

Chapitre 1 : Atomistique

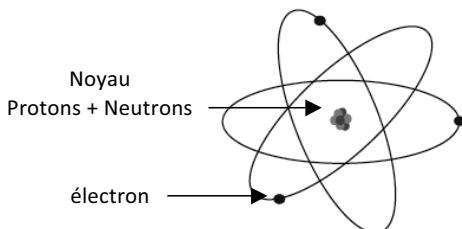
La chimie est la science de la matière et de sa transformation. Au cours de ce chapitre nous étudierons les « briques élémentaires » de la matière : les atomes.

Objectifs pour le concours

- Dans un premier temps nous exposerons les **généralités sur l'atome**.
- Puis nous étudierons la **structure électronique des atomes**.
- Enfin, nous nous intéresserons au **tableau périodique et aux propriétés des atomes**.

A- Généralités sur l'atome

Un atome est constitué d'un noyau autour duquel gravitent un ou plusieurs électrons. Le noyau de l'atome est composé de nucléons, les neutrons et les protons.



Un nucléide est noté ${}^A_Z X$: X est le nom du nucléide, A est le nombre de masse qui correspond au nombre de nucléons (neutrons et protons) et Z est le numéro atomique qui correspond au nombre de protons, mais aussi d'électrons.

On peut trouver le nombre de neutrons N par la formule $A = Z + N$ donc $N = A - Z$

Par exemple : ${}^{12}_6 C$; ${}^1_1 H$; ${}^{16}_8 O$

${}^{12}_6 C$, le carbone possède 6 électrons, 6 protons et $12 - 6 = 6$ neutrons.

Un atome étant électriquement neutre, il a le même nombre d'électrons que de protons puisque ceux-ci sont de charge opposée.

Ce tableau regroupe les principales caractéristiques des particules élémentaires :

		Masse (en kg)	Charge (en C)	Taille (en m)
Noyau	Neutron	$1,6749 \cdot 10^{-27} = 1839 \text{ me}$	0	10^{-15}
	Proton	$1,6726 \cdot 10^{-27} = 1836 \text{ me}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	
Électrons		$9,1094 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	10^{-10} 1\AA

Comme le montre ce tableau, **la masse** est principalement contenue **dans le noyau** et le **volume** de l'atome est principalement dû à la taille du **cortège électronique**.

L'unité de masse atomique (u) est l'unité pratique de mesure du poids d'un atome, la référence est l'atome $^{12}_6\text{C}$ qui pèse 12u. On estime ainsi que $1\text{u} \sim \mathbf{m}_{\text{proton}} \sim \mathbf{m}_{\text{neutron}}$.

On peut ainsi définir le **nombre d'Avogadro** qui est le nombre d'atomes de $^{12}_6\text{C}$ contenus dans 12 grammes de $^{12}_6\text{C}$: $N_A = 6,022,10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Une mole est composée de $6,022 \cdot 10^{23}$ entités (molécules, atomes etc...).

La masse molaire M d'une entité est la masse d'une mole de cette entité : pour une mole d'atome ^{A_Z}X $M \sim A \text{ g.mol}^{-1}$.

Par exemple : $M(^{12}_6\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(^{14}_7\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$

Les isotopes d'un élément sont des nucléides qui ont le même numéro atomique (Z), mais des nombres de masse (A) différents.

Z, le nombre de protons permet d'identifier la nature de l'élément et donc ses propriétés chimiques.

Des isotopes ont donc un même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons.

Par exemple : $^{12}_6\text{C}$; $^{13}_6\text{C}$; $^{14}_6\text{C}$

Le $^{12}_6\text{C}$ a 6 neutrons, $^{13}_6\text{C}$ a 7 neutrons et $^{14}_6\text{C}$ a 8 neutrons.

Ainsi, **la masse atomique moyenne** d'un élément est la masse molaire moyenne pondérée de cet élément en u.m.a ou en g.mol⁻¹ :

$$M = \sum \frac{\tau_i M_i}{\sum \tau_i}.$$

Où τ_i est la proportion relative d'un isotope et M_i sa masse molaire.

Par exemple : il existe deux principaux isotopes naturels du brome, le ^{79}Br et le ^{81}Br avec des abondances respectives de 50% chacun : $M = 0,5 \times 79 + 0,5 \times 81 = 80 \text{ g.mol}^{-1}$.

Dans le cas d'une molécule, la masse molaire de cette molécule est la somme de la masse molaire de chacun des atomes qui la compose.

Par exemple : la masse molaire de l'eau est $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times M(\text{H}) + M(\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$

B- Structure électronique de l'atome

De nombreuses modélisations de la structure électronique des atomes ont été proposées au cours de l'histoire, nous ne verrons que les deux plus récentes qu'il faut absolument connaître.

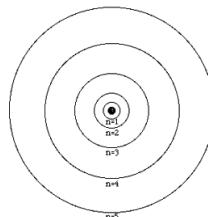
I- Modèle de Bohr

Ce modèle ne s'applique qu'aux atomes **mono électriques**, donc l'atome d'hydrogène et les **hydrogénoides**, c'est-à-dire les ions qui n'ont qu'un seul électron (He^+ , Li^{2+} ...).

Dans ce modèle, Bohr postule que l'électron ne peut se situer que sur certaines orbites autour de l'atome dans lesquelles l'électron a une énergie précise. L'électron ne peut passer d'une orbite à une autre qu'en absorbant de l'énergie (absorption ou excitation) ou en émettant de l'énergie (émission ou désexcitation).

On numérote les couches grâce **au nombre quantique n** qui permet de déterminer sur quelle couche l'électron se trouve. La couche la plus proche du noyau, et donc la plus stable énergétiquement, est la couche numéro 1 ($n = 1$), lorsqu'il est sur cette couche l'électron est dans son état fondamental.

Le nombre quantique n est un entier naturel, c'est-à-dire qu'il prend toutes les valeurs entières de 1 à l'infini : $n = 0 ; 1 ; 2 \dots$



Les rayons des orbites ne peuvent prendre que certaines valeurs r_n

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2}$$

Avec n le nombre quantique, ϵ_0 la permisivité diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), h la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$), m_e la masse de l'électron ($m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$), e la charge de l'électron ($e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

$$\text{Ainsi } r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \approx 0,53 \text{ \AA} \quad (1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m})$$

Et on peut donc généraliser :

$$r_n \approx n^2 \times 0,53 \text{ \AA}$$

Le rayon r_1 est nommé rayon de Bohr.

L'énergie d'un électron sur la couche n a une énergie E_n :

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \cdot \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \approx -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2}$$

Pour l'atome d'hydrogène, $Z = 1$ donc $E_n = -13,6 \cdot \frac{1}{n^2}$

Ces énergies sont exprimées en électron volt (eV) avec $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

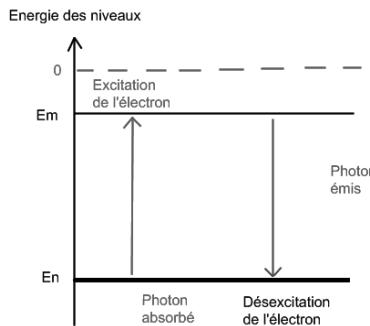
Par exemple : pour l'atome d'hydrogène $E_1 = -13,6 \text{ eV}$, $E_2 = -3,4 \text{ eV}$

La transition d'un état moins excité vers un état plus excité se fait par **absorption** d'un photon d'énergie bien précise, il faut que ce photon ait exactement l'énergie correspondant à la différence d'énergie entre les deux niveaux :

$$\Delta E = h \cdot v = h \cdot c / \lambda$$

Où h est la constante de Planck, v la fréquence du photon (en Hz), c la vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) et λ la longueur d'onde du photon (en m).

De la même manière, la transition d'un état excité vers un état moins excité se fait par **émission** d'un photon d'énergie bien précise : $\Delta E = h \cdot v = h \cdot c / \lambda$



Par exemple : Pour passer de la couche 1 à la couche 2, on a $\Delta E = 10,2 \text{ eV}$, la longueur d'onde du photon incident est de $\lambda = h.c / \Delta E = (6,626 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8) / (10,2 \times 1,6 \cdot 10^{-19}) = 121 \text{ nm}$.

Attention ! Il faut convertir l'énergie en Joules (1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)

Lorsque n tend vers l'infini, l'électron n'est plus en interaction avec le noyau, il y a donc ionisation. Pour effectuer cette ionisation, on estime que l'électron était dans son état fondamental E_1 , **l'énergie d'ionisation** E_i s'exprime :

$$E_i = E_\infty - E_1 = 0 - E_1 \text{ d'où } E_i = -E_1$$

Attention cette énergie d'ionisation est toujours positive.

Par exemple, l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène est $E_i = 13,6 \text{ eV}$.

II- Modèle de Schrödinger

Ce modèle s'applique aux atomes **poly électroniques** et fait intervenir quatre nombres quantiques pour décrire les électrons :

- Nous avons déjà vu **n**, le **nombre quantique principal** qui définit le numéro de la couche sur laquelle se trouve l'électron ainsi que son énergie. **n** est un entier naturel : $n = 1 ; 2 ; 3 \dots$
- **l, le nombre quantique secondaire** qui définit la sous-couche électronique et décrit la forme de l'orbitale dans laquelle se trouve l'électron : $0 \leq l \leq n-1$:

l =	0	1	2	3
Sous-couche	s	p	d	f

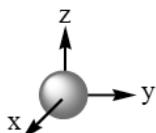
- **m_l , le nombre quantique magnétique** qui définit l'orientation de l'orbitale dans le champ magnétique : $-l \leq m_l \leq +l$, il permet de trouver le nombre d'orbitales par sous-couche :

l =	0	1	2	3
$m_l =$	0	-1 ; 0 ; 1	-2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2	-3 ; -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 ; 3
Nombre d'orbitales	1 orbitale s	3 orbitales p	5 orbitales d	7 orbitales f

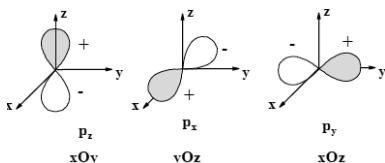
- **m_s , le nombre quantique de spin** qui décrit la rotation de l'électron sur lui-même : $s = + \frac{1}{2} ; - \frac{1}{2}$

Les trois premiers nombres définissent une orbitale atomique $\psi(n, l, m)$, et cette fonction d'onde $\psi(n, l, m)$ permet de définir la probabilité de présence de l'électron : $\psi^2 = P(\text{présence})$. **C'est le volume dans lequel on aura 95% de chances de trouver l'électron, selon le nombre l ces orbitales auront des formes différentes :**

- Pour l'orbitale s, $l = 0$



- Pour les orbitales p, $l = 1$ le signe + ou - est le signe de la fonction d'onde.



On représente aussi des orbitales par des cases regroupées en sous-couches, **les cases quantiques** :

Sous-couche	s	p	d	f
Orbitales	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>

A partir de ces nombres quantiques, on peut énoncer la **configuration électronique** des atomes en utilisant 2 principes :

- **Le principe d'exclusion de Pauli** : Dans un atome, il ne peut y avoir deux électrons avec les 4 mêmes nombres quantiques.

Ainsi, dans une orbitale ψ définie par les trois mêmes nombres quantiques, il ne peut y avoir au maximum que deux électrons, donc par sous-couche, on a au maximum :

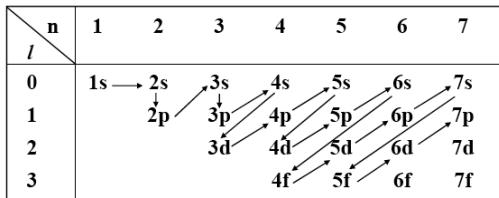
Sous-couche	S	p	d	f
Nombre maximal d'électrons	2	6	10	14

Et par couche on a au maximum :

Couche	1	2	3	4
Sous-couches présentes	s	s, p	s, p, d	s, p, d, f
Nombre maximal d'électrons	2	8	18	32

$$\text{Nombre maximum d'électrons par couches} = 2n^2$$

- **Le principe de Klechkowski** : l'ordre de remplissage des sous-couches se fait à partir de la moins énergétique vers la plus énergétique, l'énergie des sous-couches est définie à partir du $(n + l)$ minimal et en cas d'égalité le n le plus petit l'emporte :



Par exemple : Comparons 4s et 3d, pour 4s $(n + l) = 4 + 0 = 4$, pour 3d $(n + l) = 3 + 2 = 5$ donc la 4s est avant la 3d. Comparons à présent 3d et 4 p, pour 3d $(n + l) = 3 + 2 = 5$, pour 4p $(n + l) = 4 + 1 = 5$ en cas d'égalité le n le plus petit l'emporte donc 3d avant 4p.

Par exemple : ${}_8\text{O}$ $1s^2, 2s^2, 2p^4$:

Le chiffre en exposant montre le nombre d'électrons dans la sous-couche, il ne doit pas dépasser le nombre maximal d'électrons dans la sous-couche et la somme de tout ces chiffres doit être égale à Z.

Les électrons externes sont nommés **électrons de valence** et sont à la base de la réactivité chimique des atomes. Par opposition, les autres électrons s'appellent **électrons de cœur**.

Il existe 3 cas pour dénombrer les électrons de valences :

- **n ≤ 3** : exemple ${}_8\text{O}$: $1s^2, 2s^2, 2p^4$ les électrons de valence sont sur la couche de n plus élevée, ici 6.
- **n ≥ 3 avec d dernière orbitale remplie** : ${}_{30}\text{Zn}$ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$ les électrons de valence appartiennent à la ns et la (n - 1)d, ici 12.
- **n ≥ 3 avec p dernière orbitale remplie** : ${}_{35}\text{Br}$ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^5$ les électrons de valence appartiennent à la ns et la np, la (n - 1) d pleine n'est pas représentée, ici 7.

Seuls les électrons de valence sont représentés dans les cases quantiques, cette représentation est régie par la **règle de Hund** : dans une sous-couche les électrons se répartissent au maximum avec des spins parallèles.

Par exemple : ${}_8\text{O}$: $1s^2, 2s^2, 2p^4$  et non  qui est faux !

Il est à noter qu'il existe 2 exceptions à la règle de Klechkowski, la famille du Chrome et la famille du Cuivre :

${}_{24}\text{Cr}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^4$ qui devient $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1, 3d^5$

${}_{29}\text{Cu}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^9$ qui devient $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1, 3d^{10}$

Ces deux exceptions s'expliquent par la plus grande stabilité des orbitales d lorsqu'elles sont pleines ou à moitié pleine (symétriques).

Les ions sont des atomes qui ont un défaut (cation) ou un excès d'électrons (anion) :

- Pour les anions, on ajoute à Z le nombre d'électrons excédentaires pour faire la configuration électronique : ${}_{9}\text{F}^-$ $1s^2, 2s^2, 2p^6 10$ électrons.
- Pour les cations qui n'ont pas de couche d partiellement remplie, on enlève le nombre d'électrons en défaut à Z : ${}_{11}\text{Na}^+$ $1s^2, 2s^2, 2p^6 10$ électrons.
- Pour les cations qui ont une couche d partiellement remplie, **on enlève d'abord les électrons de la sous-couche s puis éventuellement ceux de la sous-couche d** :
 ${}_{29}\text{Cu}^+$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^9, 4s^0$: 28 électrons.
 ${}_{29}\text{Cu}^{2+}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^8, 4s^0$: 27 électrons.

C- Le tableau périodique des éléments

Les éléments sont disposés dans le tableau et classés par Z croissant :

		Bloc s		Séries de transition														Bloc p
																		ns ² np ⁶
																		He
1	H																	
2	Li	Be																
3	Na	Mg																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	⁵⁷ La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	⁸⁹ Ac															ni ^x
				⁵⁸ La	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Bloc f
				⁸⁹ Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	¹⁰³ Lr

Dans le tableau périodique une ligne s'appelle **période**, tous les éléments de la même période ont **le même n terminal**. Une colonne s'appelle **famille**, tous les éléments de la même famille ont **la même configuration électronique externe**, donc **le même nombre d'électrons de valence** et ont par conséquent **des propriétés chimiques voisines**. Il est nécessaire de retenir les éléments des 3 premières lignes ainsi que les noms et caractéristiques des familles suivantes :

- **Les alcalins**, configuration externe en ns^1 auront tendance à perdre un électron.
- **Les alcalino-terreux**, configuration externe en ns^2 auront tendance à perdre deux électrons.
- **Les halogènes**, configuration externe en $ns^2 np^5$ auront tendance à gagner un électron.
- **Les gaz rares**, configuration externe en $ns^2 np^6$ ne se lient pas et ne perdent ni ne gagnent d'électrons.

Les atomes ont 4 caractéristiques qui varient selon leur emplacement dans le tableau périodique :

- **Le rayon atomique**
- **L'énergie d'ionisation**
- **L'affinité électronique**
- **L'électronégativité**

I- Rayon atomique

Le rayon atomique augmente de haut en bas dans une famille. Plus il y a de couches électroniques, plus le rayon atomique est élevé.

$$r(Br) > r(F)$$

Le rayon atomique augmente de droite à gauche dans une période. Plus le noyau est chargé, plus il attire les électrons périphériques et plus il sera compact donc petit.

$$r(F) < r(Li)$$

Le rayon d'un anion est supérieur à celui d'un atome neutre qui est lui-même supérieur à celui d'un cation :

$$r(A^-) > r(A) > r(A^+)$$

