

MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME

Heisenberg énonce en 1926 son principe d'incertitude : on ne peut connaître simultanément position et vitesse d'une particule. Cela exclut désormais à l'échelle atomique la notion de trajectoire ou d'orbite de l'électron.

La densité de probabilité de présence de l'électron en un point $M(x, y, z)$ se définit par le carré Ψ^2 d'une fonction mathématique $\Psi(x, y, z)$ dite fonction d'onde ou orbitale atomique.

La mécanique quantique permet de déterminer pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes les fonctions Ψ_{n,l,m_l} et leur énergie associée E_n .

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad \text{et} \quad E_n = -\frac{13,6}{n^2} Z^2 \quad (\text{en eV})$$

n définit l'énergie et le volume de O.A. tandis que l et m_l présentent sa forme et son orientation.

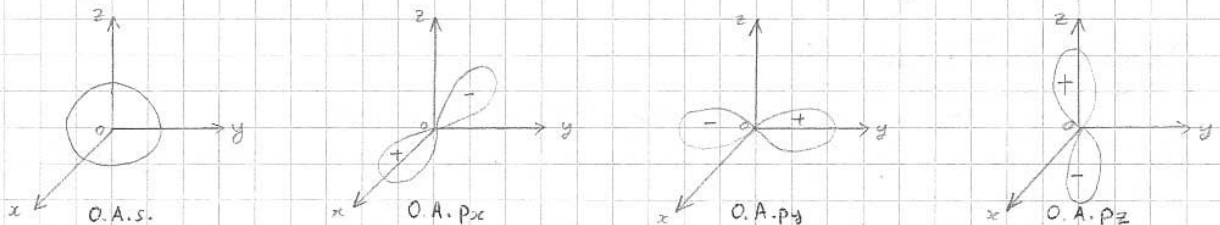
Spectres atomiques de l'hydrogène

- Loi de Balmer (visible) : $\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m > 2$
- Loi de Ritz (toutes séries) : $\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m > n$
- Transition énergétique : $h\nu_{n,m} = E_m - E_n \quad m > n$
 $E_n = -\frac{hc R_H}{n^2}$ (fixation constante de Rydberg).
Constante de Rydberg : $R_H = 10973731 \text{ m}^{-1}$

Représentation des O.A.

Elle se fait sous la forme d'une densité de probabilité radiale $D(r) = R^2(r) r^2$ et d'une densité de probabilité angulaire $D(\theta, \phi) = Y^2(\theta, \phi)$.

- Densité radiale : le rayon le plus probable croît avec n
- Densité angulaire : les O.A. de type s sont à symétrie sphérique, ceux de type p à symétrie axiale.



Pour l'atome polyélectronique, les hypothèses de noyaux fixes et d'électrons indépendants (Hypothèse orbitale ou de Slater) à condition de moyenner les répulsions électroniques par une constante d'écran ($Z_i^* = Z - \sigma_i$) nous permettent de nous ramener à un atome FichF monoélectronique.

$$E_{n,l} = -\frac{13,6}{n^2} (Z_{n,l}^*)^2$$

L'énergie des O.A. dépend de n et l . Des tables de Slater permettent de les estimer.

Le rayon atomique correspond au rayon de l'O.A. la plus externe occupée, qui dans le modèle de Slater est :

$$r_{n,l} = \frac{n^2}{Z_{n,l}^*} a_0 \quad (\text{avec } a_0 = 52,9 \text{ pm})$$

On constate que r augmente selon \downarrow et \leftarrow dans la classificat^o, à l'inverse de l' $E_{I,1}$.

Les rayons ioniques peuvent se calculer selon le même modèle. On trouve :

$$r^+ < r < r^-$$

THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES

L'état électronique d'une molécule est décrit par la probabilité de présence des tous ses électrons Ψ^2 . La fonction d'onde polyélectronique Ψ peut se mettre sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques φ_i appelées orbitales moléculaires (O.M.).

φ_i^2 représente la densité de probabilité de présence de l'électron i dans la molécule.

Méthode LCAO des O.M.

Les O.M. sont des combinaisons linéaires des O.A. (χ_i) intervenant dans la formation d'une molécule.

- Les O.A. en interaction ont des énergies voisines et des symétries compatibles (recouvrement possible).
- k O.A. donnent naissance à k O.M.
- Une O.M. plus stable que les deux O.A. de départ est liante, une O.M. moins stable est antiliante*.
- Dans le cas de H_2^+ , on établit :

$$1\sigma_s = \frac{1}{\sqrt{2}} ((1s)_1 + (1s)_2) \quad \text{et} \quad 1\sigma_s^* = \frac{1}{\sqrt{2}} ((1s)_1 - (1s)_2)$$

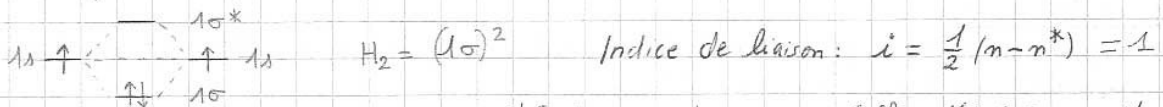
Maximum entre les deux noyaux Plan nodal
 ∃ un minimum d'énergie $E_+(n)$ Pas de minimum $E_-(n)$

Types de recouvrement = 2 dans le cas général

- Axial (axe internucléaire) : OM σ et σ^* présentent une sym. de révolution autour de l'axe de recouvrement.
- Latéral (\perp axe internucléaire) : OM π et π^* présentent un plan d'antisym. passant par l'axe de recouvrement.

Diagramme des O.M. (type A_2 , première période)

• On le remplit en respectant principe de Pauli, de Klechkowski et de Hund.



• Si $i=0$, l'édifice A_2 n'existe PAS (effet déstabilisant d'une O.M. antiliante supérieur à effet stabilisant d'une O.M. liante).

Molécules de la 2e période (O.A. de valence $2s, 2p_x, 2p_y$ et $2p_z$)

• le diagramme simple correspond à :

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

(C'est le cas des O.A. $2s$ et $2p_z$ loin en énergie, ce qui est valable pour O_2 et F_2 .)

• le diagramme corrélié correspond à :

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

(C'est le cas de Li_2 à N_2 (interaction $2s, 2p_z$))

Molécules diatomiques hétéronucléaires : système AB dissymétrique, création d'un moment dipolaire $A \leftarrow B$

- Plus l'atome est électro-négatif, plus ses O.A. de valence sont basses en énergie.
- Ne se recouvrent alors que les O.A. assez proches en énergie et toujours de symétrie comparable.
- Dans l'OM liante, il y a un plus fort poids de l'O.A. de l'atome le plus électro-négatif (réciproquement OM antiliante \Rightarrow atome le plus électro-positif)
- les O.A. qui ne se recouvrent pas donnent naissance à des O.M. dites non-liantes.

Résultats expérimentaux

- La spectroscopie photoélectronique (ESCA) permet de déterminer les niveaux d'énergie des molécules.
- les propriétés magnétiques (paramagnétisme, diamagnétisme) permettent de déterminer le nombre d'électrons célibataires.

STRUCTURE CRISTALLINE - CRISTAUX MÉTALLIQUES

L'état solide est un état compact. On distingue les solides cristallins qui sont ordonnés et ont des températures de fusion nettes, et les solides amorphes ou vitreux désordonnés et sans palier de fusion. Le cristal parfait est un état d'ordre absolu avec un arrangement périodique tridimensionnel, que l'on peut décrire par une "maille" cristalline.

Une structure cristalline correspond à un réseau cristallin donné (arrangement tridimensionnel des points) plus un motif (plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation). Une maille est caractérisée par sa multiplicité ou population (nombre de motifs en propre à la maille) et sa compacité (rapport du volume réellement occupé au volume total de la maille).

Les cristaux métalliques sont des assemblages compacts (atome assimilé à une sphère dure) correspondant à une coordination (nb voisins au contact) égale à 12. On distingue :

- empilement AB AB ... conduisant à l'hexagonal compact (hc) population 2
- empilement ABC ABC ... conduisant au cubique faces centrées (cF) population 4

Il existe aussi une structure non compacte : cubique centrée (cc) population 2

7 systèmes cristallins, 14 réseaux de Bravais		Nature de la maille		Paramètres géométriques	compacité
Cubique	c	P, I, F	Cube	cF: $a\sqrt{2} = 4r$ cI: $a\sqrt{3} = 4r$	cF: 74% cI: 68%
Quadratique	q	P, I	Prisme droit à base carrée	$a = b, c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Orthorhombique	o	P, I, S, F	Prisme droit à base rectangulaire	a, b, c $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclinique	m	P, S	Prisme incliné à base rectangulaire	a, b, c $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Rhomboédrique	r	P	Rhomboèdre (toutes les faces sont des losanges)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Hexagonal	h	P	Prisme droit à base losange (angle au sommet de 60°)	$a = 2r, c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	hp: 74%
Triclinique ou Anorthique	a	P	Parallélépipède quelconque	a, b, c $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Plans réticulaires - Indices de Miller.

Un plan réticulaire π dans la maille a pour coordonnées réduites $\pi(h, k, l)$ où

$h = \frac{1}{OA}, k = \frac{1}{OB}, l = \frac{1}{OC}$ sont les indices de Miller.

Diffraction des rayons X : loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ où $d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$

L'existence de sites (espaces vides ou lacunes où viennent se loger des atomes étrangers) conduit aux alliages.

• les sites tétraédriques (T) sont des cavités au centre de tétraèdre régulier (4 atomes).

Il y en a 8 dans une cF et d'habitabilité : $r_T = 0,225r$

• les sites octaédriques (O) sont des cavités au centre d'octaèdre régulier (6 atomes)

Il y en a 4 dans une cF et d'habitabilité : $r_O = 0,414r$.

La liaison métallique est une liaison covalente délocalisée, forte et peu dirigée. On peut modéliser un métal par un réseau de cations fixes et d'électrons de conduction mobiles (modèle du gaz d'électrons libres.)

CRISTAUX IONIQUES, COVALENTS ET MOLÉCULAIRES

Les cristaux ioniques sont des assemblages électriquement neutres de cations et d'anions.

- Le rayon anionique r_- est en général supérieur au rayon cationique r_+ . Posons $x = \frac{r_+}{r_-} \leq 1$
- Le réseau des anions est dit réseau hôte et les cations se placent dans les sites.
- CsCl, type (8,8), correspond à une cubique simple de Cl^- centrée par Cs^+ .
 $0,732 \leq x \leq 1$
- NaCl, type (6,6), correspond à une c.f.c. de Cl^- avec occupation de tous les sites O par Na^+ .
 $0,414 \leq x \leq 0,732$
- ZnS (blende), type (4,4), correspond à une c.f.c. de S^{2-} avec occupation de la moitié des sites T alternés par Zn^{2+} .
 $0,225 \leq x \leq 0,414$
- CaF_2 , type (8,4) correspond à une c.f.c. de Ca^{2+} ($i_+ = 8$) avec occupation de tous les sites T par F^- ($i_- = 4$)
 $x \geq 0,732$
- La liaison ionique est une liaison forte (transfert du doublet d'électrons de liaison sur l'atome le plus électro-négatif) d'énergie environ 400 à 800 $kJ \cdot mol^{-1}$. Les cristaux ioniques sont isolants et ont des t_f° élevées.

Les cristaux covalents correspondent à des macromolécules bi ou tridimensionnelles.

- Le diamant a une structure c.f.c. d'atomes de carbone, avec occupation de la moitié des sites tétraédriques (alternés) par d'autres atomes de carbone.
C tétraédrique ($i_c = 4$) et $d_{c-c} = 154 \text{ pm}$.
- Le graphite a une structure en feuillets. Les atomes de carbone forment une structure hexagonale plane, les feuillets se succédant selon un type AB, AB.
C trigonal ($i_c = 3$) et $d_{c-c} = 142 \text{ pm}$.
- La cohésion est due à des liaisons covalentes localisées comme dans le diamant (isolant et dur) ou délocalisées comme dans le graphite (nuage d'électrons délocalisés \Rightarrow conducteur ; clivage aisé). L'énergie est ici encore très élevée.

Les cristaux moléculaires ont leurs nœuds occupés par des molécules (quasi identiques à leur état libre gazeux).

- Cristaux de Van der Waals, tels I_2 de type c.f.c. déformé, dont la cohésion est assurée par des interactions dipôle instantané-dipôle instantané.
- Cristaux à liaison hydrogène, tels la glace dont l'une des variétés allotropiques est de "type diamant". La cohésion est due à des interactions électrostatiques de type
 $A^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+} \cdots B$ (dipôle permanent-dipôle induit).

$E_{vdw} = 1 \text{ à } 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$E_{EH} = 20 \text{ à } 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Il s'agit désormais d'interactions de faible énergie conduisant à des t_f° basses. Ce sont des isolants.