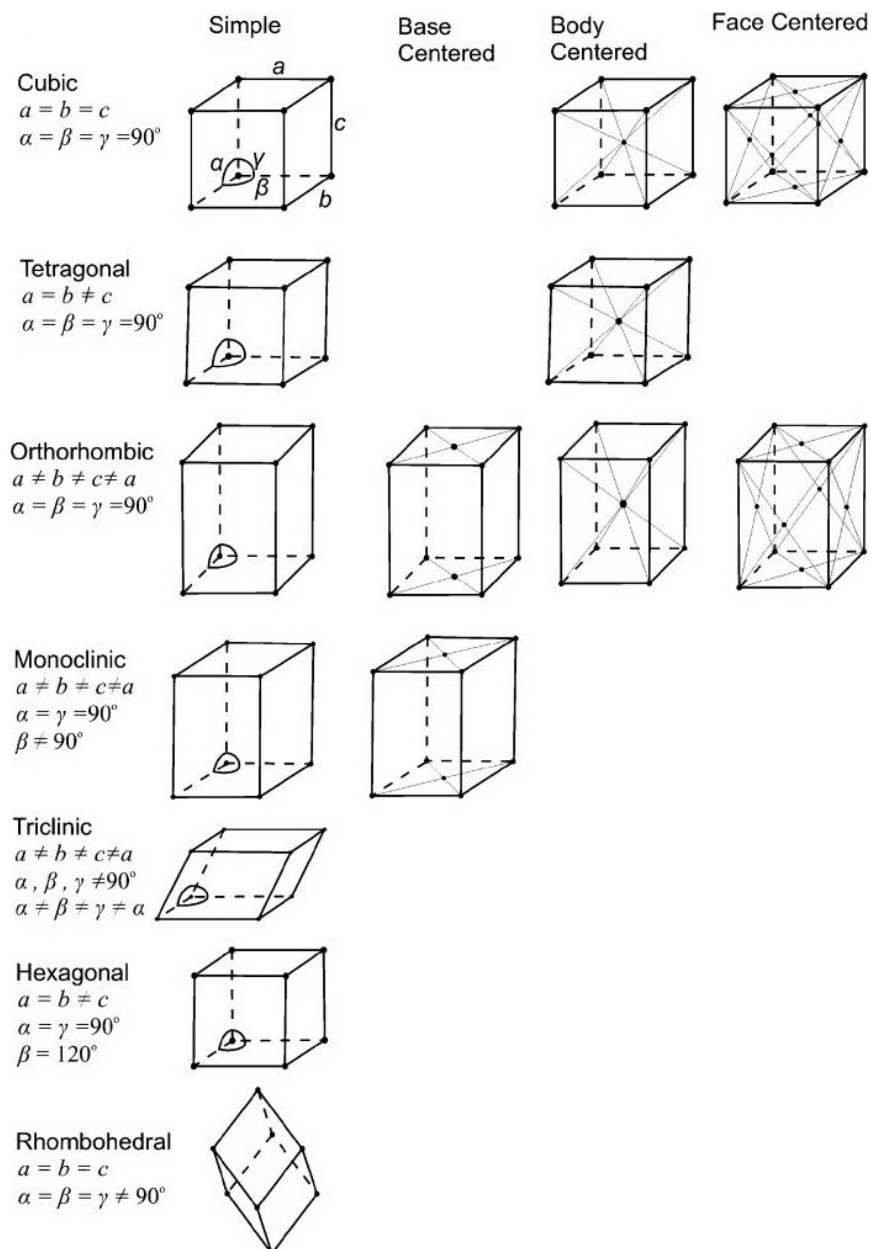


FIGURE 24 – Les 7 systèmes cristallins et les 14 réseaux de Bravais

X Formulaire, Constantes et Unités

1 Formules

* Conversion d'Energie :

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

* Ritz-Balmer généralisée (pour les hydrogénoïdes) :

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

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

* 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	$n' < n - 1$	$n' = n - 1$	$n' = n$	$n' > n$
1s	1.00	0.85	0.30	0
ns, np	1.00	0.85	0.35	0
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	$\approx 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
e	Charge élémentaire	$\approx 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
m_e	Masse de l'électron au repos	$\approx 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
h	Constante de Plank	$\approx 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$
R_h	Constante de Rydberg pour l'hydrogène	$\approx 109\,677.80 \text{ cm}^{-1}$
R_∞	Constante de Rydberg pour un noyau de masse infinie	$\approx 109\,737.31 \text{ cm}^{-1}$
c	Vitesse de la lumière dans le vide	$\approx 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

TABLE 7 – Constantes Fondamentales

Électronégativité des éléments du Tableau Périodique

Z

SC

en

N

solide

liquide

gazeux

synthétique

Z: Numéro Atomique

SC: Symbole Chimique

en: Electronegativité

N: Nom

I A																		VIIA	
1 H 2.2 hydrogène																	2 He — hélium		
3 Li 0.98 lithium	4 Be 1.57 béryllium																	10 Ne — néon	
11 Na 0.93 sodium	12 Mg 1.31 magnésium																	18 Ar — argon	
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		
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		
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		
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		

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
	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

Tableau Périodique des Éléments

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

Z

SC

N

solide

liquide

gazeux

synthétique

Z: Numéro Atomique

SC: Symbole Chimique

N: Nom

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