

Ch.C1 Structure de la matière

Dans ce chapitre

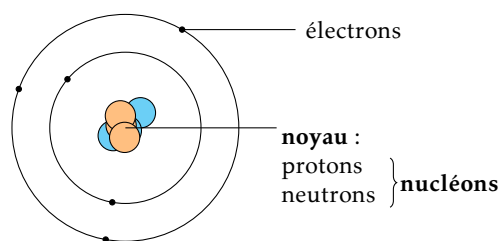
I. Constitution de l'atome	2
I.1. Un premier modèle de l'atome	2
I.2. Symbole complet du noyau	2
I.3. Isotopes	2
I.4. Stabilité du noyau	2
II. Structure électronique de l'atome	4
II.1. Modèle : l'atome de Bohr	4
II.2. Couches et sous-couches électroniques	4
II.3. Règles de remplissage	5
II.4. Stabilité et structure électronique	5
III. Tableau périodique des éléments	5
III.1. Construction du tableau périodique	5
III.2. Structure du tableau périodique	5
III.3. Place d'un élément dans le tableau périodique	6
III.3.1. Position d'après la structure électronique	6
III.3.2. Structure électronique d'après la position	6
IV. Édifices covalents	7
IV.1. Formule de Lewis des atomes	7
IV.2. Formule de LEWIS des molécules	7
IV.2.1. Principe de formation de la liaison covalente	7
IV.2.2. Règles de stabilité	7
IV.2.3. Quelques exemples	8
IV.3. Exceptions à la règle de l'octet	8
IV.4. Les ions polyatomiques	9
IV.5. Critères de stabilité des édifices covalents	10

I. Constitution de l'atome

I.1. Un premier modèle de l'atome

L'atome étant invisible, les représentations qu'on en donne sont des **modèles**, c'est-à-dire des simplifications (avec leurs défauts et leurs limites) qu'on adapte à l'usage qu'on en fait.

Le **noyau** central est constitué de *protons* et de *neutrons*, et entouré d'un **cortège électronique**.



En comparant les **masses** des constituants de l'atome, on constate que :

- le proton et le neutron ont *presque la même masse*.
- l'électron est plus de 1000 *fois plus léger* que les nucléons.

	Masses
proton	$1,673 \cdot 10^{-27}$ kg
neutron	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg
électron	$9,109 \cdot 10^{-31}$ kg

D'autre part, le noyau central est environ 100 000 fois plus petit que l'atome entier.

Dans l'atome, l'essentiel de la masse est concentrée dans le noyau central, de très faible volume.

I.2. Symbole complet du noyau

Définitions

Le **numéro atomique Z** est le nombre de **protons** dans le noyau.

Le **nombre de masse A** est le nombre de **nucléons** (protons + neutrons).



FIG. 1 – Dans le chlore 35 :
 Z = 17 (protons)
 N = 18 (neutrons)
 A = 35 (nucléons).

I.3. Isotopes

Définition : noyaux isotopes

Des noyaux **isotopes** ont le même *numéro atomique*, mais un *nombre de masse différent*.

${}^{24}_{12}\text{Mg}$	${}^{25}_{12}\text{Mg}$	${}^{26}_{12}\text{Mg}$
78,9%	10,0%	11,1%

TAB. 1 – L'élément chimique magnésium possède 3 isotopes naturels, d'abondance naturelle différente.

Des isotopes ont donc un nombre de neutrons différent.

La plupart des éléments possèdent plusieurs isotopes naturels; certains isotopes sont artificiels, souvent radioactifs, et produits notamment pour la médecine nucléaire.

I.4. Stabilité du noyau

Certains noyaux sont instables, notamment à cause de la répulsion entre les charges des protons. Ils se transforment spontanément en d'autres noyaux : c'est le phénomène de **radioactivité**, découvert en 1896 par Henri Becquerel.

Sur un diagramme N-Z (**FIG. 2**), on peut représenter les nucléides stables et radioactifs.

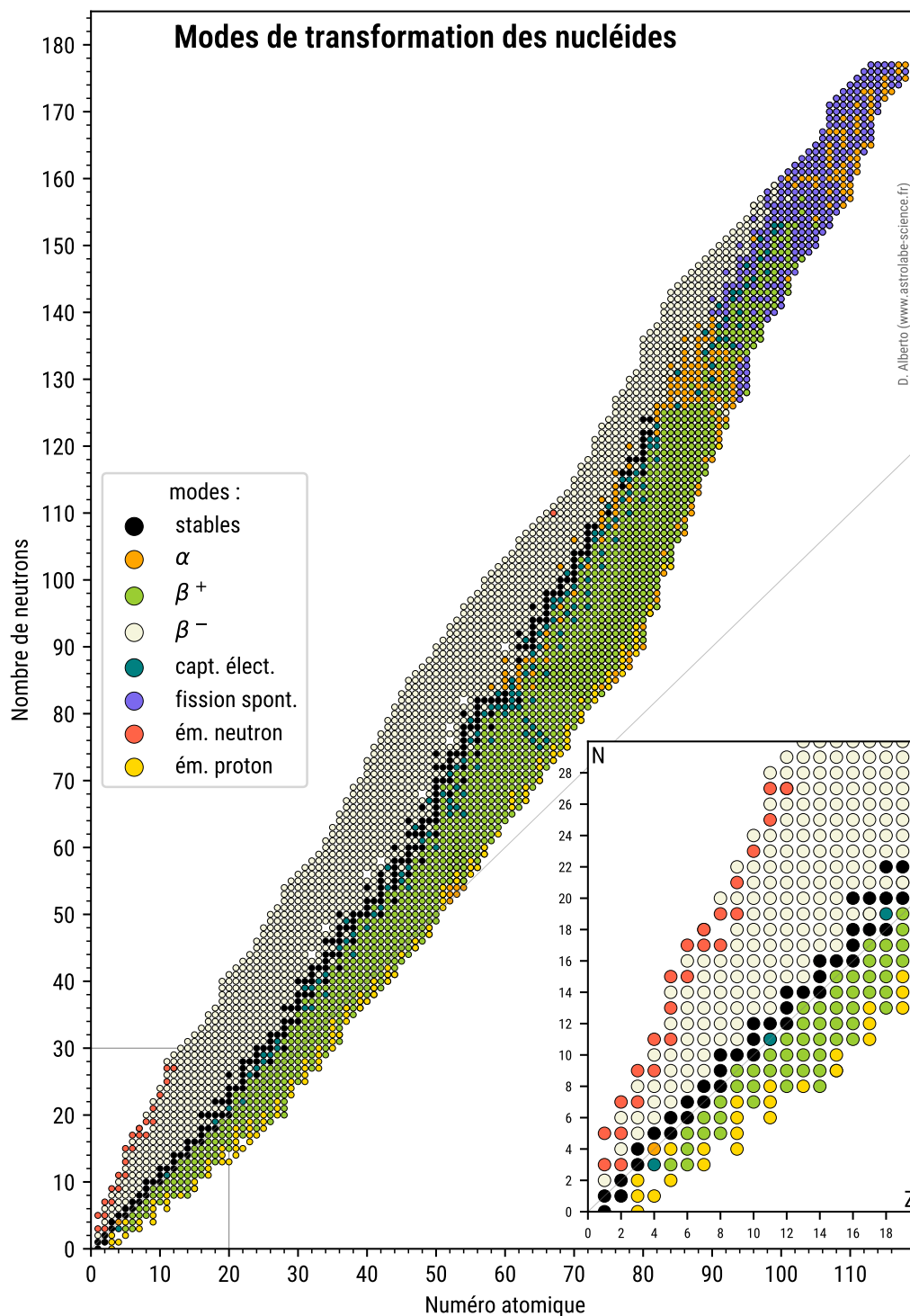


FIG. 2 – Diagramme N-Z des nucléides. Chaque noyau est placé selon son nombre de protons Z et son nombre de neutrons N.

Les émetteurs β^- possèdent trop de neutrons, les émetteurs β^+ et par capture électronique ont trop de protons.

Les nucléides stables (en noir) constituent **la vallée de stabilité**. Elle se situe plus haut que la droite $N = Z$: les noyaux lourds et intermédiaires sont stables avec plus de neutrons que de protons.

II. Structure électronique de l'atome

II.1. Modèle : l'atome de Bohr

Les électrons d'un atome ne sont pas équivalents, et sont plus ou moins fortement liés au noyau. On dit qu'ils se répartissent sur des **couches électroniques**.

En 1913, le physicien danois Nils BOHR propose un modèle pour rendre compte du spectre de raies de l'hydrogène. L'unique électron de l'hydrogène ne peut se situer que sur certaines orbites autour du noyau ; dans chacune de ces *couches*, l'électron possède une énergie bien précise : on dit que l'énergie de l'électron est **quantifiée**.

Dans son état de plus basse énergie (appelé état fondamental), l'électron se trouve sur la couche la plus interne.

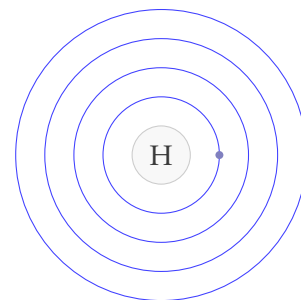


FIG. 3 – Modèle de BOHR de l'atome d'hydrogène.

II.2. Couches et sous-couches électroniques

Le modèle de BOHR n'est valable que pour l'hydrogène et les ions n'ayant qu'un électron.

La FIG. 4 indique par la lettre n les numéros des **couches électroniques**. À partir de $n = 2$, chaque couche possède plusieurs **sous-couches** dans lesquelles peuvent se répartir les électrons.

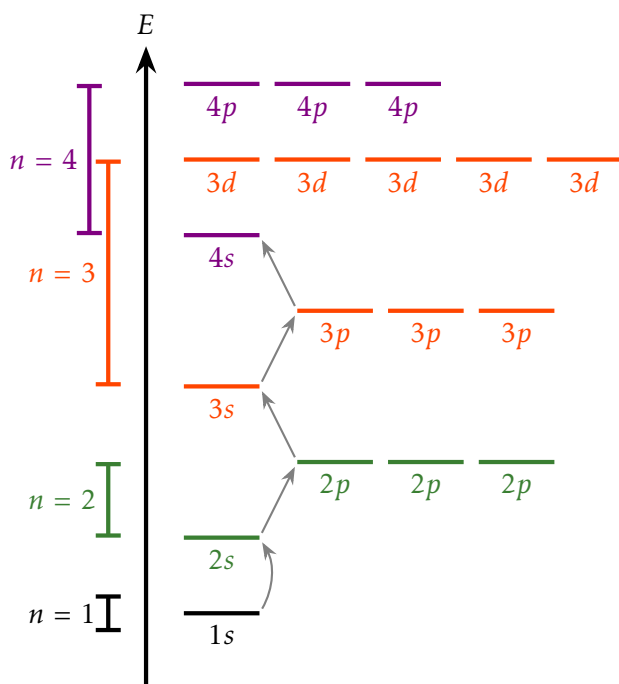


FIG. 4 – Niveaux d'énergie des atomes polyélectroniques.

Par rapport à l'hydrogène, tous les niveaux (sauf le fondamental) sont séparés en plusieurs niveaux : les **sous-couches** électroniques.

Les sous-couches p sont en 3 parties, les sous-couches d en 5 parties.

Les électrons se répartissent sur ces niveaux selon les règles de remplissage indiquées par les flèches.

Les nombres maximaux d'électrons par sous-couche sont :

s : 2 électrons p : 6 électrons
 d : 10 électrons f : 14 électrons

II.3. Règles de remplissage

Tout ce qui précède a pour but d'être capable d'écrire la structure électronique d'un atome dans son état fondamental, connaissant son numéro atomique ($Z \leq 18$). C'est la répartition de ses électrons sur les couches et sous-couches. On dit aussi *configuration électronique*.

Règles de remplissage

Pour l'atome dans son état le plus stable et jusqu'à 18 électrons^a :

- on remplit les **couches** dans l'ordre croissant ($n = 1, 2, 3$)
 - on remplit les **sous-couches** dans l'ordre $s \rightarrow p$
- On aura donc l'ordre suivant : $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p$

^a. au-delà de 18 électrons, les règles de remplissage changent et ne seront pas à connaître.

Quelques exemples :

Structure électronique du carbone ($Z=6$) : $1s^2 2s^2 2p^2$

Structure électronique du magnésium ($Z=12$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Structure électronique du manganèse ($Z=25$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$

Ion sulfure S^{2-} : $Z = 16$ mais il a 2 électrons supplémentaires : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Ion aluminium Al^{3+} : $Z = 13$ mais il a 3 électrons en moins : $1s^2 2s^2 2p^6$

Électrons de valence : ce sont les électrons contenus dans la **dernière couche électronique** de l'atome.

II.4. Stabilité et structure électronique

Un atome (ou un ion) est plus stable si sa **couche externe** est **saturée**. C'est le cas des **gaz nobles** (dernière colonne du tableau périodique).

Par des réactions chimiques, un atome instable peut devenir plus stable en gagnant ou en perdant des électrons, de manière à **remplir sa couche externe**.

Exemples :

- Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$) est plus stable que F ($1s^2 2s^2 2p^5$).
- Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^6$) est plus stable que Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$).

III. Tableau périodique des éléments

III.1. Construction du tableau périodique

Les éléments sont ordonnés par **numéro atomique croissant**.

Les éléments d'une **même colonne** présentent des **propriétés chimiques similaires**.

La version la plus courante du tableau périodique dispose de 18 colonnes et 7 lignes (Fig. 5).

Les lignes des lanthanides et actinides sont généralement décalées en bas du tableau pour éviter un tableau trop long.

III.2. Structure du tableau périodique

La structure traduit l'ordre de remplissage des sous-couches électroniques : une nouvelle ligne commence à chaque changement de couche électronique.

Elle présente une structure en *blocs*, chaque bloc correspondant au remplissage d'une *sous-couche* *s*, *p*, *d* ou *f*.

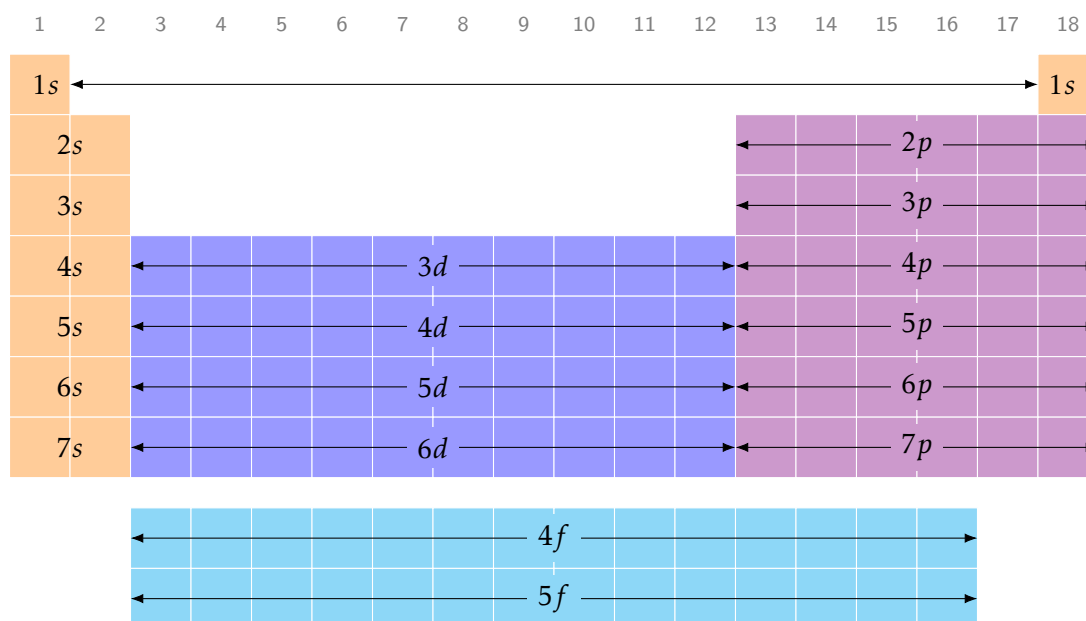


FIG. 5 – Les blocs dans le tableau périodique. Le nombre de colonnes de chaque bloc correspond au nombre maximal d'électrons dans la sous-couche correspondante : 2, 6, 10 et 14.

L'hélium ($1s^2$) possède une couche saturée : il est donc placé en dernière colonne.

Les lignes (ou périodes) Chaque ligne correspond à une *couche électronique*. Ainsi, les éléments d'une même ligne ont en commun **une même couche de valence**.

Les colonnes (ou familles) Les éléments d'une même colonne possèdent **une même dernière sous-couche**, c'est-à-dire un même état de remplissage de leur couche de valence.

III.3. Place d'un élément dans le tableau périodique

III.3.1. Position d'après la structure électronique

Exemple 1 : le magnésium ($Z=12$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Son **numéro de ligne** est

Son **numéro de colonne** est

Exemple 2 : le silicium ($Z=14$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Son **numéro de ligne** est **3**, car le *plus grand nombre quantique principal* est 3.

Son **numéro de colonne** est **14** : il est dans la 2^e colonne du bloc *p*, donc après le bloc *s* (2 colonnes) et le bloc *d* (10 colonnes) : $2 + 10 + 2 = 14^{\text{e}}$ colonne.

III.3.2. Structure électronique d'après la position

L'azote ${}_7\text{N}$ se trouve dans la 2^e ligne et la 15^e colonne. Quelle est sa structure électronique ?

IV. Édifices covalents

IV.1. Formule de Lewis des atomes

La formule de LEWIS d'un atome ne fait apparaître que **les électrons de la couche de valence**.

Les électrons célibataires sont représentés par des **points •**

Les doublets non-liants sont représentés par des **traits —**

TAB. 2 – Formules de Lewis des atomes courants, et leur valence.

atome	structure électronique	nombre d'électrons de valence	formule de Lewis	valence
hydrogène	$1s^1$		$H\cdot$	
carbone	$1s^2 2s^2 2p^2$		$\cdot\dot{C}\cdot$	
oxygène	$1s^2 2s^2 2p^4$		$\cdot\ddot{O}\cdot$	
azote	$1s^2 2s^2 2p^3$		$\cdot\ddot{N}\cdot$	
chlore	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$		$ \ddot{Cl}\cdot$	

Remarque.

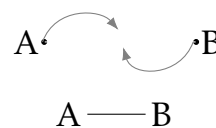
La disposition des points et des traits autour de la lettre n'a pas d'importance : $|\ddot{N}\cdot$ $\cdot\ddot{O}\cdot$

La **valence** d'un atome est le **nombre de liaisons qu'il est capable de former**. Elle correspond au **nombre d'électrons célibataires** dans la formule de LEWIS.

IV.2. Formule de Lewis des molécules

IV.2.1. Principe de formation de la liaison covalente

Deux atomes A et B créent une liaison covalente en mettant en commun un électron célibataire chacun, situé sur leur couche de valence.



IV.2.2. Règles de stabilité

Ces règles permettent de prévoir comment vont s'associer les atomes, en devenant plus stables que lorsqu'ils sont isolés.

Stabilité des couches saturées. Un atome a tendance à être plus stable si sa **couche de valence** est **saturée**, comme celle du gaz noble le plus proche de lui dans le tableau périodique.

Règle du duet. Les atomes H, Li et Be deviennent plus stables en ayant **2 électrons** sur leur couche de valence (sous-couche 1s ou 2s saturée).

Règle de l'octet. Les autres atomes de la 2^e période du tableau périodique deviennent plus stables en ayant **8 électrons** sur leur couche de valence (couche 2 saturée).

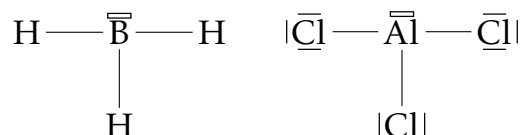
IV.2.3. Quelques exemples

$\text{O} \cdot \cdot \text{O}$ $\text{O}=\text{O}$	$\text{H} \cdot \cdot \text{O} \cdot \cdot \text{H}$ $\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\text{O} \cdot \cdot \text{C} \cdot \cdot \text{O}$ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
$\text{H}-\text{N}-\text{H}$ H	$\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$ H	$\text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ H

IV.3. Exceptions à la règle de l'octet

Atomes hypervalents. Le phosphore et le soufre (voir TAB. 3) peuvent avoir une valence supérieure à celle prévue par leur structure électronique. Ils possèdent alors **plus de 8 électrons** sur leur couche de valence.

Les atomes à lacune électronique. Le bore B et l'aluminium Al ont une structure électronique en $ns^2 np^1$, ce qui conduirait à une valence 1. Or on constate qu'ils ont une valence 3 dans les molécules.



Comme pour le carbone, on l'explique en supposant le passage d'un électron ns sur la sous-couche np : $ns^1 np^2$

Avec une valence 3, B et Al ne peuvent pas suivre la règle de l'octet (6 électrons au lieu de 8). On représente parfois cet écart à la règle par une **lacune** $\equiv$. Des molécules comportant de tels atomes sont appelées des **acides de Lewis**.

Les radicaux.

Définition : les radicaux

Un radical est une espèce chimique comportant un **électron célibataire**.



Dans ce cas, l'atome n'est pas entouré de 8 électrons. Les radicaux sont très instables : ils réagissent très facilement.

TAB. 3 – Valence classique et hypervalence. Le phosphore peut adopter les valences 3 ou 5. Le soufre peut adopter les valences 2, 4 ou 6.

atome	structure électronique	Lewis	valence
phosphore	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	$\cdot\text{P}\cdot$	3
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$	$\cdot\ddot{\text{P}}\cdot$	5
soufre	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	$\cdot\ddot{\text{S}}\cdot$	2
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^1$	$\cdot\ddot{\text{S}}\cdot$	4
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^2$	$\cdot\ddot{\text{S}}\cdot$	6

IV.4. Les ions polyatomiques

Les anions (ions ayant gagné un ou plusieurs électrons) portent une charge **négative** ; l'électron supplémentaire rejoint les électrons de valence de l'atome **en s'appariant avec un électron célibataire**. **Les cations** ont perdu un ou plusieurs électrons, parmi leurs électrons de valence. Leur charge est positive.

TAB. 4 – Quelques exemples d'ions polyatomiques en formule de LEWIS (les ions carbonate et phosphate seront cherchés en exercices, et recopiés ici).

atome	ion seul	exemple d'ion polyatomique
		$\text{H}-\text{O}^-$
		carbonate
$\cdot\text{O}\cdot$	$\cdot\text{O}^-$	
		phosphate
$\cdot\text{O}\cdot$	$\cdot\text{O}^+$	$\text{I}\text{C}\equiv\text{O}^+$
$\cdot\text{N}\cdot$	$\cdot\text{N}^+$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}^+-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\cdot\text{N}\cdot$	$\cdot\text{N}^-$	$\text{H}-\text{N}^--\text{H}$
$\cdot\text{C}\cdot$	$\cdot\text{C}^-$	$\begin{array}{ccccc} & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}^- & - & \text{C}-\text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & \\ & & & \text{H} & \end{array}$

IV.5. Critères de stabilité des édifices covalents

La recherche d'une formule de Lewis peut prendre du temps. Pour éviter de partir dans de fausses pistes :

- ne jamais placer une charge électrique supérieure à 1 sur un atome.
- ne pas écrire une formule où les atomes forment un cycle (structure fermée).
- si plusieurs formules de Lewis semblent possibles, privilégier celle où les atomes suivent la règle de l'octet.