

# Chapitre 1 – La matière : de l'atome à la molécule

Comment est structurée la matière ? Quels sont les liens qui unissent les atomes, les ions, les molécules, qui transitent dans les eaux continentales ? Quelles sont les différentes formes sous lesquelles on pourra observer tel ou tel élément ? Pourquoi ? Cette forme sera-t-elle soluble dans l'eau ? Pourquoi ?

Sans « entrer » dans l'intimité des éléments chimiques, ce chapitre donne les clefs qui permettent de comprendre le comportement de chacun des éléments présents sur notre planète. Le détail sera développé le long des différents chapitres de cette première partie. Pour connaître la cause de la présence et de l'abondance de tel ou tel élément chimique, le lecteur devra s'intéresser à la *nucléosynthèse primordiale*. Plusieurs auteurs, dont Jean Audouze (Audouze, 2010), apportent des réponses. Ce sujet ne sera pas abordé.

## 1 – 1 – Structure de la matière

### 1 – 1 – 1 – Atome

Les *atomes* sont les plus petits constituants physiques de la matière. Ils sont associés sous forme d'*assemblages atomiques*, *ioniques* ou *moléculaires*. Ces assemblages peuvent constituer des solides, des liquides ou des gaz. Nous n'évoquerons pas le cas des plasmas, qui sont instables dans les conditions de la surface du globe.

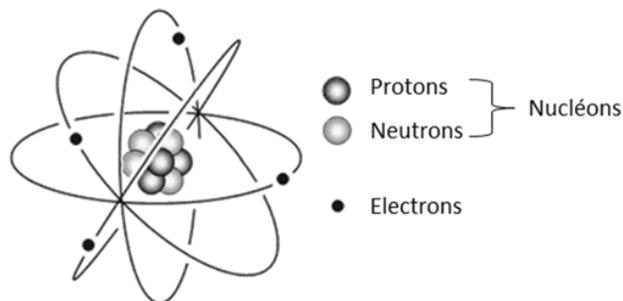


Figure 1. Structure de l'atome (<www.ostralo.net> A. Willm, 2018).

L'atome (Fig. 1) est constitué d'un *noyau* autour duquel gravitent un certain nombre d'*électrons*. La cohésion de l'atome est due à des interactions électrostatiques. Le noyau se compose de *protons et de neutrons*. Les porteurs de charges positives sont les protons, les neutrons étant électriquement neutres. Les électrons sont les porteurs de

charges négatives. Protons et électrons portent chacun une charge. La masse de l'atome est à peu près égale à celle du noyau, la masse apportée par les électrons étant négligeable devant celle du noyau.

$$\begin{aligned} q_p &= 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}^1 & m_p &= 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} & m_{\text{neutron}} &\approx m_{\text{proton}} \\ q_e &= -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} & m_e &= 9,10 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \end{aligned}$$

Chaque noyau comporte **Z protons**. Ce nombre Z représente le **numéro atomique** de l'atome. Il est caractéristique d'un élément.

Chaque noyau comporte **N neutrons**. La somme  $N + Z$  est appelée **nombre de masse**. Soit **A**, le nombre de masse. Ce nombre est caractéristique d'un **nucléide**.

Chaque nucléide est écrit symboliquement comme :  ${}^A_Z\text{X}$ .

Le noyau est entouré de n électrons formant un nuage électronique. La **répartition des électrons au sein de ce nuage est périodique**.

A son état énergétique fondamental, un atome comporte autant d'électrons que de protons.

### 1 – 1 – 2 – Élément – masse atomique

Chaque **élément** est caractérisé par son **numéro atomique**. Les **isotopes** d'un élément sont des atomes qui comportent le même nombre de protons (puisque ce nombre définit un élément) mais dont le **nombre de neutrons diffère**. La masse d'un atome étant essentiellement due aux protons et aux neutrons, les isotopes d'un même élément ont des masses différentes.

Dans le cas de l'élément hydrogène, l'isotope le plus abondant, appelé hydrogène, comporte 1 proton et 0 neutron ( $A = 1$ ). Il existe d'autres isotopes, moins abondants, le deutérium qui comporte 1 neutron ( $A = 2$ ) et le tritium qui en comporte 2 ( $A = 3$ ).

La **masse atomique** d'un élément est celle de  $\mathcal{N}$  atomes de cet élément.  $\mathcal{N}$ , le **nombre d'Avogadro**, correspond au nombre d'atomes de carbone présents dans 12 g de carbone 12 ( ${}^{12}\text{C}$ ).  $\mathcal{N} = 6,02 \cdot 10^{23}$  atomes. Ce nombre correspond aussi à la définition de la **mole**.

Les éléments naturels sont des mélanges d'isotopes en proportions constantes à l'échelle du globe. La masse atomique d'un élément (Annexe 1) correspond à la somme des masses de chacun des isotopes pondérées par leur abondance. Cela étant, ces proportions isotopiques peuvent être modifiées par des processus physiques ou chimiques : **distillation, condensation, formation de nouvelles liaisons intermoléculaires**, etc. L'élément se trouvera enrichi ou appauvri en l'un de ses isotopes dans un milieu donné (lac, nuage, réservoir magmatique, minéral...). Ces propriétés des isotopes sont à l'origine de la **géochimie des isotopes stables**.

Si un atome peut perdre plus ou moins facilement un ou plusieurs électrons (voir les notions d'énergie d'ionisation et d'électronégativité), son noyau est très stable. Néanmoins plus un noyau est gros plus il est instable. Les éléments caractérisés par un gros noyau pourront perdre spontanément des neutrons ou des protons. **Ce sont des**

---

<sup>1</sup> C : le Coulomb. Unité utilisée pour quantifier une charge électrique ou une quantité d'électricité (c'est-à-dire une quantité de charges apportées).

**éléments radioactifs.** Ils produisent des **isotopes radiogéniques**. Certains isotopes radioactifs ont été formés par d'autres types de réactions (isotopes cosmogéniques). Les propriétés des éléments radioactifs sont utilisées en géochimie isotopique pour la datation ou pour le traçage de sources.

Pour aller plus loin...

L'utilisation des isotopes stables et des isotopes radiogéniques en géochimie des eaux ne sera pas évoquée dans cet ouvrage. Le lecteur intéressé par la géochimie isotopique pourra débiter par la lecture des ouvrages suivants.

Albarède F., 2003. *Geochemistry – An introduction*. Cambridge University Press, 248p.

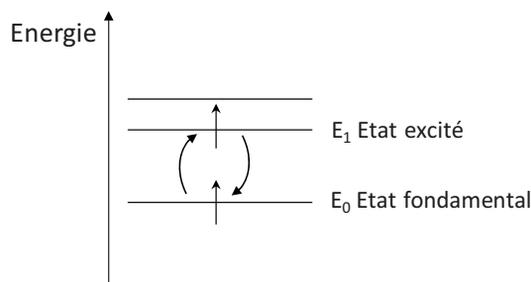
Allègre C.J., 2008. *Isotope geology*. Cambridge University Press, 512p.

Johnson C.M., Beard B.L., Albarède F., 2004. *Geochemistry of Non-traditional Stable Isotopes*. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington, DC, 454p.

### 1 – 1 – 3 – Nuage électronique

Expérimentalement, il a été mis en évidence que les spectres électromagnétiques émis par les atomes étaient discontinus (Röntgen, prix Nobel de Physique en 1901). Cette discontinuité peut être interprétée comme une discontinuité des niveaux d'énergie de l'atome accessibles aux électrons. Ce qui correspond aux diverses positions/trajectoires des électrons autour du noyau. Ces niveaux accessibles aux électrons sont des **niveaux quantiques** (correspondant à un quantum, une quantité élémentaire, d'énergie). Ils correspondent aux vecteurs propres de l'équation de Schrödinger (Schrödinger, 1926).

L'énergie associée à ces niveaux est proportionnelle à la distance au noyau. Plus un niveau est éloigné du noyau plus son énergie associée est élevée. La différence d'énergie entre un niveau n et un niveau n+1 (Fig. 2) correspond à une **transition électronique**. La valeur de cette énergie dépend de l'élément.



**Figure 2. Transition électronique. La flèche verticale représente un électron ; les barres horizontales, les niveaux énergétiques accessibles aux électrons.**

Pour qu'un électron habituellement positionné sur un niveau n passe à un niveau n+1, c'est-à-dire passe d'un état fondamental (l'usuel) à un état excité, il faut lui fournir une quantité d'énergie correspondant à cette transition électronique :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n$$

En revenant à son état fondamental, l'électron va céder cette énergie sous la forme d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$ , caractéristique de cette transition.

Le quantum d'énergie correspondant est :

$$\boxed{\Delta E = h\nu} \quad \text{qui peut encore s'écrire} \quad \boxed{\Delta E = h c/\lambda}$$

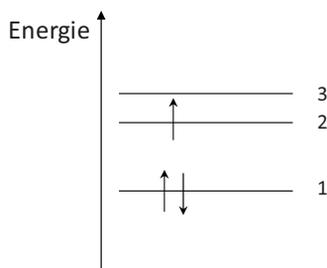
avec  $\nu$ , la fréquence de l'onde émise en  $\text{Hz}^1$  ;  $\lambda$ , la longueur d'onde en m ;  $c$ , la célérité c'est-à-dire la vitesse de la lumière dans le vide en  $\text{m/s}$  ( $3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ) ;  $h$ , la constante de Planck ( $6,623.10^{-34} \text{ J.s}$ ) ;  $E$ , en J. Cette expression est valable pour 1 atome.

Plus un élément comporte de protons, plus ces niveaux énergétiques sont proches du noyau. La position relative de ces niveaux accessibles dépend de la masse de l'atome.

Pour un élément donné, l'énergie d'une transition électronique est constante. Cela permet d'identifier un élément. Cette propriété est à la base de plusieurs méthodes d'analyse élémentaire comme la *spectrométrie d'absorption atomique*.

### 1 – 1 – 4 – Remplissage des niveaux énergétiques

Les électrons sont donc répartis autour du noyau selon des niveaux d'énergie distincts. Chaque niveau d'énergie peut contenir un nombre d'électrons maximum. Le remplissage de ce niveau se fait d'abord par des électrons célibataires puis se forment des paires d'électrons. Pour que le remplissage de la couche  $n+1$  puisse commencer, il faut que la couche  $n$  soit complète. La hiérarchie est fonction de l'énergie du niveau électronique (Fig. 3).



**Figure 3. Remplissage des niveaux électroniques.**

Il existe 7 niveaux d'énergie principaux, 7 valeurs de nombre quantique principal notées de 1 à 7 (Tableau 1). A chaque nombre quantique principal ( $n$ ) est associé 1 à 4 nombres quantiques secondaires ( $l$ ) désignés sous les termes : s, p, d et f, dans l'ordre croissant de leur niveau énergétique. Les sous-couches s, p, d et f sont des orbitales atomiques.

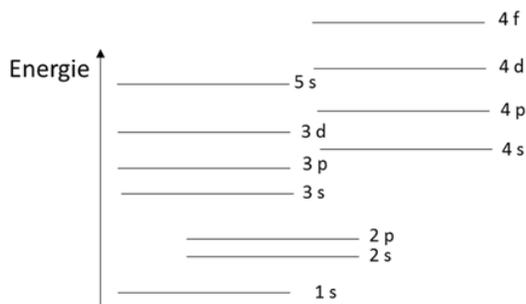
L'ordre de remplissage des sous-couches est celui des énergies croissantes. Pour un même niveau d'énergie, les énergies des sous-niveaux augmentent de s à f. Quant on considère plusieurs niveaux d'énergie, on observe des recouvrements entre les sous-niveaux. Ainsi, l'énergie du sous-niveau 4s est inférieure à celle du sous-niveau 3d (Fig. 4). Cela signifie que pour commencer à remplir le niveau 3d, il faudra que la sous-

<sup>1</sup> Hz : Hertz. Unité utilisée pour les fréquences d'onde.

couche 4s soit pleine. Ceci est dû à l'intensification de l'attraction exercée par le noyau. Plus le noyau est gros (plus son nombre de protons est grand), plus il attire à lui les orbitales électroniques. Autrement dit, les orbitales 3s du potassium sont plus proches du noyau que celles du sodium.

**Tableau 1. Différents niveaux quantiques accessibles aux électrons.**

Couche	n	l	nombre maximal d'électrons	symbole de la sous-couche saturée
K	1	s	2 $\Rightarrow$ 2	1s <sup>2</sup>
L	2	s	2	2s <sup>2</sup>
		p	6 $\Rightarrow$ 8	2p <sup>6</sup>
M	3	s	2	3s <sup>2</sup>
		p	6	3p <sup>6</sup>
		d	10 $\Rightarrow$ 18	3d <sup>10</sup>
N	4	s	2	4s <sup>2</sup>
		p	6	4p <sup>6</sup>
		d	10	4d <sup>10</sup>
		f	14 $\Rightarrow$ 32	4f <sup>14</sup>
O	5	s	2	5s <sup>2</sup>
		p	6	5p <sup>6</sup>
		d	10	5d <sup>10</sup>
		f	14 $\Rightarrow$ 32	5f <sup>14</sup>



**Figure 4. Energie relative des sous-couches électroniques vides.**

Le remplissage des sous-couches suivra l'ordre des énergies présenté dans le diagramme ci-dessous (Tableau 2), appelé *règle de Klechkowski* (ou Madelung-Klechkowski).

Il existe quelques exceptions à cet ordre de remplissage parmi les éléments de transition.

La représentation des cases quantiques se fera sous forme de cases dans lesquelles un électron se représentera par une petite flèche dont la pointe indiquera le nombre quantique du spin de l'électron (+/- 1/2).

exemple : l'oxygène. Il comporte 8 protons.

Configuration électronique : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>

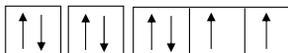
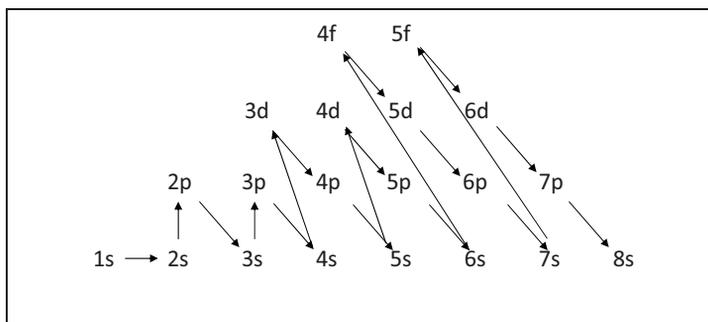


Tableau 2. Ordre de remplissage des orbitales atomiques.



## 1 – 2 – Propriétés de l'atome

Dans la nature, les atomes sont exceptionnellement seuls. Ils sont associés à d'autres atomes, ce qui modifie leur configuration électronique.

### 1 – 2 – 1 – Dimension

La taille d'un atome dépend de la localisation des électrons. Suivant les atomes qui l'entourent, un atome pourra avoir une répartition électronique plus ou moins modifiée. Pour un élément, on peut mesurer le rayon d'un atome dans un solide moléculaire. On peut aussi déterminer un *rayon atomique moyen* dans un grand nombre de solides moléculaires. De la même façon, on déterminera un *rayon ionique moyen* dans un grand nombre de solides ioniques.

On peut observer que, pour une période donnée (ligne dans le tableau de Mendeleïev), le rayon atomique diminue quand la charge du noyau augmente : la cohésion de l'atome augmente avec le nombre de protons.

	Li	Be	B	C	N	O	F
rayon atomique moyen en Å <sup>1</sup>	1,23	0,89	0,80	0,77	0,70	0,66	0,64

Lithium :  $1s^2 2s^1$

Béryllium :  $1s^2 2s^2$

A l'inverse, de haut en bas d'une même colonne, le rayon atomique a tendance à augmenter. Bien que la cohésion du noyau augmente avec le nombre de protons, l'augmentation du nombre de couches périphériques a un effet prépondérant.

	Li	Na	K	Rb	Cs
rayon atomique moyen en Å	1,23	1,57	2,03	2,16	2,35

Lithium :  $1s^2 2s^1$

Sodium :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

<sup>1</sup> Å = Angstrom. 1 Å =  $10^{-10}$  m.

### 1 – 2 – 2 – Énergie d'ionisation

**L'énergie d'ionisation** est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron périphérique à un atome. C'est une énergie positive, puisqu'elle est fournie à l'atome, et s'exprime en électronvolt (eV). L'électronvolt est l'énergie acquise par un électron accéléré par une différence de potentiel de 1 Volt, ce qui correspond à une énergie de  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$ .

On définit l'énergie de première ionisation par l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome isolé pris à l'état gazeux. L'énergie de deuxième ionisation correspond à l'extraction d'un deuxième électron, etc.



L'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite d'une période, car la charge du noyau augmente, et diminue de haut en bas en raison de l'augmentation de la distance de l'électron au noyau (Tableau 3). Elle est donc fonction du numéro atomique de l'élément.

**Tableau 3. Énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation de quelques atomes en électronvolt. Entre parenthèses figure l'énergie de 2<sup>ème</sup> ionisation.**

Li 5,4	Be 9,3 (18,2)	B 8,3	C 11,3	N 14,5	O 13,6	F 17,4
Na 5,1	Mg 7,6 (15,0)	Al 6,0 (18,8)	Si 8,1 (16,3)	P 11,0 (19,6)	S 10,4 (23,4)	Cl 13,0 (23,8)
K 4,3	Ca 6,1 (11,9)					
Rb 4,2	Sr 5,7 (11,0)					
Cs 3,9	Ba 5,2 (10,0)					

La valeur de l'énergie d'ionisation dépend de l'état énergétique de l'électron : l'énergie de première ionisation du bore est inférieure à celle du béryllium car elle correspond au départ d'un électron de la sous-couche p et non de la sous-couche s contrairement au bore (sous-couche s plus stable que la sous-couche p).

Cette énergie caractérise la facilité de former un cation pour un élément. Les métaux ont une faible énergie d'ionisation. Dans un cristal métallique, une partie des électrons externes est délocalisée car ils sont mobiles. On a en quelque sorte des noyaux noyés dans un nuage d'électrons. Cette mobilité est responsable de la **conductivité électrique** et **thermique** des métaux.

### 1 – 2 – 3 – Electronégativité

L'électronégativité ( $\chi_i$ ) caractérise la facilité avec laquelle un atome peut attirer les électrons à lui dans une liaison covalente (§1.4.3). La définition énergétique de Pauling

est la suivante (Tableau 4). Soient  $E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  et  $E_{AB}$  les énergies de liaison des atomes dans les édifices atomiques ou moléculaires A-A, B-B, A-B.

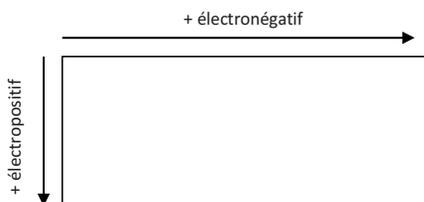
$$|\chi_A - \chi_B| = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$$

Cette différence est toujours positive et s'annule si les atomes A et B sont de même nature. On peut ainsi de proche en proche déterminer l'électronégativité de tous les atomes en fonction de l'un quelconque pris comme référence. Pauling a choisi arbitrairement 2,1 pour l'atome d'hydrogène (afin de ne travailler qu'avec des nombres positifs).

**Tableau 4. Electronégativité des atomes selon Pauling.**

H 2,1											
Li 1,0	Be 1,5						B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2						Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	.....	Fe 1,8	.....	Zn 1,6	....	Ga 1,5	Ge 1,8	As 2,1	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0						In 1,4	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,4
Cs 0,7	Ba 0,9										

Le caractère électronégatif des atomes augmente de gauche à droite et de bas en haut. Si *l'énergie d'ionisation* illustre la facilité à **former des cations**, *l'électronégativité* illustre la facilité à **former des anions**. Le fluor est l'élément le plus électronégatif ; le césium, le moins électronégatif. Cs présente le caractère métallique le plus fort (plus faible énergie de 1<sup>ère</sup> ionisation). F est l'élément qui tend le plus facilement à former des anions.



### 1 – 3 – Classification périodique des éléments

Les chimistes ayant reconnu une certaine périodicité des propriétés des éléments, une classification périodique des éléments a été établie, dès 1869, par Dmitri Mendeleïev. Elle est basée sur le nombre de protons présents dans le noyau,  $Z$ , ce qui revient à un