

# Chapitre 1- Structure de l'atome

Lucrèce, il y a plus de deux mille ans, avait conclu par le seul raisonnement que l'atome est la plus petite fraction possible de matière qui garde encore ses propriétés.

On sait maintenant que l'atome est constitué par l'association de 3 composants : les 2 nucléons constitutifs du noyau atomique et de masses très voisines, proton (de charge  $\oplus$ ) et neutron non chargé, et l'électron (charge  $\ominus$ , masse très faible).

Alors que les nucléons sont eux mêmes composés de particules élémentaires dont la liste n'est sans doute pas encore close, les propriétés chimiques des atomes dépendent essentiellement de la configuration électronique qui définit la localisation dans l'espace, et donc l'énergie, de chacun de leurs électrons.

Les électrons se répartissent sur plusieurs couches successives où ils gravitent autour du noyau. Dans la théorie ondulatoire moderne, les électrons n'occupent pas une orbite déterminée, une ligne, mais un volume de l'espace limité par une surface où la densité électronique est définie : c'est l'orbitale, où la **probabilité** de présence de l'électron est fixe (la probabilité de 95 % est celle choisie).

Chaque couche d'électrons ne peut contenir qu'un nombre limité d'électrons qui vont donc, suivant leur nombre, se répartir sur plusieurs couches. Les couches internes sont saturées en électrons.

Si la couche la plus périphérique est également saturée en électrons, l'atome est stable, et donc dénué de réactivité chimique.

Si la couche la plus périphérique est non saturée, incomplète, l'atome va s'associer à d'autres atomes non saturés en électrons, permettant de compléter leurs couches périphériques et de se stabiliser : c'est là l'origine des propriétés chimiques.

Plus précisément, c'est la configuration électronique de la couche la plus externe qui commande les propriétés chimiques.

118 éléments, chacun constituant une famille d'atomes, sont actuellement connus et décrits dans le tableau simplifié de classification périodique des éléments, limité ici essentiellement aux éléments rencontrés en chimie du vivant (Figure 2). Chaque élément est inscrit dans une case, dont le nom est symbolisé par des lettres, les cases sont réparties dans un tableau où sont définies des colonnes verticales (ou groupes) ainsi que des lignes horizontales (nommées niveaux, couches ou périodes).

Plusieurs caractéristiques de l'élément sont mentionnées dans sa case : masse atomique (ou nombre de masse) A, numéro atomique Z donnant le nombre d'électrons égal au nombre de protons. La valeur A-Z donne le nombre de neutrons.

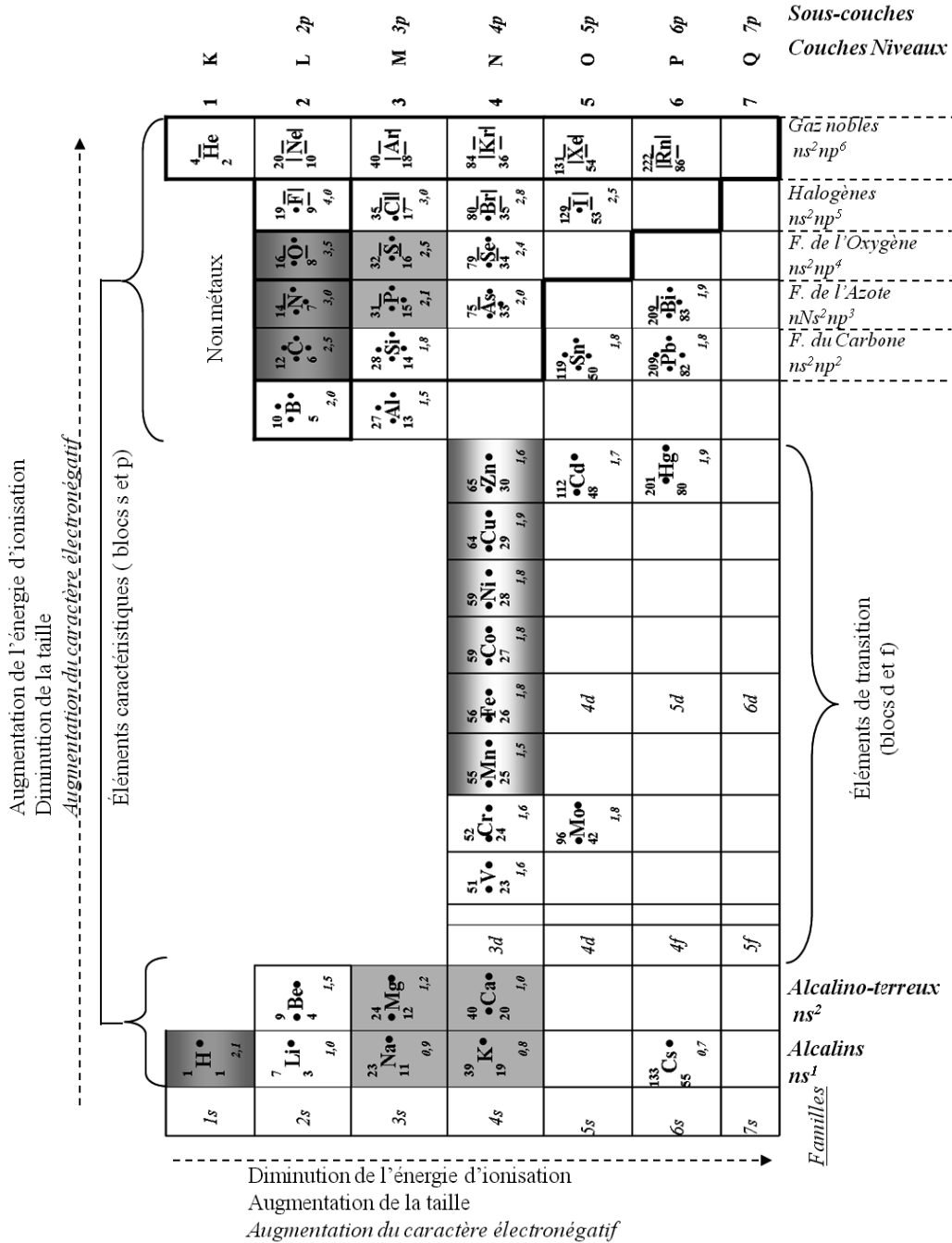


Figure 2 : classification périodique des éléments

Les cases contiennent également d'autres valeurs de constantes utiles, dont nous ne citons ici que celles de l'électronégativité (écrite en bas à droite), explicitée plus loin, avec la valeur de Z (écrite en bas à gauche) et de A (écrite en haut à gauche). Notons que la position de ces paramètres dans chaque case n'est pas codifiée, et doit être toujours précisée.

**Exemple: cas du carbone C.**

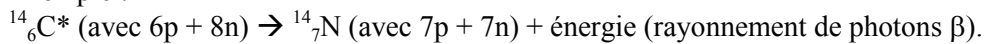
$^{12}\text{C}$  signifie que N atomes (où N = nombre d'Avogadro =  $6,023 \times 10^{23}$ ) ont une masse de 12 g. La masse d'un atome de  $^{12}\text{C}$  vaudra donc 12 unités de masse atomique = 12 uma. L'unité de masse atomique (l'uma) vaudra donc  $1 \text{ g} / 6,023 \times 10^{23} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g}$ . La masse du proton ou du neutron vaut 1 uma, la masse de l'électron est négligeable.

De même  ${}_6\text{C}$  donne le nombre d'électrons et de protons porteurs chacun de 6 unités de charge élémentaire q (avec  $q = 1,6 \times 10^{-19}$  coulombs) ces charges étant  $\ominus$  pour les électrons et  $\oplus$  pour les protons, les neutrons étant neutres.

**Les isotopes sont des atomes constitutifs d'une famille d'un même élément** (même Z) portant un nombre de neutrons (de valeur A-Z) différent.

Si le rapport (x neutrons n) / (y protons p) = 1, l'atome est stable. Au dessus de 1, il tend à devenir instable et devient radioactif pour un rapport qui s'approche de 1,5 (cas des isotopes « lourds »  $^{13}_6\text{C}$  et  $^{14}_6\text{C}^*$ , seul radioactif et noté \*, ainsi que  $^2_1\text{H}$  deutérium et  $^3_1\text{H}^*$  tritium).

Exemple :



Plusieurs milliers d'isotopes sont maintenant connus. En général, à chaque élément correspondent ainsi plusieurs atomes naturels dont l'un est le plus souvent largement majoritaire. Ainsi, alors que 30 isotopes de l'iode I sont connus, seul l'isotope stable  $^{127}\text{I}$  est naturel.

## I. Classification périodique des éléments

De gauche à droite du tableau, on distingue les métaux puis les non métaux (séparés par un trait épais) et, dans la colonne la plus à droite, les gaz rares.

96 % de la masse du corps humain sont constitués des 4 atomes carbone C, hydrogène H, oxygène O et azote N. 7 autres éléments constituent l'essentiel des 4 % restants (sodium Na, potassium K, magnésium Mg, calcium Ca, phosphore P, soufre S et chlore Cl), 12 autres enfin sont à l'état de traces mais pourtant indispensables à la vie.

Autrement dit, 11 éléments seulement représentent 99,9 % de la masse du corps humain.

De nombreuses informations de première importance figurent dans le tableau de classification.

Considérons d'abord la visualisation des électrons de la couche la plus périphérique en lisant le tableau normalement, de gauche à droite et de haut en bas. A chaque élément successif correspond un électron supplémentaire, qui va compléter la couche périphérique.

De l'hydrogène H à l'hélium He on aboutit à une couche **saturée** en électrons (2 électrons). He est donc dénué de réactivité chimique et figure dans une colonne ultime, celle des gaz rares.

L'élément avec 1 électron supplémentaire (avec  $Z = 3$ ) figure donc sur une 2<sup>e</sup> ligne symbolisant une 2<sup>e</sup> couche dans l'espace périphérique. Le lithium Li a ainsi 3 électrons dont 2 sur la 1<sup>re</sup> couche et 1 sur la 2<sup>e</sup> couche.

La 2<sup>e</sup> couche va ensuite se remplir progressivement à chaque nouvel élément, jusqu'à saturation, obtenue avec 8 électrons périphériques (→ néon Ne).

La 3<sup>e</sup> période se constitue successivement de la même façon pour aboutir à l'argon Ar où les 8 électrons périphériques saturent la 3<sup>e</sup> couche.

Avec le potassium K puis le calcium Ca une 4<sup>e</sup> couche ou période est impliquée.

Avant de citer les éléments qui suivent dans le tableau et qui *semblent* ne pas répondre aux mêmes règles, il faut maintenant préciser comment se répartissent entre eux les électrons d'une même couche, comment ils se distinguent.

## II. Différentes représentations de la configuration électronique

### 1. Représentation par symboles quantiques et cases quantiques

Une case quantique représente une orbitale atomique, le volume occupé par un électron avec 95 % de probabilité. Une orbitale est caractérisée par 4 grandeurs : sa dimension, sa forme, son orientation dans l'espace, et enfin le mouvement de l'électron à l'intérieur de l'orbitale.

- chaque période est d'abord caractérisée par  $n$ , le nombre quantique principal qui fixe la **dimension** de l'orbitale autour du noyau.  $n$  est un nombre entier différent de 0. L'état d'énergie le plus bas (*c'est-à-dire le plus stable*) correspond à  $n = 1$ , il augmente proportionnellement à  $n$ .

- le nombre quantique angulaire (ou orbital, ou encore azimutal)  $l$  détermine la **forme** de l'orbitale. Ses valeurs sont 0 et  $n-1$ . Ces sous niveaux énergétiques, ces sous couches de l'espace, sont désignées dans l'ordre croissant d'énergie par une lettre **s, p, d, f** (pour les distinguer des nombres définissant les valeurs de  $n$ ).

- le nombre quantique magnétique  $m$  fixe l'**orientation** dans l'espace de l'orbitale;  $m$  varie de  $-l$  à  $+l$  par grandeur entière en incluant 0.

- le 4<sup>e</sup> nombre quantique  $s$ , ou spin, *pourrait* désigner la rotation de l'électron sur lui-même, comme une toupie, qui ne prendrait donc que l'une des 2 valeurs possibles  $\pm 1/2$  : mais, dans la théorie quantique, le spin est une grandeur intrinsèque de *toutes* les particules (comme la charge, la masse) valant alors 1 (photons),  $1/2$  (protons, neutrons, de même que leurs constituants les quarks, et les électrons) ou 0 (pions, qui sont les véhicules de la force nucléaire entre les nucléons dans l'atome).

Le nombre maximal d'électrons par sous couche de chaque période est indiqué figure 3.

$n$	$l$	$M$	$s$	Nombre maximum d'électrons	Sous-couche
K ou 1	s	0 $\uparrow\downarrow$	+1/2 -1/2	2 = 2 = 2 x 1 <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup>
L ou 2	s	0 $\uparrow\downarrow$	+1/2 -1/2	2 } 6 } 8 = 2 x 2 <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
	p	-1, 0, +1 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	+1/2 -1/2		
M ou 3	s	0	+1/2 -1/2	2 } 6 } 10 } 18 = 2 x 3 <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>
	p	-1, 0, +1	+1/2 -1/2		
	d	-2, -1, 0, +1, +2	+1/2 -1/2		
N ou 4	s	0	+1/2 -1/2	2 } 6 } 10 } 14 } 32 = 2 x 4 <sup>2</sup>	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup>
	p	-1, 0, +1	+1/2 -1/2		
	d	-2, -1, 0, +1, +2	+1/2 -1/2		
	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	+1/2 -1/2		

**Figure 3** : représentation ordonnée de la configuration électronique.

La position de chaque électron est donc caractérisée par la valeur de chaque nombre quantique et peut être symbolisée par une flèche montante ou descendante suivant la valeur du spin ( $\pm 1/2$ ) dans une case qui sera saturée par 2 électrons antiparallèles (1 case par valeur de  $m$ ), la case représentant l'orbitale.

La case quantique appartient à une sous couche définie par le nombre quantique  $l$  désigné par l'une des lettres s, p, d ou f. La règle de Pauli précise que deux électrons ne peuvent pas avoir leurs 4 nombres quantiques identiques.

Retenons que : 1 case quantique représente 1 orbitale.

La figure 4 donne quelques exemples de représentation de la configuration électronique d'éléments dans l'état fondamental (c'est-à-dire, avant toute réaction avec d'autres atomes).







L'écriture des cases quantiques se fait par remplissage progressif de sorte que **soit obtenu l'état de plus basse énergie, c'est à dire le plus stable.**

De ce point de vue, si plusieurs orbitales de même énergie (désignées p, d ou f) sont disponibles, l'état de plus basse énergie correspond à l'utilisation du nombre maximal d'orbitales (règle de Hund) (ex : carbone C, azote N et oxygène O).

L'écriture  $2s^1$  signifie que la sous-couche s de la 2<sup>e</sup> période contient 1 électron : c'est la couche périphérique du lithium (voir tableau de classification).

L'écriture  $2s^2 2p^3$  désigne la couche périphérique de l'azote N avec les 2 électrons de la sous-couche 2s et les 3 électrons de la sous-couche 2p.

La figure 4 donne les configurations électroniques ordonnées des éléments.

Elément	Représentation par les cases quantiques	Représentation électronique de Lewis
Hydrogène	$\boxed{\downarrow}$ $1s^1$	 H•
Carbone	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\phantom{\uparrow}}$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$	 •• ••C•• ••C̄••
Azote	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^3$	 •• ••N̄••
Oxygène	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\phantom{\uparrow}}$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^4$	 •• ••Ō••
Chlore	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\phantom{\uparrow}}$ $\boxed{\phantom{\uparrow}}$ $\boxed{\phantom{\uparrow}}$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^5$	 •• ••Cl̄••
Sodium	$\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\phantom{\uparrow}}$ $\boxed{\phantom{\uparrow}}$ $\boxed{\phantom{\uparrow}}$ $\boxed{\phantom{\uparrow}}$ $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^1$	 Na•

$\boxed{\uparrow\downarrow}$  , •• , - : doublet non partagé, non liant, libre

Figure 4 : configuration électronique des atomes dans l'état fondamental

## 2. Représentation électronique de Lewis

Elle se limite à la couche périphérique, responsable des propriétés chimiques (Figure 5). A un doublet non liant correspond une case quantique de couche périphérique avec 2 électrons. Un électron libre correspond à une case quantique de couche périphérique avec 1 électron.

Nom	Z	Symbole	Configuration électronique
Hydrogène	1	H	$1s^1$
Hélium	2	He	$1s^2$
Lithium	3	Li	$[\text{He}]2s^1$
Béryllium	4	Be	$[\text{He}]2s^2$
Bore	5	B	$[\text{He}]2s^2 2p^1$
Carbone	6	C	$[\text{He}]2s^2 2p^2$
Azote	7	N	$[\text{He}]2s^2 2p^3$
Oxygène	8	O	$[\text{He}]2s^2 2p^4$
Fluor	9	F	$[\text{He}]2s^2 2p^5$
Néon	10	Ne	$[\text{He}]2s^2 2p^6$
Sodium	11	Na	$[\text{Ne}]3s^1$
Magnésium	12	Mg	$[\text{Ne}]3s^2$
Aluminium	13	Al	$[\text{Ne}]3s^2 3p^1$
Silicium	14	Si	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2$
Phosphore	15	P	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$
Soufre	16	S	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$
Chlore	17	Cl	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$
Argon	18	Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$
Potassium	19	K	$[\text{Ar}]4s^1$
Calcium	20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$
Scandium	21	Sc	$[\text{Ar}]3d^1 4s^2$
Titane	22	Ti	$[\text{Ar}]3d^2 4s^2$
Vanadium	23	V	$[\text{Ar}]3d^3 4s^2$
Chrome	24	Cr	$[\text{Ar}]3d^5 4s^1$
Manganèse	25	Mn	$[\text{Ar}]3d^5 4s^2$
Fer	26	Fe	$[\text{Ar}]3d^6 4s^2$
Cobalt	27	Co	$[\text{Ar}]3d^7 4s^2$
Nickel	28	Ni	$[\text{Ar}]3d^8 4s^2$
Cuivre	29	Cu	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$
Zinc	30	Zn	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$
Gallium	31	Ga	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$
Germanium	32	Ge	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^2$
Arsenic	33	As	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$
Sélénium	34	Se	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^4$
Brome	35	Br	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$
Krypton	36	Kr	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$

**Figure 5 :** configuration électronique des 36 premiers éléments (en encadré, les atomes essentiellement impliqués en biologie).

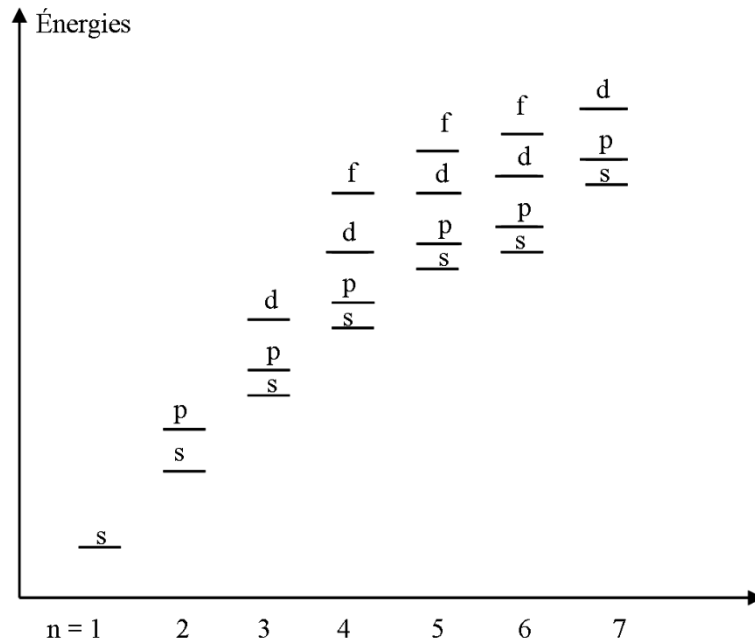
Le carbone C montre 2 représentations : l'une correspond à l'état fondamental (où les 4 électrons ne sont pas équivalents : 2 sont célibataires et les autres sont dans la même case ou orbitale et forment un « doublet » libre), l'autre correspond à l'état excité où les 4 électrons, tous célibataires, sont équivalents avec des propriétés hybrides. Cette apparente anomalie sera explicitée en détail dans l'étude des liaisons du carbone.

**Remarque :**

A partir de la 4<sup>e</sup> période (voir tableau de classification) le remplissage des couches et des sous couches *semble* présenter des anomalies, manifestées en particulier par les métaux de transitions.

Le remplissage se fait toujours par ordre d'énergie totale croissante, respectant la règle de stabilité maximale.

Comme l'illustre la figure 6, le niveau 3d se remplit avant le niveau 4p, le 4d avant le 5p, etc. Il en va de même pour les sous-couches f intervenant à partir de la 5<sup>e</sup> période (très peu impliquées en chimie du vivant).



**Figure 6 :** ordre de remplissage des couches électroniques

Deux exemples vont expliquer le cas particulier des métaux de transitions qui suivent ce principe. Quand la sous-couche 3d est à moitié saturée (avec 5 électrons), ou totalement saturée (avec 10 électrons), la distribution électronique est *symétrique, donc stabilisée* en présentant une énergie moindre : c'est le cas du chrome Cr et du cuivre Cu :

-au vanadium V ( $Z = 23$  de formule Ar  $3d^3 4s^2$ ) succède le Cr ( $Z = 24$  de formule Ar  $3d^5 4s^1$  et non Ar  $3d^4 4s^2$ ) : le remplissage des case d est homogène.

-au nickel Ni ( $Z = 28$  de formule Ar  $3d^8 4s^2$ ) succède le Cu ( $Z = 29$  de formule Ar  $3d^{10} 4s^1$  et non Ar  $3d^9 4s^2$ ) : le remplissage des case d est homogène.

Ces diverses anomalies reflètent les limites de l'approximation du concept d'orbitale. Nous retrouverons ultérieurement la 1<sup>re</sup> limite décrite pour le carbone C avec la notion plus générale d'hybridation des orbitales d'atomes au sein de molécules.