

Chapitre 1

STRUCTURE ATOMIQUE

Le chimiste modélise la matière au niveau microscopique par des entités chimiques dont les structures électroniques et géométriques permettent d'interpréter et de prévoir certaines des propriétés physiques et chimiques de la matière au niveau macroscopique. Ce chapitre aborde l'étude de la constitution de la matière au niveau microscopique en s'appuyant sur le tableau périodique des éléments, outil essentiel du chimiste, dans l'objectif de développer progressivement les compétences relatives à l'utilisation des informations qu'il contient pour prévoir, dans cette partie, le nombre de liaisons d'un atome et la nature (polaire, ionique) des liaisons chimiques.

I. Structure atomique

1) L'atome

On sait que la matière n'est pas indéfiniment sécable; à l'échelle atomique, elle est discontinue, le constituant fondamental est l'**atome** - ou la molécule, qui est un assemblage d'atomes.

L'atome est composé d'un noyau de petite dimension, chargé positivement et d'un nuage d'électrons chargés négativement gravitant autour du noyau.

Dimension de l'atome: de l'ordre de l'Angström, c'est-à-dire 10^{-10} m.

Masse: approximativement 10 g.mol^{-1} , soit environ 10^{-26} kg.

L'atome est électriquement neutre, le cortège électronique et le noyau ont la même charge.

L'électron est une particule élémentaire de charge $-e$, soit $-1,6 \cdot 10^{-19}$ C et de masse: $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg.

Presque toute la matière est concentrée dans le noyau.

En effet: La masse de l'atome est égale à la somme des masses du noyau (quelques 10^{-26} kg) et des électrons (quelques 10^{-31} kg), on voit que la masse totale des électrons est négligeable devant la masse du noyau. Donc la masse de l'atome est grosso modo la masse du noyau.

Le noyau est beaucoup plus petit que l'atome.

Dimension du noyau: de l'ordre du fermi, soit 10^{-15} m.

Dimension de l'atome: de l'ordre de l'Angström, soit 10^{-10} m.

Exemple de l'atome d'hydrogène: le rayon de l'atome vaut 0,5 Å, celui du proton 5 fm, soit un rapport 4. Si on représentait le proton par un pamplemousse de diamètre 10 cm, l'atome aurait alors un diamètre de $10^4 \cdot 10 = 10^5 \text{ cm} = 1 \text{ km}$. Cet exemple illustre le **caractère lacunaire de l'atome**.

2) Les constituants du noyau

Le noyau est constitué de A nucléons. On distingue :

- les Z protons de charge e, de masse $m_p = 1,6725 \cdot 10^{-27}$ kg

- des (A-Z) neutrons de charge nulle, de masse $m_n = 1,6747 \cdot 10^{-27}$ kg.

A est le nombre de masse. Z est le numéro atomique.

L'atome X est représenté ${}^A_Z X$.

L'atome étant globalement neutre, il comporte également Z électrons.

La cohésion du noyau est assurée par l'interaction forte, force principale dans le noyau, qui maintient les nucléons ensemble et les empêche de s'éloigner les uns des autres.

La masse du noyau est légèrement inférieure à la somme des masses de ses nucléons (la différence est appelée le **déficit de masse**).

On sait maintenant que les nucléons ont eux-mêmes des sous-composants: les quarks; mais cela dépasse le cadre du cours de prépa...

3) Élément chimique

a) Élément chimique

On appelle élément chimique l'ensemble de tous les atomes et ions ayant le même numéro atomique. Chaque élément est représenté par une lettre majuscule, parfois suivie d'une minuscule.

Exemples: Hydrogène H, $Z = 1$
 Hélium He, $Z = 2$

b) Isotopes

Des atomes différents d'un même élément chimique ont le même nombre de protons, mais un nombre de neutrons et donc de nucléons différents; par conséquent ils ont le même numéro atomique, mais pas le même nombre de masse. Ce sont des isotopes.

Par exemple, tous les isotopes de l'hydrogène ont un proton et un électron ; ils ont par contre zéro, un ou deux neutrons : ce sont ${}^1_1\text{H}$ l'hydrogène léger (encore appelé hydrogène tout court , car c'est le plus répandu), ${}^2_1\text{H}$ l'hydrogène lourd ou deutérium, et ${}^3_1\text{H}$ le tritium.

Il est utile de préciser les proportions des isotopes : **On appelle abondance isotopique pour un atome représentant d'un élément la proportion de cet atome dans la population totale des représentants de l'élément concerné.**

Par exemple, ${}^1_1\text{H}$ représente la grande majorité des atomes d'hydrogène, son abondance isotopique est quasiment égale à 1. ${}^2_1\text{H}$ présente une abondance isotopique d'environ 0,015%. ${}^3_1\text{H}$ est encore plus rare, son abondance isotopique est d'environ 10^{-18} .

Pour l'élément carbone, on peut lister les isotopes suivants : ${}^{12}_6\text{C}$ l'isotope le plus abondant (98,89%), ${}^{13}_6\text{C}$ qui représente 1,11% du carbone naturel, ${}^{14}_6\text{C}$ qui est radioactif, ${}^{11}_6\text{C}$ lui aussi radioactif.

Les propriétés chimiques d'un atome dépendent du nombre et de la disposition des électrons dans son nuage. Ainsi tous les isotopes d'un même élément chimique ont les mêmes propriétés chimiques. Ce sont en quelque sorte des atomes "frères". Cependant, la légère différence de masse de leur noyau fait que leurs propriétés physiques se différencient quelque peu.

Certains isotopes sont stables, d'autres ne le sont pas et donnent, après une émission radioactive, naissance à un autre élément qui peut être lui-même sous la forme d'un isotope instable ou radioactif.

4) L'unité de masse atomique

Un atome d'hydrogène pèse environ $2 \cdot 10^{-27}$ kg.

On constate que le gramme n'est pas une unité de poids adaptée à des masses aussi petites; d'où l'introduction de l'**unité de masse atomique**.

Par définition une u.m.a. est égale à un douzième de la masse d'un atome de ${}^{12}_6\text{C}$; donc 1 u.m.a. vaut $1,660 \cdot 10^{-24}$ g.

Exemples: - Un atome de ${}^{12}_6\text{C}$ pèse 12 u.m.a. ;
 - un proton pèse 1,007 u.m.a. ;
 - un neutron pèse 1,008 u.m.a.

On peut ainsi calculer la masse apparente d'un élément, en tenant compte du pourcentage des isotopes.

Exemple: Sachant qu'il y a 75,4 % de $^{35}_{17}\text{Cl}$ de masse 34,96 u.m.a. et de 24,6 % de $^{37}_{17}\text{Cl}$ de masse 36,96 u.m.a., donner la masse apparente du Chlore.

$$\langle m \rangle = 0,754 \cdot 34,96 + 0,246 \cdot 36,96 = 35,45 \text{ u.m.a.}$$

II. Classification périodique des éléments

1) Historique

Dès 1860 de nombreux chimistes avaient constaté une périodicité des propriétés physiques et chimiques des éléments connus à leur époque en rapport avec leur masse atomique, comme l'aptitude à réagir avec un autre corps, les températures de fusion, d'ébullition, le nombre de liaisons, Ils essayèrent plusieurs classements. Mendeleïev (1869) proposa de ranger les 63 éléments qu'il connaissait dans un tableau à 17 colonnes, par masse atomique croissante.

Pour respecter les propriétés chimiques et physiques (leur périodicité), il laissa des cases vides. La découverte, quelques années plus tard, de nouveaux éléments qui complétaient le tableau fut une confirmation des prédictions de Mendeleïev.

A retenir : Les atomes possèdent un nombre donné d'électrons, ceux de plus basses énergies sont les électrons de cœur, ceux d'énergies plus élevées sont les électrons de valence. Ce sont les électrons de valence qui confèrent à une espèce ses propriétés chimiques ; les atomes d'une même colonne ont le même nombre d'électrons de valence et donc les mêmes propriétés chimiques.

2) La classification périodique moderne

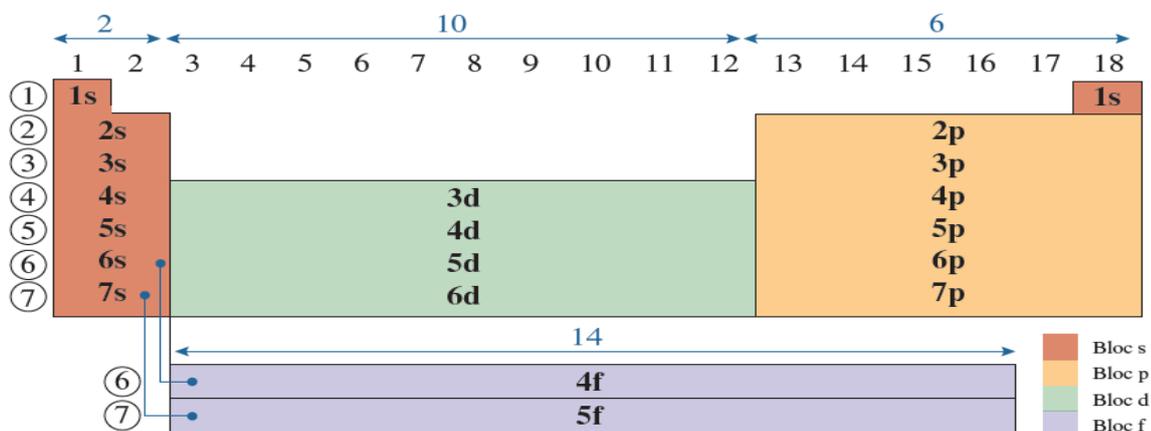
La classification de Mendeleïev a été complétée avec plus de 100 éléments classés, certains ayant une durée de vie très brève et n'ayant été observés que lors d'expériences de laboratoire.

Les éléments sont classés en fonction de leur configuration électronique externe, par valeur croissante de leur numéro atomique Z, de telle sorte que les éléments ayant même configuration électronique externe se trouvent dans une même colonne.

La classification se présente sous la forme d'un tableau à 18 colonnes ou groupes et à 7 lignes, encore appelées périodes, comportant actuellement 118 éléments.

Cf classification.

Remarquons que le nombre d'éléments par période est variable : 2 pour la première, 8 pour les deuxième et troisième, 18 pour les quatrième et cinquième, 32 pour la sixième et jusqu'à 32 pour la septième. Il apparaît des blocs (s, p, d, f).



Pour plus de clarté, une partie de la sixième et de la septième période a été sortie de cette classification (bloc f).

L'énergie d'un atome au repos est la somme des énergies de ses électrons, donc dépend d'une part du nombre de ses électrons, et d'autre part de leur répartition sur les différents niveaux énergétiques. L'énergie de l'atome au repos (on parle d'état fondamental) est obtenue en remplissant successivement les niveaux d'énergie les uns après les autres, par valeur croissante.

On appelle n le numéro de la période – ou ligne.

Il y a 2 électrons au plus au niveau ns , d'où les deux premières périodes.

Il y a 6 électrons au plus au niveau np , d'où les six dernières colonnes.

Entre $4s$ et $4p$ on a un niveau d'énergie intermédiaire qui peut accepter 10 électrons, d'où les 10 colonnes du bloc $3d$.

Idem entre $5s$ et $5p$, on trouve les 10 colonnes du bloc $4d$.

Enfin, entre $6s$ et $6p$, ce sont deux niveaux énergétiques distincts qui s'intercalent, avec 14 électrons possibles pour le niveau f (d'où les 14 colonnes du bloc $4f$) et 10 pour le niveau d (d'où les 10 colonnes du bloc $5d$).

De même à la 7^{ème} période.

On a donc, quelque soit la période ($n \geq 4$ cependant), 10 colonnes pour le bloc d .

On a donc, quelque soit la période ($n \geq 5$ cependant), 14 colonnes pour le bloc f .

Conformément au programme, nous ne nous intéresserons qu'à des atomes se trouvant dans les blocs s et p .

III. Représentation de Lewis d'un atome ou d'un ion

1) Configuration électronique d'un atome à l'état fondamental des trois premières périodes

Propriétés : On range les électrons par niveaux d'énergie croissants :

Dans l'ordre : $1s < 2s < 2p < 3s < 3p$

A un niveau d'énergie ns , on trouve au plus 2 électrons. Au niveau np , on trouve au plus 6 électrons.

Quand on a plus d'électrons, il faut faire appel à des niveaux d'énergie autres (apparition des niveaux $3d$, $4d$, $5d$, $6d$, $4f$, $5f$...) qui s'intercalent entre les ns et les np – hors programme.

La configuration électronique correspondant à l'état fondamental est obtenue en remplissant les unes après les autres les orbitales atomiques dans l'ordre énergétique croissant.

2) Electrons de cœur et de valence

Comme on le sait, ce sont les électrons externes qui déterminent les propriétés chimiques des éléments. On distingue de fait les électrons occupant les orbitales atomiques d'énergie les plus basses (**électrons de cœur**) de ceux occupant les orbitales atomiques d'énergie les plus hautes (**électrons de valence**).

Pour les atomes des blocs s et p , les électrons de valence sont ceux correspondant à la période de l'atome et situés dans les blocs s et p .

Par exemple, pour le Lithium, $CE = 1s^2 2s^1$

On a 2 électrons de cœur (comme pour l'Hélium) et 1 électron de valence.

Dans une colonne donnée de la classification périodique, le nombre d'électrons de valence est le même, ce qui confère les mêmes propriétés chimiques aux éléments d'une colonne donnée.

Les éléments d'une même colonne ont les mêmes propriétés. On parle de famille d'éléments :

- colonne 1 : **métaux alcalins** (Li, Na, K)
- colonne 2 : **métaux alcalino-terreux** (Mg, Ca)
- colonnes 3 à 12 : **métaux de transition**
- colonne 17 : **halogènes** (I, Cl, Br, F)
- colonne 18 : **gaz rares** (Ne, Ar, Xe, Kr)

3) Configuration électronique des ions

On procède de manière identique en tenant compte du nombre réel d'électrons.

4) Représentation de Lewis d'un atome ou d'un ion

Les électrons de valence d'un atome suffisent le plus souvent à expliquer sa réactivité chimique, comme le nombre de liaisons qu'il va former. Aussi, on en donne couramment la **représentation de Lewis** :

- On précise autour de l'atome (représenté par son symbole chimique) uniquement les électrons de valence ;
- S'il y a moins de 4 électrons, on les considérera tous comme **célibataires** (exemple de l'hydrogène H^\bullet , exemple du carbone $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$) ;
- S'il y en a plus de 4, tous les électrons se rajoutant aux quatre célibataires s'apparient et forment des **doublets non liants**.

Exemples : L'azote a 5 électrons de valence, 3 célibataires et 1 doublet non liant. Le chlore a 7 électrons de

valence, trois doublets non-liants et un électron célibataire. $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot$ $\overset{\cdot}{\text{Cl}}\cdot$

Annexe :
D'après le site du CEA (www.cea.fr)

1) Les quatre interactions fondamentales

Dans la nature, les objets sont soumis à toutes sortes de forces qui s'exercent à distance. Ainsi, par exemple, deux masses s'attirent, deux charges électriques s'attirent ou se repoussent suivant leur signe. Les objets ont une action l'un sur l'autre. Ils interagissent. Suivant la nature des objets, les forces d'interaction (ou plus simplement interactions) sont de 4 types fondamentaux : interaction forte, l'interaction électromagnétique, l'interaction faible et la gravitation.

a) L'interaction forte

L'interaction forte, ou force nucléaire forte, assure la cohésion du noyau, malgré les charges positives des protons, **en faisant fortement s'attirer les nucléons**. Elle ne s'exerce qu'à des distances très courtes, quelques diamètres de noyaux. C'est une force colossale qui fait s'attirer les nucléons bien plus fortement que la force électrique ne fait se repousser les protons. A distance égale, elle est 100 à 1000 fois plus intense que l'interaction électromagnétique.

b) L'interaction électromagnétique

L'interaction électromagnétique se manifeste sous deux formes, la force électrique et la force magnétique : la première régit les phénomènes électriques comme la foudre, les cheveux qui se dressent sur la tête quand il y a de l'électricité dans l'air et la deuxième, les phénomènes magnétiques comme la boussole, les électro-aimants etc. Cette interaction fait se repousser deux charges électriques de même signe (deux protons, par exemple), et s'attirer deux charges de signes opposés (un électron et un noyau). Elle porte à l'infini mais elle est 4 fois plus faible à distance double (*loi de "l'inverse carré de la distance"*). **Elle est responsable des propriétés chimiques des atomes.**

c) L'interaction faible

L'interaction faible, ou force nucléaire faible, est responsable de phénomènes comme la *radioactivité*. Sa portée est extrêmement faible, de l'ordre de quelques centièmes de la taille d'un nucléon. Elle est environ cent mille fois plus faible que l'interaction forte.

d) La gravitation

La gravitation, responsable de l'attraction des masses, explique la pesanteur et le mouvement des corps célestes. Elle varie avec la distance suivant la même loi que la force électromagnétique. C'est de très loin la force la plus faible des quatre : 10^{-40} fois plus faible que la force électromagnétique ! Pourtant c'est celle que nous ressentons le plus : quand on tombe de haut, on se fait mal ! Car la masse qui nous attire est gigantesque, c'est celle de la Terre. Mais si parfois on se casse une jambe, on ne se casse jamais un atome, encore moins un noyau...

2) Un peu d'histoire

En 1911, un savant anglais, Ernest Rutherford, voit que des particules projetées sur de la matière la traversent comme si c'était du vide, sauf quelques-unes, très rares qui sont déviées ou même rebondissent comme des balles de fusil tirées contre une large et haute haie recelant quelques billes d'acier. Il découvre ainsi le noyau atomique qui concentre presque toute la masse de l'atome dans un volume un million de milliards de fois plus petit que ce dernier.

On trouve ensuite que la charge électrique positive du noyau est portée par plusieurs corpuscules, les protons. Et en 1934, on découvre le neutron, constituant neutre du noyau.

En 1969, des physiciens bombardent des noyaux avec un faisceau de particules (des électrons) suffisamment accélérés pour pénétrer au cœur des nucléons. Et l'histoire de Rutherford se répète au sein même du nucléon : certains électrons rebondissent de façon apparemment bizarre. Ce ne peut être que sur des corpuscules encore plus petits. Ainsi sont découverts les quarks. Chaque nucléon en contient trois.

Il aura fallu près de 60 ans pour découvrir le quark, la plus petite des trois poupées-gigogne. Peut-être un jour découvrira-t-on des particules encore plus petites à l'intérieur des quarks! Mais il faudra disposer d'accélérateurs de particules encore plus puissants. Plus on veut voir petit, plus le "microscope" doit être gros.

3) Comment "voir" des noyaux et des particules ?

En réalité, on ne voit pas les noyaux.

On ne peut que déterminer leur taille, leur forme, en les bombardant avec des faisceaux de particules accélérées. On regarde ensuite comment ces particules rebondissent ou sont absorbées et comment réagit le noyau.

Ce processus n'est pas si différent de celui de la vision des objets ordinaires qui renvoient à notre œil, chacun à sa façon, et en absorbant parfois une partie, la lumière dont on les éclaire. On voit ainsi leur taille, leur couleur etc. Or, la lumière, c'est à la fois une collection de grains lumineux, les photons, et une vibration, une onde. Cette onde transporte d'autant plus d'énergie qu'elle vibre plus vite, autrement dit, que ses ondulations sont plus serrées. Plus petite est la longueur d'onde, plus l'onde est énergétique. Et plus elle permet de voir fin. Pour la lumière visible, la longueur d'onde va de 0,4 à 0,8 micromètres (millionième de mètre). En gros, la taille d'un microbe.

Si on veut voir plus petit, le microscope optique ne suffit plus. Pour voir des atomes, il faut un microscope électronique dans lequel un faisceau d'électrons accélérés joue le rôle de la lumière, car il se conduit comme une onde, mais une onde dont la longueur d'onde est de l'ordre d'une fraction de nanomètre (milliardième de mètre). C'est en gros le diamètre d'un atome et que permet de voir le microscope électronique.

Pour "voir" un noyau, il faut encore gagner au moins un facteur 100 000 en finesse d'observation et donc disposer d'un faisceau au moins 100 000 fois plus énergétique que celui du microscope électronique le plus puissant. C'est possible grâce aux accélérateurs de particules. Plus ils sont gros, plus leurs faisceaux sont énergétiques et plus petits sont les corpuscules qu'ils permettent d'observer. Le record du monde, c'est le LHC, au CERN, à Genève, gigantesque anneau de 27 km de tour, qui accélère des protons jusqu'à une énergie de 7 Tev. Grâce à lui, on peut "voir" un milliardième de milliardième de mètre, en gros la taille d'un quark. En fait, on ne voit pas les quarks car ils restent enfermés dans leurs nucléons, mais on observe des phénomènes qui révèlent leur présence. C'est lui qui a permis la détection du Boson de Higgs en 2012.