

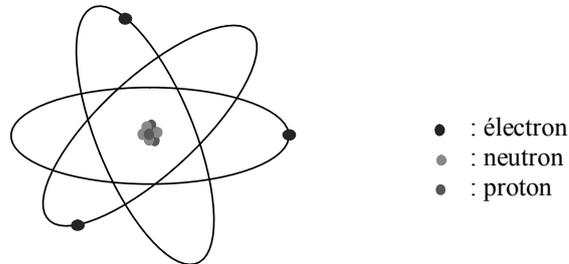
Chapitre 1- Atomistique

I. L'atome

La brique de base de la matière est l'atome. Cet atome est lui-même constitué de différentes particules. Les solides, liquides et gaz qui nous entourent sont constitués soit d'atomes, soit de molécules (assemblage de deux à plusieurs milliers d'atomes).

1. Le modèle de l'atome

Les atomes sont des entités **électriquement neutres** constituées d'un **noyau**, chargé positivement, et d'**électrons**, chargés négativement, en mouvement autour du noyau.



Le **noyau** est constitué des **nucléons** : les **protons** (chargés positivement) et les **neutrons** (non chargés).

Le **nuage électronique** est constitué d'**électrons** (chargés négativement) qui **gravitent** autour du noyau.

Ce modèle est appelé le modèle « **planétaire** ». Il s'agit d'un modèle énergétique probabiliste, c'est-à-dire que l'on s'intéresse à la probabilité de présence des électrons sur des niveaux d'énergie.

Le **rayon atomique** moyen est de l'ordre d'un angström (\AA) soit 10^{-10} m.

Le **rayon nucléaire** est de l'ordre de 10^{-15} m c'est-à-dire de l'ordre du femtomètre (fm).

Un atome est **électriquement neutre**. Il contient donc **autant d'électrons que de protons**.

Structure lacunaire de l'atome

Le noyau est **chargé positivement** du fait de la présence des protons. Il contient **quasiment toute la masse** de l'atome. En effet, la masse des électrons d'un atome est négligeable devant la masse des nucléons ($m_p \approx m_n \approx 1\,800\,m_e$)

Une étude plus complète du noyau sera faite en physique nucléaire (*nucleus* signifie noyau en latin).

Le nuage électronique est chargé négativement (électrons). C'est lui qui définit et occupe l'essentiel du **volume** de l'atome (pour les rayons : $R_{\text{atome}} \approx 100\,000\,R_{\text{noyau}}$).

Entre le noyau et le nuage électronique, de même qu'entre les électrons dans le nuage électronique, **il n'y a pas de matière mais du vide**. On parle donc de **structure lacunaire de la matière**.

2. Caractéristiques de l'atome

a. Caractéristiques de l'électron, du proton et du neutron

Ils sont caractérisés par leur charge et leur masse. On note :

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad \text{La charge élémentaire.}$$

Particule	Proton	Neutron	Électron
Masse	$m_p \approx m_n \approx 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$m_n \approx 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$m_e \approx 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Charge	$q_p = +e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$q_n = 0 \text{ C}$	$q_e = -e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Remarque importante : le kilogramme, bien qu'unité du système international, n'est pas adapté à l'ordre de grandeur des masses des constituants de l'atome. On utilisera plus souvent dans ce domaine l'unité de masse atomique (u.m.a.) :

$$1 \text{ u.m.a.} \approx 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

b. Notations

Un nucléide est une espèce nucléaire ou noyau atomique caractérisé par son nombre de protons et de neutrons. On le note :



X est une notation pour désigner le nom de l'élément chimique. Par extension on utilise la même notation pour les nucléides (noyau) et les atomes (noyau et nuage électronique).

Exemples : H : hydrogène Na : sodium O : oxygène

Le numéro atomique Z, ou nombre de charges, est égal au nombre de protons du noyau. Pour un atome **le nombre d'électrons vaut Z aussi** pour assurer la neutralité électrique de l'atome. Un **élément chimique** est défini de manière unique par son numéro atomique **Z**.

Le nombre de masses A est le nombre de nucléons (constituants du noyau) du nucléide, i.e. neutrons et protons.

Le nombre de neutron N est déduit de A et de Z : $N = A - Z$

Les données A et Z identifient totalement le nucléide considéré.

c. Structure électronique de l'atome

D'après notre modèle, les électrons se répartissent autour du noyau selon une règle de minimisation de l'énergie : on parle d'un modèle énergétique probabiliste.

Les électrons autour de l'atome se répartissent en couches successives appelées niveaux d'énergie. Ces couches sont représentées par un nombre quantique noté **n** qui prend des valeurs entières (1, 2, 3, ...), ou sont nommées par une lettre : **K, L, M, ...**

Nombre quantique n	1	2	3	4	...
Couche	K	L	M	N	...

Les électrons des premières couches sont les plus fortement liés au noyau. Ils sont appelés **électrons de cœur**.

Les électrons de la dernière couche sont dits **périphériques, externes ou de valence**. La couche sur laquelle ils sont situés est appelée **couche de valence**. **Les électrons de valence sont responsables des liaisons que peut faire l'atome, ou des ions qu'il peut engendrer** puisque c'est cette couche d'électrons qui pourra « rentrer en contact » avec la couche électronique de valence d'un autre atome. **Ce sont donc les électrons de valence qui sont responsables des propriétés chimiques d'un atome**, d'où l'importance de l'étude de la couche de valence en chimie. En utilisant la règle de l'octet (voir partie V Ions et molécules) on peut prévoir notamment la formation des ions.

Chaque couche électronique n'admet qu'un nombre limité d'électrons.

Principe de Pauli

La couche électronique de nombre quantique **n** peut contenir au plus $2n^2$ électrons.

Couches électroniques

Dans chacune des couches électroniques, les électrons se répartissent dans des orbitales schématisées par une ou plusieurs cases quantiques. Ces cases sont des 'lieux' dans lesquels les électrons ont une forte probabilité de présence. Chaque case peut contenir 2 électrons. De plus chaque couche est subdivisée en sous orbitales, ou sous-couches.

Première couche : **K** ($n=1$) \Rightarrow 2 électrons, 1 orbitale **s**

Deuxième couche : **L** ($n=2$) \Rightarrow 8 électrons, 1 orbitale **s**, 1 orbitale **p**

Troisième couche : **M** ($n=3$) \Rightarrow 18 électrons, 1 orbitale **s**, 1 orbitale **p**, 1 orbitale **d**

Schéma d'une case quantique : ou \uparrow ou $\uparrow\downarrow$

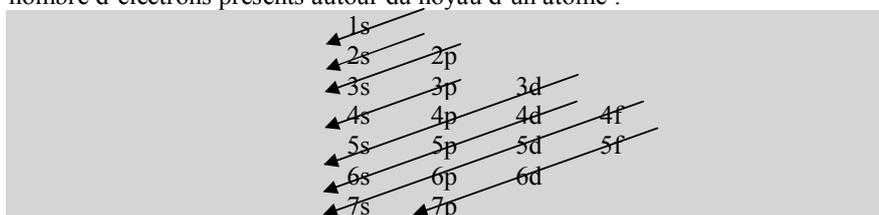
Respectivement vide (0 électron) ou avec 1 électron ou pleine (2 électrons).

Il existe 4 types d'orbitales :

orbitales	s	p	d	f
nombre de cases	1	3	5	7

Règle de Klechkowski

Les orbitales, puis les couches se remplissent dans un certain ordre, donnant priorité à l'énergie la plus basse. Grâce au diagramme suivant, on peut déterminer quelles couches électroniques et quelles orbitales se remplissent, en fonction du nombre d'électrons présents autour du noyau d'un atome :



On utilise couramment une **formule électronique** pour représenter la structure électronique d'un atome. On écrit pour cela la lettre, entre parenthèses, qui correspond à chaque couche et on indique en exposant, en haut à droite, le nombre d'électrons de cette couche. Les couches vides ne sont pas spécifiées.

Exemples utiles au cours de chimie :

Atome	Structure complète détaillée	Couche de valence
$^{12}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow \uparrow\uparrow \square$ ou $(L)^4$ (4 électrons sur la couche de valence L)
$^{16}_8\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow$ ou $(L)^6$ (6 électrons sur la couche de valence L)
$^{35}_{17}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\uparrow$ ou $(M)^7$ (7 électrons sur la couche de valence M)
^1_1H	$1s^1$	$\uparrow\dots$ ou $(K)^1$ (1 électrons sur la couche de valence K)
$^{14}_7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow\downarrow \uparrow\uparrow \uparrow$ ou $(L)^5$ (5 électrons sur la couche de valence L)

On peut alors accéder à la structure électronique complète de l'atome, et surtout à sa structure de valence.

Règle de construction

Ce principe est moins précis que la règle de Klechkowski, mais permet d'accéder rapidement à la structure électronique externe de l'atome :

Les électrons occupent successivement les couches en commençant par celles ayant les nombres quantiques les plus faibles. Notons toutefois que la couche n peut commencer à se remplir avant que la couche n-1 soit saturée.

Des électrons occupent donc d'abord la couche K puis, quand celle-ci est saturée, d'autres se placent sur la couche L, ...

L'état de l'atome obtenu en appliquant la règle de construction est l'état dans lequel il se trouve habituellement, c'est-à-dire sans intervention extérieure modifiant la répartition des électrons; on appelle cet état « **état fondamental** ».

II. L'élément chimique

**Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z.
Inversement, Z caractérise un élément chimique.**

Pour un même élément (même Z), le nombre de masse A peut être différent, et donc le nombre de neutrons aussi. **Deux nucléides différents ayant le même numéro atomique sont des isotopes.**

Des isotopes ont le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent. Ils **correspondent au même élément chimique**, donc **ils ont les mêmes propriétés chimiques**.

2. Utilité

Chaque colonne du tableau est appelée un **groupe** ou une **famille**. **Le long d'une colonne, les atomes présentent la même structure de valence. Ils ont donc des propriétés chimiques très proches.** C'est pourquoi nous étudions quelques familles du tableau.

a. Famille des alcalins : première colonne

Éléments : Li, Na, K, Rb, Cs

Structure de valence : ns^1 Notation de Lewis : $X\bullet$

Il s'agit de métaux peu denses de couleur argentée et à bas point de fusion, plutôt mous à température ambiante, qui ont tendance à perdre un électron et à donner des ions positifs X^+ (cations Na^+ , K^+).

Ils sont très réactifs, en particulier avec O_2 ou H_2O , de sorte qu'on ne les trouve jamais sous forme élémentaire dans le milieu naturel. On les trouve donc souvent sous forme d'hydroxydes ($NaOH$: soude, KOH : potasse) ou sous forme de sels ioniques ($NaCl$: sel de cuisine, KCl : sel de salage des routes).

Ce sont de très bons réducteurs (voir le chapitre IV sur l'oxydoréduction).

b. Famille des alcalino-terreux : deuxième colonne

Éléments : Be, Mg, Ca, Sr, Ba

Structure de valence : ns^2 Notation de Lewis : $\bullet X \bullet$

Il s'agit de métaux plus denses et plus durs que les alcalins, qui ont tendance à perdre deux électrons et à donner des ions positifs X^{2+} (cations Ca^{2+} , Mg^{2+} ...).

Ils sont beaucoup moins réactifs que les alcalins. On les trouve sous forme d'hydroxydes ($Ca(OH)_2$: chaux éteinte) et souvent sous forme de sels (le calcaire est majoritairement formé de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium : $CaCO_3$ et $MgCO_3$).

c. Famille des halogènes : 17^e colonne

Éléments : F, Cl, Br, I

Structure de valence : $ns^2 np^5$ Notation de Lewis : $|\overline{X}\bullet$

Ils ont tendance à gagner un électron pour donner des ions négatifs X^- (anions F^- , Cl^- , Br^- , I^-).

On les trouve sous forme de molécules diatomiques (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) ou dans des sels, liés aux alcalins et aux alcalino-terreux.

Ce sont des oxydants puissants, ils sont très réactifs.

d. Famille des gaz rares (ou nobles, ou inertes) : 18^e colonne

Éléments : Ne, Ar, Kr, Xe

Structure de valence : $ns^2 np^6$ Notation de Lewis : $|\overline{X}|$

(sauf le cas de l'hélium He où $1s^2$ et \overline{He})

Leur couche électronique externe étant complète, ils sont sans réactivité chimique.

Ils ne forment pas de molécules. On les trouve donc à l'état de gaz monoatomique dans les conditions de température et de pression ordinaires.

**Les propriétés de ces différentes familles sont à relier
à leur structure électronique externe**

3. Électronégativité

L'électronégativité est la tendance que possède un élément à attirer ou à capter un ou plusieurs électrons.

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité : l'échelle de Mulliken, de Parr, l'échelle d'Allred-Rochow et l'échelle de Pauling (la plus utilisée). Toutes sont concordantes.

Les valeurs d'électronégativité de l'échelle de Pauling sont données dans le tableau suivant :

H																
2,2																
Li	Be											B	C	N	O	F
1,0	1,5											2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2											1,5	1,8	2,1	2,5	3,2
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,3	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2

L'électronégativité varie suivant les éléments. On peut néanmoins dégager une tendance générale :

Elle croît de gauche à droite et de bas en haut du tableau périodique

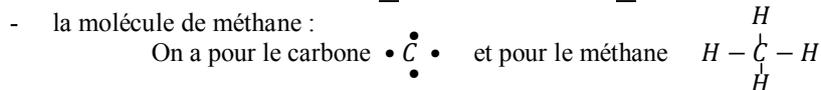
L'électronégativité est responsable d'un grand nombre de propriétés des atomes et des molécules. Un exemple notable est la **polarisation** des liaisons dans les molécules.

IV. Représentation de Lewis

Seuls les électrons de valence sont considérés, ce qui permet de prévoir et représenter les liaisons qui peuvent être formées par les atomes. Dans cette représentation, les électrons célibataires sont notés par des points et les paires d'électrons par des traits. Les traits peuvent être localisés sur un atome, formant un **doublet libre ou non liant** ou entre les atomes, formant un **doublet liant** ou une **liaison covalente**.

Le nombre d'électrons célibataires donne la **valence de l'atome**, c'est-à-dire le nombre de liaisons qu'il peut former avec d'autres éléments chimiques.

Exemples :



Lors du passage à l'état d'ion, l'élément oxygène acquiert la structure électronique du néon et gagne donc deux électrons : $|\bar{O}|^{2-}$

V. Ions et molécules

En règle générale, les atomes d'un élément chimique ne restent pas isolés, sauf dans le cas notable des éléments inertes (gaz nobles ou rares) qui restent, dans la nature, à l'état d'atomes simples, dans les conditions habituelles de pression et de température.

1. La règle de l'octet ou du duet

Au cours d'une réaction chimique, les atomes ont tendance à adopter une structure électronique externe en octet (ou pour certains en duet).

Autrement dit, les atomes ont tendance à adopter la structure électronique externe du gaz rare le plus proche (minimisation de l'énergie).

Pour cela, ils transfèrent des électrons (captent ou perdent, suivant leur électronégativité et leur structure électronique externe) et deviennent des ions, ou mettent en commun des électrons pour donner des molécules.

2. Les ions

Définition : les ions simples sont des atomes ayant perdu ou gagné un ou plusieurs électrons.

Un atome **ayant perdu** un ou des électrons donne un ion simple positif : un **cation**.
Les alcalins et les alcalino-terreux (de faible électronégativité) ont tendance à donner des cations simples : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .

Un atome **ayant gagné** un ou des électrons donne un ion simple négatif : un **anion**.
Les halogènes et les chalcogènes (colonne 16) (de forte électronégativité) ont tendance à donner des anions simples : F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} .

Il existe également des ions **composés** (à partir d'une molécule): HO^- , NH_4^+ , NO_3^- , etc. et des ions **complexes** (à partir d'un complexe): $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$; $[Ag(NH_3)_2]^+$ (réactif de Tollens), etc.

La plupart des ions sont caractérisés par des réactions particulières en solution aqueuse (réactions de coloration ou de précipitation).