Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 1

Rappels sur la structure de la matière

I. Structure des atomes . . . 1
I.1. Description d'un atome . . . 1
I.2. Élément chimique . . . 1
I.3. Configuration électronique . . . 2
I.4. Tableau périodique des éléments . . . 3
I.5. Électronégativité . . . 4
II. Structure des molécules . . . 4
II.1. Liaison covalente . . . 4
II.2. Schéma de Lewis . . . 4
II.3. Polarité des molécules . . . 5
III. Modèle du cristal parfait . . . 6
III.1. Définitions . . . 6
III.2. Mailles élémentaires . . . 7
III.3. Masse volumique d'un cristal . . . 8
III.4. Exemples de cristaux . . . 8
IV. Interactions intermoléculaires et propriétés macroscopiques . . . 9
IV.1. Interactions de Van der Waals . . . 9
IV.2. Liaisons hydrogènes . . . 9
IV.3. Influence sur la température de changement d'état d'un corps purs . . . 10
IV.4. Solubilité . . . 10
IV.5. Miscibilité . . . 11

I. Structure des atomes

I.1. Description d'un atome

Un atome ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$ est constitué :

- d'un noyau de A **nucléons** (regroupant les protons et les neutrons), lui-même composé de :
  - Z **protons** de masse $m_\mathrm{p} = 1{,}675.10^{-27}\,\mathrm{kg}$ et de charge $+e = 1{,}6.10^{-19}\,\mathrm{C}$;
  - $(A-Z)$ **neutrons** de masse $m_\mathrm{n} = 1{,}672.10^{-27}\,\mathrm{kg}$ et de charge nulle ;
- d'un nuage électronique de Z **électrons** de masse $m_\mathrm{e} = 9{,}109.10^{-31}\,\mathrm{kg}$ et de charge $-e = -1{,}6.10^{-19}\,\mathrm{C}$.

En ordre de grandeur, on peut retenir que :

- la taille d'un noyau est de l'ordre de $10^{-15}\,\mathrm{m}$;
- la taille d'un nuage électronique, et donc d'un atome, est de l'ordre de $10^{-10}\,\mathrm{m}$.

Un atome est électriquement neutre, puisqu'il contient autant de protons que d'électrons. En captant ou cédant des électrons lors d'une transformation chimique, il devient alors un **ion**.

I.2. Élément chimique

Un **élément chimique** désigne l'ensemble des atomes et ions dont le noyau comporte le même nombre de protons, on lui attribue le **numéro atomique** Z.

Application :

> Donnons la constitution de ces trois espèces chimiques correspondant au même élément chimique de numéro atomique $Z = 1$: l'hydrogène ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$, le deutérium ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$ et l'ion hydrogène ${}^{1}_{1}\mathrm{H}^{+}$.

Deux espèces chimiques ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$ sont des **isotopes** si elles possèdent le même nombre de protons Z, mais un nombre de neutrons $(A-Z)$ différent. Par exemple, l'hydrogène ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ et le deutérium ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$ sont des isotopes.

I.3. Configuration électronique

Tous les électrons constituant le nuage électronique d'un atome dans son état fondamental ne possèdent pas la même énergie. En effet, on peut montrer à l'aide de la mécanique quantique que les électrons remplissent progressivement des couches, elles-mêmes constituées de sous-couches, d'énergie croissantes.

Pour les éléments de numéro atomique $Z \leqslant 18$, correspondant aux trois premières lignes du tableau périodique, les électrons peuvent remplir :

- la couche $n=1$ constituée de la sous-couche 1s ;
- la couche $n=2$ constituée des sous-couches 2s et 2p ;
- la couche $n=3$ constituée des sous-couches 3s et 3p.

Chaque sous-couche « s » peut accueillir 2 électrons au maximum, et chaque sous-couche « p » peut accueillir 6 électrons au maximum.

On présente la **configuration électronique** d'un atome en indiquant le nombre d'électrons sur chaque sous-couche remplie ou partiellement remplie, soit :

$$1\mathrm{s}^{\cdots}\ 2\mathrm{s}^{\cdots}\ 2\mathrm{p}^{\cdots}\ 3\mathrm{s}^{\cdots}\ 3\mathrm{p}^{\cdots}.$$

Application :

Donnons la configuration électronique de ${}_{2}\mathrm{He}$, ${}_{8}\mathrm{O}$ et ${}_{11}\mathrm{Na}$.

On distingue parmi les électrons d'un atome :

- les **électrons de valence** qui correspondent à ceux de la dernière couche n ;
- les **électrons de cœur** qui correspondent aux autres électrons.

On obtient ainsi pour les exemples précédents :

- ${}_{2}\mathrm{He}$ qui présente 2 électrons de valence $(1\mathrm{s}^2)$;
- ${}_{8}\mathrm{O}$ qui présente 6 électrons de valence $(2\mathrm{s}^2\ 2\mathrm{p}^4)$ et 2 électrons de cœur $(1\mathrm{s}^2)$;
- ${}_{11}\mathrm{Na}$ qui présente 1 électron de valence $(3\mathrm{s}^1)$ et 10 électrons de cœur $(1\mathrm{s}^2\ 2\mathrm{s}^2\ 2\mathrm{p}^6)$.

Pour gagner en stabilité électroniques, les atomes tendent à former des ions monoatomiques en captant ou en cédant des électrons afin de ne présenter que des couches saturées, ils obtiennent alors la configuration électronique du gaz noble le plus proche dans le tableau périodique.

On obtient ainsi pour les exemples précédents :

- ${}_{2}\mathrm{He}$ qui ne tend pas à former un ion car c'est un gaz noble ;
- ${}_{8}\mathrm{O}$ qui tend à capter 2 électrons pour former l'ion O^{2-} et ainsi obtenir la configuration électronique du gaz noble ${}_{10}\mathrm{Ne}$;
- ${}_{11}\mathrm{Na}$ qui tend à céder 1 électron pour former l'ion Na^{+} et ainsi obtenir la configuration électronique du gaz noble ${}_{10}\mathrm{Ne}$.

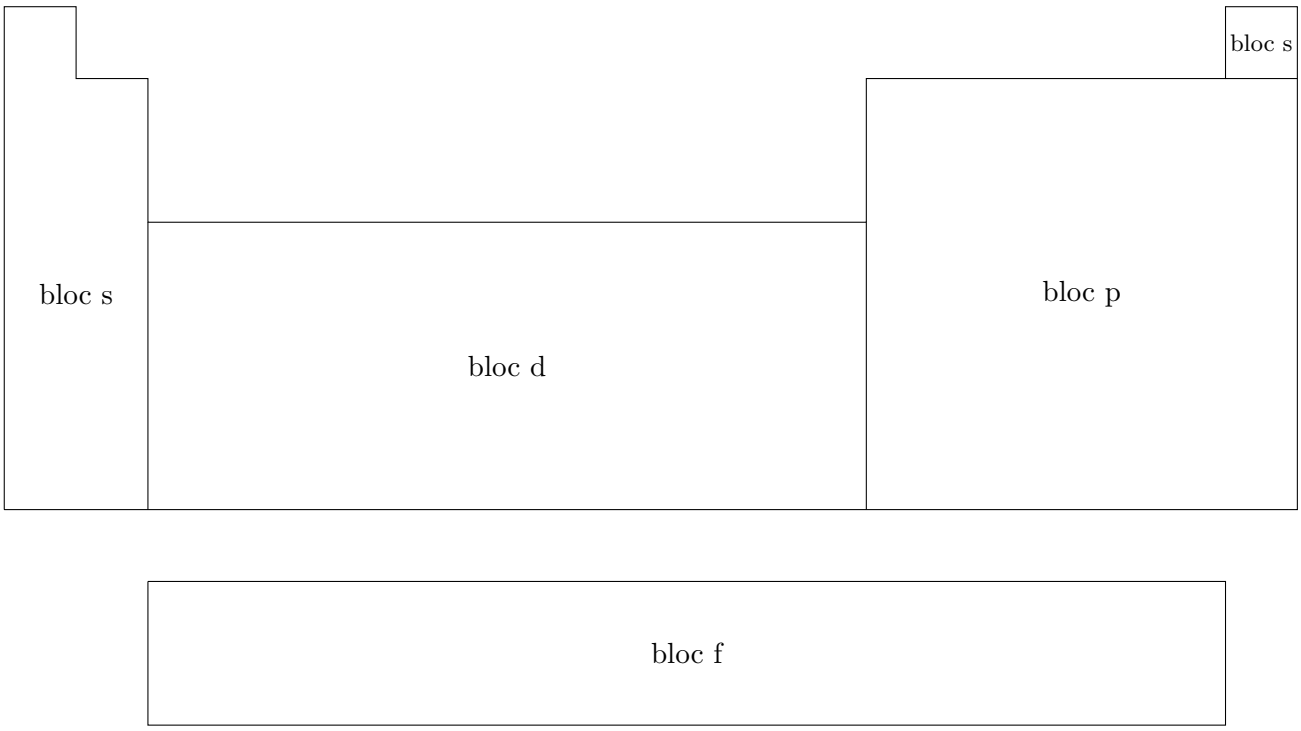
I.4. Tableau périodique des éléments

Le **tableau périodique des éléments** a été établi pour la première fois par Mendeleïev en 1869. Il a ensuite évolué jusqu'à atteindre sa forme définitive en 1945. Il comporte 118 éléments, classés par numéro atomique croissant.

Le tableau est constitué de 18 colonnes réparties en 3 blocs :

- le bloc s comprend 2 colonnes ;
- le bloc p comprend 6 colonnes ;
- le bloc d comprend 10 colonnes ;

auxquelles on ajoute les 15 colonnes du bloc f en-dessous.



- Chaque ligne du tableau correspond à une **période**, elle est constituée des éléments de même couche n pour leurs électrons de valence.
- Chaque colonne correspond à une **famille**, elle est constituée des éléments de même configuration électroniques pour leurs électrons de valence, qui présentent alors des propriétés chimiques similaires.

Application :

Déterminons l'emplacement de l'oxygène ${}_8\mathrm{O}$ dans le tableau périodique à partir de sa configuration électronique.

Parmi les différentes familles du tableau, on peut citer :

- les **alcalins** qui constituent la colonne 1 (à l'exception de l'hydrogène), dont la configuration électronique se termine par ns^1, et qui tendent à former un ion en cédant un électron ;
- les **halogènes** qui constituent la colonne 17, dont la configuration électronique se termine par np^5, et qui tendent à former un ion en captant un électron ;
- les **gaz nobles** qui constituent la colonne 18, dont la configuration électronique se termine par np^6, et qui sont très stables et ne tendent pas à réagir pour former un ion.

Il existe différentes phrases mnémotechniques permettant de retenir les éléments des trois premières lignes du tableau, comme par exemple :

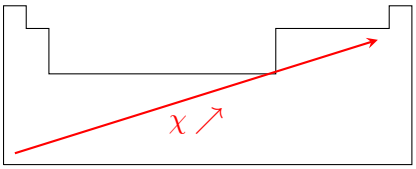
- **H He**
- **Li**li **Be**rce **B**oris **C**hez **N**otre **O**ncle **F**ernand **Ne**stor
- **Na**poléon **Mang**ea **All**ègrement **Six** **P**oulets **S**ans **Cl**aquer d'**Ar**gent

I.5. Électronégativité

L'**électronégativité** χ est une grandeur sans dimension qui caractérise la tendance d'un élément à attirer les électrons dans une liaison chimique.

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité, mais la plus connue est l'**échelle de Pauling**. L'électronégativité des différents éléments est alors comprise entre $\chi = 0{,}7$ (pour le francium ${}_{87}\text{Fr}$) et $\chi = 4{,}0$ (pour le fluor ${}_{9}\text{F}$). Elle n'est pas définie pour les gaz nobles, puisque ceux-ci ne réalisent pas de liaison chimique.

Da façon générale, l'électronégativité augmente en se déplaçant vers la **droite** et vers le **haut** dans le tableau périodique.



II. Structure des molécules

II.1. Liaison covalente

Une **liaison covalente** est une liaison chimique correspondant à la mise en commun de deux électrons de valence par deux atomes, il y a alors formation d'un **doublet liant**.

L'énergie d'une liaison covalente est de l'ordre de $100\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour rompre une telle liaison. On mesure par exemple :

- pour la liaison C–C dans l'éthane : $E_{\text{C–C}} = 348\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- pour la liaison C–O dans l'éthanol : $E_{\text{C–O}} = 360\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- pour la liaison C=O dans l'acétone : $E_{\text{C=O}} = 741\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

De façon générale, les liaisons covalentes permettent à un atome d'obtenir la configuration électronique du gaz noble le plus proche. On peut en particulier énoncer deux règles pour les éléments suivants :

- L'hydrogène ${}_{1}\text{H}$ vérifie la **règle du duet**, qui indique que cet élément tend à réaliser une unique liaison chimique afin d'obtenir la configuration électronique à 2 électrons de valence du gaz noble ${}_{2}\text{He}$.
- Le carbone ${}_{6}\text{C}$, l'azote ${}_{7}\text{N}$ et l'oxygène ${}_{8}\text{O}$ vérifient la **règle de l'octet**, qui indique que ces éléments tendent à réaliser une ou plusieurs liaisons chimiques afin d'obtenir la configuration électronique à 8 électrons de valence du gaz noble ${}_{10}\text{Ne}$, les électrons restants s'apparient alors deux à deux pour former des doublets d'électrons non liants.

II.2. Schéma de Lewis

Le **schéma de Lewis** d'un atome consiste à représenter ses électrons de valence et ses doublets non liants.

Il faut connaitre le schéma de Lewis des éléments suivants :

- L'hydrogène possède 1 électron de valence, il doit alors réaliser 1 liaison chimique pour respecter la règle du duet, son schéma de Lewis est donc $\text{H}^{\bullet}$
- Le carbone C possède 4 électrons de valence, il doit alors réaliser 4 liaisons chimiques pour respecter la règle de l'octet, son schéma de Lewis est donc $^{\bullet}_{\bullet}\dot{\underset{\bullet}{\text{C}}}^{\bullet}$
- L'azote N possède 5 électrons de valence, il doit alors réaliser 3 liaisons chimiques pour respecter la règle de l'octet et les électrons restants forment 1 doublet non liant, son schéma de Lewis est donc $^{\bullet}\underset{\bullet}{\overline{\text{N}}}^{\bullet}$
- L'oxygène O possède 6 électrons de valence, il doit alors réaliser 2 liaisons chimiques pour respecter la règle de l'octet et les électrons restants forment 2 doublets non liants, son schéma de Lewis est donc $^{\bullet}\overline{\underline{\text{O}}}^{\bullet}$

Le schéma de Lewis des molécules et des ions polyatomiques est obtenu en associant les différents atomes à l'aide de liaisons covalentes. Dans le cas des ions polyatomiques, la **charge formelle** est portée par l'un des atomes :

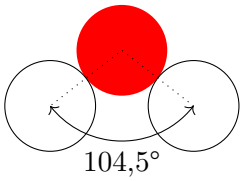
- une charge $\ominus$ est généralement portée par l'atome le plus électronégatif ;
- une charge $\oplus$ est généralement portée par l'atome le moins électronégatif.

Application :

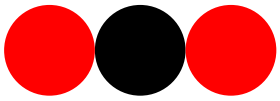
Donnons le schéma de Lewis des molécules et ions suivants : H_2O, CO_2, NH_3, HCN, HO^-, NO_2^+, NH_4^+ et CN^-.

Le modèle de Lewis n'est cependant pas toujours suffisant pour décrire correctement une molécule, notamment parce qu'il ne prend pas en compte sa géométrie tridimensionnelle. Par exemple, les molécules H_2O et CO_2 présentent le même schéma de Lewis, mais une géométrie différente en pratique, comme on peut le voir ci-dessous.

H_2O : molécule coudée



CO_2 : molécule linéaire



II.3. Polarité des molécules

Une liaison covalente A–B est qualifiée de **polarisée** si l'un des deux atomes est plus électronégatif que l'autre. Dans le cas où $\chi_A > \chi_B$, l'atome A attire davantage les électrons de la liaison, il porte alors une **charge partielle négative** notée $-\delta q$. Comme la liaison est électriquement neutre, on en déduit que l'atome B porte une **charge partielle positive** $+\delta q$.

$$\overset{-\delta q}{\mathrm{A}}\!\!-\!\!\!-\overset{+\delta q}{\mathrm{B}}$$

Le **moment dipolaire d'une liaison covalente** est le vecteur :

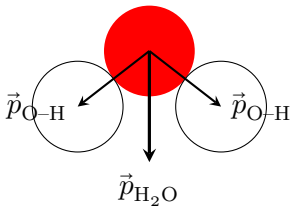
avec $\overrightarrow{AB}$ le vecteur reliant le centre de l'atome portant la charge $-\delta q$ au centre de l'atome portant la charge $+\delta q$. Le moment dipolaire s'exprime en $\mathrm{C}\cdot\mathrm{m}$ ou en Debye (avec $1\,\mathrm{D} = 3{,}34.10^{-30}\,\mathrm{C}\cdot\mathrm{m}$).

On mesure par exemple :

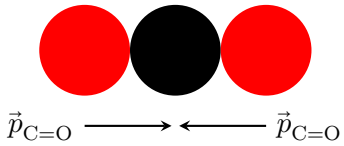
- pour la liaison C–H : $\|\vec{p}_{\mathrm{C–H}}\| = 0{,}4\,\mathrm{D}$;
- pour la liaison O–H : $\|\vec{p}_{\mathrm{O–H}}\| = 1{,}5\,\mathrm{D}$;
- pour la liaison C=O : $\|\vec{p}_{\mathrm{C=O}}\| = 2{,}3\,\mathrm{D}$.

Le **moment dipolaire d'une molécule** est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes ses liaisons covalentes.

- Une molécule est qualifiée de **polaire** si son moment dipolaire est non nul, c'est le cas par exemple de la molécule H_2O pour laquelle le moment dipolaire de chaque liaison est orienté de l'oxygène vers l'hydrogène (comme $\chi_O > \chi_H$) :



- Une molécule est qualifiée de **apolaire** si son moment dipolaire est nul, c'est le cas par exemple de la molécule CO_2 pour laquelle le moment dipolaire de chaque liaison est orienté de l'oxygène vers le carbone (comme $\chi_O > \chi_C$) :



Application :

Calculons le moment dipolaire de la molécule H_2O.

III. Modèle du cristal parfait

Le modèle du cristal parfait permet de décrire de façon simplifiée l'organisation des atomes pour la plupart des solides cristallins.

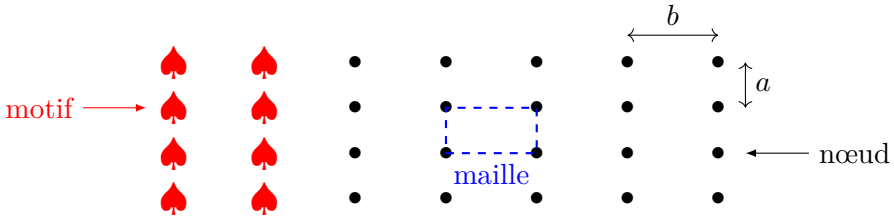
III.1. Définitions

Un **cristal parfait** est un état d'ordre absolu, présentant un arrangement périodique tridimensionnel.

Une structure cristalline correspond à un motif qui se répète le long d'un réseau :

- un **réseau** est un ensemble infini de points, appelé **nœuds**, espacés de façon périodique ;
- un **motif** est la plus petite entité (un atome par exemple) permettant de reconstituer le cristal par translation.

En reliant entre eux plusieurs nœuds voisins du réseau, on forme un parallélépipède, appelé la **maille**. Elle est caractérisée par les longueurs (a, b, c) de ses cotés, appelées **paramètres de maille**.

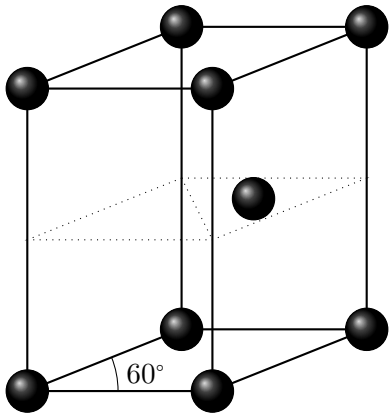


III.2. Mailles élémentaires

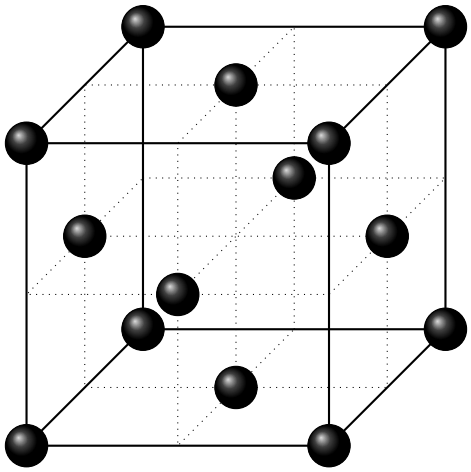
Pour un cristal parfait constitué d'atomes assimilés à des sphères dures, l'empilement est compact si toutes les sphères sont en contact avec leurs plus proches voisines.

On peut montrer qu'il existe deux types d'empilements compacts :

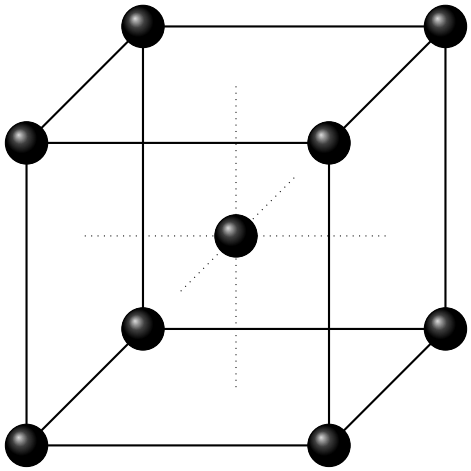
- la maille hexagonale compacte (HC) :



- la maille cubique faces centrées (CFC) :



Parmi les empilements non compacts, on peut par exemple citer la maille cubique centré (CC) :



III.3. Masse volumique d'un cristal

La **population** N d'une maille est le nombre de motifs appartenant en propre à la maille.

On peut exprimer la masse volumique d'une maille de volume V_{maille} constitué d'un motif de masse molaire M telle que :

avec $N_{\text{A}} = 6{,}02.10^{23}\,\text{mol}^{-1}$ la constante d'Avogadro.

Application :

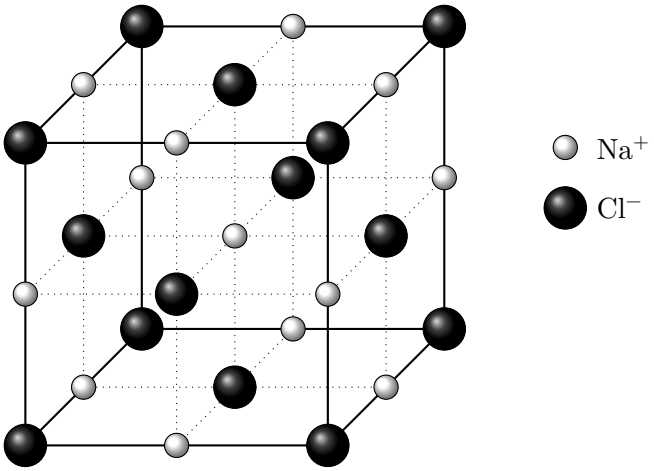
Déterminons la masse volumique du fer qui cristallise sous la forme allotropique γ selon une maille cubique faces centrées, sachant que son rayon atomique est $R = 129\,\text{pm}$.
On rappelle que la masse molaire du fer est : $M_{\text{Fe}} = 55{,}6\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III.4. Exemples de cristaux

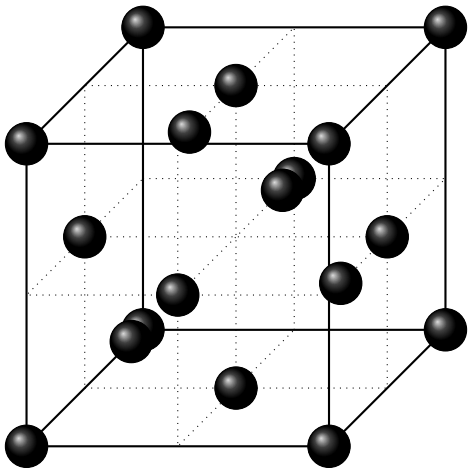
Les **cristaux métalliques** présentent différents types de mailles :

- maille hexagonale compacte pour le béryllium, le magnésium, le zinc...
- maille cubique faces centrées pour le nickel, le platine, l'argent...
- maille cubique centrée pour le lithium, le sodium, le potassium...

Les **cristaux ioniques** sont constitués d'un réseau d'anions (ions négatifs) intriqué avec un réseau de cations (ions positifs). Le sel NaCl par exemple présente un réseau CFC d'ions Na^+ et un réseau CFC d'ions Cl^- :



Les **cristaux covalents** correspondent à des atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. Le diamant par exemple est un cristal d'atomes de carbone avec une maille CFC, dans laquelle 4 sites interstitiels (espaces tétraédriques entre les atomes de la maille) sont remplis par un atome de carbone :



IV. Interactions intermoléculaires et propriétés macroscopiques

IV.1. Interactions de Van der Waals

Les **interactions de Van der Waals** sont des interactions attractives de nature électrostatique à courte distance entre molécules.

Il existe trois types d'interactions de Van der Waals :

- les interactions de type **dipôle/dipôle** entre deux molécules polaires, appelées **interactions de Keesom** ;
- les interactions de type **dipôle/dipôle induit** entre une molécule polaire et une molécule apolaire, appelées **interactions de Debye**, où la molécule apolaire se polarise sous l'effet du champ électrique généré par la molécule polaire ;
- les interactions de type **dipôle induit/dipôle induit** entre deux molécules apolaires, appelées **interactions de London**, où chaque molécule apolaire se polarise temporairement sous l'effet du champ électrique généré par les mouvements du nuage électronique de l'autre molécule.

Ces trois types d'interactions présentent des énergies de liaisons du même ordre de grandeur, typiquement de l'ordre de $1\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$, et donc bien inférieure à l'énergie d'une liaison covalente.

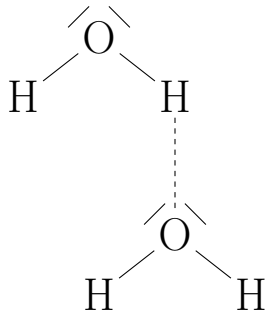
IV.2. Liaisons hydrogènes

Une **liaison hydrogène** est également une liaison attractive de nature électrostatique à courte distance entre :

- un atome d'hydrogène H lié à un atome très électronégatif par une liaison covalente ;

- un atome très électronégatif possédant au moins un doublet non liant.

Des liaisons hydrogènes se forment par exemple entre des molécules d'eau :



Une liaison hydrogène présente une énergie de liaison de l'ordre de $10\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$, qui est donc supérieure aux interactions de Van der Waals.

IV.3. Influence sur la température de changement d'état d'un corps purs

Les températures de changement d'état d'un corps pur sont d'autant plus élevées que ses interactions intermoléculaires attractives sont fortes. En effet, il faut alors apporter plus d'énergie (c'est-à-dire une température plus élevée) pour « briser » ces liaisons au sein d'un liquide afin de le vaporiser par exemple.

On en déduit donc que les températures de changement d'état d'un corps pur sont élevées si :

- il présente un moment dipolaire important (interactions de type dipôle/dipôle) ;
- il présente une grande **polarisabilité**, c'est-à-dire qu'il peut se polariser facilement (interactions de type dipôle induit/dipôle induit) ;
- il présente des liaisons hydrogènes.

IV.4. Solubilité

Une solution est un mélange homogène obtenu par la dissolution d'un **soluté** (solide en petite quantité) dans un **solvant** (liquide en grande quantité).

Un solvant est notamment caractérisé par :

- sa **polarité** : il est polaire si ses molécules sont polaires, et apolaire sinon ;
- sa **proticité** : il est protique si ses molécules sont susceptibles de former des liaisons hydrogènes, et aprotique sinon.

On donne quelques exemples de solvants :

- l'eau est un solvant polaire et protique ;
- l'éther diéthylique est un solvant polaire et aprotique ;
- le cyclohexane est un solvant apolaire et aprotique.

De façon générale, on peut retenir que :

- les molécules polaires et les solides ioniques (polaires car composés d'ions) sont solubles uniquement dans les solvants polaires ;
- les molécules apolaires sont solubles uniquement dans les solvants apolaires.

Application :

Déterminons s'il est plus simple de dissoudre des cristaux de diiode I_2 dans de l'eau ou dans du cyclohexane.

Lors de la dissolution d'un solide ionique dans l'eau, comme NaCl par exemple, on observe successivement deux étapes :

- une étape de **dissociation** qui sépare les ions du solide, mais restent proches en formant des paires d'ions :

$$\mathrm{NaCl_{(s)} \longrightarrow (Na^+, Cl^-)_{(aq)}}$$

- une étape de **solvatation** qui sépare les paires d'ions lorsque des molécules d'eau viennent établir des liaisons de Van der Waals et des liaisons hydrogènes avec eux :

$$(\mathrm{Na^+, Cl^-})_{(aq)} \longrightarrow \mathrm{Na^+_{(aq)}} + \mathrm{Cl^-_{(aq)}}.$$

IV.5. Miscibilité

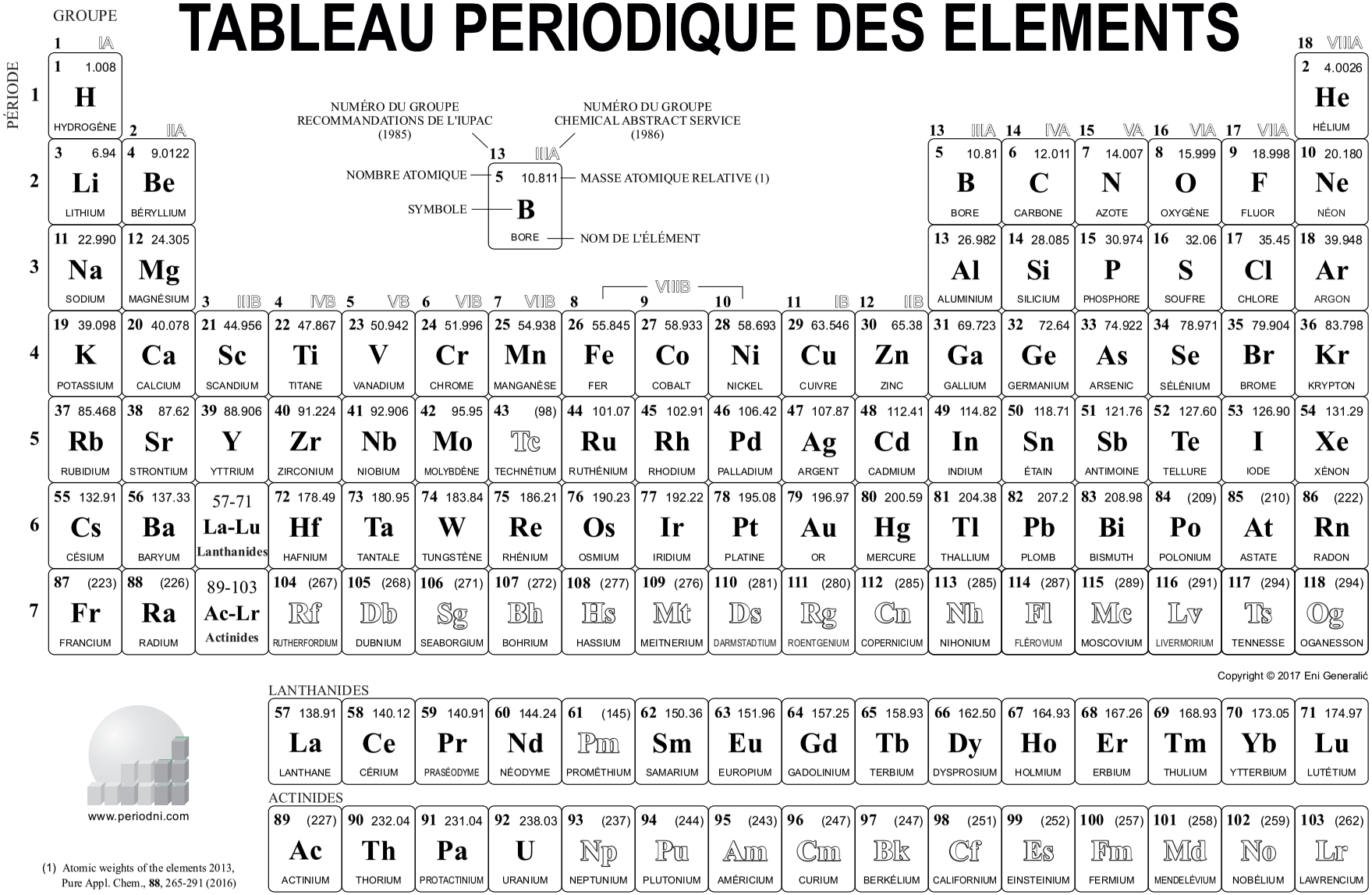
On dit que deux liquides sont **miscibles** si on obtient une solution homogène en les mélangeant.

De façon générale, on peut retenir que :

- un liquide polaire est miscible uniquement avec un liquide polaire ;
- un liquide apolaire est miscible uniquement avec un liquide apolaire.

Cela explique pourquoi il est difficile d'obtenir une vinaigrette homogène en mélangeant du vinaigre (composé principalement d'eau) et de l'huile (composée principalement de molécules apolaires).

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS



Copyright © 2017 Eni Generalić

LANTHANIDES

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.05	174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LANTHANE	CÉRIUM	PRASÉODYME	NÉODYME	PROMÉTHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTERBIUM	LUTÉTIUM

ACTINIDES

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
(227)	232.04	231.04	238.03	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMÉRICIUM	CURIUM	BERKÉLIUM	CALIFORNIUM	EINSTEINIUM	FERMIUM	MENDELÉVIUM	NOBÉLIUM	LAWRENCIUM

www.periodni.com

(1) Atomic weights of the elements 2013, Pure Appl. Chem., **88**, 265-291 (2016)