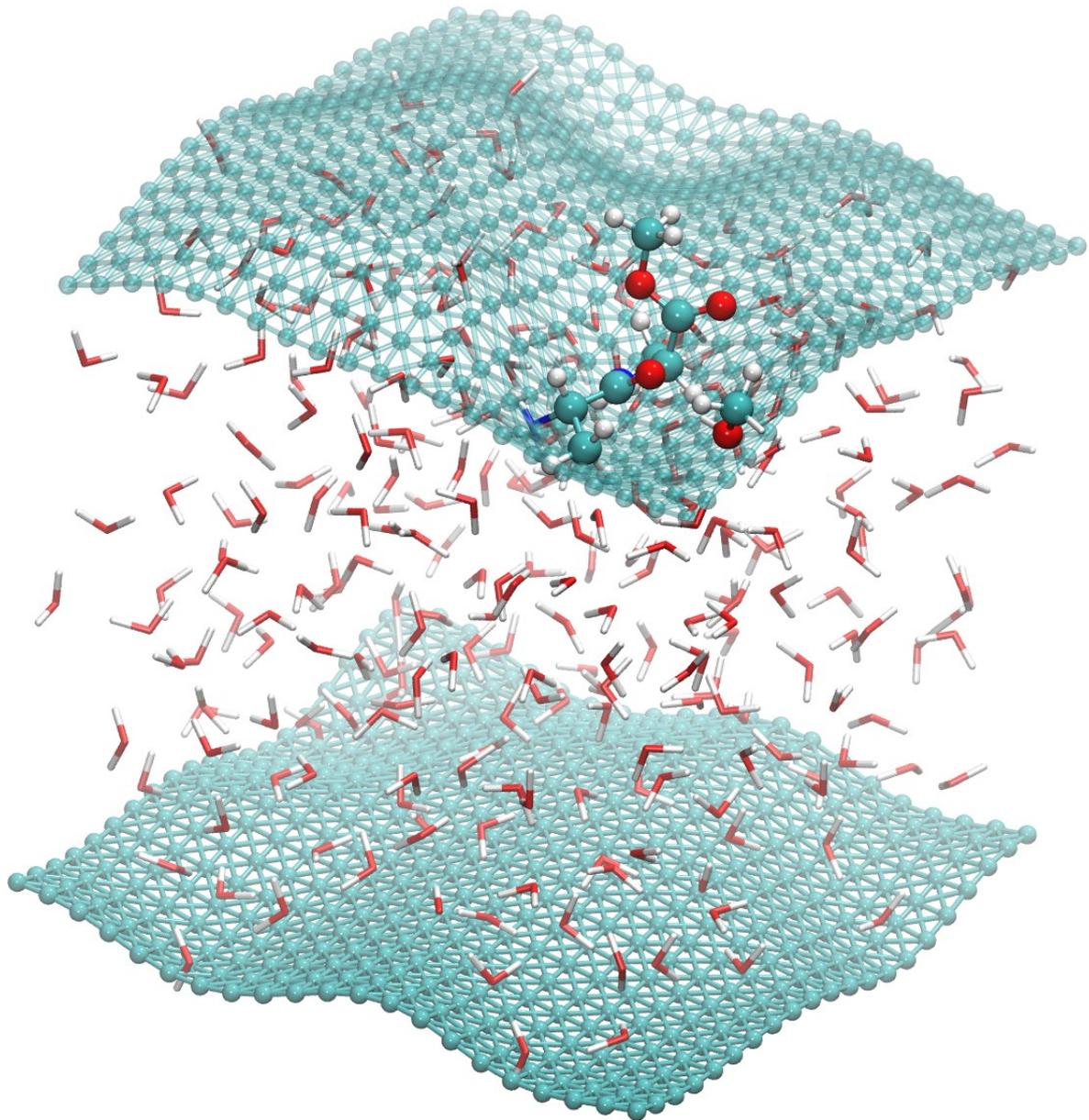


INTRODUCTION A LA CHIMIE

Nicolas Chéron



Attaque d'un méthanol sur un dipeptide à la surface air/eau

PSL – Licence Sciences pour un Monde Durable – 2024-2025

Page vide

Table des matières

Introduction.....	3
Structure de l'atome	4
1) Introduction.....	4
2) Lumière et spectres	4
3) Mécanique quantique	9
4) Énergies des solutions et interprétation des spectres	12
5) Orbitales atomiques de l'hydrogène	13
6) Le spin.....	19
7) Orbitales des atomes poly-électroniques	20
8) Atomistique	20
9) Noyau, atome, élément chimique, isotope.....	24
10) Classification périodique des éléments.....	24
11) Abondances des éléments.....	31
12) Références.....	34
13) Annexes	35
Structure des molécules.....	40
1) Schéma de Lewis	40
2) Méthode VSEPR.....	47
3) Groupements chimiques	50
4) Géométrie des molécules.....	52
5) Annexes - Structure électronique des molécules.....	63
Interactions intermoléculaires	68
1) Interactions attractives	68
2) Interactions répulsives	70
3) Changements d'état	71
4) Liaisons hydrogènes	73
5) Solubilité.....	76
Spectroscopies.....	79
1) Bases de la spectroscopie.....	79
2) Spectroscopie UV-Visible.....	81
3) Spectroscopie Infra-Rouge	85
4) Annexes	90

Introduction

§ 1 L'enseignement de la chimie en L1 se fait généralement selon deux approches : (1) une vision macroscopique, où on s'intéresse à des notions ou grandeurs mesurables à notre échelle ; c'est le domaine des équilibres et de la cinétique. (2) Une vision microscopique, où on s'intéresse à une description à l'échelle de l'atome et des molécules. C'est à cette seconde échelle que ce cours se place. Notre but sera de décrire de manière rigoureuse la composition de la matière, afin d'étudier les interactions entre molécules, et aborder en L2 et L3 des thèmes en lien direct avec le développement durable (l'énergie ou les matériaux par exemple). Ce cours ne sera donc pas un cours de chimie du développement durable, mais nous y parlerons de géopolitique, de biodiversité, de production d'énergie, ou encore de pollution. Aucun prérequis du programme de Terminale n'est nécessaire, ce qui évitera que certain(e)s soient perdu(e)s et permettra aux autres de voir des rappels.

§ 2 Lorsqu'on apprend à lire, on découvre les lettres, puis les mots faits à base de lettres, puis les phrases faites à bases de mot. On apprend ensuite à se servir d'un dictionnaire pour comprendre un mot. Nous suivrons la même approche, et nous allons apprendre à *lire et à écrire* des molécules pour pouvoir en déduire des propriétés facilement. Nous commencerons donc par parler de l'atome qui est la brique élémentaire du chimiste (une lettre). Ensuite, nous expliquerons comment on construit une molécule à partir d'atomes (un mot), ainsi que les représentations 2D et 3D d'une molécule. Une fois ceci acquis, nous regarderons comment les molécules interagissent entre elles (une phrase) en mettant de côté les réactions chimiques qui transforment les molécules. Nous concluons ce cours par la spectroscopie qui englobe un ensemble de techniques expérimentales permettant de sonder les molécules (le dictionnaire).

§ 3 Le début de ce cours contient beaucoup de culture générale et de considérations historiques qu'il est important de décrire. Les premières séances seront les plus difficiles car de nouvelles notions et concepts y seront introduits. Une fois passée cette marche, le cours sera linéaire dans sa progression et sa difficulté. Il est donc important de s'accrocher dès le début. J'ai essayé de rendre ce cours digeste, mais il faut préciser qu'il n'est pas facile. Il sera nécessaire de le travailler régulièrement. La meilleure façon d'utiliser ce polycopié est de lire avant chaque séance 5 à 8 pages de ce qui sera vu. Cela permet d'identifier ce qui vous semble être les notions à venir les plus difficiles, et cela vous permettra d'être particulièrement attentif au bon moment. Quelques jours après chaque séance, je conseille également de relire le polycopié pour vérifier si les difficultés ont été levées. Le risque lorsqu'un polycopié est distribué en avance est d'être moins attentif en classe en se disant que les informations sont disponibles par ailleurs et qu'on pourra les revoir plus tard : cette stratégie ne marche pas. Certaines parties ne seront pas traitées en séance mais il vous faudra les lire par vous-mêmes car elles feront partie du socle de connaissances attendues.

§ 4 Les images issues de Wikimedia ont été adaptées pour ce cours. Les images sans copyright indiqué ont été créées par moi-même, les photos ne sont donc pas libres de droit. Pour créer ce cours, je me suis inspiré des livres de PCSI *H-Prépa* (Hachette) et *J'intègre* (Dunod).

Structure de l'atome

1) Introduction

§ 5 A la fin du 19^{ème} siècle, tout allait bien pour les scientifiques :

- (i) les équations de Newton expliquaient les trajectoires des planètes et des obus ;
- (ii) les équations de Maxwell décrivaient la propagation des ondes électromagnétiques ;
- (iii) la thermodynamique expliquait les transferts de chaleurs et les machines thermiques.

Ce sentiment de complétude a fait dire à William Thomson (dit Lord Kelvin) en 1897 : *"There is nothing new to be discovered in physics now. All that remains is more and more precise measurement"*. En 1899, Joseph John Thomson (aucun lien entre les deux Thomson) découvre l'électron, ce qui illustre que William Thomson s'était bien trompé.

§ 6 Avec l'avènement de l'électricité et le développement industriel, de nouvelles expériences peuvent être faites et certaines ne peuvent pas être expliquées par la physique classique :

- Pourquoi une barre de fer (et même n'importe quel matériau) devient rouge, orange puis blanche quand on la chauffe (ce qu'on appelle le rayonnement du corps noir) ?
- Quelle est l'origine de l'effet photoélectrique (émission d'électrons par un matériau) ?
- D'où viennent les spectres de raies ? (*vide infra*)



Figure 1 : (G) Four de souffleur de verre (© Epiphany Glass), (D) coulée de lave (© Wikimedia). Dans les deux cas, les zones les plus chaudes sont blanches, puis jaune, puis orange, puis rouge.

Ces questions vont permettre l'avènement d'une nouvelle science, **la mécanique quantique**, dans le premier quart du 20^{ème} siècle. Ce nouveau domaine de la physique permet de décrire « l'infiniment petit », et en particulier la structure des atomes et des molécules.

2) Lumière et spectres

1. La lumière

§ 7 **Définitions** : On appelle *période* (notée T , en seconde) la plus petite durée à attendre pour qu'un phénomène physique se reproduise à l'identique. On lui associe une fréquence qui vaut par définition $\nu = 1/T$ (« nu ») et se mesure en s^{-1} ou Hertz (Hz). Si le phénomène est une onde, la distance parcourue pendant T s'appelle la longueur d'onde et se note λ (« lambda »).

Une *onde* peut quant à elle être **définie** par « la propagation d'une perturbation produisant sur son passage une variation réversible des propriétés physiques locales du milieu ». On définit également une grandeur appelée le *nombre d'onde* σ par $1/\lambda$ (« sigma »). Prenons l'exemple d'une personne immobile, les pieds dans l'eau, au bord de la plage : si des vagues arrivent toutes les 5 secondes, alors $T = 5 \text{ s}$ et $\nu = 0,2 \text{ Hz}$. Si on se place au sommet d'une de ces vagues et qu'on se laisse porter, la distance parcourue par rapport au fond de l'eau pendant $T = 5 \text{ s}$ est égale à la longueur d'onde λ .

§ 8 Un rayonnement électromagnétique est une forme d'énergie qui se propage comme une onde, avec **une période T et une fréquence $\nu = 1/T$** . Les rayonnements électromagnétiques se propagent à la vitesse de la lumière $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$, qui est une valeur exacte fixée par convention (voir Chapitre (13)-1). La définition de la vitesse est la distance parcourue par unité de temps ; en écrivant *vitesse=distance/temps*, on peut donc écrire $c = \lambda/T = \lambda\nu$. Plus la fréquence est élevée, plus la quantité d'énergie reçue par un matériau par unité de temps est élevée (cf Figure 2), et plus le rayonnement peut être nocif. **La lumière visible est la partie du spectre électromagnétique avec λ comprise entre 400 et 750 nm.**

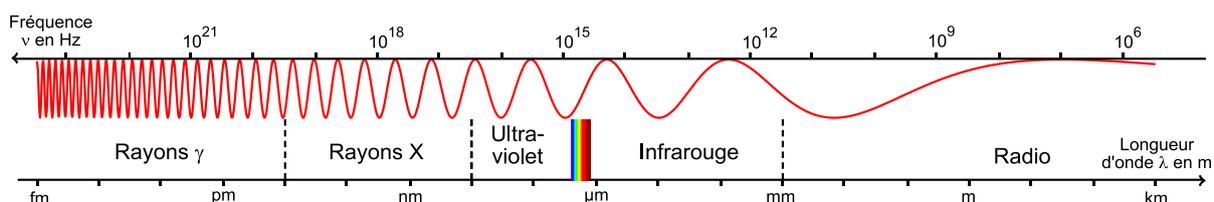


Figure 2 : Spectre électromagnétique (© Wikimedia).

2. Unités de mesure

§ 9 On donne ci-dessous les noms, abréviations et valeurs des préfixes de mesure. En chimie, pour les distances on utilise aussi l'Ångström avec $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$.

Nom	tera	giga	mega	kilo	milli	micro	nano	pico
Abréviation	T	G	M	k	m	μ	n	p
Valeur	10^{12}	10^9	10^6	10^3	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}

3. Spectres d'émission et d'absorption

§ 10 La lumière du Soleil est composée d'un ensemble *continu* de longueurs d'ondes (on parle de *lumière blanche*). Lorsqu'on observe un arc-en-ciel, les gouttes d'eau font office de prismes et dévient les rayons lumineux différemment selon la longueur d'onde du rayon, ce qui permet de décomposer la lumière blanche en des rayons de différentes couleurs. Inversement, en superposant différentes sources lumineuses (rouge, verte et bleue) on peut obtenir de la lumière blanche : les pixels des écrans plats (téléphones, tablettes, etc...) sont chacun constitués des trois sources colorées qui s'affichent avec des intensités différentes pour faire apparaître les différentes couleurs (cf Figure 3).

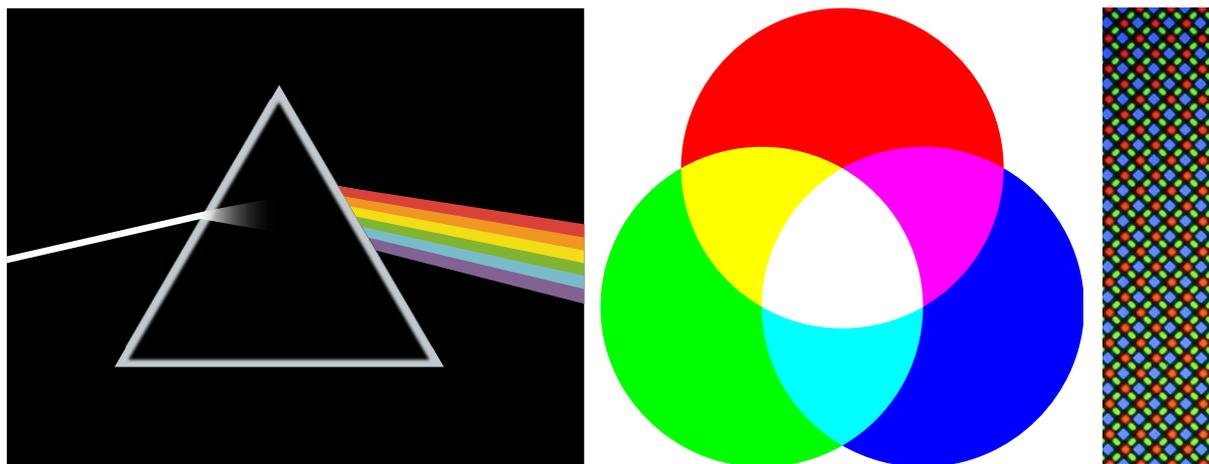


Figure 3 : Dispersion de la lumière, superposition de la lumière (© Wikimedia), zoom sur un écran d'iPhone avec un objectif macro (© Les Numériques).

§ 11 On appelle *lampe à décharge* une enceinte en verre connectée à deux électrodes dans laquelle se trouve un gaz d'atomes (i.e. des atomes ne faisant pas partie d'une molécule). Lorsqu'on fait passer du courant dans une telle enceinte en branchant les électrodes, les électrons qui passent d'une électrode à l'autre rentrent en collision avec les atomes dans l'enceinte ; on observe lors que de la lumière est émise. Si on décompose la lumière issue d'une lampe à décharge, on n'observe pas une continuité de longueurs d'ondes comme pour l'arc-en-ciel mais des **raies distinctes** ayant chacune une couleur différente (Figure 5 à Figure 7). Selon le gaz utilisé, on obtient des couleurs différentes (par exemple, rouge pour le néon et bleu-violet pour le mercure, cf Figure 4). Les lampadaires des rues qui sont d'un jaune intense (ou les phares des vieilles voitures) sont des lampes à vapeur de sodium.



Figure 4 : Selon le gaz utilisé, différentes couleurs sont émises par des lampes à décharge.

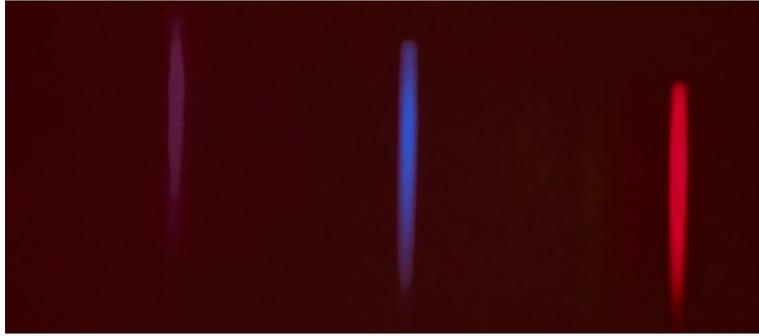


Figure 5 : Raies d'émissions pour l'hydrogène (violette, bleue, rouge), dites raies de Balmer.

§ 12 Outre les **raies d'émission**, on peut aussi observer des **raies d'absorption**. Dans le cas des raies d'émission on apporte de l'énergie (du courant électrique) à l'enceinte qui contient le gaz atomique. Dans le cas des raies d'absorption, la source de lumière est de la lumière blanche et on place sur le trajet de la lumière une enceinte contenant le gaz atomique mais qui n'est connectée à aucune source d'énergie. En analysant la lumière en sortie, on obtient alors le spectre de la source initiale auquel il manque certaines raies : certaines longueurs d'onde de la source initiale ont été absorbées par l'enceinte. Les raies d'émission et d'absorption pour un gaz donné se trouvent aux mêmes longueurs d'onde (Figure 6).

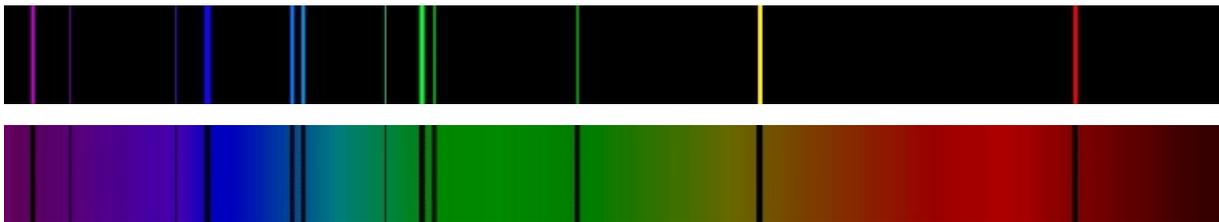


Figure 6 : Spectres d'émission et d'absorption de l'hélium dans le domaine du visible.

§ 13 On présente Figure 7 les photos d'une expérience d'optique pour illustrer ces notions. Sur la photo (a), on utilise comme source une lampe à LED (lumière blanche) et on observe sur l'écran l'image de la fente par la lentille. Sur la photo (b), on a rajouté un prisme sur le trajet de la lumière, et on observe que la lumière a été décomposée en un ensemble continu de longueurs d'onde (voir également photo (e)). Sur les images (c) et (d), le dispositif est le même que pour (a) et (b), mais la source est cette fois une lampe à vapeur de mercure. Les raies observées sur l'écran (voir photo (f)) sont désormais discrètes et ne sont plus continues.

§ 14 Les séries de raies portent souvent le nom de leurs découvreurs, et pour les lampes à hydrogène on peut citer Balmer (1885, dans le visible), Lyman (1906, dans l'ultra-violet) et Paschen (1909, dans l'infra-rouge). Après avoir obtenu ces résultats nouveaux et impossibles à expliquer pour l'époque, Balmer a cherché à les rationaliser. **Ses résultats ont été étendus par Rydberg en 1888, qui a généralisé la formule de Balmer (sans comprendre ce qu'elle signifiait)** en montrant que les nombres d'onde s'écrivent tous pour les lampes à hydrogène selon la formule suivante (où n et m sont des entiers non nuls avec $m > n$, et R_H est la constante de Rydberg qui vaut $\approx 1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ pour l'hydrogène) :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = R_H * \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

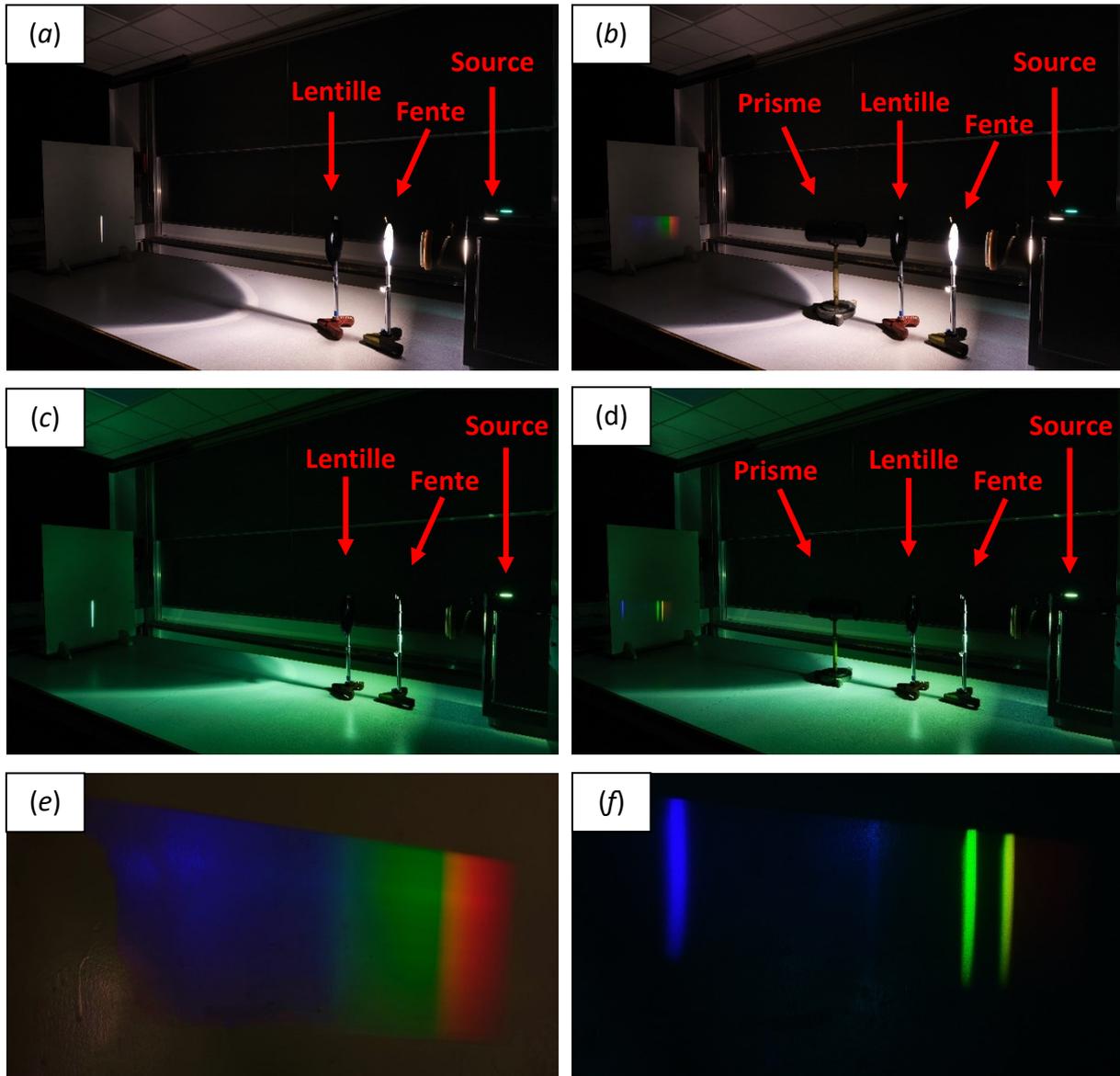
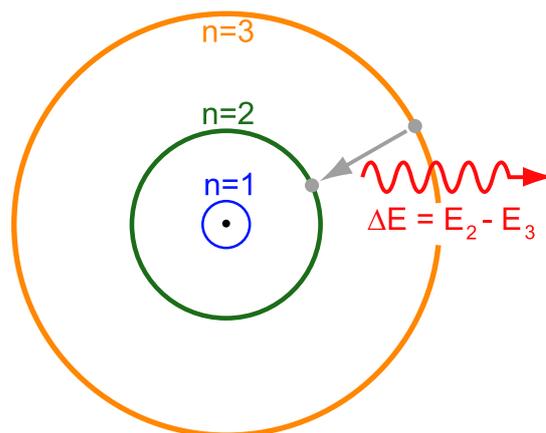


Figure 7 : Montage optique de dispersion de la lumière. (a) Lampe à LED, sans prisme. (b) Lampe à LED, avec prisme. (c) Source à vapeur de mercure, sans prisme. (d) Source à vapeur de mercure, avec prisme. (e) Raies d'émission de la lampe LED. (f) Raies d'émission de la lampe à vapeur de mercure. Le prisme utilisé est à vision directe ce qui permet d'avoir l'écran parallèle à la source.

4. Tentatives d'explication

§ 15 Joseph John Thomson, suite à sa découverte de l'électron, proposa en 1904 un modèle de l'atome où les électrons sont plongés dans une soupe de charge positive (modèle du pudding de prunes). Ernest Rutherford, en découvrant le noyau atomique en 1911, invalida le modèle de Thomson. Rutherford se servit de ses résultats pour proposer une explication aux spectres de raies basée sur un modèle planétaire où l'électron serait l'équivalent d'une planète qui tournerait autour de son étoile (le noyau). Cependant, les équations de l'électromagnétisme montrent que dans un tel modèle l'électron devrait émettre un rayonnement lumineux continu, tout en se rapprochant progressivement du noyau. **L'atome serait alors instable**, et ce modèle n'est donc pas valable.

§ 16 Niels Bohr (en 1913) proposa d'améliorer le modèle de Rutherford en supposant que l'électron dans l'atome ne peut avoir qu'un nombre limité d'états sur des orbites de rayon $r = a_0 * n^2$ où $a_0 \approx 52,9 \text{ pm}$ et n est un entier non nul. C'est donc un modèle planétaire où les planètes ne peuvent pas être à n'importe quelle distance de leur étoile (cf schéma ci-contre). A chaque orbite est associée une énergie donnée, et l'énergie est donc *quantifiée* (en opposition à continue).



Dans ce modèle, l'émission ou l'absorption de lumière résulte d'une transition entre états (ou orbites) avec une énergie de photon associée $\Delta E = E_p - E_n$ (où p et n décrivent les états d'arrivée et de départ). **Ce modèle a permis d'interpréter les spectres de raies lorsqu'il n'y a qu'un seul électron dans le système mais s'effondre pour les atomes poly-électroniques. La mécanique classique n'a donc pas pu (et ne pourra jamais) expliquer les expériences de spectres de raies et un autre modèle de la physique s'est avéré nécessaire.**

3) Mécanique quantique

1. Résultats préliminaires

§ 17 Pour expliquer les changements de couleur du fer qui chauffe (ce qu'on appelle le *rayonnement du corps noir*), Max Planck a postulé vers 1900 que seules certaines valeurs énergétiques (appelées *quanta d'énergie*) sont possibles dans les échanges matière-rayonnement ; les échanges se font alors par paquets de quanta. Pour une radiation de fréquence ν (émise ou absorbée), un quantum d'énergie ΔE vaut :

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

où h est la constante de Planck et vaut exactement $6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (valeur fixée depuis 2019). Il faut noter à quel point cette grandeur est petite (10^{-34}), et que l'unité est le $\text{J} \cdot \text{s}$ et pas le J/s . Ce postulat donne un **caractère de particule à la lumière** qui n'est alors plus vu comme seulement une onde mais également comme un ensemble de particules (*les photons*) qui apportent chacune une quantité d'énergie. On précise qu'on utilise souvent pour simplifier les équations $\hbar = h/2\pi \approx 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (« h barre »). C'est en admettant ce postulat que Einstein démontra l'effet photoélectrique en 1905 (ce qui lui valut le prix Nobel) et donna plus de crédit à l'hypothèse de Planck (qui était alors controversée).

§ 18 Louis de Broglie a postulé en 1924 le **caractère ondulatoire des particules** : à toute particule de quantité de mouvement p ($p = mv$) est associée une longueur d'onde λ telle que :

$$\lambda = h/p$$

Si la particule a une masse nulle (comme le photon), $\lambda = hc/\Delta E$. Un électron peut donc avoir le même comportement qu'une onde, et être décrit par des équations d'onde. Cette hypothèse a été confirmée par des expériences de diffraction des électrons (Chapitre (13)-4).

2. Bases de la mécanique quantique

(a) Existence du système

§ 19 L'ensemble des travaux cités précédemment ont donné naissance à la mécanique quantique, dont le premier postulat vise à pouvoir décrire le système : « toute particule dans l'espace peut être décrite par une fonction mathématique appelée **fonction d'onde** et notée généralement $\Psi(\mathbf{r}, t)$ (« psi »). Ψ n'a pas de sens physique direct mais contient toutes les informations concernant la particule. » On précise qu'on note souvent un vecteur position $\vec{r} = (x, y, z)$ sous la forme \mathbf{r} , i.e. sans flèche mais en gras, pour simplifier.

§ 20 Avant d'aller plus loin sur la description de la fonction d'onde, il nous faut parler un peu de probabilité. Considérons tout d'abord la peinture de pieds d'une classe de 30 élèves. On peut construire un histogramme du nombre d'élèves ayant chaque pointure, et ainsi calculer la probabilité qu'un élève chausse du 39 (Figure 8-(a)). Considérons maintenant la longueur des cheveux dans une salle de classe : si on mesurait tous les cheveux au millimètre près, on pourrait à nouveau tracer un histogramme (Figure 8-(b)) et connaître la probabilité qu'un cheveu mesure 5,1 cm. Mais comme il y a un très grand nombre de cheveux et qu'on peut être plus précis dans la mesure, on va passer d'une situation avec un nombre fini de valeurs discrètes à une situation avec un ensemble de valeurs continues. On ne peut donc plus tracer un histogramme mais on peut tracer une fonction continue de la longueur des cheveux qu'on appelle *densité de probabilité* (Figure 8-(c)). Tout comme avec les histogrammes, on peut comparer les probabilités relatives d'observer une valeur. Connaître la probabilité d'avoir des cheveux de 5 cm n'a plus de sens, mais on peut connaître la probabilité d'avoir des cheveux de 5 cm à 0,1 cm près en faisant l'intégrale de la densité de probabilité entre 4,9 et 5,1 cm. Prenons un autre exemple : si on met du sucre au fond d'une cuve d'eau, il va se dissoudre et diffuser. On peut calculer la densité de probabilité de trouver du sucre en fonction de la hauteur, et connaître la concentration à différents endroits de la cuve. Si on intègre la quantité de sucre en fonction de la hauteur, on retrouvera la quantité introduite initialement.

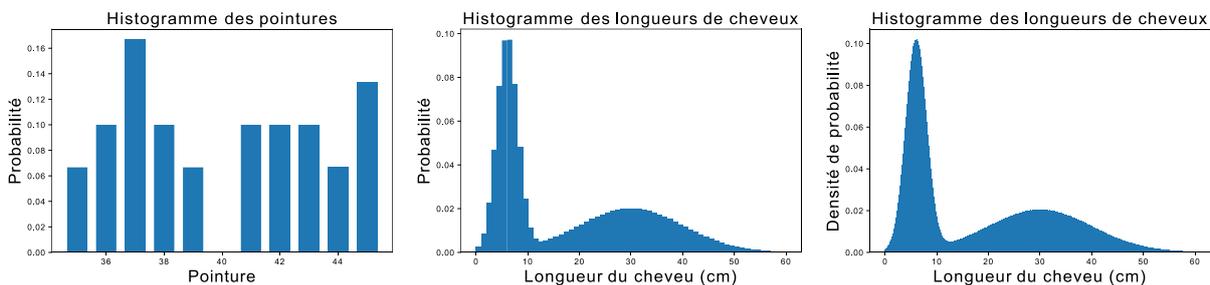


Figure 8 : Histogramme des pointures et des longueurs des cheveux au sein d'une classe.

§ 21 Pour une grandeur continue (et non discrète), on ne parlera donc plus de probabilité mais de densité de probabilité. Pour les fonctions d'onde, la densité de probabilité de trouver la particule en \mathbf{r} à l'instant t vaut $|\Psi|^2$ (« module de psi au carré ») et la probabilité de trouver cette particule dans un volume $d\tau$ (« d-tau ») autour de \mathbf{r} à l'instant t vaut $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau$ ($d\tau$ est l'équivalent de "à 0,1 cm près"). La particule étant quelque part dans l'espace, on peut écrire :

$$\int_{\text{espace}} |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (\text{i.e. la somme continue des probabilités vaut 1})$$

(b) Description du système

§ 22 **Définition** : on appelle *opérateur* un objet mathématique qui transforme une fonction en une autre, et on le note souvent avec un chapeau. Pour l'exemple, on considère l'opérateur « dérivée par rapport à x » : $\hat{D} = \frac{d}{dx}$; si $f(x) = x^2$, alors $\hat{D}f = 2x$. Si $f(x) = e^{-x}$, $\hat{D}f = -f$.

§ 23 En 1926, Erwin Schrödinger a proposé une équation qui permet de décrire le système. Pour un système dont les propriétés ne dépendent pas du temps, la fonction d'onde répond à :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

où \hat{H} est ce qu'on appelle l'**opérateur hamiltonien**. L'équation de Schrödinger peut être vue comme l'équivalent de la seconde loi de Newton (ou principe fondamental de la dynamique) en mécanique classique puisqu'elle permet de décrire n'importe quel système microscopique. La différence notable est que la loi de Newton décrit l'évolution temporelle d'un objet, alors que l'équation de Schrödinger ci-dessus décrit les propriétés de l'objet.

§ 24 $\hat{H}\Psi$ est une nouvelle fonction (i.e. Ψ qui a été transformée) et $E\Psi$ est un simple produit entre un nombre E et Ψ . Résoudre l'équation de Schrödinger veut dire trouver les fonctions Ψ qui, après application de l'opérateur \hat{H} , sont égales au produit d'elles-mêmes par E . En mathématique, on dit qu'on a alors trouvé les **fonctions propres** de l'opérateur et les **valeurs propres associées**. Pour un système donné, seules les fonctions Ψ solutions de l'équation peuvent décrire le système. L'étude des fonctions Ψ nous donne alors accès à des propriétés du système étudié, tandis que les valeurs propres E correspondent aux énergies possibles. C'est un point important : **il y a plusieurs solutions possibles** à une équation de Schrödinger, qui décrivent des états différents du système, et chaque état à une énergie différente.

§ 25 L'opérateur hamiltonien dépend du système étudié et des conditions : ce n'est pas le même pour un atome d'hydrogène isolé ou pour une molécule d'eau. Ce n'est pas non plus le même en présence d'un champ électrique ou d'un champ magnétique. Les solutions de l'équation de Schrödinger (i.e. la description microscopique d'un système) seront donc différentes pour des atomes ou des expériences différentes. Pour un atome d'hydrogène, en se plaçant dans le référentiel du noyau et en ne considérant que l'unique électron, on peut écrire :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

avec $m_e \approx 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ (masse de l'électron), $e \approx -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (charge de l'électron en Coulomb), $\epsilon_0 \approx 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ (permittivité du vide, en Faraday par mètre). Cette formule n'est **absolument pas** à connaître, mais je vous la donne pour l'expliquer et que vous puissiez voir qu'elle ne contient que des termes connus. Précisons que la première partie de \hat{H} décrit l'énergie cinétique de l'électron, et la seconde partie l'énergie potentielle électrostatique. On retrouve donc un lien avec le fait que les valeurs propres de \hat{H} sont les énergies du système.

§ 26 Nous allons tout d'abord nous intéresser à la description de l'atome d'hydrogène. Les atomes sont les briques élémentaires de la matière pour les chimistes. Le mot « atome » vient du grec et signifie « qu'on ne peut pas couper ». **On appelle atome l'ensemble constitué d'un noyau (fait de protons et de neutrons) et des électrons qui gravitent autour.** L'hydrogène a un noyau qui ne contient qu'un unique proton et un électron. La masse du proton est 1836 fois plus élevée que celle de l'électron, on va donc considérer le proton fixe. L'électron ressent une force électrostatique, et une force gravitationnelle qu'on néglige (rapport $\sim 10^{40}$).

4) Énergies des solutions et interprétation des spectres

§ 27 Pour chaque fonction Ψ solution de l'équation de Schrödinger, il y a une énergie E associée. Pour l'atome d'hydrogène, ces énergies peuvent s'écrire sous la forme :

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Les différentes constantes qui interviennent sont $m_e \approx 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ (masse de l'électron), $e \approx -1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (charge de l'électron en Coulomb), $\epsilon_0 \approx 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ (permittivité du vide, en Faraday par mètre) et $\hbar \approx 1,1 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. Un paramètre noté n apparaît ; c'est un entier strictement positif que nous décrivons par la suite. **Les énergies des solutions de l'équation de Schrödinger (pour l'atome d'hydrogène) ne dépendent que de n .**

§ 28 Lorsqu'on calcule la première partie de la formule (celle qui ne fait intervenir que les constantes), on trouve $2,2 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Or il n'est pas très pratique de manipuler des valeurs si petites. Lorsqu'on étudie des phénomènes à l'échelle microscopique, on n'utilise donc pas le joule (J) comme unité d'énergie mais l'électronvolt, noté eV , qui est par définition l'énergie acquise par un électron sous un potentiel de 1 V . Par définition 1 eV vaut donc « charge absolue de l'électron * différence de potentiel », i.e. $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. La première partie de la formule vaut donc $2,2 \cdot 10^{-18} / (1,6 \cdot 10^{-19}) = 13,6 \text{ eV}$, d'où la formule :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

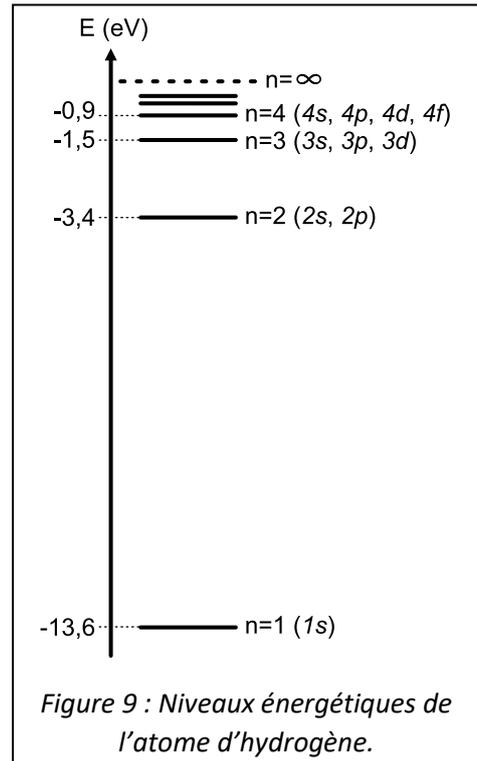
§ 29 L'électron de l'atome d'hydrogène peut être dans différents états (nous verrons cela en détails plus loin) et peut passer d'un état à un autre. Dans le cadre du modèle de Bohr, cela revient à dire que l'électron peut être sur différentes orbites (dans ce modèle, n est lié au rayon de l'orbite). A chaque état correspond une énergie de l'électron E_n , et lors du passage d'un état caractérisé par n_1 à un état caractérisé par n_2 , la différence d'énergie de l'électron vaut :

$$\Delta E_{n_1 \rightarrow n_2} = E_{n_2} - E_{n_1} = -13,6 \cdot \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Si un électron passe d'un état n_1 à un état n_2 avec $n_1 > n_2$, il libère de l'énergie. Cette transition s'accompagne d'une émission de photon d'énergie $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$. Réciproquement, pour passer dans un état de valeur de n supérieure il faut apporter de l'énergie, i.e. absorber un photon. On peut ainsi retrouver (et expliquer) la formule empirique de Rydberg vue au début du cours avec $R_H = 13,6 \text{ eV}/(hc)$.

§ 30 Pour l'atome d'hydrogène, quand $n = 1$ on dit que l'électron est dans l'état fondamental : c'est son état le plus stable (i.e. de moindre énergie). Si $n > 1$, on dit que l'électron est dans un état excité. Lorsqu'un électron est dans un état excité, à un moment il reviendra au niveau fondamental avec émission de lumière. Si $n = \infty$, l'électron est à une distance infinie du noyau et on dit que l'atome est dans un état ionisé : son énergie est alors nulle. On présente Figure 9 le diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène. Les informations dans les parenthèses seront expliquées ultérieurement.

On appelle *série spectroscopique* un ensemble de raies qui ont en commun l'état final. L'ensemble des raies qui correspondent aux transitions électroniques entre les états excités $n \geq 2$ et l'état fondamental $n = 1$ s'appelle par exemple la série de Lyman, vers $n = 2$ c'est la série de Balmer, vers $n = 3$ c'est la série de Paschen, etc...

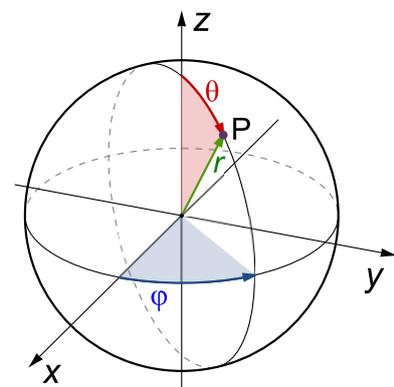


§ 31 On appelle **hydrogénoïde un atome avec un seul électron**. Par exemple, l'atome de carbone a un noyau chargé +6 et 6 électrons. Si on forme l'ion C^{5+} (en enlevant 5 électrons), ce sera un hydrogénoïde. Les hydrogénoïdes suivent des règles très proches que celles de l'atome d'hydrogène, car ce sont des objets similaires : un seul électron et un noyau chargé, seule la charge du noyau change. **L'énergie de l'électron d'un hydrogénoïde ne dépend que de n , et s'écrit : $E_n = -13,6 * Z^2/n^2$ eV.**

5) Orbitales atomiques de l'hydrogène

1. Coordonnées sphériques et formes des solutions

§ 32 Lorsqu'il n'y a qu'un seul électron dans le système, l'équation de Schrödinger peut se résoudre de manière exacte. Comme la force électrostatique est radiale (i.e. ne dépend que de la distance r), il n'est pas judicieux d'utiliser des coordonnées cartésiennes $\{x, y, z\}$ et préférable d'utiliser des coordonnées sphériques $\{r, \theta, \varphi\}$. Ces coordonnées sont à voir comme les positions GPS sur Terre : nous sommes à une distance $r \approx 6370$ km du centre de la Terre, à 48.8° de latitude Nord et 2.3° de longitude Est. La longitude correspond à l'angle φ et est mesurée par rapport au méridien de Greenwich. La latitude est l'angle par rapport à l'équateur et correspond donc à l'angle $90^\circ - \theta$. On illustre ci-dessus le lien entre les deux systèmes de coordonnées, et on constate qu'on peut écrire :



$$z = r \cdot \cos(\theta) \quad x = r \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \quad y = r \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi)$$

§ 33 Le hamiltonien écrit précédemment en coordonnées cartésiennes peut se réécrire en coordonnées sphériques, et on peut ensuite faire une séparation de variables, avec les termes en r d'un côté et ceux en θ et φ de l'autre (formule qui ne sera pas décrite ici). On suppose alors (et ce sera vérifié) que les solutions peuvent s'écrire comme produit de deux fonctions : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) * Y(\theta, \varphi)$. Les fonctions $R(r)$ s'appellent les *fonctions radiales* (car elles ne dépendent que de r) et les $Y(\theta, \varphi)$ sont les *fonctions angulaires* (ou *harmoniques sphériques*).

§ 34 Il y a un nombre infini de solutions à l'équation de Schrödinger. En effet, les fonctions radiales solutions de l'équation ont pour forme « polynôme en r * exponentielle en r », et il y a un nombre infini de polynômes possibles. Les harmoniques sphériques ont pour formes « polynôme en $\cos(\theta)$ et $\sin(\theta)$ * exponentielle en φ ». **Les différentes solutions décrivent des états qui n'ont pas la même énergie, et certaines solutions sont donc plus importantes que d'autres** (celles avec une énergie basse). Au cours de la résolution, trois paramètres apparaissent et on les note n , l et m : n est lié au degré du polynôme en r , et l est lié au degré du polynôme en $\cos(\theta)$ et $\sin(\theta)$. La fonction R a pour *paramètres* n et l , alors que la fonction Y a pour *paramètres* l et m . On peut donc écrire les solutions de l'équation de Schrödinger sous la forme (le m est indiqué en exposant de Y mais ce n'est **pas** une puissance de Y) :

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) * Y_l^m(\theta, \varphi)$$

2. Formes mathématiques des solutions

§ 35 Chaque fonction radiale $R_{n,l}$ est caractérisée par les nombres n et l . On peut toujours écrire $R_{n,l}$ sous la forme $R_{n,l}(r) = P_{n,l}(r) * e^{-r/(n*a_0)}$ où a_0 s'appelle le rayon de Bohr (*vide infra*) et $P_{n,l}$ est un polynôme. Comme l'exponentielle décroît plus vite que ne croît le polynôme, les fonctions tendent vers 0 pour les grandes valeurs de r . Quand n augmente, on parle de fonctions diffuses (et de fonctions contractées pour les petits n). Les harmoniques sphériques Y_l^m sont quant à elle caractérisées par les nombres l et m . Ces fonctions sont anisotropes, i.e. elles ont une valeur qui dépend des angles θ et φ . Y_l^m est un polynôme en $\cos(\theta)$ et $\sin(\theta)$ noté Q_l^m , qui est multiplié par une exponentielle en φ : $Y_l^m(\theta, \varphi) = Q_l^m(\theta) * e^{im\varphi} / \sqrt{2\pi}$.

n	l	$P_{n,l}(r)$	l	m	$Q_l^m(\theta)$
1	0	$2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)$	1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos(\theta)$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0}$		± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{4}}\sin(\theta)$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right)$	2	0	$\sqrt{\frac{5}{8}}(3\cos^2(\theta) - 1)$

Tableau 1. Formes mathématiques de quelques solutions de l'équation de Schrödinger.

§ 36 Les polynômes $P_{n,l}(r)$ et $Q_l^m(\theta)$ ont des formes mathématiques **qui ne sont pas à connaître**. On en donne tout de même quelques-unes ci-dessus pour illustrer le fait que ce ne sont pas des fonctions farfelues (cf Tableau 1). On notera que le degré en r de $P_{n,l}(r)$ vaut exactement $n - 1$ et que le degré en $\cos(\theta)$ et $\sin(\theta)$ de $Q_l^m(\theta)$ vaut exactement l .

3. Nombres quantiques

§ 37 Les paramètres n , l et m sont importants. Ce sont des **entiers** appelés nombres quantiques qui décrivent l'état d'un électron. Pour chaque triplet de nombres, on peut écrire les fonctions $R_{n,l}$ et Y_l^m dont le produit donne la fonction d'onde qui décrit le comportement de l'électron dans l'état correspondant. Ces nombres suivent des règles que nous allons décrire. Comme un autre paramètre appelé m apparaîtra plus tard, on notera m sous la forme m_l .

§ 38 • n est le **nombre quantique principal** : $n \geq 1$. Il détermine la **couche quantique**, et il **quantifie l'énergie de l'électron dans l'hydrogène** ainsi que la distance moyenne au noyau. Les couches K/L/M dont on parle parfois correspondent aux électrons $n = 1/2/3$.

§ 39 • l est le **nombre quantique secondaire (ou azimutal)** : $0 \leq l \leq n - 1$. Il détermine la **sous-couche quantique**, et quantifie la norme du moment cinétique de l'électron \mathbf{L} . En mécanique classique, le moment cinétique par rapport à O d'une particule en M avec une impulsion \mathbf{p} est défini par $\mathbf{L} = \mathbf{OM} \times \mathbf{p}$. Pour un système sans action d'un couple extérieur, il y a conservation du moment cinétique et c'est ce qui explique qu'un patineur sur glace qui tourne sur lui-même augmente sa vitesse lorsqu'il ressert ses bras. En mécanique quantique, \mathbf{L} peut être mesuré et on a : $\|\vec{L}\| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$.

§ 40 • m_l est le **nombre quantique magnétique** : $-l \leq m_l \leq l$. Il quantifie la valeur de la projection du moment cinétique \mathbf{L} selon un axe Oz . Expérimentalement, on ne peut connaître en même temps **que** la norme de \vec{L} et 1 de ses composantes. Par convention, on regarde la projection selon l'axe z , et elle ne peut pas prendre n'importe quelle valeur puisqu'on a : $L_z = m_l \hbar$. Puisque la norme et la projection de \mathbf{L} sont quantifiées, le vecteur \mathbf{L} peut soit appartenir à un cône de révolution autour de Oz soit être dans le plan Oxy (Figure 10). Pour $l = 1$ par exemple, m_l ne peut prendre que trois valeurs ($-1/0/1$).

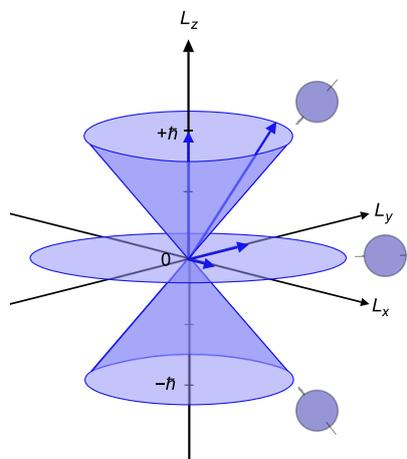


Figure 10 : Représentation du moment cinétique et de sa projection, dans le cas $l=1$ (© Wikimedia).

§ 41 m_l permet de décrire le comportement de l'électron en présence d'un champ magnétique \mathbf{B} (d'où son nom). On peut montrer que si un électron est soumis à un champ magnétique orienté selon l'axe Oz , son énergie est modifiée d'une valeur ΔE qui est proportionnel à m_l (ce qu'on appelle l'effet Zeeman, et dont la formule n'est pas à connaître) :

$$\Delta E = \frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{2m_e} * m_l * \hbar * B$$

4. Orbitales atomiques

§ 42 Les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger sont appelées des **orbitales atomiques (OA)** : une orbitale atomique est une fonction d'onde mono-électronique solution d'une équation de Schrödinger qui représente l'état d'un électron. Nous les avons écrites sous la forme $\Psi_{n,l,m}$, mais pour simplifier les écritures, on les notera sous la forme nl_m et la sous-couche l est décrite avec une lettre et non un chiffre :

$$l = 0 \Leftrightarrow s \quad l = 1 \Leftrightarrow p \quad l = 2 \Leftrightarrow d \quad l = 3 \Leftrightarrow f \quad l = 4 \Leftrightarrow g$$

Après f et g , on suit l'ordre alphabétique. Cette habitude est historique et vient de la spectroscopie et de la forme des raies, les lettres venant des termes : sharp, principle, diffuse, fundamental. La fonction d'onde $\Psi_{1,0,0}$ ($n = 1, l = 0, m_l = 0$) va donc être notée $1s_0$, qu'on simplifie en $1s$: pour les orbitales s , par définition $l = 0$ et il n'y a qu'une valeur possible de m_l qu'on ne note pas. De même, la fonction d'onde $\Psi_{2,1,-1}$ se note $2p_{-1}$, la $\Psi_{3,2,2}$ se note $3d_2$.

5. Représentation des solutions

§ 43 Les solutions de l'équation de Schrödinger sont des fonctions de l'espace en 3D, ce qui n'est pas facile à représenter sur un plan en 2D. Les fonctions radiales ne dépendent que de r et ont donc la même valeur quelque soit la direction autour de l'origine du repère (qu'on place sur le noyau de l'hydrogène). Pour représenter les orbitales atomiques, **on dessinera l'enveloppe d'une surface liée aux harmoniques sphériques à l'intérieure de laquelle la probabilité de trouver l'électron est de 95%** (cf Figure 11). Cela pourrait être 90% ou 99%, ça ne changerait rien à la forme dessinée et cela changerait seulement la taille du dessin. On représente aussi les changements de signe de la fonction d'onde en différenciant les zones positives des zones négatives (en général en les représentant de différentes couleurs) : le signe de la fonction n'est pas important, mais sa variation l'est. On présente Figure 11 le nuage de probabilité de présence de différentes orbitales projeté sur un plan ainsi que les isosurfaces à 95% (i.e. les surfaces à l'intérieure desquelles la probabilité de trouver l'électron est de 95%).

§ 44 Les fonctions $2p_{-1/0/1}$ qu'on obtient en résolvant l'équation de Schrödinger sont des fonctions imaginaires (au sens mathématique), qu'on ne peut pas représenter sur le plan réel. On peut cependant faire des combinaisons linéaires des solutions de l'équation de Schrödinger pour aboutir à de nouvelles fonctions qui sont également solutions. On constate qu'en faisant la somme de $2p_1$ et $2p_{-1}$ on arrive à une fonction réelle et proportionnelle à x , et en faisant la différence on arrive à une fonction proportionnelle à y . On définit donc $2p_{x/y/z}$ ainsi (et on utilisera ces fonctions dans la suite) :

$$2p_x = \frac{2p_1 + 2p_{-1}}{\sqrt{2}} \quad 2p_y = \frac{2p_1 - 2p_{-1}}{i\sqrt{2}} \quad 2p_z = 2p_0$$

De la même façon, on peut passer des fonctions $3d_{-2/-1/0/1/2}$ à des fonctions réelles qui sont proportionnelles à leurs indices : $3d_{xy/yz/xz/x^2-y^2/2z^2-x^2-y^2}$.

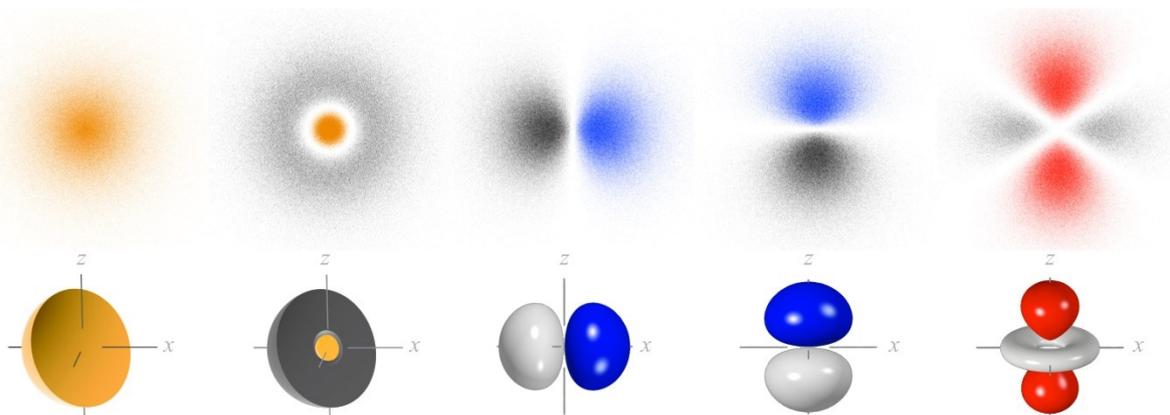


Figure 11 : Probabilité de présence de l'électron et isosurfaces à 95 % pour des orbitales $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_z$ et $3d_{z^2}$ (© The Orbitron, Mark Winter).

6. Description des orbitales

Pour des raisons que nous expliquerons plus tard, nous allons en chimie principalement étudier les orbitales $1s$, $2p$ et $3d$ et il nous faut donc décrire ces orbitales et les dessiner :

- § 45 • ns : ces orbitales ont $l = 0$ et donc forcément $m_l = 0$. Elles ont une partie angulaire constante et ont donc une symétrie sphérique. On les représente donc par des ronds.
- § 46 • $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$: ces trois OA sont équivalentes dans leurs fonctions mathématiques et on peut passer de l'une à l'autre par rotation de 90° (cf Figure 11 et Figure 13). On note $x/y/z$ en indice car elles sont proportionnelles à $x/y/z$: cela veut dire que pour la $2p_x$ (par exemple), lorsque $x = 0$ la fonction vaut 0 quels que soient y et z . Le plan Oyz est ainsi ce qu'on appelle une **surface nodale** i.e. une surface où la fonction d'onde s'annule. De plus, la fonction d'onde change de signe en traversant la surface nodale (cependant $|\Psi|^2$ est le même des deux côtés). Ces OA ont une symétrie de révolution autour de l'axe qu'elles ont en indice. On parlera dans ce cours des OA $2p$, mais pas des $3p$, $4p$, $5p$, etc.
- § 47 • $3d$ (cf Figure 12 pour des représentations, ainsi que [la page Wikipedia](#) sur les OA) :
 - OA $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$: ces trois OA sont équivalentes dans leurs fonctions mathématiques et on peut passer de l'une à l'autre par rotation de 90° . L'OA $3d_{xy}$ est proportionnelle à xy et est donc nulle pour $x = 0$ ou $y = 0$: il y a donc deux plans nodaux (Oyz et Oxz). Ces OA sont symétriques par rapport à l'origine O (i.e. elles ne changent pas de signe et $|\Psi|^2$ est le même des deux côtés).
 - OA $3d_{x^2-y^2}$: elle s'obtient par rotation de 45° de la $3d_{xy}$ autour de l'axe Oz . Elle s'annule quand $x = y$ ou $x = -y$ et il y a donc de la densité sur les axes du repère. Elle a deux plans nodaux et est symétrique par rapport à l'origine O .
 - OA $3d_{2z^2-x^2-y^2}$: on la note $3d_{z^2}$ pour simplifier. Elle a une forme différente des autres mais est également symétrique par rapport à l'origine O .

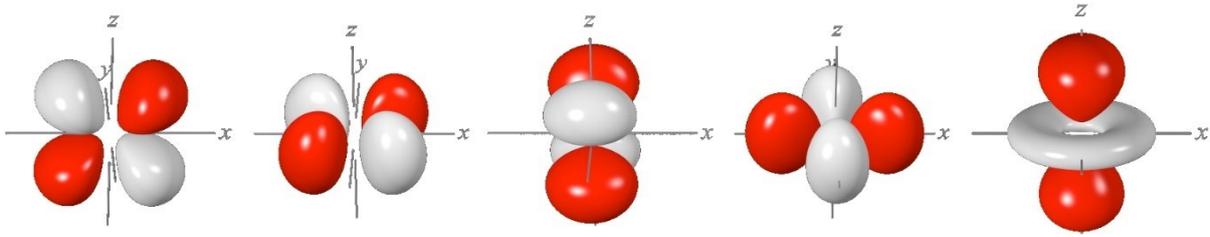


Figure 12 : Représentation des OA 3d en 3D (© The Orbitron, Mark Winter).

§ 48 **Lorsqu'on fait de la chimie en licence, on ne manipule que très rarement les fonctions mathématiques des orbitales, et on se contente des représentations des isosurfaces.** Nous avons donné des représentations en 3D, et on présente Figure 13 des dessins en 2D.

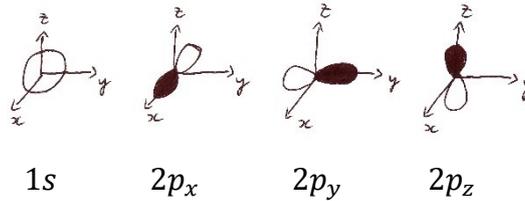
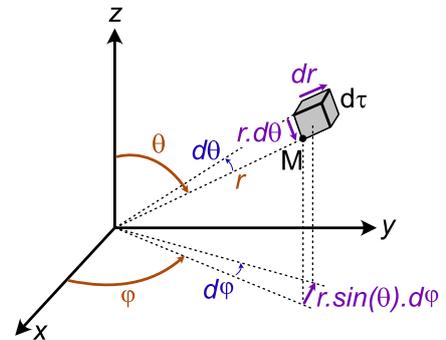


Figure 13 : Dessins des OA 1s et 2p.

§ 49 Un électron décrit par une OA 2s ou une OA 2p occupe des zones de l'espace différentes. Ces orbitales ont le même nombre quantique principale ($n = 2$), et pour l'atome d'hydrogène ces deux orbitales ont donc la même énergie ; on dit que ces niveaux sont *dégénérés*. Pour les hydrogénoïdes, les OA sont équivalentes à celles de l'hydrogène, mais sont plus contractées car les électrons sont plus attirés par le noyau qui est plus fortement chargé.

7. Probabilité de présence

§ 50 On dessine ci-contre un volume élémentaire dans l'espace et sa projection sur les axes $x/y/z$. Ce volume peut donc s'écrire $d\tau = dr \cdot (r d\theta) \cdot (r \sin\theta d\varphi)$. On va chercher à connaître la probabilité de trouver un électron à la distance r du noyau (i.e. entre deux sphères de rayons r et $r + dr$). La probabilité de trouver un électron au point $M(r, \theta, \varphi)$ dans $d\tau$ vaut $dP = |\Psi|^2 d\tau$, et on va intégrer ceci pour θ entre 0 et π et φ entre 0 et 2π .



$$dP = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |R_{n,l}(r)|^2 \cdot |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \cdot r^2 dr \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

$$= |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi = |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr$$

§ 51 Si on regarde dans toutes les directions en même temps, on « voit » forcément l'électron. Donc la double intégrale de Y_l^m sur θ et φ dans l'expression ci-dessus vaut 1. On définit la *densité de probabilité radiale* par $D(r) = dP/dr = |R_{n,l}(r)|^2 r^2$ et on trace ces densités Figure 14 pour les orbitales 1s, 2s et 3s de l'hydrogène (on peut faire une analogie avec la densité d'eau dans un nuage en fonction de l'altitude). On constate les points suivants :

- Les orbitales 2s et 3s ont respectivement 1 et 2 nœuds radiaux (valeurs de r où $D(r) = 0$) et la 1s n'en a pas : l'électron 2s **ne peut pas** être en $r = 2a_0$ (probabilité nulle).
- Plus n augmente, plus l'orbitale est diffuse et s'étale dans l'espace (échelle des abscisses).
- Pour l'orbitale 1s, le maximum de probabilité est en $r = a_0 = 52,9 \text{ pm}$. Dans le modèle de Bohr, l'électron ne pouvait se trouver que sur certaines orbites de rayon $r = a_0 \cdot n^2$. **On constate qu'en réalité, l'électron peut se trouver partout dans l'espace, mais avec des probabilités plus ou moins grandes. L'électron doit donc être vu comme un nuage.**
- Entre $0,9a_0$ et $1,1a_0$, la probabilité de présence de l'électron 1s n'est que de 11%, et entre 0 et $1,34a_0$ l'intégrale de $D(r)$ vaut 0,5 : l'électron a 50% de chances d'être à plus de $1,34a_0$. On appelle tout de même *rayon de l'orbitale* la valeur de r (a_0) qui maximise $D(r)$.

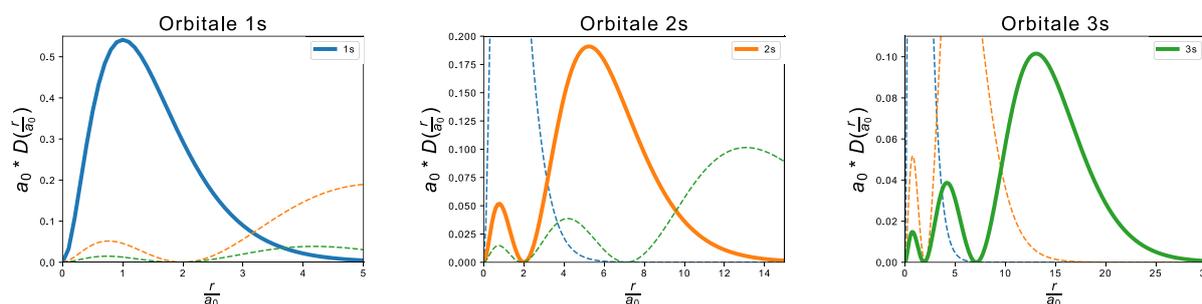


Figure 14 : Densités de probabilité de présence d'un électron 1s/2s/3s pour l'hydrogène. Sur chaque panel, les densités des trois OA sont représentées pour comparaison.

6) Le spin

§ 52

Expérimentalement, pour la désexcitation d'un électron 3p du sodium vers un niveau 3s (qui produit une lumière jaune intense utilisée dans les vieux lampadaires), on observe deux raies très proches à 589,0 et 589,6 nm. Ce dédoublement de raies est la conséquence d'un dédoublement de niveaux d'énergie. Deux électrons émettant des énergies différentes, il doit y avoir une différence entre leurs états. Pour décrire ce comportement, il faut introduire un nombre quantique supplémentaire, mis en évidence par Stern et Gerlach en 1922, appelé *spin*. C'est une propriété de toutes les particules qui n'a pas d'équivalent classique, bien qu'on l'associe parfois à une boussole quantique. Chaque particule a une valeur de spin, et **pour l'électron $s = 1/2$** (on ne note pas 0,5).



§ 53

Lorsqu'une particule a un spin s non nul, elle peut avoir un moment cinétique de spin \mathbf{S} . Ce vecteur a les mêmes propriétés que le moment cinétique orbitale \mathbf{L} , à savoir que sa norme et sa projection sur un axe sont quantifiées : $\|\mathbf{S}\| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ et $S_z = m_s\hbar$. \mathbf{S} est un moment cinétique qui va être sensible aux champs magnétiques (ce qu'on utilise dans les expériences de RMN et d'IRM). De manière équivalente au moment cinétique orbitale, on constate qu'on a utilisé un terme m_s ci-dessus. C'est le moment magnétique de spin, qui répond à la contrainte : $-s \leq m_s \leq s$, par pas de 1 (il peut donc prendre $2s + 1$ valeurs). Pour un électron avec $s = 1/2$, on a donc $m_s = +1/2$ (qu'on notera \uparrow) ou $m_s = -1/2$ (qu'on notera \downarrow).

7) Orbitales des atomes poly-électroniques

§ 54 On pourra admettre que les électrons d'un atome poly-électronique pourront être décrits par des orbitales atomiques qui se dessinent de la même façon que les orbitales de l'atome d'hydrogène. Une justification est donnée au Chapitre (13)-7 pour les plus curieux/curieuses.

8) Atomistique

§ 55 Pour les hydrogénoïdes, nous avons vu que les orbitales ont des niveaux d'énergie qui ne dépendent que du nombre quantique n . Dans l'état fondamental, l'unique électron se place donc dans l'orbitale de plus basse énergie. La question que l'on cherche maintenant à résoudre est : *où se placent les électrons quand il y en a plusieurs ?* Trois règles nous permettent d'y répondre et d'établir la configuration électronique des atomes.

1. Principe de Pauli et règle de Klechkowski

§ 56 • Principe d'exclusion de Pauli : dans un atome, deux électrons ne peuvent pas avoir les quatre mêmes nombres quantiques n , l , m_l et m_s . Une orbitale (qui est décrite par n , l , m_l) peut donc décrire (ou contenir) deux électrons de moments de spins m_s opposés.

§ 57 • Règle de Klechkowski (classement des niveaux d'énergie des orbitales) : même si les niveaux énergétiques sont souvent accessibles expérimentalement (grâce à la spectroscopie), il n'est pas raisonnable d'essayer de tabuler les niveaux pour tous les éléments. On constate que la règle suivante est souvent respectée : **plus la somme $n + l$ est élevée, plus l'OA correspondante est haute en énergie ; pour une même valeur de $n + l$, l'OA de nombre quantique n le plus faible est la plus basse en énergie.**

§ 58 Moyen mnémotechnique : Pour retrouver le classement des énergies, on peut écrire un tableau comme celui Figure 15 où chaque ligne correspond à une valeur de n et chaque colonne correspond à une valeur de l . On constate alors que le long des diagonales dessinées en rouge à droite, les valeurs de $n + l$ sont toujours les mêmes. De plus, la première orbitale qu'une flèche rouge croise est celle de plus petite valeur de n (à $n + l$ fixe). Ainsi, l'ordre de remplissage des orbitales selon ce schéma est : $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\dots$

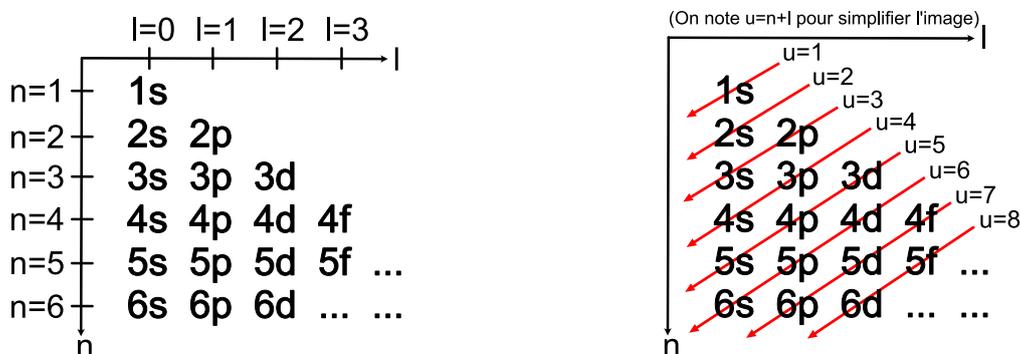


Figure 15 : Schéma mnémotechnique pour la règle de Klechkowski.

On peut ensuite dessiner un diagramme énergétique selon un axe vertical pour placer les orbitales, qu'on remplira par énergie croissante.

§ 59 Nous cherchons à obtenir la configuration électronique d'un atome, i.e. comment décrire ses électrons. Nous allons faire l'hypothèse que les électrons évoluent autour du noyau de manière indépendante. On utilise alors *l'approximation orbitale* qui stipule que la fonction d'onde qui décrit l'ensemble des électrons va pouvoir s'écrire comme un produit de fonctions d'ondes qui ne décrivent chacune qu'un seul électron (lorsque l'hypothèse d'indépendance des électrons n'est plus valable, cette écriture peut être corrigée par d'autres formules) :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \cdots \psi_N(r_N)$$

Quelques exemples (avec un nombre croissant d'électrons) :

§ 60 • La configuration électronique fondamentale de l'hydrogène est notée « $1s$ » (c'est l'OA pour laquelle $n + l$ est le plus faible possible et vaut 1). Pour l'hélium, on peut mettre ses deux électrons dans l'orbitale $1s$, et on note : « $1s^2$ ». Le 2 en exposant signifie « $1s$ au carré » car la fonction d'onde totale est un produit des deux orbitales, mais on le lit « $1s$ deux ». Les deux électrons ont des moments magnétiques de spins opposés et on représente cela comme sur la Figure 16-(a).

§ 61 • Pour le lithium, on peut mettre deux électrons dans l'orbitale $1s$ pour laquelle $n + l = 1$. On cherche ensuite une orbitale pour laquelle $n + l = 2$, et c'est le cas uniquement pour la $2s$. On peut donc mettre deux électrons dans la $1s$ et un électron dans la $2s$, ce qu'on note « $1s^2 2s^1$ ». L'électron dans la $2s$ peut être avec un moment magnétique de spin vers le haut ou vers le bas, les deux sont équiprobables, mais par habitude on note l'électron non apparié avec une flèche vers le haut.

§ 62 • Pour le béryllium, on met deux électrons dans la $1s$ et deux dans la $2s$: « $1s^2 2s^2$ ». Pour le bore, il va falloir remplir une nouvelle orbitale. La règle de Klechkowski indique qu'il faut chercher une orbitale où $n + l = 3$; c'est le cas de la $3s$ ($n = 3$ et $l = 0$) et de la $2p$ ($n = 2$ et $l = 1$). Cette même règle nous indique qu'on remplira la $2p$ en premier car elle est de plus basse énergie (car elle a la plus petite valeur de n). D'où une configuration du bore « $1s^2 2s^2 2p^1$ » (qu'on lit « $1s$ deux $2s$ deux $2p$ un »). Il y a trois orbitales $2p$, et l'électron non apparié peut être avec une flèche vers le haut ($m_s = +1/2$) ou vers le bas ($m_s = -1/2$) sur n'importe laquelle des trois orbitales $2p$: les six configurations sont équiprobables. Un exemple est donné Figure 16-(d).

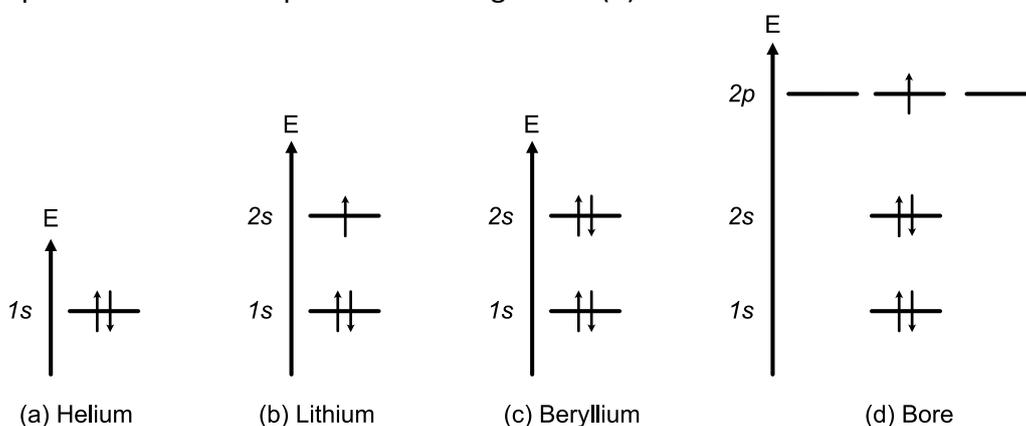


Figure 16 : Diagramme énergétique des orbitales pour quelques exemples.

- § 63 • Pour le carbone, on peut mettre deux électrons de moments magnétiques de spins opposés dans la $1s$ et idem dans la $2s$. Au moment de remplir la $2p$, on ne sait pas comment placer les électrons. On peut mettre les deux électrons (a) dans une même orbitale avec des moments magnétiques de spin opposés, (b) dans deux orbitales avec des moments magnétiques de spin parallèles, ou (c) dans deux orbitales avec des moments magnétiques de spin opposés (ces trois options sont représentées Figure 17). La troisième règle de l'atomistique permet de trancher.



Figure 17 : Exemple de remplissages possibles pour les électrons $2p$ du carbone.

2. Règle de Hund

- § 64 • **Règle de Hund** : Quand un niveau énergétique est dégénéré et que le nombre d'électrons à y mettre est inférieur à la saturation, l'état de plus basse énergie est celui où le maximum d'orbitales est occupé, les moments magnétiques de spin des électrons non appariés étant parallèles. Le fait d'occuper des orbitales différentes s'explique par la répulsion électrostatique (deux électrons sur une même orbitale occupent la même région de l'espace). Il est ensuite favorable d'avoir des spins parallèles car il y a un gain énergétique s'il peut y avoir un échange d'électrons identiques (i.e. de même m_s).

- § 65 Le carbone est donc $1s^2 2s^2 2p^2$ et on dessine à côté un schéma précisant le placement des électrons selon la règle de Hund : $\uparrow \uparrow \text{---}$. Les électrons pourraient également être sur les orbitales 2 et 3, ou avec les deux flèches vers le bas, cela reviendrait au même.

- § 66 La règle de Hund évoque la « saturation » d'un niveau. Un niveau s est saturé avec deux électrons. Un niveau p est saturé avec six électrons (3 orbitales $p \times 2$ électrons par orbitale). Un niveau d est saturé avec 10 électrons. Un niveau f est saturé avec 14 électrons.

Exemple du potassium (K, 19 électrons)

- § 67 Pour trouver une configuration électronique fondamentale, on liste les orbitales comme ci-dessus en les remplissant avec les électrons disponibles. Chaque orbitale doit être saturée avant de passer à la suivante. La configuration électronique fondamentale du potassium va donc s'écrire : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. On constate au passage qu'on a rempli la $4s$ ($n = 4$) avant une $3d$ ($n = 3$). Pour simplifier l'écrire, on peut écrire « K : $[Ar] 4s^1$ » où « $[Ar]$ » signifie « la configuration électronique fondamentale de l'argon ». On ne peut faire cela que avec des gaz nobles (sur la colonne la plus à droite de la classification périodique) à savoir He, Ne, Ar, Kr, Xe... car ils ont des configurations « complètes » où leurs orbitales sont à saturation.

3. Autres règles de l'atomistique

(a) Exceptions ou limitations à la règle de Klechkowski

- § 68 Il y a quelques limites à la règle de Klechkowski. En effet, quand le nombre d'électrons augmente, on peuple des orbitales dont les énergies deviennent de plus en plus proches. On

constate ainsi expérimentalement que le chrome et le cuivre (24 et 29 électrons) n'ont pas la configuration attendue : au lieu d'être $[Ar] 3d^4 4s^2$ et $[Ar] 3d^9 4s^2$, ils sont $[Ar] 3d^5 4s^1$ et $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ (on précise qu'on peut écrire aussi bien $3d^4 4s^2$ ou $4s^2 3d^4$, cela revient au même). Il en est de même pour le molybdène et l'argent (situés sous le chrome et le cuivre dans la classification périodique). On ajoute donc une règle en plus : **on constate qu'une sous-couche d ou f remplie ou demi-remplie apporte un gain de stabilité particulier**. Ainsi, pour le chrome, plutôt qu'avoir deux électrons sur la $4s$ et quatre sur la $3d$, il est préférable d'avoir un seul électron sur la $4s$ et remplir à moitié la $3d$ en y mettant cinq électrons. *Ces exceptions pour le chrome et le cuivre sont à connaître*. Elles s'expliquent par l'échange possible entre électrons d ou f identiques (pour le chrome, c'est donc le fait que la $3d$ soit à demi-remplie qui apporte un gain, et pas le fait que la $4s$ soit à demi-remplie). Sur la 5^{ème} ligne de la classification périodique il y a six exceptions à la règle de Klechkowski (dont le molybdène et l'argent) mais elles ne sont pas à connaître.

(b) Ions

§ 69 Pour établir la configuration électronique des ions, on part de la configuration de l'atome et on ajoute ou enlève des électrons. Pour un ion chargé négativement (appelé *anion*), on fait comme si on avait des électrons en plus sans changer les règles. Pour un ion chargé positivement (appelé *cation*), si le cas se présente, **on enlève les électrons ns avant les $(n - 1)d$ ou $(n - 2)f$** (alors que les ns ont été mis avant et sont donc sur une orbitale plus basse en énergie). Par exemple, le fer est $[Ar] 4s^2 3d^6$ et l'ion Fe^{2+} est $[Ar] 3d^6$.

(c) Réactivité

§ 70 La réactivité chimique d'un élément dépend du comportement de certains de ses électrons, principalement **les électrons de valence : ce sont ceux de plus grand nombre quantique n , et ceux des sous-couches non saturées**. Pour le fer, ce sera les électrons $4s$ et les électrons $3d$. Les autres électrons sont appelés électrons de cœur et n'interviendront pas dans la réactivité.

(d) Magnétisme

§ 71 Les matériaux peuvent avoir différents comportements en présence d'un champ magnétique.

- Diamagnétisme : dans ce cas, le matériau n'a pas de moment magnétique permanent en l'absence de champ au niveau macroscopique, et un tel matériau génère un champ magnétique opposé au champ extérieur lorsqu'il y en a un. Le matériau est attiré vers les zones de champs faibles. C'est une propriété associée aux électrons appariés.
- Paramagnétisme : dans ce cas, le matériau n'a pas de moment magnétique permanent en l'absence de champ au niveau macroscopique, mais sous l'effet d'un champ magnétique extérieur une aimantation apparaît (dans le même sens que le champ). Le matériau se déplace vers les zones de champs forts. C'est une propriété associée aux électrons non appariés.

Le diamagnétisme est souvent caché par le paramagnétisme (quand il existe) car le paramagnétisme est beaucoup plus fort.

9) Noyau, atome, élément chimique, isotope

§ 72 **On rappelle qu'on définit un atome par l'ensemble d'un noyau et des électrons qui gravitent autour.** Le système est maintenu stable par une force appelée *l'interaction électromagnétique*. Le noyau le plus simple est celui de l'hydrogène : il ne contient qu'un seul proton qui est la particule chargée positivement élémentaire. Si on met deux protons ensemble dans un noyau, ils vont se repousser pour des raisons électrostatiques. Il existe une autre particule, de masse quasi-équivalente à celle du proton mais de charge nulle, appelée le **neutron**, et il existe une interaction stabilisante entre un proton et un neutron. Avec deux protons et un neutron dans un noyau, les interactions entre le neutron et chacun des protons est supérieure à la répulsion entre les deux protons, et les trois particules peuvent coexister. **On appelle noyau l'ensemble des protons et des neutrons d'un atome.** Le système est maintenu stable par une force appelée *l'interaction nucléaire forte*.

§ 73 **Le nombre de protons d'un atome se note Z et s'appelle le numéro atomique.** Un atome neutre a donc Z électrons. On note A le nombre de nucléons, qui est par définition l'ensemble des protons et des neutrons, et on l'appelle *nombre de masse*. Z et A sont des nombres d'objets, ce sont donc des entiers sans unités. On notera que A est proche de la masse molaire.

§ 74 **Z est une valeur caractéristique d'un élément chimique.** Pour certains éléments (i.e. pour un nombre donné de protons), il peut y avoir différents nombres de neutrons au sein du noyau et donc plusieurs atomes. On les appelle **isotopes**. Pour $Z = 1$, on rencontre l'hydrogène (0 neutron), le deutérium (1 neutron) et le tritium (2 neutrons). Pour un élément X donné, on note un isotope A_ZX , mais on ne note que rarement le Z car il est synonyme du X .

§ 75 **Un atome est stable s'il n'a pas de radioactivité détectable, i.e. si on ne détecte pas qu'il se désintègre.** Il faut dissocier stabilité et rareté : le deutérium est stable, mais rare (<0,02%). Il y a environ 300 isotopes stables connus, correspondants à 80 éléments (pour 118 éléments découverts, cf Figure 18). Plus de 2800 noyaux différents ont été produits en laboratoire et on estime que plus de 5000 restent à découvrir. On notera que certains éléments n'ont pas d'isotopes stables, par exemple le technétium ($Z = 43$) : il peut être présent dans la croûte terrestre, mais on sait que tout ces noyaux disparaîtront un jour.

§ 76 **Un noyau mesure de l'ordre de $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$.** Pour rappel, un électron $1s$ occupe une zone de l'espace égale à environ $2 a_0$ soit $\sim 100 \text{ pm}$ i.e. $100\,000 \text{ fm}$: **le noyau est tout petit.**

10) Classification périodique des éléments

§ 77 Des classements des éléments connus ont été proposés dès la fin du 18^{ème} siècle. Un des premiers exemples est celui de de Chancourtois qui classa les éléments le long d'une vis en 1862 : des éléments aux propriétés similaires se retrouvaient alors alignés verticalement (cf Li/Na/K sur la Figure 19). D'autres ont suivi, et le nom resté à la postérité est celui de **Dimitri Mendeleiev** : il a présenté une classification en 1869 qui comportait des cases vides, et il a prédit l'existence de nouveaux éléments, tels le Gallium ou le Germanium découverts quelques années plus tard (en 1875 et 1886, cf Figure 20 et Figure 21).

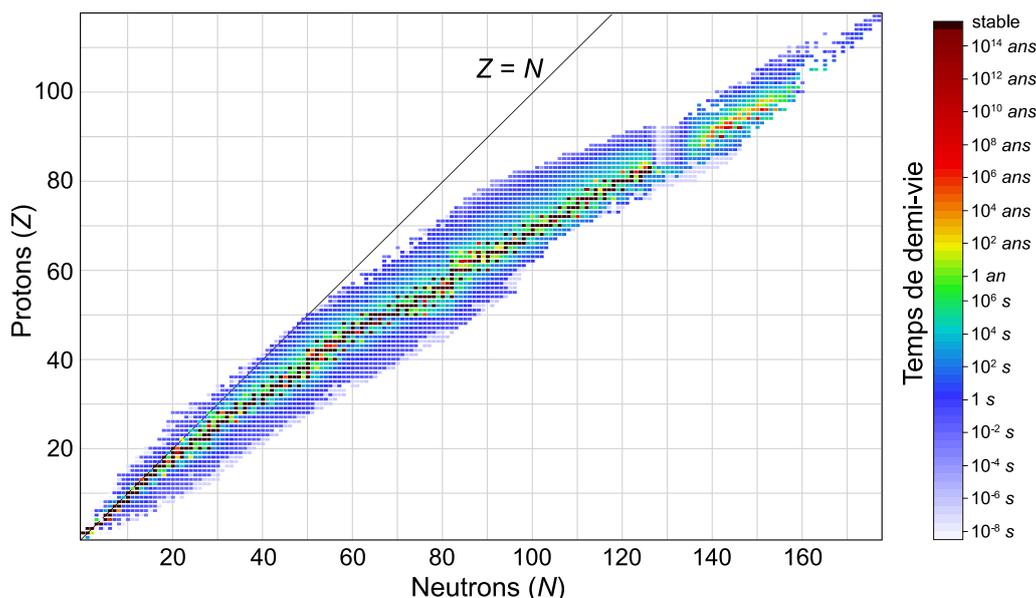


Figure 18 : Carte des noyaux, avec les temps de demi-vie mesurés ou prédits (© Wikimedia).

1. Premières propositions de classification des éléments

§ 78

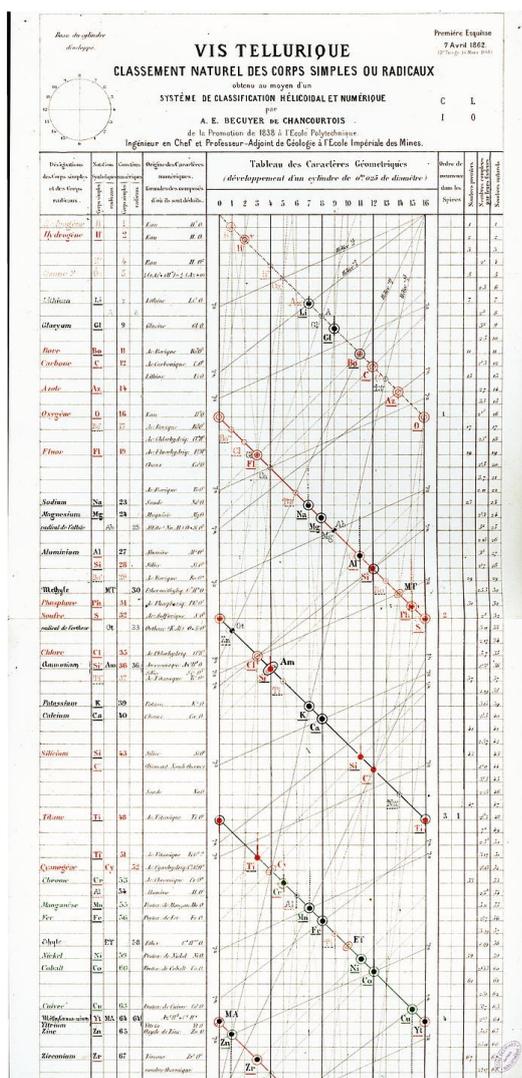


Figure 19 : Vis tellurique de de Chancourtois (© Mines Paris-Tech). Voir aussi cet article.

§ 79

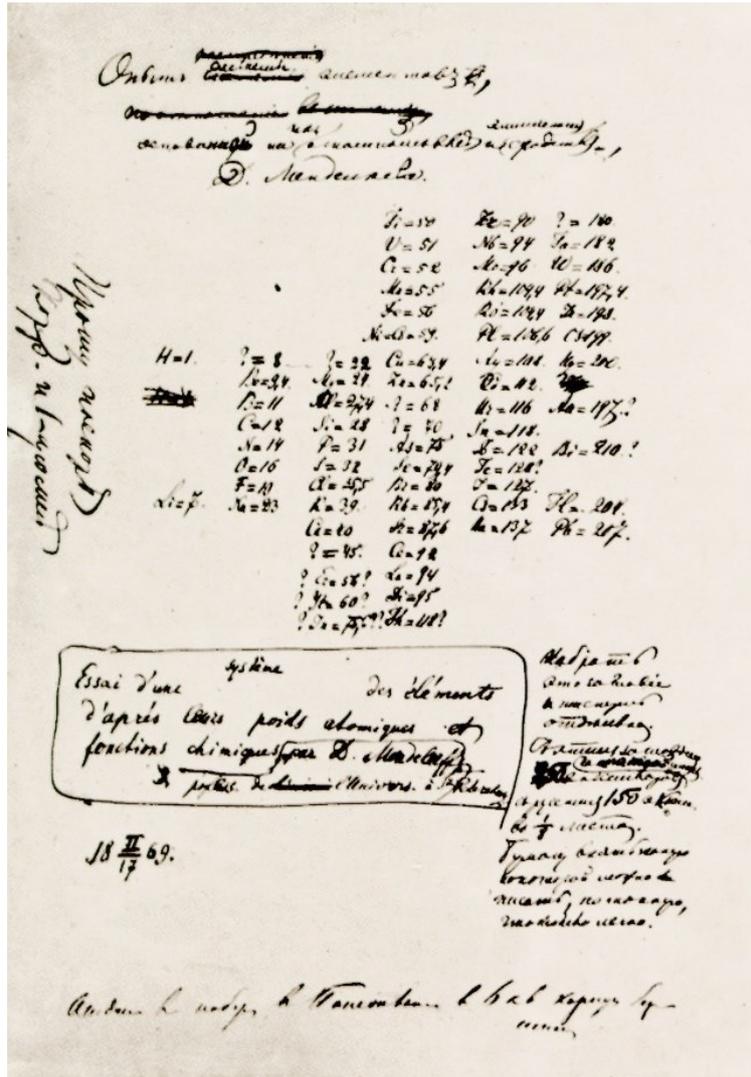


Figure 20 : Première version de la classification de Mendeleiev (1869). La légende raconte qu'elle lui est apparue dans un rêve (© Meta-Synthesis).

ЕСТЕСТВЕННАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВЪ Д. МЕНДЕЛѢЕВА.

Группы I	Группы II	Группы III	Группы IV	Группы V	Группы VI	Группы VII	Группы VIII (соединяет 8 I)	Группы IX
R'O	R'O' или RO	R'O'	R'O' или RO'	R'O'	R'O' или RO'	R'O'	R'O' или RO'	R'O'
H=1 Li=7 Na=23 K=39 Rb=85 Cs=133	Be=9 Mg=24 Ca=40 Sr=87 Ba=137	B=11 Al=27 Ga=75 In=113 Tl=204	C=12 Si=28 Ge=72 Sn=118 Pb=207	N=14 P=31 As=75 Sb=122 Bi=208	O=16 S=32 Se=78 Te=127 Po=209	F=19 Cl=35 Br=80 I=127	Co=59 Ni=59 Cu=63 Zn=65 Ga=75 Ge=72 As=75 Sb=122 Te=127 Po=209	Fe=56 Mn=55 Cr=52 V=51 Ti=48 Zr=90 Nb=94 Mo=96 Ru=104 Rh=104 Pd=106 Ag=108 Pt=197 Au=197

Figure 21 : Deuxième version de la classification de Mendeleiev (1871). Notons les deux trous entre Zn et As, qui correspondent aux emplacements pour Ga et Ge (© Meta-Synthesis).

2. Structure de la classification périodique

§ 80 Les chimistes ont au final opté pour une représentation comme celle de la Figure 22, avec 18 colonnes, en raison des règles de l'atomistique et du remplissage des sous-couches (*vide infra*). On utilise rarement la version étendue de la Figure 23 simplement pour des questions de lisibilité et de place. **Il faut retenir** que quand on représente une version compacte, il y a des sauts de Z à partir de la 6^{ème} ligne. De plus, les éléments sont classés en familles comme présenté Figure 22, et certaines colonnes ont des noms particuliers : les alcalins pour la 1, les alcalino-terreux pour la 2, les halogènes pour la 17, les gaz nobles pour la 18.

H																	He
Li	B											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
					Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		Sn			I	Xe
							Os	Ir	Pt	Au	Hg		Pb				

Figure 22 : Représentation compacte de la classification périodique avec les familles d'éléments.

Alcalins. **Alcalino-terreux.** **Métaux de transition.** **Métaux pauvres.** **Métalloïdes.** **Non-métaux.**
Halogènes. **Gaz rares.** Ne sont pas représentés ici les Lanthanides et Actinides.

H																	He					
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca						Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
										Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		Sn				
												Os	Ir	Pt	Au	Hg		Pb				
		La																				
		Ac			U	Pu																

Figure 23 : Version étendue de la classification périodique, avec les **Lanthanides** et les **Actinides**.

§ 81 Dans la classification périodique, on liste les éléments par numéro atomique (Z) croissant. La première ligne est différente des autres, et l'hélium (He, $Z = 2$) pourrait être en 2^{ème} colonne ou sur la dernière colonne : on a choisi de le mettre sur la dernière colonne.

§ 82 Chaque ligne (ou période) est associée à un nombre quantique primaire n : au début de la ligne n on remplit les orbitales ns , à la fin de la ligne n on remplit les orbitales np . Sur les lignes 2 et 3 on a donc un bloc de 2 (pour les électrons ns) et un bloc de 6 (pour les électrons np). D'après la règle de Klechkowski, après avoir rempli les électrons $4s$ on remplit les $3d$ avant les $4p$. C'est pour cela qu'à partir de la 4^{ème} ligne apparaît un bloc de 10 colonnes pour les électrons $3d$. A partir de la 6^{ème} ligne apparaît un bloc de 14 colonnes pour remplir les électrons $4f$ avant les $5d$ et les $6p$. Il y a donc une structure par blocs qu'on peut associer aux sous-couches, en fonction des orbitales occupées : bloc s (colonnes 1-2), bloc p (colonnes 13-18), bloc d (colonnes 3-12), bloc f (dont les lignes s'appellent les lanthanides et les actinides).

§ 83 Chaque colonne est associée à une configuration électronique. Par exemple, Li et K sont dans la même colonne et ont comme configuration $[He] 2s^1$ et $[Ar] 4s^1$. Les propriétés physiques et chimiques des éléments viennent de leurs électrons de valence, et deux éléments dans la même colonne auront des propriétés similaires car des électrons de valence comparables.

§ 84 Ainsi, si on retient la structure globale de la classification périodique, la connaissance du numéro atomique d'un élément permet de le placer dans la classification et d'en déduire certaines propriétés (qui dépendent de l'appartenance à tel ou tel bloc). Par exemple, le nickel (Ni, $Z = 28$) est $[Ar] 4s^2 3d^8$: il est donc 4^{ème} ligne (car $4s$) et 8^{ème} colonne du bloc d car $3d^8$. Inversement, on peut facilement déduire le numéro atomique Z de chaque case.

3. Description de quelques colonnes

§ 85 La colonne 18 est celle des gaz nobles (ou gaz rares). Les sous-couches y sont saturées et ces éléments forment des gaz monoatomiques car ils sont particulièrement stables et inertes chimiquement. Comme ils sont en bout de ligne, on s'autorise à les prendre en référence quand on écrit une configuration électronique. L'hélium ayant des propriétés similaires aux autres gaz nobles, on a préféré le mettre sur la dernière colonne plutôt que sur la deuxième colonne qui correspond à la configuration ns^2 .

§ 86 La 1^{ère} colonne est celle des métaux alcalins. On peut facilement leur enlever un électron pour former un ion qui a la configuration électronique du gaz noble précédent (Na^+ et Ne par exemple). Ils réagissent violemment avec l'eau ($Na_{solide} + H_2O \rightarrow Na^+_{aqueux} + HO^- + \frac{1}{2}H_2$) et l'énergie libérée peut enflammer H_2 et provoquer une explosion.



§ 87 La 2^{ème} colonne est celle des alcalino-terreux. Ces éléments perdent facilement deux électrons pour former un ion de même configuration électronique que le gaz noble précédent (Mg^{2+} et Ne par exemple ont la même configuration électronique).

§ 88 La 17^{ème} colonne est celle des halogènes. Ces éléments captent facilement un électron pour former un ion qui a la configuration électronique du gaz noble suivant (Cl^- et Ar par exemple).

4. Evolution de quelques propriétés atomiques

§ 89 On définit l'énergie d'ionisation comme l'énergie nécessaire pour arracher un électron à un atome à l'état gazeux : $EI = E(M_{gazeux}^+) - E(M_{gazeux})$. C'est une grandeur toujours positive qu'on peut mesurer expérimentalement. On donne Figure 24 l'évolution de EI et on constate qu'elle augmente de gauche à droite sur une ligne et quand on monte dans une colonne. En effet, plus l'électron est fortement lié au noyau, plus EI est grand. Les gaz nobles ont les plus grandes valeurs de EI car leurs couches sont saturées et ils sont très stables. Les alcalins ont les plus faibles valeurs de EI car ils peuvent facilement perdre un électron. En descendant dans une colonne, l'électron est dans une orbitale de plus en plus diffuse et est donc plus faiblement lié au noyau ce qui explique la baisse de EI le long d'une colonne. On constate enfin quelques irrégularités le long d'une période quand on passe d'un bloc à un autre (fin du bloc ns vers le début du bloc np par exemple).

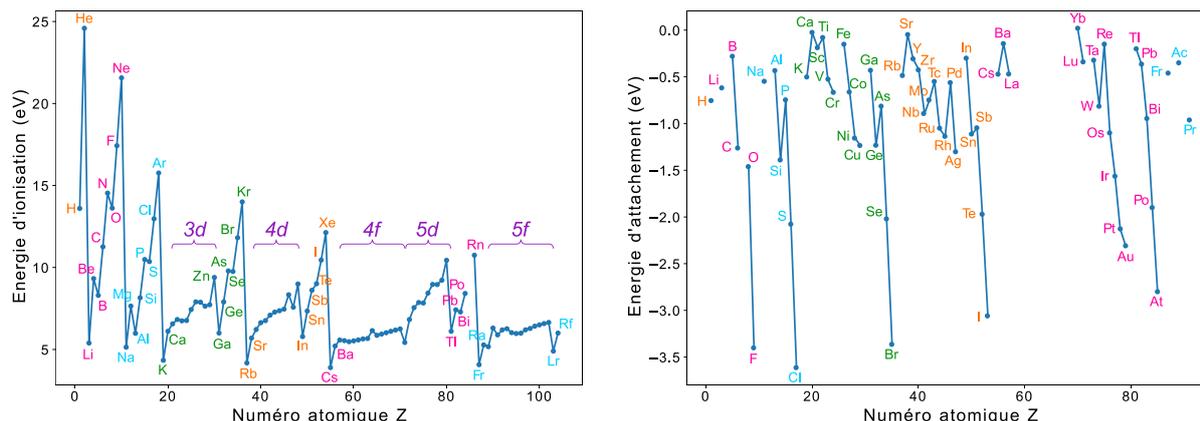


Figure 24 : Evolution de l'énergie d'ionisation et de l'énergie d'attachement.

§ 90 **L'énergie d'attachement est l'énergie nécessaire pour ajouter un électron à un atome à l'état gazeux :** $EA = E(M_{gazeux}^-) - E(M_{gazeux})$. Elle est le plus souvent négative (Figure 24), i.e. l'anion est plus stable que l'atome. Contrairement à EI , l'énergie d'attachement est difficile à mesurer expérimentalement, et même impossible si l'anion n'est pas stable : c'est le cas quand les sous-couches sont saturées car le nouvel électron devra peupler une sous-couche d'énergie supérieure (ce qui mènerait à une valeur positive). Les halogènes sont les éléments à la plus faible EA car cela leur permet de compléter leurs couches.

§ 91 **L'électronégativité est une grandeur centrale de la chimie. C'est la capacité qu'à un atome à attirer les électrons à lui.** Il existe plusieurs échelles pour quantifier cette grandeur, dont la plus simple a été proposée par Mulliken en 1934 en n'utilisant que des propriétés atomiques :

$$\chi_M(X) = (EI - EA)/2$$

Le M en indice de χ (« chi ») est pour « Mulliken ». Puisqu'un atome qui va facilement céder un électron (EI faible) n'acceptera pas facilement un électron (EA élevée, i.e. $|EA|$ faible), il aura une faible électronégativité. Pauling a proposé une autre échelle en 1932 qui est celle qu'on utilise le plus : la différence d'électronégativité entre deux atomes A et B dépend des énergies de liaisons D_{AB} , D_{AA} , D_{BB} (qui sont les énergies qu'il faut fournir pour rompre une liaison $X - Y$ à l'état gazeux) :

$$(\chi_P(A) - \chi_P(B))^2 = \alpha(D_{AB} - \sqrt{D_{AA} * D_{BB}})$$

Avec une telle définition il faut une référence, et on utilise 4,00 pour le fluor. Le paramètre α sert à convertir les énergies de liaison en une grandeur sans unités. Pour que les échelles de Mulliken et de Pauling donnent des valeurs similaires (de 0,7 à 4,0), on introduit parfois une constante multiplicative dans la formule de Mulliken.

§ 92 **Il faut retenir que χ croît de gauche à droite et de bas en haut :** l'élément le plus électronégatif est le fluor, le moins électronégatif est le francium. Les halogènes peuvent facilement capter un électron et ont donc une électronégativité élevée, les alcalins perdent facilement des électrons et ont donc une électronégativité faible. Retenons aussi que l'électronégativité de l'hydrogène H est proche de celle du carbone C (2,20 et 2,55).

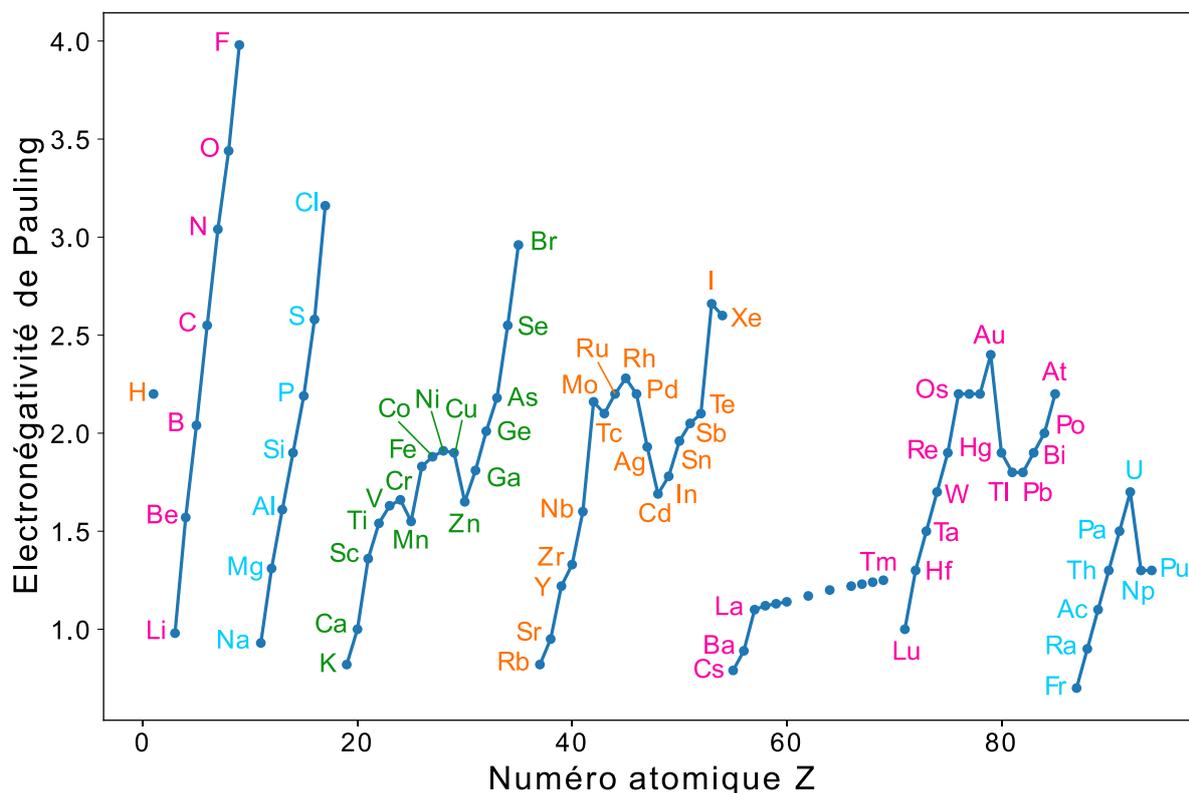


Figure 25 : Evolution de l'électronégativité de Pauling.

5. Analogies de propriétés

- § 93 • Colonne 11 (cuivre Cu/argent Ag/or Au) : ces trois éléments sont des métaux très peu (voire pas) oxydables à l'air. Cela veut dire qu'ils vont rester stables et ne pas s'altérer à l'air (alors que le fer est oxydable et va évoluer en rouille Fe_2O_3). Comme ces métaux ne s'oxydent pas, on s'en est servi pour faire des pièces de monnaie ou des objets précieux. Le bronze a aussi été utilisé : ce n'est pas un élément, mais un alliage de cuivre et d'étain. Il y a d'autres métaux nobles : ruthénium (Ru), osmium (Os), rhodium (Rh), iridium (Ir), palladium (Pd), platine (Pt).
- § 94 • Colonne 10 (palladium Pd/platine Pt) : ces deux éléments servent de catalyseurs d'hydrogénation ou de formation de liaison carbone-carbone. On les retrouve ensemble dans les pots catalytiques des voitures (qui servent à former CO_2 et N_2 à partir de CO, NO et NO_2 , voire à convertir les hydrocarbures C_xH_y non consommés).
- § 95 • Colonne 1 (lithium Li/sodium Na) : les batteries lithium-ion sont fortement utilisées. Des recherches sont en cours pour produire des batteries sodium-ion car le sodium est plus abondant que le lithium et il est réparti de manière plus homogène sur Terre (quatre pays se partagent 90% de la production minière du Lithium). Pour obtenir des batteries commerciales, il faut résoudre des problèmes d'électrolytes, de stabilité, de tenue sur les cycles, etc..., mais les batteries sodium-ion commencent à être commercialisées.
- § 96 • Nous avons déjà évoqué les analogies au sein de la colonne 17 (les halogénures, qui acceptent facilement un électron) ou de la colonne 18 (les gaz nobles, qui sont inertes).

11) Abondances des éléments

1. Système solaire et univers

§ 97 Sans faire un cours de géologie, nous allons nous intéresser à l'abondance des éléments. Au sein du système solaire, on rencontre en masse 91% d'hydrogène, 9% d'hélium, et quelques traces du reste. En effet, le Soleil représente 99,8% de la masse du système solaire et est constitué essentiellement d'hydrogène. On donne Figure 26 l'abondance des éléments dans l'univers en prenant comme référence 1 millions d'atomes de silicium (à l'échelle logarithmique). On constate que l'hydrogène et l'hélium prédominent dans l'univers. De plus, on voit que plus un élément est lourd moins on en trouve. Enfin, notons que les éléments à nombre pair d'électrons sont globalement plus abondants que ceux à nombre impair.

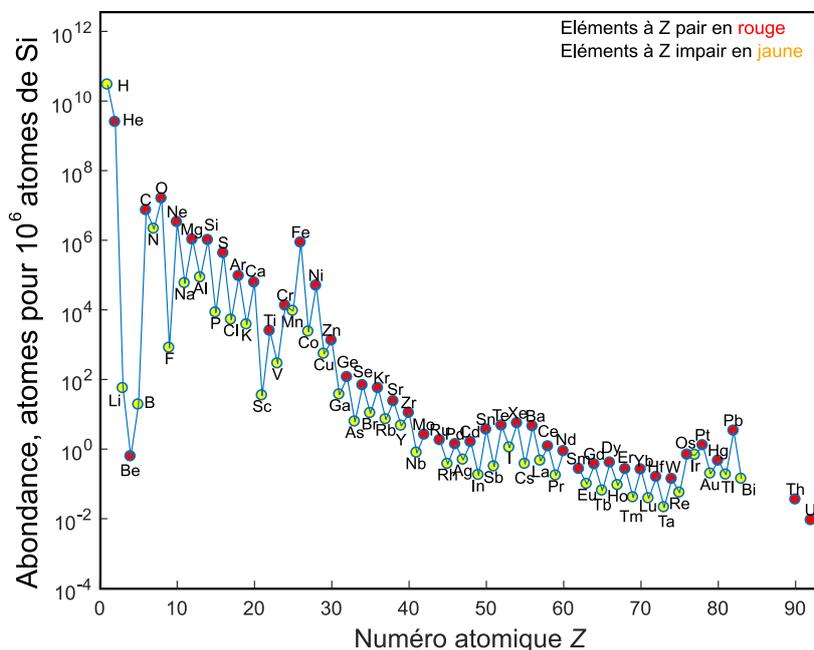


Figure 26 : Abondance des éléments dans l'univers (la couleur indique la parité de Z) (© Wikimedia).

2. Croute terrestre

§ 98 Au sein de la croute terrestre, on trouve en masse 46% d'oxygène et 28% de silicium (i.e. 0,46 kg d'oxygène par kg de croute). Il n'y a en masse que 0,01% d'hydrogène. Les 8 éléments les plus abondants représentent plus de 98% de la composition de la croute. On ne parle ici que de la croute parce que c'est ce qui nous est accessible ; si on regarde la Terre entière, il y a 35% de fer et 30% d'oxygène en raison de la composition du noyau (cf Figure 27 et [ce lien](#)).

§ 99 On appelle *terres rares* un ensemble d'éléments composés du scandium, de l'yttrium, et des 15 lanthanides (du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$)). Si on analyse la Figure 27, on constate qu'ils ne sont pas vraiment rares. Leur nom vient de considérations historiques car ils sont issus de minerais qui étaient rares et dures à dissocier lors de leurs découvertes. La production de terres rares est présentée Figure 28 et on constate que certains pays ont arrêté leurs extractions à cause de raisons environnementales locales, ce qui ne les empêche pas de continuer à en acheter à des pays qui les extraient hors des frontières du pays acheteur.

3. Géopolitique

On présente ci-dessous les données concernant la *production minière* de quatre éléments. Si on s'intéresse aux réserves, d'autres dimensions géopolitiques rentrent en jeu.

(a) Uranium ($Z = 92$)

§ 101 L'uranium fait partie de la famille des actinides. Il n'est pas aussi rare qu'on pourrait le croire puisqu'on en trouve autant que le zinc et 1000 fois plus que l'or. Pour une production mondiale d'environ 50 kt par an, les plus gros pays producteurs sont le Kazakhstan (21 kt), le Canada (7 kt), la Namibie (6 kt) et l'Australie (4 kt). La France a une dépendance très relative à l'uranium nigérien (qui en produit 2 kt/an) car seul 20% en provenait sur les 7 kt importés en 2022 (et 37% du Kazakhstan, 16% de Namibie et 13% d'Australie et d'Ouzbekistan, [source](#)).

(b) Nickel ($Z = 28$)

§ 102 On trouve des ressources de Nickel à plusieurs endroits du globe. On constate cependant que 7% de la production de Nickel (186 kt) a lieu en Nouvelle-Calédonie. Ceci explique (entre autres) l'importance de cette collectivité pour la France. A chaque fois qu'on parle de politique en Nouvelle-Calédonie aux informations nationales (par exemple pour les élections ou les référendums), il faut avoir en tête que derrière se cache des considérations liées au Nickel.



Figure 29 : Productions minières de Nickel en kt en 2021 (Monde : 2,7 Mt, © L'elementarium).

(c) Lithium ($Z = 3$)

§ 103 La production de lithium est fortement dominée par quatre pays : l'Australie, le Chili, la Chine, l'Argentine. Le lithium a une importance stratégique pour les batteries (qui représentent 74% de l'utilisation du lithium) dont les besoins vont continuer à croître les prochaines années. La production mondiale est ainsi passé de 77kt en 2019 à 100kt en 2021, et la production chinoise a doublé entre 2019 et 2021. Les réserves supposées de lithium en Afghanistan sont estimées à 1000 milliards de \$, ce qui peut expliquer la volonté de certains pays d'y être présents.

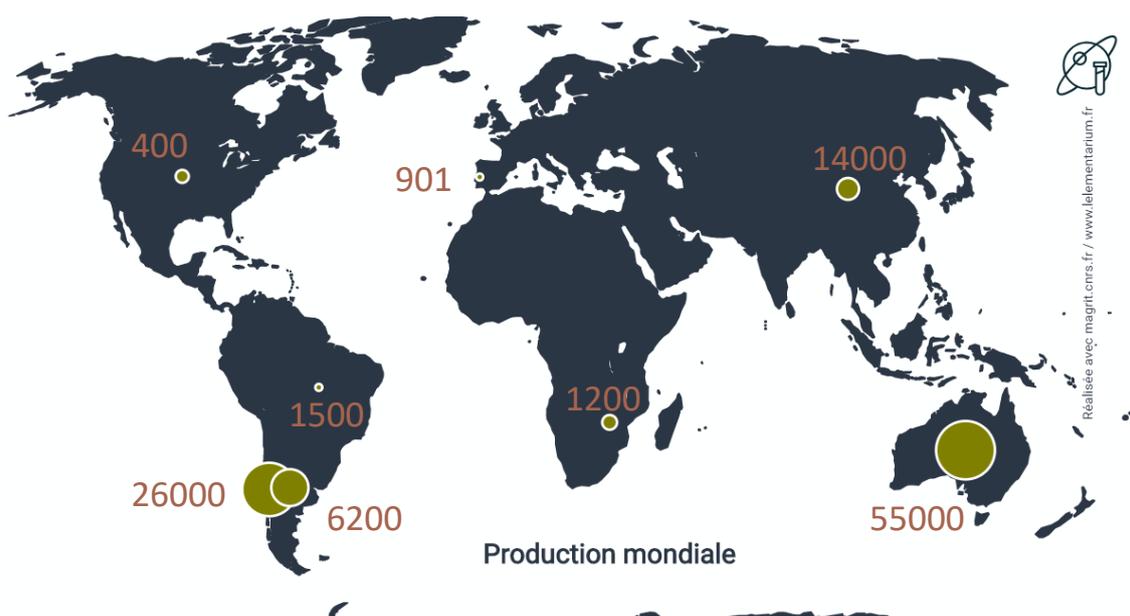


Figure 30 : Productions minières de Lithium en t en 2021 (Monde : ~110 kt, © L'elementarium).

(d) Cobalt ($Z = 27$)

§ 104

La production de cobalt est dominée par un seul pays : la République Démocratique du Congo. En 2001, 10% de l'utilisation du cobalt était pour des batteries, c'est passé à 57% en 2020.



Figure 31 : Productions minières de Cobalt en t en 2021 (Monde : 160 kt, © L'elementarium).

12) Références

§ 105

Pour aller plus loin sur ce chapitre, vous pouvez consulter :

- (1) [La vie secrète des atomes](#) de Ben Still (Dunod).
- (2) [De l'atome imaginé à l'atome découvert](#) de Annie Grosman et Hubert Krivine (De Boeck).
- (3) [Atomes – Une exploration visuelle](#) de Theodore Gray (Editions place des victoires).
- (4) [Voyage au cœur de l'atome](#) de Stéphane d'Ascoli et Adrien Bouscal (First Editions).

13) Annexes

1. Éléments imaginaires

§ 106 Avant Antoine Lavoisier (1743-1794), les alchimistes avaient tendance à considérer qu'il n'existait que quatre éléments : le feu, l'eau, l'air, la terre. On y ajoutait parfois un cinquième élément, l'éther. Suite aux travaux de Lavoisier et la mise en place de protocoles rigoureux, les éléments chimiques (dans le sens où nous l'entendons aujourd'hui) ont commencé à être isolés et identifiés. La découverte d'un nouvel élément a longtemps été signe d'espoir qu'il serait la solution à des problèmes tels que l'énergie ou la famine. Ces espoirs ont donc logiquement alimenté la littérature et les œuvres de science-fiction. Frodon a une cote de mithril, Superman est sensible à la kryptonite, Blake et Mortimer sont confrontés à l'uradium, Captain America a un bouclier fait en adamantium qui est produit à partir de vibranium, la planète Pandora contient de l'unobtainium... Nous avons vu en cours qu'un **élément est défini par un nombre de proton**, et que malheureusement les éléments stables sont déjà connus.

2. Constantes physiques

§ 107 Lorsqu'on écrit $vitesse = distance / temps$, il faut connaître deux valeurs pour en déduire la troisième. Il en est de même pour les unités : entre la vitesse, la distance et le temps, si on en définit deux on peut en déduire la troisième. Historiquement, le mètre et la seconde étaient définis. Par exemple, en 1889 le mètre était défini en fonction d'un étalon en platine iridié conservé à Saint-Cloud, dont il n'existait que 29 copies réparties dans le monde. En 1960, le mètre est devenu « 1 650 763,73 longueurs d'onde dans le vide de la radiation émise par une transition entre deux niveaux atomiques du krypton ». Pour ce qui est de la seconde, après avoir été définie longtemps en fonction de la rotation de la Terre, c'est actuellement (depuis 1967) « la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation émise par une transition entre deux niveaux atomiques du césium ». Avec ces deux définitions, on pouvait en déduire la vitesse de la lumière dont la dernière mesure de référence en 1972 était $299792456,2 \pm 0,0011$ m/s. En 1983, la référence a changé et on a défini la vitesse de la lumière à exactement 299 792 458 m/s ; le mètre est ainsi devenu la distance parcourue par la lumière en $1/299792458$ seconde.



Figure 32 : Reproduction en marbre du mètre étalon (rue de Vaugirard, Paris), et kilogramme étalon (Sèvres, © Pour la Science).

En 2019, d'autres conventions ont changé ([lien](#)) : de nouvelles constantes physiques ont été fixées, et d'anciennes grandeurs dont la valeur était fixée se sont retrouvées dépendante des nouvelles constantes. Cela a été le cas du kilogramme, qui était défini en fonction d'un prototype unique conservé près de Paris et qui est maintenant défini en fonction de la constante de Planck. Cela a permis de fixer la valeur de constantes physiques fondamentales.

3. Principe d'incertitude d'Heisenberg

§ 108 Werner Heisenberg, se servant des travaux de de Broglie, montra *le principe d'incertitude* en 1927 : « pour une particule donnée, il est impossible de connaître simultanément sa position et sa vitesse avec une grande précision ». On ne peut donc pas définir de trajectoire (au sens classique) pour un électron, et il y a une limite à ce qu'on peut mesurer. En notant σ_x et σ_p les incertitudes sur la position et sur la quantité de mouvement suite aux mesures, cela s'écrit (on précise qu'il existe d'autres formulations, avec l'énergie et la durée de vie) : $\sigma_x \sigma_p \geq \hbar/2$.

Prenons l'exemple d'un avion en vol de 40 m de long et pesant 100 t. On mesure sa vitesse à 900 +/- 10 km/h, soit 250 +/- 2,8 m/s. L'incertitude sur la quantité de mouvement vaut $\Delta p = m\Delta v = 2,8 \cdot 10^5 \text{ kg} \cdot \text{m/s}$. En assimilant écart-type et incertitude, la relation d'Heisenberg s'écrit $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ d'où $\Delta x \geq \hbar/(4\pi\Delta p)$ et donc :

$$\Delta x \geq 0,53 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} * \frac{1}{2,8 \cdot 10^5 \text{ kg} \cdot \text{m/s}} \quad \Rightarrow \quad \Delta x \geq 0,19 \cdot 10^{-39} \text{ m}$$

Rien ne s'oppose donc à connaître la position de l'avion avec la plus grande précision possible.

Prenons maintenant l'exemple d'un électron ($m_e \approx 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) se déplaçant à 10^5 m/s . Si on connaît sa vitesse à 1% près (i.e. $\Delta v/v = 0,01$), on a alors :

$$\Delta p = m * 0,01v = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} * 0,01 \cdot 10^5 \text{ m/s} = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

La relation d'Heisenberg s'écrit alors $\Delta x \geq \hbar/(4\pi\Delta p)$ et donc :

$$\Delta x \geq 0,53 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} * \frac{1}{9,1 \cdot 10^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m/s}} \quad \Rightarrow \quad \Delta x \geq 58 \text{ nm}$$

On a un objet qui mesure environ 100 pm ($2a_0$) et on ne peut connaître sa position qu'avec une précision de l'ordre de 58000 pm soit un rapport 1:580. Un ballon de football fait environ 30 cm de diamètre, cela revient donc à dire qu'on connaît la position du ballon avec une précision de 174 m. Un terrain de football faisant 90 m, on connaît la position du ballon +/- la taille de deux terrains, donc on ne sait pas où est le ballon !

4. Diffraction

§ 109 La diffraction est un phénomène physique qui impacte une onde lorsqu'elle rencontre un obstacle. On peut l'observer pour des vagues qui sont initialement parallèles à la côte et deviennent circulaires après avoir passé une ouverture (au sein d'une digue par exemple). On rencontre aussi la diffraction lorsque de la lumière laser fait face à un trou, et cela se manifeste par ce qu'on appelle des *interférences* qu'on observe sous forme d'alternance de cercles lumineux et sombres. On observe des choses similaires pour les électrons, ce qui est une preuve qu'ils peuvent se comporter comme une onde (Figure 33).

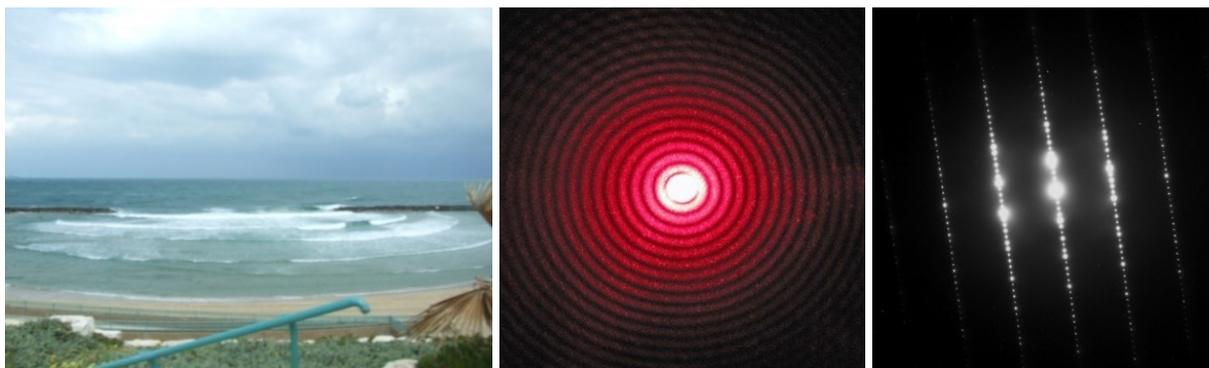


Figure 33 : Images de diffraction pour (a) des vagues, (b) un laser, (c) des électrons (© Wikimedia).

5. La vraie équation de Schrödinger

§ 110 L'équation proposée initialement par Schrödinger porte sur l'évolution du système au cours du temps et s'écrit (en notant Ω la fonction d'onde totale) :

$$i\hbar \frac{\partial \Omega}{\partial t} = \hat{H}\Omega$$

Si on étudie un phénomène qui ne dépend pas du temps et qu'on note $\Omega = \Psi * \Theta$ (avec Ψ une fonction qui ne dépend que de $x/y/z$ et Θ une fonction qui ne dépend que de t), on peut montrer facilement qu'on a $\hat{H}\Psi = E\Psi$ et d'autre part $i\hbar \frac{\partial \Theta}{\partial t} = E\Theta$ et donc $\Theta(t) = e^{-iEt/\hbar}$.

6. Le chat de Schrödinger

§ 111 L'expérience du chat de Schrödinger est une expérience de pensée. La mécanique quantique est fortement liée aux probabilités de trouver les particules dans différents états. La description complète d'une particule peut ainsi faire intervenir plusieurs états avec des probabilités différentes. Si on s'intéresse au moment magnétique de spin d'un atome de lithium par exemple, il y a autant de chance que l'électron sur l'OA $2s$ soit avec $m_s = +1/2$ soit avec $m_s = -1/2$. L'état complet de l'atome sera alors une superposition de ces états.

L'expérience implique un chat placé dans une boîte hermétique avec un dispositif déclencheur, un atome radioactif et un compteur Geiger. Si l'atome radioactif se désintègre, le compteur Geiger est activé, libérant un poison qui tue le chat. Tant que l'atome ne s'est pas désintégré, le chat est vivant. L'atome radioactif est décrit par deux états (avec différentes probabilités), et selon la théorie quantique, quand on veut mesurer l'état d'une particule, on la perturbe et la force à être dans un des états possibles. On ne peut donc pas connaître l'état de l'atome radioactif, et puisque la boîte est hermétique on ne peut pas observer le chat. Le chat est donc également décrit par deux états, à la fois vivant et mort. Cette expérience sert à souligner le caractère contre-intuitif du monde quantique ([voir ce lien](#)).

7. Orbitales atomiques des atomes poly-électroniques

§ 112 L'équation de Schrödinger poly-électronique n'est pas soluble. En effet, le hamiltonien pour un atome d'hélium (un noyau chargé $+2$ avec deux électrons) s'écrit par exemple (en notant r_1 et r_2 les distances entre les deux électrons 1 et 2 et le noyau, et r_{12} la distance entre les deux électrons) :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Δ est l'opérateur laplacien i.e. $\partial^2 \cdot / \partial x^2 + \partial^2 \cdot / \partial y^2 + \partial^2 \cdot / \partial z^2$. C'est le dernier terme du hamiltonien \hat{H} qui empêche toute résolution exacte. Comme on connaît les solutions des hamiltoniens mono-électroniques de l'hydrogène, on va essayer de s'en rapprocher. On écrit $\hat{H} = \sum h_i$ avec $h_i = -\hbar^2/2m * \Delta_i + V_i^{effectif}$. C'est ce qu'on appelle une *approximation de champ moyen* où chaque électron ressent un potentiel moyen (ou effectif) dû au noyau de charge $+Ze$ et aux $n-1$ autres électrons (on ne néglige donc pas la répulsion interélectronique mais on la moyenne). Lorsqu'on écrit le hamiltonien complet sous la forme d'une somme de hamiltonien, ceci implique que la solution totale s'écrit comme produit de solutions : $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \chi_1(\mathbf{r}_1) \dots \chi_n(\mathbf{r}_n)$ où les fonctions χ_i sont solutions d'une équation de Schrödinger $h_i \chi_i = \epsilon_i \chi_i$ et décrivent le comportement d'un électron qui se trouve en \mathbf{r}_i . On appelle également ces fonctions χ_i des orbitales atomiques. Une autre conséquence de la décomposition du hamiltonien est que l'énergie totale s'écrit comme la somme des énergies : $E = \sum \epsilon_i$.

§ 113 Les OA des atomes poly-électroniques dépendent elles aussi de nombres quantiques n , l et m_l qui obéissent aux mêmes règles que pour l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes, et elles s'écrivent de manières semblables à celles des hydrogénoïdes avec une partie radiale et une partie angulaire : $\chi = R_{n,l}(r) * Y_l^m(\theta, \varphi)$. **Les harmoniques sphériques Y_l^m sont les mêmes que pour l'hydrogène et la représentation des orbitales sera donc la même.** Les parties radiales sont quant à elles adaptées à partir de celles des hydrogénoïdes.

§ 114 Une façon de regarder le potentiel effectif a été proposé par Slater en considérant que les électrons *plus proches* du noyau que l'électron considéré *écrantent* sa charge. L'électron i est alors en interaction avec un noyau de charge $Z^* = Z - \sigma$ où $\sigma > 0$ est le facteur d'écran (cf Figure 34). Le hamiltonien s'écrit alors : $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Z^* \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Il existe des façons de calculer σ (ainsi qu'un nombre quantique effectif n^*), ce qui permet ensuite de calculer les énergies ou le rayon des orbitales, l'énergie de l'atome, ainsi que certaines propriétés comme l'énergie d'ionisation ou l'affinité électronique. Ce sont des modèles assez calculatoires.

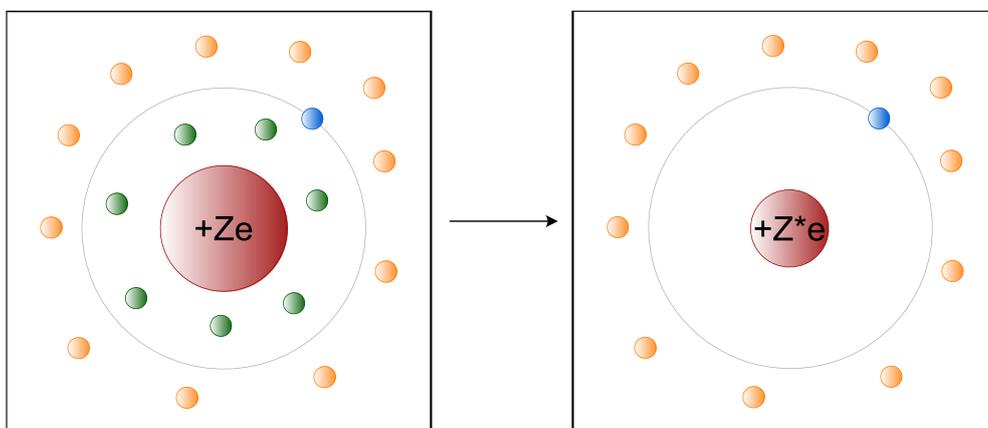


Figure 34 : Modélisation de Slater. Pour l'électron bleu, les électrons verts diminuent la charge Z .

Structure des molécules

1) Schéma de Lewis

§ 116 Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les niveaux énergétiques des électrons dans les atomes isolés. Nous allons maintenant nous servir de ces informations pour étudier comment les électrons forment des liaisons et se placent autour des atomes dans une molécule.

1. Electrons de valence

§ 117 *Rappel* : les électrons de valence sont ceux de plus grand nombre quantique n et ceux des sous-couches non saturées. Les électrons de cœur sont les autres. Exemple : l'oxygène ($Z = 8$) est $1s^2 2s^2 2p^4$, il a donc six électrons de valence.

2. Règle de l'octet

§ 118 Les atomes peuvent se regrouper sous forme d'édifices polyatomiques. Il existe donc une force qui attire les atomes entre eux et qui rend l'édifice plus stable (i.e. avec une énergie totale plus faible). Gilbert Lewis a proposé en 1916 (avant l'essor de la mécanique quantique) que les atomes peuvent partager leurs électrons et former une **liaison covalente notée A—B**. Les électrons mis en jeu sont ceux qui sont le moins bien liés à l'atome i.e. les électrons de valence. La possibilité d'avoir deux électrons dans la même zone de l'espace pouvait sembler étrange initialement, mais a pu être expliquée avec le principe de Pauli (un électron dans la liaison a un moment magnétique de spin $+1/2$ et l'autre $-1/2$). Pour la formation de la liaison A—B, la force attractive électrons-noyaux l'emporte sur la force répulsive électron-électron. *Chaque atome peut apporter un seul électron (Figure 36-(a), par exemple pour la formation de H_2), ou l'un peut en apporter deux et l'autre aucun (Figure 36-(b), vide infra).*



Figure 36 : Formation d'une liaison covalente.

§ 119 Le modèle de Lewis s'applique surtout aux atomes avec des couches s et p (des 2^{ème} et 3^{ème} lignes de la classification périodique). Quand il y a une couche d (ou f) non saturée, on change de modèle pour l'environnement du métal (« champ cristallin ») et sur la 4^{ème} ligne on utilise plutôt la règle des 18 électrons. Considérons les ions suivants et leurs configurations :

- Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ($Z = 17$, +1 électron dû la charge).
- Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$ ($Z = 11$, -1 électron dû à la charge).
- Ca^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ($Z = 20$, -2 électrons) ; même configuration que Cl^- .

Ils ont tous huit électrons de valence ($ns^2 np^6$) et sont particulièrement stables. Par analogie, Lewis a proposé la règle de l'octet : **au sein d'une molécule ou d'un ion, chaque atome cherche à s'entourer de 8 électrons**. C'est une règle non universelle qui a de nombreuses exceptions (connues), mais qui reste **toujours valable pour le carbone, l'azote, l'oxygène**. Pour H, on parle de la règle du duet (deux électrons). *Lorsqu'on fait le décompte des électrons autour d'un atome, la liaison entre A et B compte pour A et pour B.*

§ 120 On note N_v le nombre d'électrons de valence d'un atome. Si $N_v \geq 4$, l'atome pourra former $8 - N_v$ liaisons en partageant ses électrons, qu'on appelle liaisons covalentes. Les halogènes ($N_v = 7$) sont monovalents, l'oxygène ($N_v = 6$) est divalent, l'azote ($N_v = 5$) est trivalent, le carbone ($N_v = 4$) est tétravalent. Ils forment respectivement 1, 2, 3 et 4 liaisons covalentes.

§ 121 On écrit ci-dessous (Figure 37) les atomes de la 2^{ème} ligne de la classification périodique en représentant leurs électrons de valence : le lithium est $2s^1$, il n'a donc qu'un électron de valence ce qu'on représente par un point ; le béryllium et le bore sont respectivement $2s^2$ et $2s^2 2p^1$ et ont deux et trois électrons de valence ce qu'on représente par des points. Dans les molécules les plus simples (LiH, BeH₂ et BH₃), ces atomes ne respectent pas la règle de l'octet.



Figure 37 : Atomes de la 2^{ème} ligne de la classification périodique avec leurs électrons de valence.

§ 122 Le carbone a quatre électrons de valence, et d'après la règle énoncée ci-dessus il peut former $8 - 4 = 4$ liaisons. L'azote est $2s^2 2p^3$, a cinq électrons de valence, et peut former $8 - 5 = 3$ liaisons : donc parmi ses cinq électrons de valence, trois seront utilisés pour faire une liaison et deux ne seront pas partagés (on peut considérer que ce sont les deux 2s) et restent liés à l'atome au sein d'un doublet (qu'on appelle « non liant ») sans être partagés, noté |N ou :N. Pour l'oxygène, il y a six électrons de valence : il peut former deux liaisons, et garde donc quatre électrons sous la forme de deux doublets non liants. Le fluor a sept électrons de valence, garde trois doublets non liants et fait une liaison. Le néon ne fait aucune liaison.

§ 123 Revenons sur l'exemple du carbone et ses quatre électrons de valence disponibles. On admet qu'ils sont identiques et autour du carbone on peut donc faire quatre liaisons identiques (CH₄). Si le partenaire du carbone a deux électrons disponibles (O par exemple), alors on pourra avoir deux liaisons vers le même atome (H₂C=O ou H₂C=CH₂). On peut aussi faire des triples liaisons (C≡N par exemple). Cependant, les liaisons quadruples ne sont pas possibles (C₂ est instable).

3. Schéma de Lewis

(a) Ecrire un schéma de Lewis

§ 124 **Définition** : la **formule brute** d'une molécule est la liste des atomes qui la constituent, en notant en indice le nombre d'occurrence de chaque atome. Exemple : H₂O, CH₄, CO₂...

§ 125 Ecrire un schéma de Lewis, c'est **représenter en 2D les atomes et leurs électrons de valence en respectant le plus possible la règle de l'octet** (ou du duet pour H). Il est nécessaire de connaître l'ordre d'agencement des atomes car si on ne connaît que la formule brute, il peut y avoir plusieurs possibilités (par exemple pour C₂H₆O : CH₃-O-CH₃ ou CH₃-CH₂-OH).

§ 126 Pour établir un schéma de Lewis, il est utile de calculer le nombre de doublets qui apparaîtront dans la molécule (noté N_d). On commence par faire la somme du nombre d'électrons de valence de chaque atome (noté $N_{v,i}$ pour chaque atome). A cette somme, on soustrait la charge z ($z > 0$ pour les cations), ce qui nous donne le nombre d'électrons disponibles (N_e) : $N_e = \sum N_{v,i} - z$. Si N_e est pair, $N_d = N_e/2$; si N_e est impair, $N_d = (N_e - 1)/2$.

§ 127 Une méthode efficace pour écrire un schéma de Lewis est la suivante :

- (1) calculer N_e puis N_d ,
- (2) écrire les atomes puis les relier avec une liaison simple,
- (3) écrire les doublets (liants et non liants) des atomes externes en respectant la règle de l'octet,
- (4) faire de même pour les atomes internes à la molécule,
- (5) ajouter les charges formelles (*vide infra*),
- (6) vérifier que le nombre de doublets est correct et que la règle de l'octet est respectée.

§ 128 Exemples (on ne s'intéresse pas à la géométrie des molécules pour le moment, cf Figure 38) :

- H_2O : on écrit $H-O-H$, on compte $N_e = 1 + 6 + 1$, et donc $N_d = 4$ doublets. Chaque H a déjà un doublet (liant) autour de lui. Il reste $4 - 2 = 2$ doublets d'électrons qu'on met autour de O en doublets non liants.
- Cl_2 : on compte $N_d = 7$ paires d'électrons dont une pour lier les atomes. Il reste donc six paires et on en met trois (non liantes) autour de chaque atome. Chaque chlore est donc entouré de quatre doublets. La liaison est ainsi comptée pour chaque atome qui l'entoure.
- $HOCl$ (acide hypochloreux) : il y a 14 électrons de valence ($1 + 6 + 7$) donc $N_d = 7$, dont 2 doublets qu'on met entre les atomes. On complète chaque atome pour qu'il soit entouré de quatre doublets en commençant par le Cl terminal. On vérifie qu'on a bien 7 doublets.
- N_2 : il y a $N_d = 5$ paires d'électrons. Si on met une liaison simple, il faut mettre 2 doublets non liants sur chaque atome, et alors ils ne respectent pas la règle de l'octet. On peut cependant envisager que deux ou trois paires d'électrons soient mises en commun. Si on met une liaison double, il reste trois paires à répartir sur les atomes et on ne peut pas le faire en gardant les électrons par paires tout en gardant une structure symétrique. Il y a donc une triple liaison. Expérimentalement, on sait que cette liaison est forte.
- BH_3 : il y a 6 électrons de valence, $N_d = 3$. Avec les trois liaisons simples, B ne respecte pas la règle de l'octet. On dit dans ce cas qu'une de ses orbitales n'est pas remplie, et on la symbolise avec un rectangle vide \square ce qui signifie qu'il y a une **lacune électronique**. C'est une des limites de la règle de l'octet. BeH_2 ou $AlCl_3$ en sont d'autres exemples.

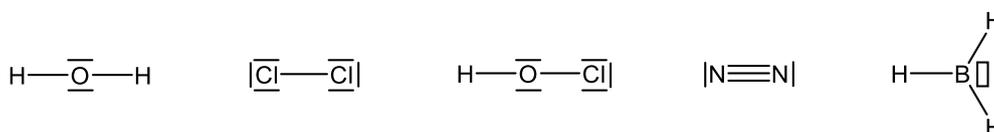


Figure 38 : Exemples de schémas de Lewis.

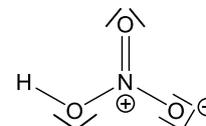
§ 129 Les atomes les plus à gauche de la classification périodique pourront ne pas respecter la règle de l'octet parce qu'ils n'ont pas assez d'électrons à partager avec leurs voisins. Nous avons vu que les électrons autour d'un atome sont décrits par des orbitales atomiques ; au sein d'une molécule, ces orbitales se combinent pour former des orbitales *moléculaires* qui décrivent les liaisons chimiques. Si un doublet manque pour pouvoir respecter la règle de l'octet, cela signifie que l'atome a une orbitale moléculaire vide, et on le représente par une lacune. **Avoir une lacune se substitue à une liaison dans le décompte de la règle de l'octet**, i.e. un schéma de Lewis avec trois liaisons et une lacune (ou deux liaisons et deux lacunes) est acceptable.

(b) Charge formelle

§ 130 Pour l'ion Cl^- , la charge négative est portée par le chlore. Dans un édifice polyatomique chargé, **si un atome a x électrons de valence mais est entouré de plus ou moins que x électrons, il aura une charge formelle**. La charge totale de l'édifice peut ainsi être localisée sur un seul atome. Pour ce décompte, un doublet non liant compte pour deux électrons propres à l'atome, et chaque liaison compte pour 1 électron par atome. Ce n'est **pas** le même décompte que pour la règle de l'octet (où une liaison comptait pour deux électrons pour chaque atome).

Exemples :

- HO^- : si on écrit $\text{H}-\text{O}$ avec trois doublets sur O, O est entouré de sept électrons alors qu'il a six électrons de valence ; donc O dans HO^- a une charge formelle de $6 - 7 = -1$.
- HNO_3 : pour l'acide nitrique, il y a plusieurs représentations de Lewis qui respectent la règle de l'octet, mais aucune ne peut le faire sans faire apparaître de charges formelles (cf schéma ci-contre).



(c) Electrons non appariés

§ 131 Quand il y a un nombre impair d'électrons de valence, il y a forcément un électron qui ne sera pas dans une liaison ou dans un doublet non liant et on ne pourra donc pas respecter la règle de l'octet. Par exemple, pour le monoxyde d'azote NO , il y a 11 électrons de valence donc cinq doublets et un électron non apparié. Une structure de Lewis possible est $\cdot\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$.

4. Mésonérie et mouvement électronique

§ 132 Il peut parfois y avoir plusieurs représentations de Lewis pour une même molécule (le modèle de Lewis reste un modèle). L'une n'est pas plus vraie qu'une autre, la réalité est un mélange de toutes ces représentations qu'on appelle *formes mésomères*. Pour le carbonate (Figure 39), les trois O sont les mêmes et on ne mesure expérimentalement qu'une seule distance C-O. Il n'y a donc pas de raisons qu'un oxygène en particulier ne porte pas de charge, et on peut écrire le carbonate sous trois formes. On représente les formes mésomères entre [], avec une double flèche entre chaque forme \leftrightarrow , et on représente les mouvements d'électrons pour passer de l'une à l'autre par des flèches courbes qui partent des doublets et arrivent sur les atomes. Cela permet, en partant d'une représentation de Lewis, d'en trouver une autre possible. Pour CO_3^{2-} , les trois formes sont identiques par rotation de 120° et sont donc équiprobables. Cependant dans certains cas, il y a plusieurs formes mésomères mais une est beaucoup plus probable que les autres. Par exemple, pour $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ on peut écrire une forme $\text{H}_2\text{C}^+-\text{O}^-$ et une $\text{H}_2\text{C}-\text{O}^+$, mais celle qui ne fait pas apparaître de charges est la plus probable.

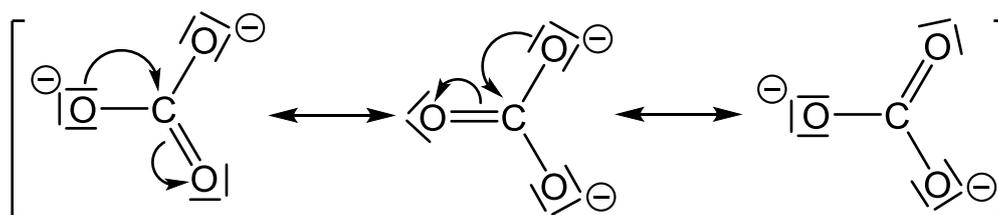


Figure 39 : Formes mésomères (aussi appelées formes limites de résonance) du carbonate CO_3^{2-} .

§ 133 Le but du schéma de Lewis est d'avoir une représentation fidèle aux propriétés physico-chimiques expérimentales. **La forme mésomère la plus probable est en général celle qui respecte la règle de l'octet, avec le moins de charges formelles possibles, et avec des charges conformes à l'électronégativité des atomes (charges – sur les atomes électronégatifs et charges + sur les atomes peu électronégatifs).** Dans l'exemple ci-dessus, $\text{H}_2\text{C}^-\text{O}^+$ est donc très peu probable à cause des différences d'électronégativités entre C et O.

§ 134 L'existence de formes mésomères est souvent liée à la présence de doublets non liants et de doubles liaisons, par exemple **lorsqu'il y a alternance de liaisons simples et de liaisons doubles (on dit alors que les doubles liaisons sont conjuguées).** De plus, l'existence pour une molécule de formes mésomères est en général un signe de stabilité particulière (les électrons étant « moins contraints » sur une liaison donnée). *Exemple* : on note Q_H l'énergie libérée par une réaction d'hydrogénation (i.e. ajout de dihydrogène) de type : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$. Pour la molécule $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, Q_H vaut -127 kJ/mol. Pour la molécule $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ où il y a deux doubles liaisons indépendantes à hydrogéner, Q_H vaut -254 kJ/mol soit le double de la première valeur (cf Figure 40). Lorsqu'on considère $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ on obtient $Q_H=-239$ kJ/mol (dans tous les cas le produit est le pentane $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Ainsi, la molécule $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ est plus stable que $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ car elle libère moins d'énergie pour former le même produit final. Cette stabilité est due aux formes mésomères qu'on peut former avec l'alternance de liaisons simples et doubles.

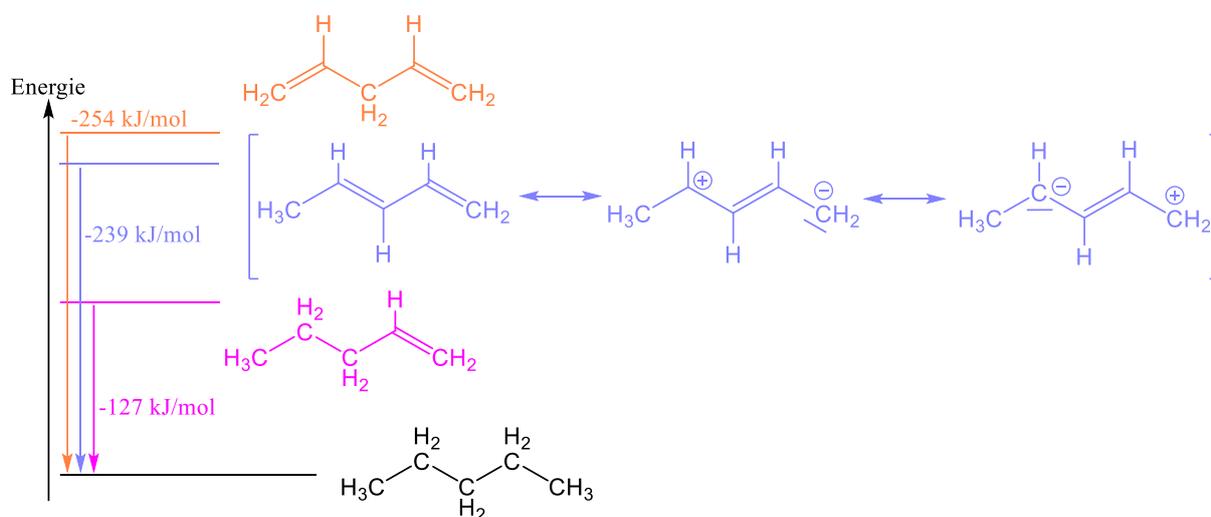


Figure 40 : Différences d'énergie d'hydrogénation pour des dérivés du pentane.

§ 135 La présence de formes mésomères pour une molécule est liée au fait que les électrons peuvent se délocaliser, et ceci a des conséquences sur la géométrie des molécules : pour le butadiène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, on mesure une longueur de 151 pm entre les carbones 2 et 3. Une liaison simple C—C a en moyenne une longueur de 154 pm, et une liaison double C=C a en moyenne une longueur de 134 pm. La liaison centrale du butadiène est donc intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double classiques. Ceci est dû au fait que les électrons peuvent se délocaliser, ce qu'on représente par une forme mésomère faisant apparaître un C^+ et un C^- : elle est peu probable, mais elle a des conséquences sur la géométrie globale.

5. Hypervalence

§ 136 **L'hypervalence est une propriété de certains atomes qui peuvent dépasser la règle de l'octet. Elle n'est pas possible pour la 2^{ème} ligne, mais se rencontre à partir de la troisième période, typiquement pour le soufre et le phosphore.** Pour ces atomes, les OA 3*d* sont assez proches en énergie des OA 3*s* et 3*p*. Il est donc possible de peupler les OA 3*d* autour de S et de P en plus des OA 3*s* et 3*p*, ce qui les fait s'entourer de 5 ou 6 paires d'électrons (ex. : SF₆).

Dans certains cas, on peut représenter une molécule en respectant la règle de l'octet, mais cela donne une structure non optimale. L'acide sulfurique H₂SO₄ peut ainsi être représenté avec beaucoup de charges formelles pour respecter la règle de l'octet (S²⁺ et 2 O⁻) alors qu'une représentation en hypervalence avec 2 doubles liaisons S=O est préférable (cf Figure 41).

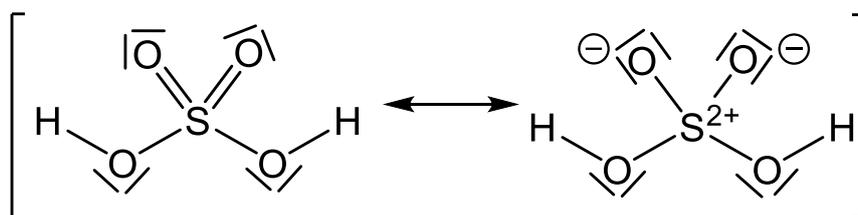


Figure 41 : Formes mésomères de l'acide sulfurique.

6. Types de liaisons

§ 137 **Quand il n'y a que deux électrons mis en commun entre deux atomes, ils se placent dans l'axe interatomique. On forme une liaison simple qu'on appelle liaison σ .** Quand il y a quatre électrons mis en commun, on forme une double liaison : deux électrons seront le long de l'axe et formeront une liaison σ , et deux électrons interagiront « par-dessus » et « par-dessous » l'axe et formeront une liaison π . Il y a pour une liaison π un plan nodal, tout comme il y en a un pour les orbitales 2*p*. On représente Figure 42 la densité électronique pour une liaison σ (à gauche) et pour une liaison π (à droite), les six atomes étant dans le même plan. On constate que pour les électrons π , la densité électronique est nulle sur l'axe C-C.

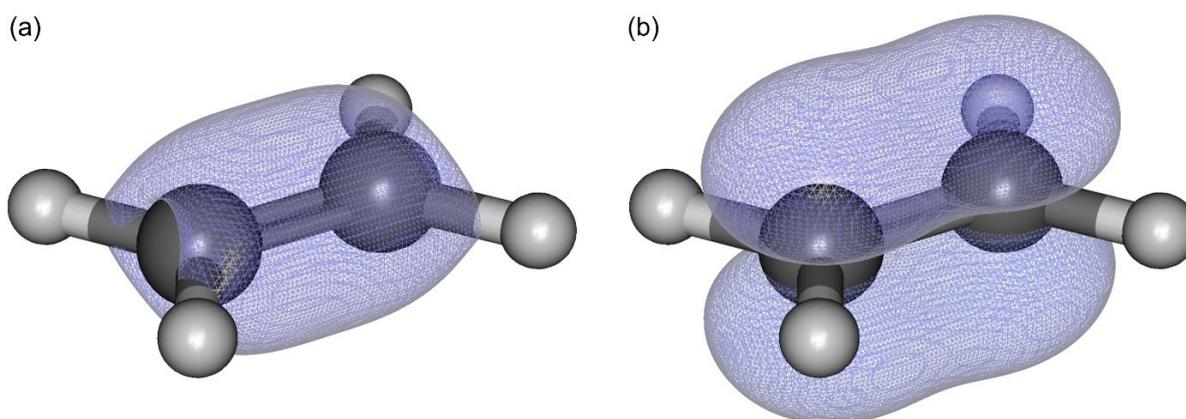


Figure 42 : Densités électroniques pour (a) la liaison σ et (b) la liaison π de l'éthylène (C₂H₄).

§ 138 On présente dans le Tableau 2 les distances et énergies de liaisons moyennes de certaines liaisons typiques (l'énergie de liaison est l'énergie qu'il faut fournir pour séparer deux atomes à l'infini). Il faut retenir qu'une longueur typique de liaison est de **~100 pm = 0.1 nm = 1 Å** et qu'une énergie de liaison simple autour du carbone est de **~400 kJ/mol ~100 kcal/mol** (la

calorie est une unité d'énergie qui vaut $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$). L'analyse du tableau montre qu'une liaison multiple est plus courte et plus dure à rompre qu'une liaison simple. C'est particulièrement notable sur la ligne avec les liaisons N—N : l'énergie de liaison de la molécule N_2 est de 945 kJ/mol , l'une des plus grandes du tableau. On constate aussi que la distance A—B diminue quand B change en allant de la gauche vers la droite dans une ligne (1^{ère} ligne du Tableau 2) et augmente quand B descend dans une colonne (2^{ème} ligne). Cela s'explique par le fait que dans la famille des halogènes, les électrons de valence de l'iode sont plus éloignés du noyau que ceux du brome, du chlore ou du fluor, et donc la distance A—B est plus grande.

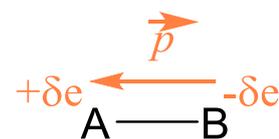
A—B	d_{AB}	D_{AB}	A—B	d_{AB}	D_{AB}	A—B	d_{AB}	D_{AB}	A—B	d_{AB}	D_{AB}
H—H	0,74	436	H—C	1,09	415	H—N	1,01	390	H—O	0,96	463
H—F	0,92	570	H—Cl	1,27	432	H—Br	1,41	366	H—I	1,61	298
C—F	1,35	439	C—Cl	1,77	327	C—Br	1,94	276	C—I	2,14	213
C—C	1,54	345	C=C	1,34	615	C≡C	1,20	812			
C—N	1,47	305	C=N	1,26	615	C≡N	1,16	890			
C—O	1,43	356	C=O	1,20	743	C≡O	1,13	1076			
N—N	1,45	159	N=N	1,25	418	N≡N	1,10	945			
O—O	1,47	143	O=O	1,21	498						
F—F	1,42	159	C—Cl	1,99	243	Br—Br	2,29	193	I—I	2,67	151

Tableau 2. Longueur d_{AB} (en Å) et énergie de liaison D_{AB} (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de quelques liaisons covalentes.

7. Moment dipolaire et polarité des molécules

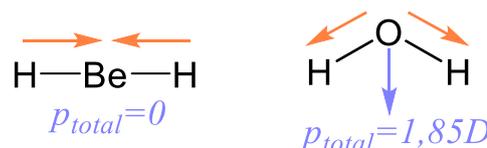
§ 139

Si la différence d'électronégativité entre deux atomes est importante, le doublet d'électrons ne sera pas symétrique et la densité électronique se délocalisera vers l'atome le plus électronégatif (cf schéma ci-contre où $\chi(A) < \chi(B)$). Il y aura apparition de charges partielles $q_A = +\delta e$ et $q_B = -\delta e$ (où δ est une petite valeur et δe est donc une fraction d'électron). Un **moment dipolaire** $\mathbf{p} = q\mathbf{BA}$ apparaît, orienté du – vers le + dans la convention des physiciens (\mathbf{p} caractérise une répartition de charges où les barycentre des charges positives et négatives ne se superposent pas). Sa norme vaut le produit de la charge q (i.e. δe) et de la distance d_{AB} . On utilise le debye comme unité pour simplifier les calculs : $1D = 3,3 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.



§ 140

Lorsque le **barycentre** des charges positives et négatives d'une molécule coïncident, elle n'a pas de moment dipolaire et elle est donc apolaire. C'est le cas de CO_2 , mais pas de CO . **Pour une molécule polaire, on obtient son moment dipolaire total en regardant la somme vectorielle des dipôles de chaque liaison.** Ainsi, BeH_2 étant linéaire elle est apolaire, alors que OH_2 est coudée et est donc polaire. La polarité des molécules est un paramètre important pour savoir comment elles interagissent avec leur environnement, ce que nous verrons au prochain chapitre.

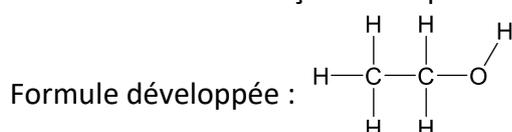


8. Réactivité

§ 141 Les notions que nous avons vu jusqu'à présent peuvent expliquer des résultats expérimentaux. Par exemple, BH_3 peut réagir avec H^- pour donner BH_4^- car BH_3 ne respecte pas la règle de l'octet et il y a donc une lacune électronique sur BH_3 qui pourra accueillir un des électrons du doublet de H^- . Par contre, il n'y a pas de lacune sur H_2O donc H^- ne s'ajoutera pas à H_2O (H^- pourra réagir avec H_2O en lui arrachant un proton au cours d'une réaction acide-base qui est hors du cadre de ce cours). De la même façon, H^+ peut réagir avec H_2O pour donner H_3O^+ car il y a une lacune sur H^+ qui peut accueillir un des doublets non liants de l'eau ; H^+ ne pourra par contre pas réagir avec BH_3 .

9. Représentations

§ 142 Il existe différentes façons de représenter les molécules dont on donne les noms ci-dessous :



Dans la représentation de Cram, **lorsqu'une liaison est symbolisée par un triangle plein cela signifie qu'elle vient vers l'avant du plan de lecture et lorsqu'une liaison est en pointillée cela signifie qu'elle va vers l'arrière du plan de lecture**. Les liaisons en trait simple autour de l'atome considéré sont dans le plan de lecture. Plus de détails seront donnés dans un chapitre suivant. **Dans une formule topologique, on ne représente que le squelette de la molécule et les carbones et hydrogènes sont implicites : (1) à chaque extrémité d'un trait, si aucun atome n'est indiqué, c'est qu'il y a un atome de carbone ; (2) il y a autant d'hydrogène qu'il faut pour que le carbone soit tétravalent**. Par exemple, si un carbone est en bout de chaîne avec une liaison simple avec son voisin, il aura trois hydrogènes autour de lui ($-\text{CH}_3$).

2) Méthode VSEPR

1. Principe de la méthode

§ 143 Avec le schéma de Lewis, on peut expliquer certaines propriétés des molécules (*vide supra*), mais on ne peut pas expliquer pourquoi BeH_2 est linéaire et apolaire alors que OH_2 est coudée et polaire : **il nous manque des informations sur la géométrie des molécules**. Ronald Gillespie a proposé en 1957 la méthode VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*, i.e. *Répulsion des Paires d'Electron de la Couche de Valence*) pour trouver facilement la géométrie autour de chaque atome dans une molécule, ce qui permet de trouver la géométrie de la molécule.

§ 144 L'idée est de regarder l'environnement autour d'un atome noté de manière générique A (**cela peut être n'importe quel atome**). On note l'environnement AX_mE_n où X représente les m atomes autour de A et E représente les n doublets non liants. On ne regardera pas le nombre de doublets liants autour de A , mais uniquement le nombre d'atomes autour de A (qu'ils soient simplement, doublement ou triplement liés) et le nombre de doublets non liants sur A .

2. Polyèdres d'électrons

§ 145

Les paires d'électrons vont se placer autour de l'atome A de façon à minimiser la répulsion globale entre électrons et donc à maximiser la distance entre chaque paire. Si on considère que les paires d'électrons sont toutes à la même distance de A , cela revient à placer $m + n$ objets sur une sphère centrée sur A en essayant de maximiser la distance entre chaque objet. Les différentes possibilités sont des polyèdres représentés sur la deuxième colonne de la Figure 43. Selon la valeur de $m + n$, les paires d'électrons se placeront donc de différentes façons dans l'espace autour de A et les molécules auront des géométries différentes.

$m + n$	Polyèdres	E_0	E_1	E_2	E_3
2	 $\alpha = 180^\circ$	 linéaire			
3	 $\alpha = 120^\circ$	 triangulaire	 coudée		
4	 $\alpha = 109,47^\circ$	 tétraédrique	 pyramidale à base triangul.	 coudée	
5	 $\alpha = 120^\circ$ $\beta = 90^\circ$	 bipyramidale à base triangul.	 tétraèdre irrégulier	 en T	 linéaire
6	 $\alpha = 90^\circ$	 octaèdre	 pyramide base carrée	 plan carrée	

Figure 43 : Polyèdres et géométries possibles dans le cadre de la théorie de la VSEPR.

§ 146 En partant des polyèdres possibles, on rencontre différentes géométries dont les plus courantes sont données Figure 43 (attention : chaque ligne est $m + n$, chaque colonne de la fin du tableau est n). Pour certaines géométries (comme AX_3E_3), il n'existe pas de géométrie stable. On donne ci-dessous quelques exemples (cf Figure 44).

- CO_2 : géométrie AX_2E_0 autour de C \Rightarrow linéaire (idem pour BeH_2 et HCN).
- BH_3 : géométrie AX_3E_0 autour de B \Rightarrow triangulaire (idem pour $AlCl_3$ et NO_3^-).
- CH_4 : géométrie AX_4E_0 autour de C \Rightarrow tétraédrique (idem pour SO_4^{2-}).
- NH_3 : géométrie AX_3E_1 autour de N \Rightarrow pyramidale à base triangulaire (idem pour $O=SCl_2$).
- H_2O : géométrie AX_2E_2 autour de O \Rightarrow coudé (idem pour SCl_2 et ClO_2^-).
- PCl_5 : géométrie AX_5E_0 autour de P \Rightarrow pyramidale à base triangulaire (idem pour $O=SF_4$).
- SF_6 : géométrie AX_6E_0 autour de S \Rightarrow octaèdre.

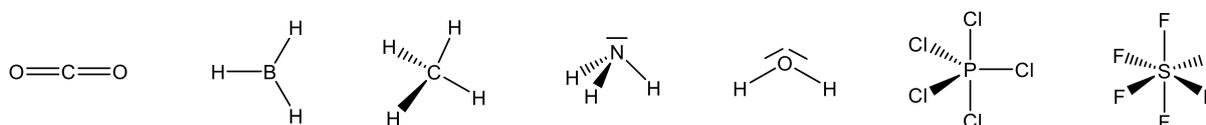


Figure 44 : Exemples de géométries prédites par la VSEPR.

§ 147 Tous les noms de géométrie ne sont pas à connaître, mais au moins ceux pour $m + n$ valant 2, 3 ou 4. On constate que plusieurs géométries ont le même nom (AX_3E_1 ou AX_5E_0). Pour une molécule donnée, lorsqu'on peut écrire plusieurs formes mésomères qui ont des géométries différentes, la géométrie adoptée par la molécule sera une géométrie moyenne (les schémas de Lewis minoritaires peuvent ainsi influencer la géométrie de la molécule).

3. Explication des données expérimentales

§ 148 L'angle $\widehat{H\bar{A}H}$ dans CH_4 , NH_3 et OH_2 vaut $109,5^\circ$, $107,0^\circ$ et $104,5^\circ$. Ceci peut s'expliquer en prenant en compte le fait que la répulsion E/E est plus grande que la répulsion Y/E qui est plus grande que la répulsion Y/Y (on appelle ici Y le doublet d'électrons entre A et H). En effet, dans un doublet non liant E les électrons sont dans une plus petite zone de l'espace que dans un doublet liant Y , il y a donc une plus grande densité d'électrons dans E . Autour de l'oxygène de OH_2 , les deux doublets E vont donc s'écarter légèrement ce qui aura pour conséquence de réduire l'angle $\widehat{H\bar{O}H}$ par rapport à celui d'un tétraèdre parfait (cf Figure 45).

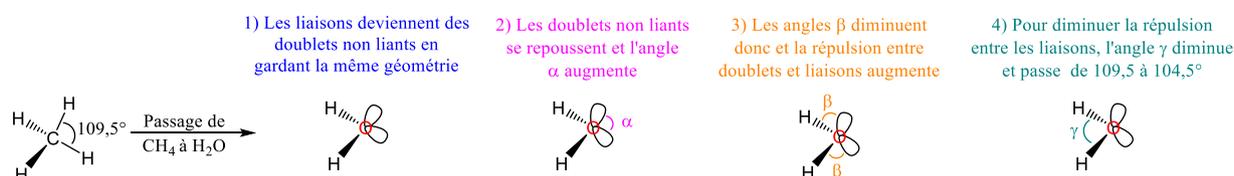


Figure 45 : Explication de l'évolution de l'angle $\widehat{H\bar{A}H}$ entre CH_4 et H_2O .

§ 149 Des raisonnements similaires peuvent être tenus avec des liaisons multiples : il y a une plus grande densité électronique dans une liaison double que dans une liaison simple, la répulsion $A - X/A - X$ est donc inférieure à la répulsion $A - X/A = X$ qui est inférieure à la répulsion $A = X/A = X$. Cela explique pourquoi l'angle $\widehat{H\bar{C}H}$ du méthanal $O=CH_2$ vaut 116° et pas 120° .

4. Limites de la méthode VSEPR

§ 150 Pour l'éthylène $H_2C=CH_2$, chaque carbone est AX_3E_0 et est donc dans un environnement plan. Cependant, la méthode ne dit pas si les deux plans sont les mêmes et si la molécule est plane.

5. Biodiversité

§ 151 La structure des molécules a des conséquences sur leurs propriétés et leur réactivité. Une molécule polaire pourra se dissoudre dans un environnement polaire et donc être éliminée par notre corps qui est principalement composée d'eau (qui est une molécule polaire). Ceci sera détaillé dans le chapitre suivant sur les interactions intermoléculaires. Une molécule analogue qui serait apolaire sera soluble dans nos tissus gras et pourra s'y accumuler sans être éliminée. Elle risque alors d'être toxique (la toxicité d'une molécule peut être plus liée à sa solubilité dans les tissus gras des animaux que nous mangeons qu'à sa solubilité dans l'eau).

Prenons un exemple concret : le DDT est un insecticide développé dans les années 1940. Il a été beaucoup (trop) utilisé et est maintenant interdit. Il est peu polaire (cf Figure 46), donc lorsqu'il est ingéré par un animal il aura tendance à s'accumuler dans ses tissus gras. Il est par exemple responsable d'une grande baisse de la biodiversité autour des grands lacs américains. En effet, les coquilles des œufs des oiseaux ayant ingérés du DDT sont trop fragiles et s'écrasent sous le poids des parents qui couvent, ce qui explique la disparition des grands aigles américains. L'efficacité du DDT pour tuer les insectes est beaucoup due à sa structure tridimensionnelle qui favorise une interaction avec certaines des protéines des insectes. Le DDT a donc été remplacé par le Methoxychlor qui a une structure tridimensionnelle similaire (donc une efficacité comparable comme insecticide) mais a une plus grande polarité (cf Figure 46). Il réagit donc plus rapidement avec un environnement aqueux et donne des produits de dégradation qui sont solubles dans l'eau et qui ne s'accumulent pas dans l'environnement mais se dégradent. Pour plus détails, voir l'extrait du livre « [Environmental Chemistry](#) » de Colin Baird & Michael Cann p580-588, disponible sur Moodle.

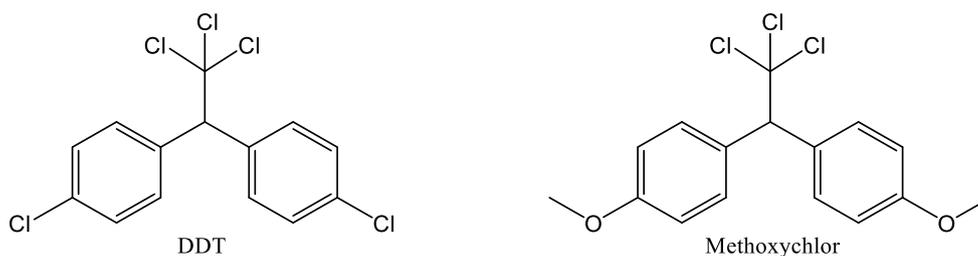


Figure 46 : Structures du DDT et du Methoxychlor.

3) Groupements chimiques

1. Nomenclature

§ 152 La chimie organique est la chimie des composés à base de carbone. On y rencontre souvent l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre ainsi que le phosphore et les halogènes. Rien qu'en considérant les éléments C/H/O/N il peut y avoir de nombreux groupements chimiques aux propriétés différentes (cf Figure 47). **Il faut connaître les principaux.**

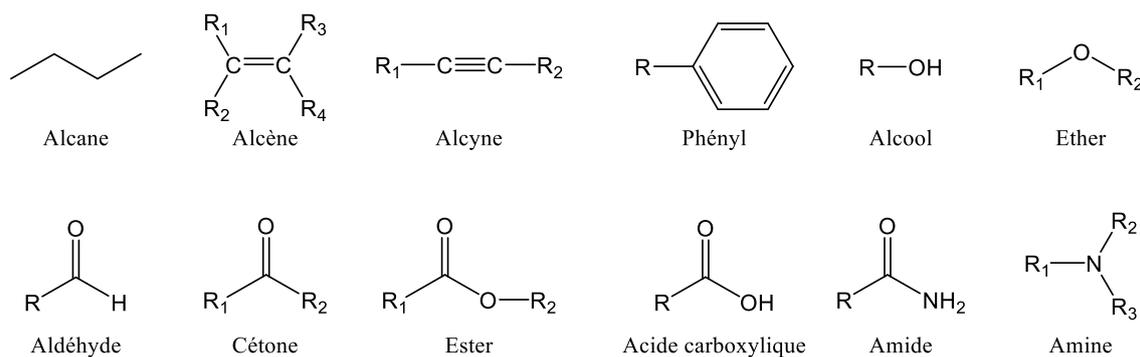


Figure 47 : Groupements chimiques. Un groupement générique est noté *R*.

- Lorsqu'on a une chaîne d'atomes de carbones tétravalents, on parle d'**alcane** : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.
- Une double liaison $\text{C}=\text{C}$ s'appelle un **alcène**. Une triple liaison s'appelle un **alcyne**.
- Un cycle à six carbones avec trois liaisons doubles conjuguées s'appelle un **phényl**.
- Un groupement $-\text{OH}$ s'appelle un **alcool** (l'eau peut être vu comme un alcool particulier).
- Lorsqu'il y a un O dans la chaîne entre deux carbones ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), on parle d'**éther**.
- Lorsqu'il y a une double liaison $\text{C}=\text{O}$, plusieurs noms sont possibles selon les groupements du C : **aldéhyde**, **cétone**, **ester**, **acide carboxylique** ou **amide**.
- Lorsqu'il y a un N trivalent, on parle d'**amine**.
- Un groupement $-\text{SH}$ s'appelle un **thiol**, un $-\text{CN}$ est un **nitrile**, un $-\text{NO}_2$ est un **nitro**.
- Quelques exemples sont donnés ci-dessus, où *R* représente le reste de la molécule.

§ 153

Il y a des règles pour nommer les molécules, nous ne les verrons pas en détails en cours. Pour les molécules avec plusieurs groupements, les règles permettent par exemple de savoir quel groupement on donne en premier dans le nom. Il faut *a minima* connaître le nom des premiers alcanes, avec dans l'ordre, de 1 à 9 carbones : méthane, éthane, propane, butane, pentane, hexane, heptane, octane, nonane... Une chaîne avec six carbones par exemple aura ainsi « *hex* » dans son nom. En partant d'une molécule, si on lui enlève un hydrogène pour en faire le substituant d'une autre molécule, on utilise le suffixe *-yl*. Par exemple, en partant de l'éthane (CH_3-CH_3), on peut obtenir le groupement éthyl (CH_3-CH_2-) qui pourra être ajouté à une molécule dont le nom comportera « éthyl ».

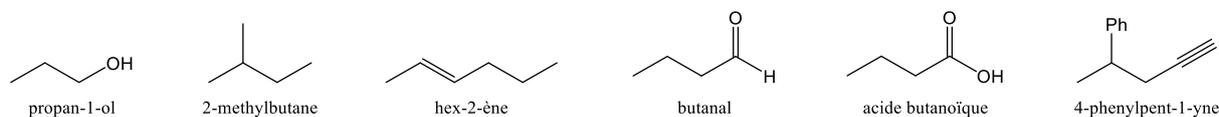


Figure 48 : Quelques exemples de nom de molécules.

2. Propriétés

§ 154

La chimie est une science des électrons. On peut considérer que les propriétés d'un groupement chimique sont essentiellement liées à deux choses :

1. *La présence de liaisons double ou triple*, qui impliquent qu'il y a beaucoup d'électrons dans une zone de l'espace. Une espèce pauvre en électron sera donc attirée par cette zone et pourra réagir avec, et une espèce riche en électron ne réagira pas (ou peu) avec la double

ou la triple liaison. De plus, la présence de liaisons double ou triple implique souvent des propriétés optiques puisque l'interaction avec certaines longueurs d'onde pourra exciter les électrons vers des orbitales de plus haute énergie (*vide infra*).

2. *La différence d'électronégativité entre les deux atomes d'une liaison.* Pour une liaison C—H par exemple, les deux atomes ayant une électronégativité proche la liaison est non polarisée et il est donc difficile de la faire réagir. Pour une liaison C—O, la différence d'électronégativité est telle qu'on considère qu'il y a une charge $+\delta$ sur le carbone et $-\delta$ sur l'oxygène, même si la molécule est neutre. On peut donc plus facilement la faire réagir.

§ 155 Dans les interactions intermoléculaires (*vide infra*), il y a deux grandes contributions : l'électrostatique (à courte et longue portée) et les interactions de van der Waals (à courte portée uniquement). Les forces électrostatiques contribuent beaucoup, et s'il y a des charges formelles sur un atome il sera impliqué dans les interactions électrostatiques. D'où l'importance de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ dans une liaison. Sans avoir besoin d'analyser toute une molécule, on sait qu'une molécule avec un groupement polaire aura une certaine affinité pour les solvants polaires (l'eau par exemple).

4) Géométrie des molécules

1. Conformations

(a) Ethane

§ 156 Lorsqu'il y a une liaison simple entre deux atomes, il peut y avoir **libre rotation**, ce qui signifie que si on garde un côté fixe, alors l'autre côté peut tourner en adoptant tous les angles possibles. Ce n'est pas le cas lorsqu'il y a une double liaison : dans ce cas, la géométrie est bloquée et on ne peut pas facilement faire tourner l'un des côtés. Nous allons illustrer la libre rotation avec la molécule d'éthane $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, dont on présente deux géométries Figure 49.

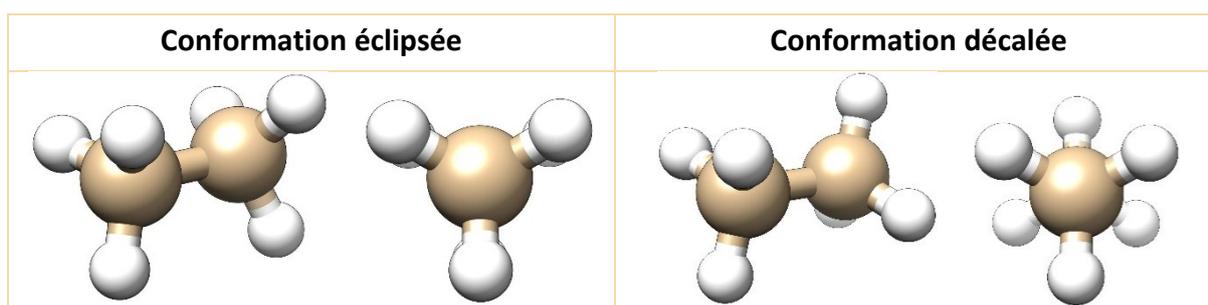


Figure 49 : Conformations limites de l'éthane, vue chacune sous deux angles différents.

§ 157 Dans la géométrie de gauche (*éclipsée*), lorsqu'on regarde selon l'axe C—C les hydrogènes sont les uns derrière les autres. La distance entre deux hydrogènes l'un derrière l'autre est de 2,3 Å. Dans la géométrie de droite (*décalée*), on a fait une rotation de 60° autour de la liaison C—C : les hydrogènes se retrouvent décalés les uns par rapport aux autres et la distance minimale entre deux hydrogènes passe à 2,5 Å, ce qui cause une baisse de l'énergie interne de la molécule car il y a moins de répulsion entre les nuages électroniques des atomes. La différence d'énergie entre les deux géométries est de 13 kJ/mol et cette énergie fluctue avec

une période de 120° (voir Figure 50). Ces deux géométries différentes sont ce qu'on appelle des **conformères** qu'on définit ainsi : « des conformères sont des géométries différentes d'une même molécule dont la différence d'énergie est significative et pour lesquelles on peut passer de l'une à l'autre par rotation autour de liaisons simples ».

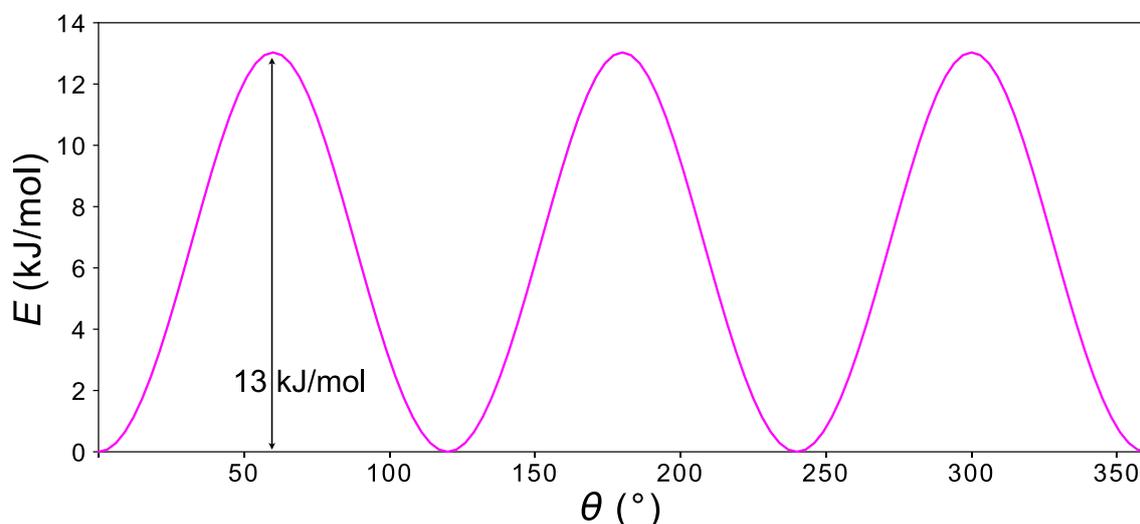


Figure 50 : Variations de l'énergie de l'éthane au cours de la rotation autour de la liaison C-C.

(b) Butane

§ 158

On considère maintenant le butane $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ et on regarde la rotation autour de la liaison $\text{C}_2\text{—C}_3$. Le profil énergétique est présenté Figure 51, où la représentation pour le butane s'appelle **représentation de Newman**. Dans cette représentation, on regarde la molécule le long d'une liaison chimique X—Y (ici, le long de la liaison entre C_2 et C_3) qu'on représente par un cercle : les substituants de l'atome le plus proche de nous (X) sont représentés avec des traits (les liaisons chimiques) qui vont jusqu'au centre du cercle, alors que les substituants de l'atome le plus loin de nous (Y) sont représentés avec des traits qui s'arrêtent au bord du cercle. On constate Figure 51 que lorsque les deux CH_3 terminaux sont les plus éloignés l'un de l'autre (à 180°), l'énergie est minimale (conformation A). Après une rotation de 60° , les CH_3 se retrouvent alignés avec un H et l'énergie augmente donc (conformation C). Après une seconde rotation de 60° , les CH_3 ne sont plus alignés avec un autre atome et l'énergie diminue donc, mais pas autant qu'au point de départ car les CH_3 se sont rapprochés (conformation B). Enfin, lorsque les CH_3 sont alignés l'un avec l'autre (angle de 0°), l'énergie est maximale (conformation D). A température ambiante, le butane peut adopter toutes les conformations, mais certaines seront plus probables que d'autres (A et B).

(a) Cyclohexane

§ 159

Nous passons au cas du cyclohexane qui est une molécule cyclique avec 6 groupements CH_2 . On le dessine en représentation topologique par un hexagone ce qui peut donner l'impression que la molécule est plane alors que ce n'est pas le cas car les carbones sont tétraédriques. Il existe deux conformations qui permettent de maintenir des angles proches de ceux du tétraèdre tout en minimisant la répulsion de part et d'autre d'une liaison. On les appelle des conformations **chaises** (car elles ressemblent à un transat) et elles sont superposables.

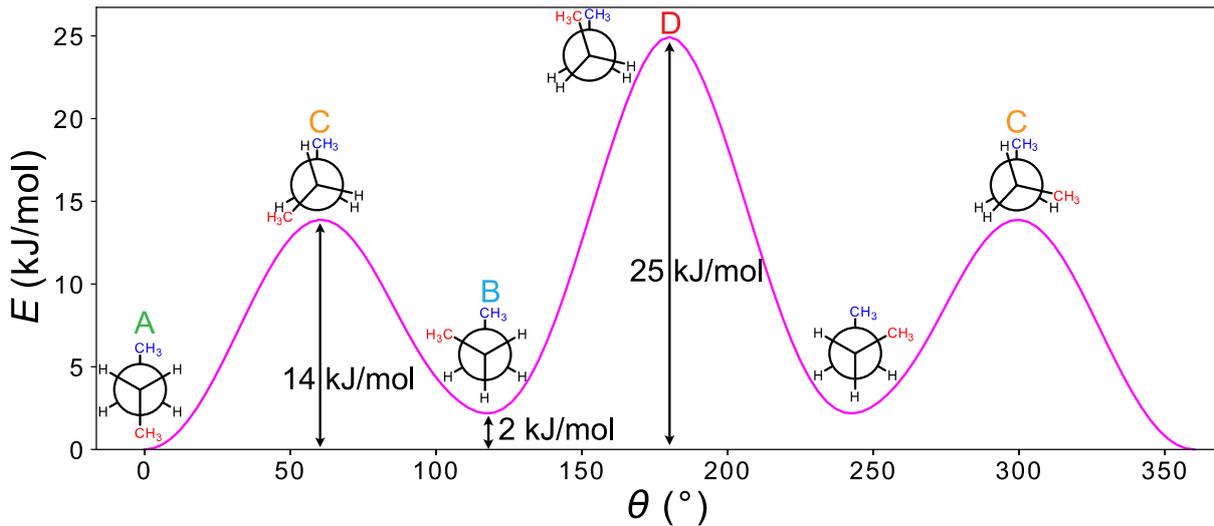


Figure 51 : Variations de l'énergie du butane au cours de la rotation autour de C_2-C_3 .

Si les carbones formaient un hexagone, l'énergie serait 130 kJ/mol supérieure à l'énergie des conformations chaises. Il existe d'autres conformations, dont une (intermédiaire entre les chaises) qu'on appelle **bateau**. Elles sont présentées Figure 52 avec le diagramme énergétique et le mécanisme de passage d'une chaise à l'autre.

§ 160

En conformation chaise, les liaisons C—C opposées dans le cycle sont parallèles entre elles. On dit que les hydrogènes qui pointent vers le haut ou vers le bas (dans nos représentations) sont en position *axial* (c'est le cas de l'hydrogène bleu dans A1 et de l'hydrogène rouge dans A2). Ils sont perpendiculaires au *plan moyen du cycle* qui est le plan avec autant de carbones au-dessus qu'en-dessous, et dont les carbones sont à la même distance du plan. Les autres hydrogènes sont en position *équatorial*.

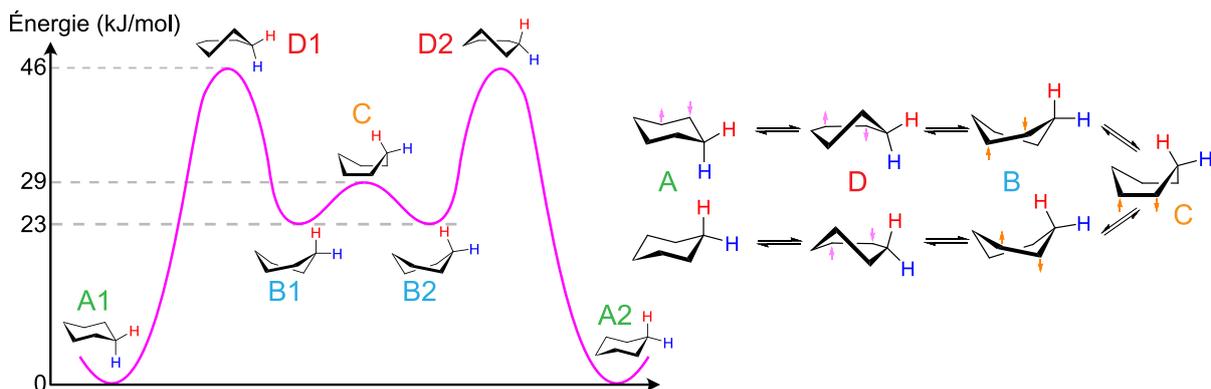
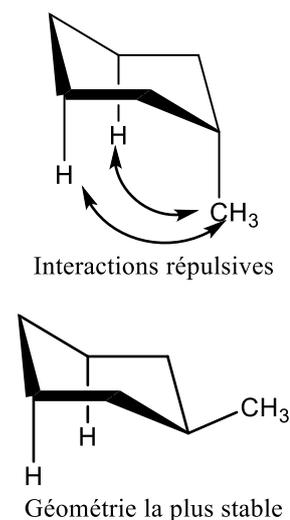


Figure 52 : Variations de l'énergie du cyclohexane entre les différentes conformations. Les conformations chaises sont les A et la conformation bateau est la C (© Wikimedia).

§ 161

Comme pour le butane, toutes les conformations du cyclohexane peuvent être adoptées à température ambiante. Cependant, la différence énergétique entre les différentes conformations étant plus grande dans le cyclohexane que dans le butane, les probabilités de trouver une conformation ou une autre ne sont pas du tout les mêmes. Dans le cas du cyclohexane, plus de 99% des molécules sont en conformation chaise à température ambiante, et les deux chaises s'échangent à une fréquence de $\sim 10^5$ fois par seconde.

§ 162 Lorsqu'un des hydrogènes du cyclohexane est remplacé par un groupement plus volumineux, les deux conformations chaises ne sont plus équivalentes. Par exemple, dans le cas d'une substitution par un groupement méthyl $-\text{CH}_3$, la conformation où le méthyl est en équatorial est plus stable de 7,3 kJ/mol que la conformation où le méthyl est en axial. La raison de cette différence vient des interactions entre le CH_3 et les deux liaisons $\text{C}-\text{H}$ également en axial et parallèles à la liaison $\text{C}-\text{CH}_3$. Plus le groupement est gros, plus la différence d'énergie est importante : pour un groupement $-\text{Cl}$ elle est de 2,5 kJ/mol, pour un $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ elle est de 20,0 kJ/mol. Lorsqu'il y a plusieurs groupements, les choses deviennent bien sûr plus compliqués mais nous ne rentrerons pas dans ces détails-là.



2. Configurations

(a) Exemples

§ 163 Nous allons maintenant étudier le butan-2-ol dont on donne Figure 53 deux structures qui diffèrent par la position du $-\text{H}$ et du $-\text{OH}$ sur le deuxième carbone. Aucune rotation autour d'une liaison simple ne peut faire passer d'une représentation à l'autre, il faudrait pour cela rompre des liaisons covalentes et en reformer d'autres. Ces deux représentations s'appellent des **configurations** : *on appelle configuration d'une molécule la disposition de ses atomes dans l'espace sans tenir compte des modifications issues des rotations autour de liaisons simples*. Les deux configurations de la Figure 53 ont exactement les mêmes propriétés physiques car les distances et les angles entre atomes sont les mêmes (les atomes ont donc mêmes charges).

§ 164 Le carbone auquel est lié le $-\text{OH}$ dans le butan-2-ol est dit « asymétrique » et on le désigne parfois avec une étoile (ex. : $\text{CH}_3-\text{C}^*\text{H}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). **A chaque fois qu'un carbone tétravalent sera lié à quatre groupes différents, il sera asymétrique.**

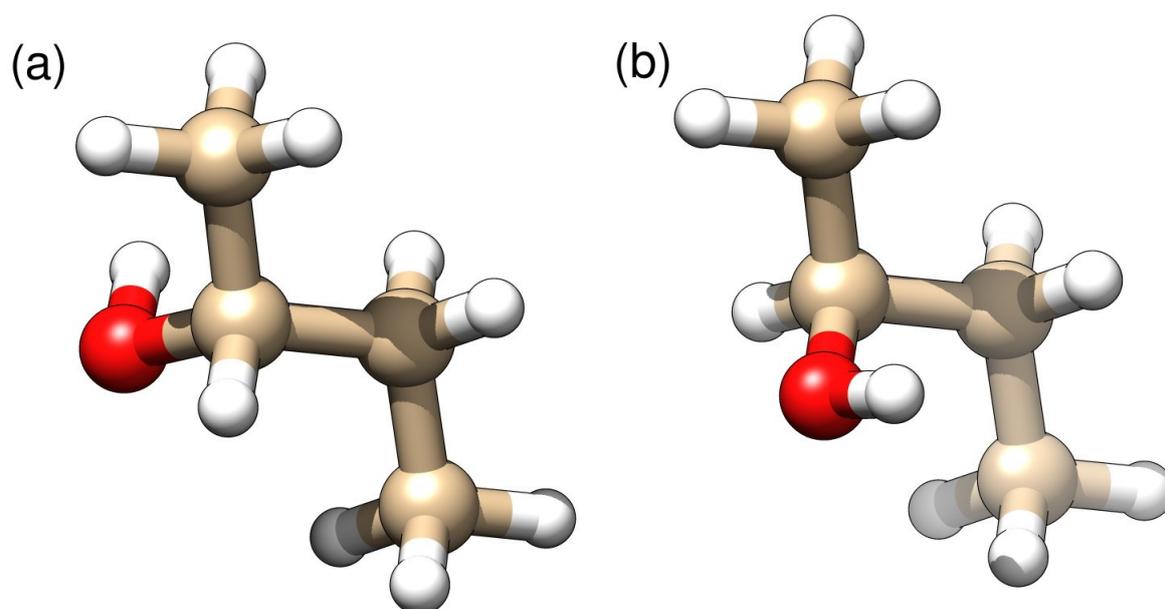


Figure 53 : Configurations du butan-2-ol (O en rouge, H en blanc, C en marron clair).

§ 165 On présente Figure 54 un autre exemple de molécule avec deux configurations possibles : il n'est pas possible de faire une rotation autour de la double liaison C=C et on ne peut donc pas passer d'une configuration à l'autre sans rompre de liaisons. Dans cet exemple, les deux molécules ont des propriétés physiques différentes car les distances entre atomes changent.

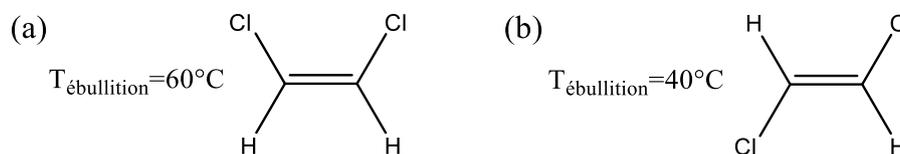


Figure 54 : Configurations du dichloroéthène.

(b) Nomenclature

§ 166 Nous avons besoin par la suite d'établir un classement entre les substituants d'un atome A (souvent un carbone) pour pouvoir nommer les différentes configurations. Il existe pour cela des règles de priorité établies par Cahn, Ingold et Prélog et appelées *règles CIP*. Le principe est d'attribuer un ordre de priorité à chaque substituant (voir aussi ce [lien](#)).

- On commence par regarder les atomes directement liés à l'atome central A . Leur ordre de priorité est en fonction de leur numéro atomique : plus le numéro atomique Z est élevé, plus le groupement est prioritaire. S'il y a deux isotopes liés à A , c'est celui de plus grande masse qui est prioritaire.
- Si deux atomes liés à l'atome A ont la même priorité, on compare l'ensemble des atomes qui leur sont liés au sein de leurs substituants. La priorité la plus élevée est attribuée au groupement où il y a l'atome de plus grand nombre atomique. Pour ne pas se tromper, le plus simple est d'établir la liste des atomes voisins, classée par numéro atomique décroissant. On compare ensuite les listes, et **on s'arrête dans la comparaison dès qu'une différence apparaît**.
- « Les liaisons multiples sont comptées comme autant de liaisons simples, et chaque atome engagé dans une liaison multiple est répété autant de fois qu'il est lié dans cette liaison [2 fois pour une liaison double, 3 fois pour une liaison triple]. Cependant, on ne poursuivra l'arborescence qu'à partir d'un seul de ces atomes s'il est nécessaire de regarder la proximité suivante » (Extrait de la page [Wikipedia](#)).
- On re-itére la démarche jusqu'à obtenir un classement.

(c) Configuration absolue d'un carbone asymétrique

§ 167 Si on veut nommer la configuration absolue d'un carbone asymétrique, le plus simple est de le regarder dans l'axe C*-{groupe le moins prioritaire} (avec le C* le plus proche de nous). On note ensuite $a/b/c$ les autres groupements par ordre de priorité selon les règles CIP ($a > b > c$). **Si pour passer de a à b à c il faut tourner dans le sens horaire, le carbone a la configuration R . S'il faut tourner dans le sens antihoraire, le carbone a la configuration S .** On prend pour l'exemple la configuration de la Figure 53-(b) : le carbone asymétrique est lié à quatre groupements : H, CH₃, CH₂-CH₃, OH. Dans la représentation de la Figure, on le regarde selon l'axe C*-H avec le C* proche de nous. Au premier rang, les voisins sont {H, C, C, O}. Le groupe le plus prioritaire est donc le OH car le numéro atomique de O est le plus élevé.

H est le groupe le moins prioritaire. Les deux C ont même priorités, donc on regarde les atomes qui leur sont liés : {H, H, H} pour l'un et {C, H, H} pour l'autre. Le second est plus prioritaire car le numéro atomique de C est supérieur à celui de H, i.e. $\text{CH}_2\text{—CH}_3$ est prioritaire devant CH_3 . Pour passer d'un groupe à l'autre, on tourne dans le sens antihoraire. Cette configuration est dans le (S)-butan-2-ol. Les termes R et S viennent du latin *rectus* et *sinister* (*droite* et *gauche* respectivement). Un moyen mnémotechnique pour s'en souvenir est que si on tourne dans le sens horaire c'est qu'on a une bonne montre comme une Rolex, alors que si on tourne dans le sens antihoraire on a une « mauvaise » montre comme une Swatch.

(d) Configuration Z/E autour d'une double liaison

§ 168 Lorsqu'on veut établir la configuration autour d'une double liaison, **on classe les groupements de part et d'autre de la double liaison** en séparant selon un plan perpendiculaire à la double liaison, i.e. ceux à droite d'une part et ceux à gauche d'autre part pour l'exemple Figure 54 (**et pas ceux du haut et ceux du bas**). On regarde ensuite les groupements les plus prioritaires pour chaque côté : s'ils sont du même côté par rapport à un plan perpendiculaire au précédent, on dit que la molécule est Z, sinon elle est E (de l'allemand *zusammen* et *entgegen*, respectivement *ensemble* et *en face*). Dans l'exemple du dichloroéthène ci-dessus, pour la molécule (a) à droite, on classe d'abord le Cl et le H à droite entre eux, et ensuite le Cl et le H à gauche entre eux. Dans les deux cas, le Cl est le plus prioritaire. Les deux groupements les plus prioritaires sont ensemble dessinés vers le haut, c'est donc le (Z)-dichloroéthène à droite.

3. Stéréoisoméries

§ 169 On appelle **isomères des composés qui ont la même formule brute mais qui diffèrent soit par l'ordre ou la nature des liaisons, soit par la disposition des atomes dans l'espace**.

(a) Isomères de constitution

§ 170 On appelle **isomères de constitution des isomères qui n'ont pas la même formule développée plane**. On en donne quelques exemples Figure 55.

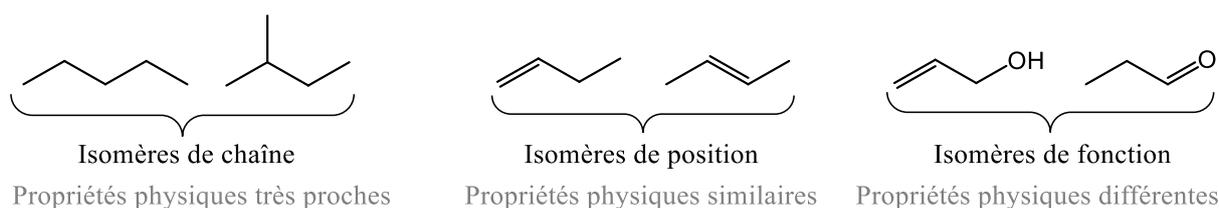


Figure 55 : Exemples d'isomères de constitution.

(b) Stéréoisomères

§ 171 On appelle **stéréoisomères deux isomères qui ne sont pas des isomères de constitution. Ils ne diffèrent donc que par la disposition de leurs atomes dans l'espace**. Les deux conformères du méthyl-cyclohexane où dans l'un le CH_3 est en axial et dans l'autre le CH_3 est en équatorial sont formellement des stéréoisomères de conformation, mais ils ne constituent pas un cas d'étude intéressant. **Nous allons nous intéresser dans la suite qu'aux stéréoisomères de configuration dont on rencontre deux types : les énantiomères et les diastéréoisomères.**

(c) Enantiométrie

§ 172 **La chiralité est la propriété d'un objet à ne pas être superposable à son image dans un miroir plan.** Le mot vient du grec *kheir* qui signifie « mains » car nos mains en sont l'exemple classique : la main droite est exactement l'image dans un miroir de la main gauche, mais nos deux mains ne sont pas superposables. Pour savoir si une molécule est chirale, il faut regarder son image dans un miroir et prendre en compte les rotations autour de liaisons simples.

§ 173 Si une structure possède un plan ou un centre de symétrie, elle ne sera pas chirale (une condition nécessaire non suffisante est donc l'absence d'un plan ou d'un centre de symétrie) ; on présente Figure 56 une illustration avec le 1,2-dichloroéthane. Si une molécule possède un unique atome asymétrique, elle sera chirale (condition suffisante mais non nécessaire : le penta-2,3-diène $\text{CH}_3\text{—CH=C=CH—CH}_3$ est par exemple chirale mais n'a pas de carbone asymétrique). Il n'existe pas de règles générales s'il y a plusieurs atomes asymétriques.

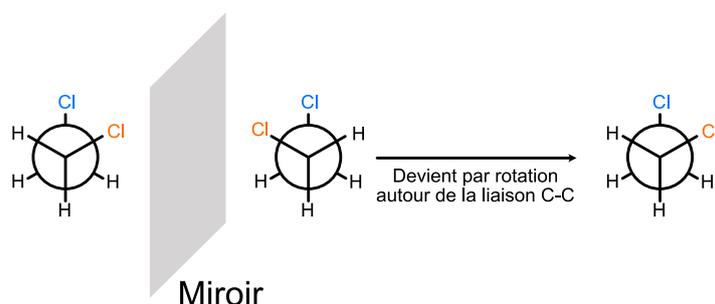


Figure 56 : Exemple de deux conformations image l'une de l'autre pour une molécule achirale.

§ 174 **L'énantiométrie est la relation existante entre deux structures images l'une de l'autre dans un miroir plan, et non superposables ;** chacune des structures est donc chirale et les structures sont énantiomères l'une de l'autre (c'est le cas des deux configurations de la Figure 53). Deux énantiomères ont des **propriétés physiques et chimiques identiques**, sauf vis-à-vis d'une lumière polarisée rectilignement ou d'un autre réactif utilisé s'il est lui-même chirale. **Un mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé racémique** : il est inactif sur la lumière polarisée rectilignement, et il n'aura pas forcément les mêmes propriétés physiques que les énantiomères purs.

(d) Action sur la lumière polarisée

§ 175 La lumière « normale » est constituée d'un champ électrique **E** et d'un champ magnétique **B** qui oscillent dans n'importe quelle direction perpendiculaire à l'axe de propagation (Figure 57). Pour une lumière polarisée rectilignement, **E** et **B** sont chacun dans un seul plan perpendiculaire à l'axe de propagation de la lumière. On précise que **E** et **B** sont toujours dans des plans perpendiculaires l'un par rapport à l'autre.

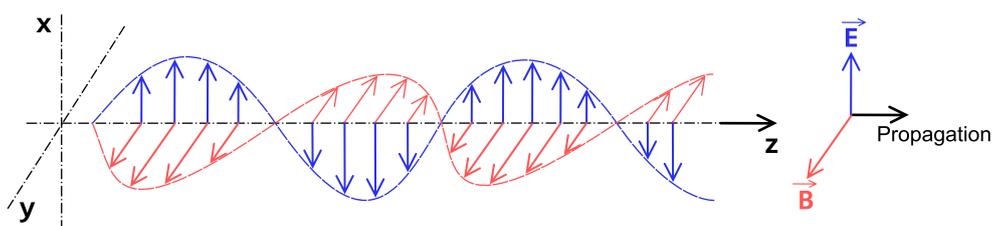


Figure 57 : Propagation d'une lumière polarisée rectilignement. Pour une lumière « normale », **E** et **B** peuvent être dans n'importe quel plan perpendiculaire à l'axe de propagation (© Wikimedia).

§ 176 Une molécule chirale fait tourner le plan de la lumière d'un angle α et on constate qu'on peut écrire $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot c$ (loi de Biot) où l est la longueur de l'échantillon et c est la concentration du composé chirale. $[\alpha]_{\lambda}^T$ est le **pouvoir rotatoire spécifique à la température T et à la longueur d'onde λ** : c'est une caractéristique de chaque molécule chirale. Si la rotation du plan de polarisation a lieu dans le sens des aiguilles d'une montre, la molécule est dextrogyre et on le note (+) ; inversement, si la rotation du plan de polarisation est dans le plan antihoraire, la molécule est levogyre et on le note (-). Il est impossible de prédire si une configuration R sera dextrogyre ou levogyre, mais si la configuration R est dextrogyre alors la configuration S sera levogyre. Les mesures sont faites avec un polarimètre dont on donne un schéma Figure 58.

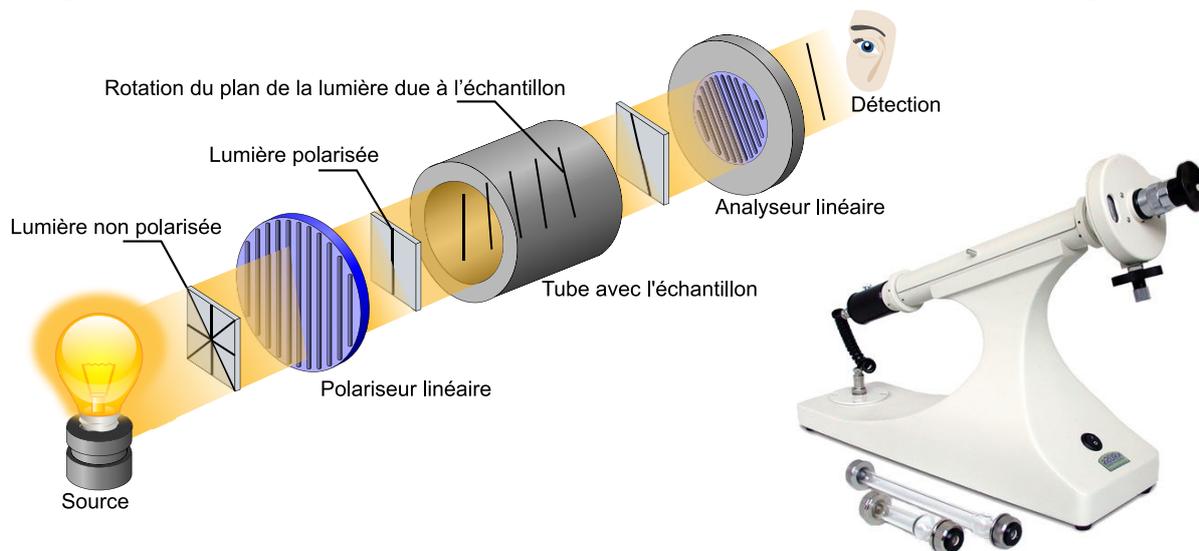


Figure 58 : Polarimètre pour la mesure du pouvoir rotatoire (© Wikimedia et HelloPro).

(e) Diastéréoisomérisie

§ 177 Deux molécules stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères sont **diastéréoisomères**. Des diastéréoisomères peuvent être chirales ou ne pas l'être. Les molécules de la Figure 54 forment un exemple de telles molécules. On peut aussi rencontrer de la diastéréoisomérisie si une molécule a plusieurs carbones asymétriques, cf Figure 59.

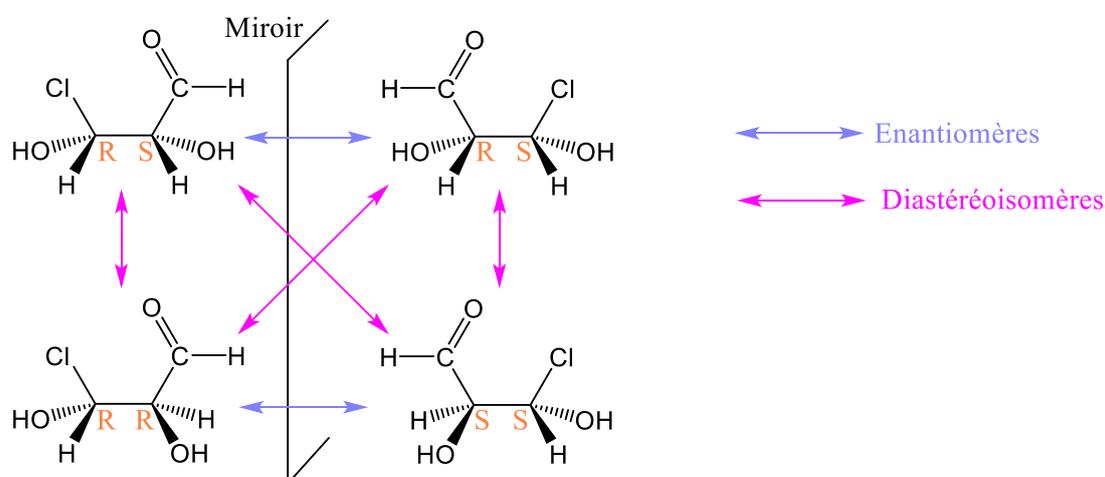


Figure 59 : Relations de diastéréoisomérisie et d'énantiomérisie entre des stéréoisomères de configuration ayant deux carbones asymétriques.

§ 178 Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes car les distances et les angles entre atomes sont différents. Pour les molécules avec deux carbones asymétriques, si les groupes sur chaque carbone asymétrique sont les mêmes, une des configurations apparaît deux fois et on l'appelle « méso » ; il y a alors trois isomères de configuration (cf Figure 60 ; cet exemple a une grande importance historique car c'est en étudiant ces molécules que Louis Pasteur a découvert la stéréochimie). De manière générale, on notera que s'il y a n carbones asymétriques, il y a un maximum de 2^n stéréoisomères.

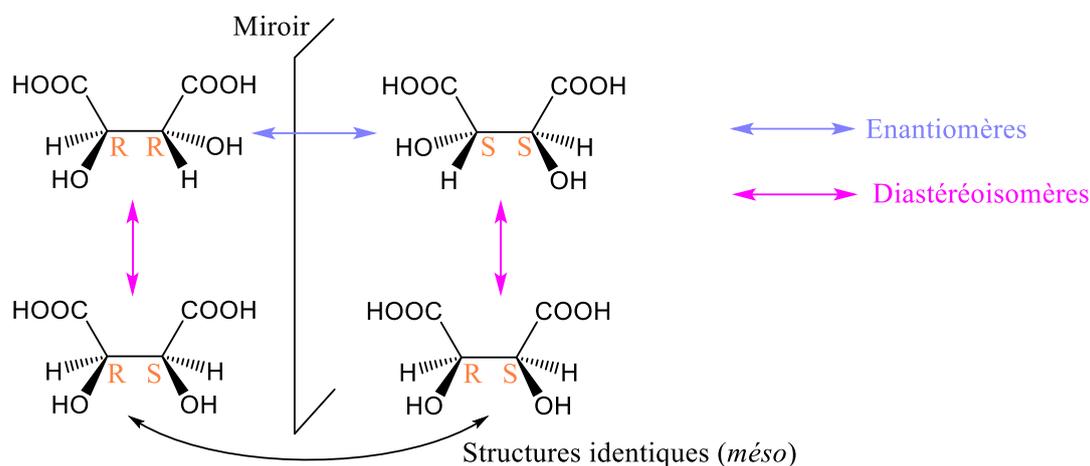


Figure 60 : Stéréoisomères de l'acide tartrique.

(f) Atropoisomérisation

§ 179 L'atropoisomérisation est une forme particulière d'énantiomérisation. On la rencontre quand la rotation autour d'une liaison simple est bloquée pour des raisons stériques, la molécule étant alors chirale. Cependant, si on augmente la température, la rotation autour de la liaison simple pourra avoir lieu et la molécule formera alors des isomères de conformation (Figure 61-(d)).

(g) Importance de la stéréoisomérisation

§ 180 Les acides aminés (qui sont les constituants de base des protéines de notre corps) sont des molécules chirales. Les protéines sont donc elles-mêmes des objets chiraux, et peuvent réagir de différentes façons avec deux énantiomères d'une même molécule. **Il y a donc de nombreuses molécules qui interagissent avec notre corps (que ce soit des métabolites, des aliments ou des médicaments) qui sont chirales.** Les différences de propriétés entre deux énantiomères peuvent être bénignes ou mortelles. On donne deux exemples ci-dessous :

- Le limonène est une molécule qu'on rencontre entre autres dans les agrumes. Les énantiomères *R* et *S* ont des odeurs nettement différentes (ce que nous vérifierons en salle de TP) et les deux molécules donnent donc des arômes différents.
- La carvone est une molécule odorante qu'on rencontre dans l'aneth. On illustre Figure 62 les modes de liaison (très différents) des deux énantiomères dans une protéine cible.
- Le thalidomide est un médicament qui a été utilisé dans les années 1950 en tant que sédatif et anti-nauséux. Il a notamment été prescrit chez de nombreuses femmes enceintes. Il est cependant apparu vers 1960 qu'il a des propriétés tératogènes, i.e. qu'il peut créer des malformations chez le fœtus. C'est l'énantiomère *S* qui est toxique, le *R* étant non toxique et ayant des propriétés sédatives. Séparer des énantiomères est compliqué et coûteux, et c'était le mélange racémique qui était prescrit en 1950.

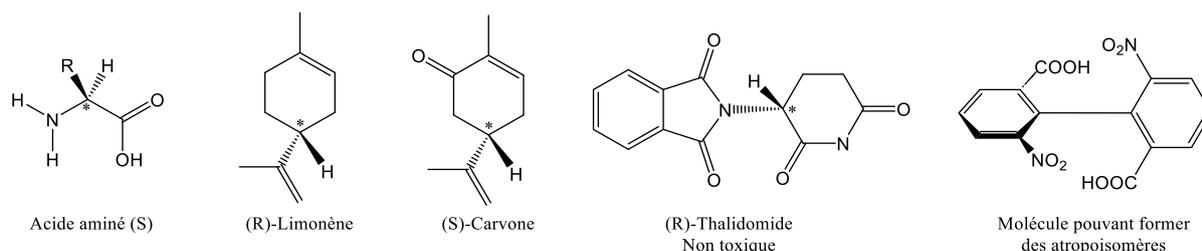


Figure 61 : Exemples de molécules chirales.

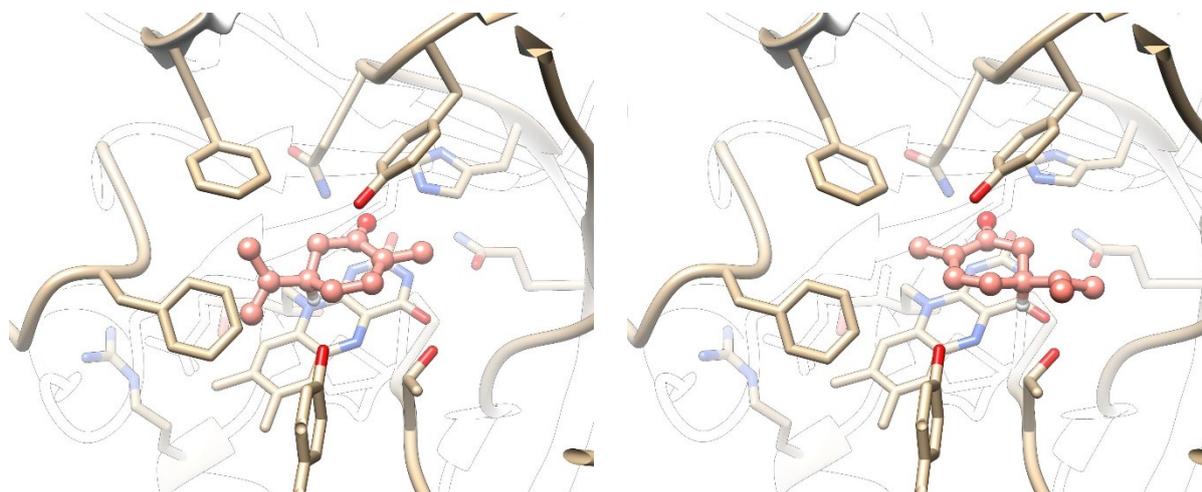


Figure 62 : Modes de liaison de la (R)- et (S)-carvone (respectivement à gauche et à droite) dans une protéine cible (les atomes de la carvone sont représentés en sphère ; O=rouge, N=bleu, C de la protéine = marron clair, C de la carvone = rose, seul un H est représenté pour améliorer la lisibilité).

(h) Séparation d'énantiomères

§ 181

Comme dit plus haut, deux énantiomères ont les mêmes propriétés chimiques, sauf vis-à-vis d'une molécule chirale. Pour séparer les deux énantiomères $E1$ et $E2$ d'un mélange racémique, on peut donc le faire réagir avec une molécule chirale A ce qui formera un couple de diastéréoisomères $A - E1$ et $A - E2$ qui auront des propriétés physiques différentes (température d'ébullition par exemple). On pourra alors séparer les diastéréoisomères, puis faire une autre réaction chimique visant à enlever A pour obtenir les deux composés de départ séparés. Cette méthode implique des étapes chimiques supplémentaires.

§ 182

Une autre possibilité est de réaliser une purification sur une colonne de chromatographie chirale. La chromatographie est une méthode de séparation de molécules qui consiste à introduire un échantillon dans une phase mobile (un gaz ou un liquide) qui est mis en contact avec une phase stationnaire (qui peut par exemple être du papier ou de la silice). Chaque molécule « s'accroche » différemment à la phase stationnaire et en sortira après une durée différente. Deux énantiomères sortiront en même temps, sauf si la phase stationnaire est elle-même chirale, auquel cas les deux énantiomères seront récupérés à des temps différents. Cette méthode peut devenir coûteuse en fonction de la phase stationnaire nécessaire pour réussir à bien séparer les deux énantiomères.

(i) Recherche d'isomères

§ 183

On présente Figure 63 un organigramme de recherche pour identifier quel type d'isomères forment un couple de structure A et B. On utilisera peu cette procédure.

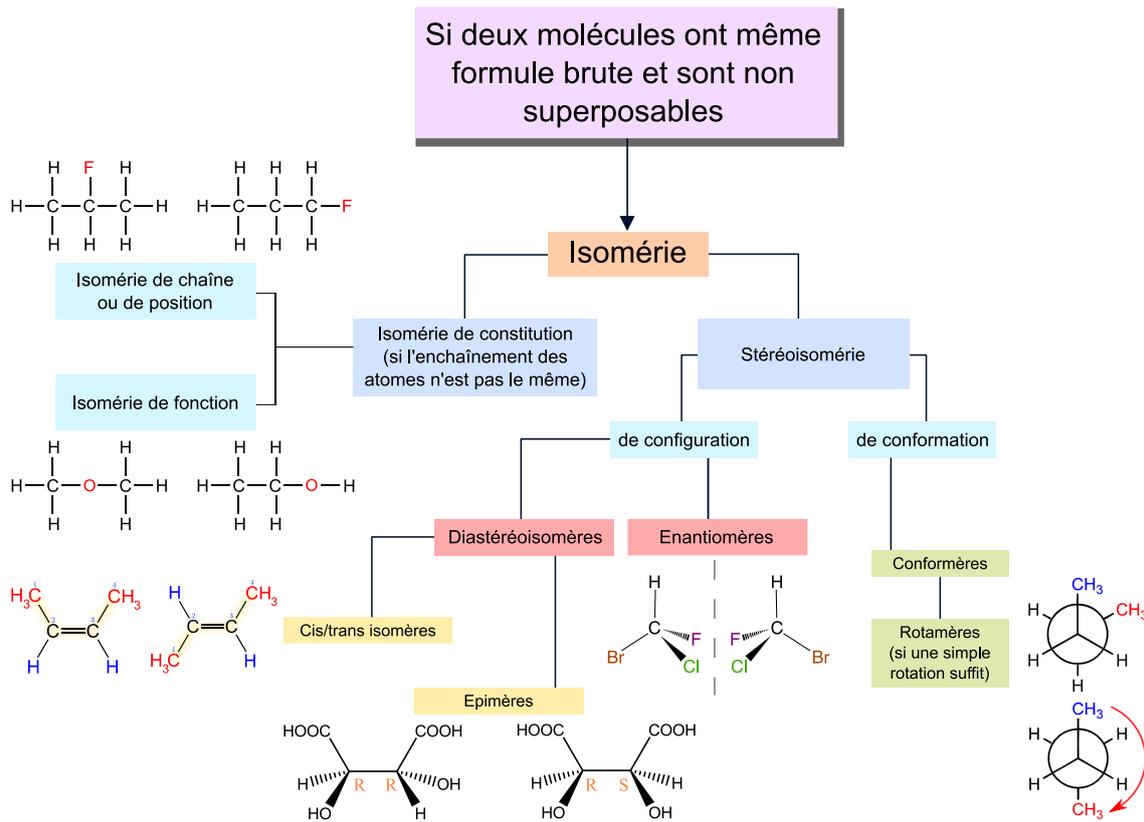


Figure 63 : Organigramme de recherche d'isomères (© Wikimedia).

(j) Un peu d'histoire

§ 184

C'est Louis Pasteur qui a découvert la chiralité en 1848 en travaillant sur l'acide tartrique (Figure 60). En faisant croître des cristaux d'un des sels de l'acide tartrique, il a vu apparaître deux types de cristaux, images l'un de l'autre dans un miroir (Figure 64). Après les avoir séparés à la main, il a constaté qu'une fois dissous ces cristaux avaient des effets opposés sur la lumière polarisée. L'échelle microscopique a donc des conséquences sur le macroscopique.



Figure 64 : Photos de cristaux préparés par Louis Pasteur (département de chimie de l'ENS-PSL), et schéma des cristaux dessinés par Louis Pasteur (© Institut Pasteur).

5) Annexes - Structure électronique des molécules

1. Orbitales moléculaires

§ 185 Nous avons vu dans les cours précédents qu'autour d'un atome, les électrons peuvent être décrits par des orbitales atomiques (OA). Au sein d'une molécule, **on peut également décrire mathématiquement le comportement des électrons par des fonctions d'onde qu'on appelle orbitales moléculaires (OM)**. Il y a une grande similitude entre OA et OM, par exemple (i) on peut placer deux électrons de spins opposés dans une OM, et (ii) chaque OM a une énergie et le passage d'un électron d'une OM à une autre se fait par absorption/émission de photons. La construction des OM pourrait faire l'objet d'un cours complet. Pour les plus curieuses/curieux, j'en propose ci-dessous un bref aperçu. Il sera utile de lire § 192 a minima pour la suite.

2. Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA)

§ 186 Pour les atomes poly-électroniques, le hamiltonien que nous avons écrit se décompose en 3 termes : énergie cinétique des électrons, attraction électrons-noyau, répulsion électron-électron. Pour les molécules, on peut écrire la même chose avec comme changement le fait que le terme d'attraction électrons-noyaux fait intervenir plusieurs noyaux. L'équation de Schrödinger écrite avec cet hamiltonien a des solutions qui sont les OM et dont on ne sait pas *a priori* quelles formes choisir. Il faut alors choisir une base de fonctions (au sens mathématique du terme), et écrire les OM en fonction de cette base. On pourrait par exemple choisir d'utiliser une base polynômiale et écrire chaque OM comme une somme de polynômes. Cependant, pour réaliser un calcul numérique on ne peut pas utiliser une base infinie et on est obligé de tronquer la base : avec une base quelconque on ne sait pas où la tronquer car on ne sait pas quelle fonction est importante. **On utilise donc une base de fonctions qui permet d'utiliser nos connaissances en chimie et on utilise les OA comme base de construction des OM** (approximation LCAO en anglais pour Combinaison Linéaire d'OA).

§ 187 On va donc écrire une OM ϕ sous la forme $\phi = \sum c_j \chi_j$ où les inconnues sont les c_j et les OA de valence de chaque atome sont connues et notées χ_j . Un atome garde ses propriétés au sein d'une molécule : s'il était électronégatif, il le restera et attirera à lui les électrons dans un édifice polyatomique. Le comportement d'un électron dans une molécule dépendra donc du comportement qu'il aurait dans une OA de l'atome isolé. C'est également pour ces raisons qu'on écrit les OM comme somme d'OA. **Un point important à retenir est que si on part de n OA dans l'écriture des OM, on obtiendra n OM car on fait un « simple » changement de base.**

3. Construction des orbitales du dihydrogène

§ 188 On regarde H_2 et on en cherche les OM : on va écrire les OM comme somme des orbitales 1s de chaque atome d'hydrogène (il y aura donc au final deux OM). On peut écrire $\phi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2$ où on note χ_1 et χ_2 les OA 1s. On étudie ensuite l'intégrale de ϕ^2 sur l'espace :

$$\int_{\text{espace}} |\phi|^2 d\tau = c_1^2 \int_{\text{espace}} |\chi_1|^2 d\tau + c_2^2 \int_{\text{espace}} |\chi_2|^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int_{\text{espace}} \chi_1 \chi_2 d\tau$$

Comme pour les OA, cette intégrale vaut 1 (les OM sont normées). De plus, l'intégrale des χ_i^2 vaut également 1. En notant S_{12} l'intégrale de $\chi_1\chi_2$ sur l'espace, on arrive à l'équation :

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S_{12} = 1$$

§ 189 S_{12} s'appelle l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales et est un paramètre important : il quantifie à quel point les nuages électroniques se recouvrent et donc à quel point les électrons pourront se délocaliser. **Il ne peut y avoir une interaction que si les nuages électroniques se recouvrent et donc si $S_{12} \neq 0$.** Puisque le problème est symétrique, on a $c_1^2 = c_2^2$ et on a donc deux solutions : $c_1 = c_2$ et $c_1 = -c_2$; dans chaque cas on peut écrire c_1 en fonction de S_{12} en résolvant l'équation ci-dessus. On obtient donc 2 OM qui s'écrivent :

$$\begin{aligned} \phi_+ &= c_+(\chi_1 + \chi_2) & \text{avec} & \quad c_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}} \\ \phi_- &= c_-(\chi_1 - \chi_2) & \text{avec} & \quad c_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{12})}} \end{aligned}$$

§ 190 On représente ces OM par des schémas avec les OA où la taille relative de chaque OA représente la valeur absolue du coefficient de l'orbitale dans l'écriture de l'OM. On représente aussi les variations de signe de l'OM (comme pour les OA, qu'on suppose être en phases i.e. les OA ont même signe). On représente donc ϕ_+ et ϕ_- comme sur la Figure 65. Les OA ont la même taille au sein des OM, mais la valeur du coefficient est différente entre les deux OM.

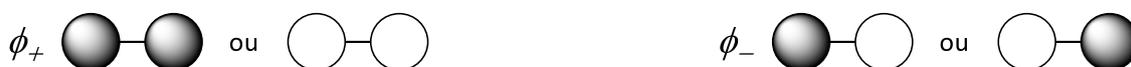


Figure 65 : Représentation schématique des OM du dihydrogène.

4. Énergie des orbitales moléculaires

§ 191 L'énergie de chaque orbitale peut également être calculée, mais nous ne le verrons pas ici et nous nous contenterons d'une analyse qualitative. **La liaison chimique résulte de la possibilité qu'a le nuage électronique à se délocaliser entre les atomes.** Les électrons entre les noyaux auront ainsi tendance à attirer les noyaux et à stabiliser le système : un électron dans une OM ϕ_+ aura donc une énergie inférieure à celle qu'il avait dans χ_1 ou χ_2 car il peut se délocaliser. **L'OM est donc dite liante (on la notera ici σ)** car elle stabilise le système, et elle est d'autant plus liante que le recouvrement S_{12} est grand. En analysant ϕ_- , on constate qu'on a un plan nodal au milieu de la liaison puisque la fonction change de signe (comme pour les orbitales $2p$) ce qui veut dire qu'il ne pourra pas y avoir d'électrons entre les atomes. Un électron dans ϕ_- aura donc une faible probabilité de se trouver dans la zone entre les noyaux (et une probabilité strictement nulle de se trouver à équidistance des noyaux) : l'OM aura une énergie supérieure à celle de χ_1 ou de χ_2 car l'électron peut moins se délocaliser. **L'OM est dite antiliante et est ici notée σ^* .** On présente cela sous forme d'un diagramme d'interaction (Figure 66), sur lequel on peut ensuite placer les électrons dans les OM. Pour le H_2 , les deux électrons seront décrits par l'OM σ avec des spins opposés. De manière générale, on observe que la stabilisation de ϕ_+ est toujours plus faible que ne l'est la déstabilisation de ϕ_- ($|\Delta E_-| > |\Delta E_+|$).

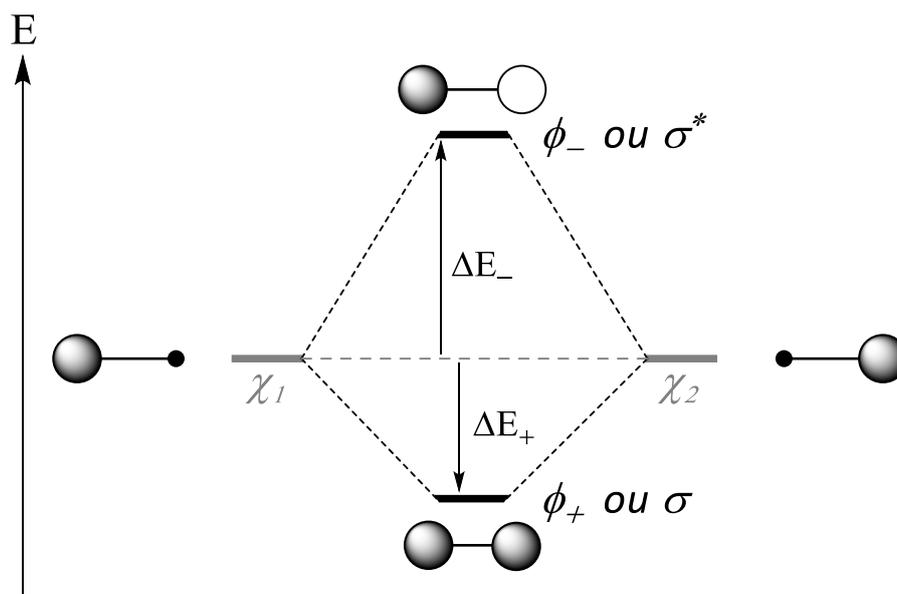


Figure 66 : Diagramme énergétique des OM du dihydrogène.

5. Transitions entre OM

§ 192 De manière similaire à ce que nous avons vu pour les OA, **un électron sur l'OM σ peut passer sur l'OM σ^* du dihydrogène en absorbant un photon dont la longueur d'onde correspond à la différence d'énergie entre les deux OM.** C'est le principe de la spectroscopie UV-Visible que nous verrons en détails un peu plus loin. Avec cette méthode, on peut étudier l'ensemble de la molécule en excitant certains de ses électrons. Vu ce qui a été dit précédemment et vu la forme des spectres de raies, on pourrait s'attendre à ce que les bandes observées soient des pics centrés sur chaque longueur d'onde correspondant exactement à une différence d'énergie entre deux OM. Il ne faut cependant pas oublier que chaque molécule est toujours en train de vibrer : les liaisons covalentes se comportent comme de petits ressorts et donc la distance entre deux atomes évolue autour d'une position d'équilibre, et de la même façon les angles entre deux liaisons vibrent. A un instant donné, chaque molécule est donc dans une géométrie différente des autres. De plus, les molécules de solvant peuvent être placées différemment autour de chaque molécule en solution. La position des niveaux d'énergies des OM est donc différente pour chaque molécule car la géométrie de la molécule et le solvant environnant sont différents pour chaque molécule. On observe donc des bandes larges comme celles présentées Figure 67.

§ 193 On observe sur la Figure 67 que la phénolphtaléine absorbe dans le visible autour de 370 nm et 550 nm ; ces absorptions correspondent à des différences d'énergie de 3,35 et 2,26 eV respectivement. Nous avons calculé (de manière approximative) les niveaux énergétiques des OM, et on constate que cette différence est de l'ordre de grandeur de certaines différences entre des OM peuplées et des OM vides. Il faut cependant ajouter qu'on ne peut pas faire passer un électron d'une OM occupée vers n'importe quelle OM vacante : **la mécanique quantique impose des règles de transition ce qui explique la présence de seulement deux pics dans le visible.**

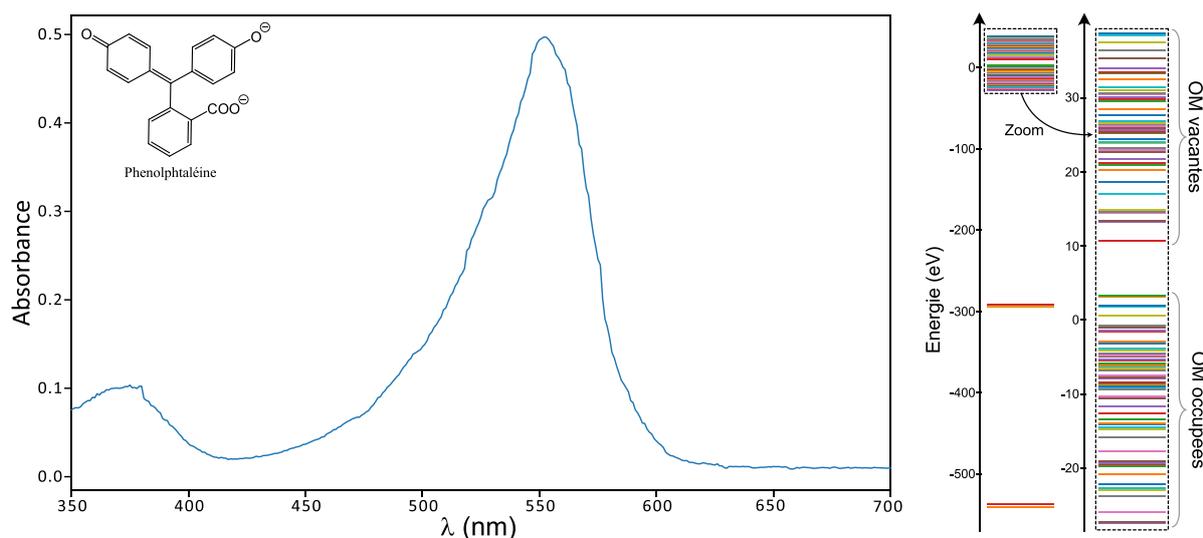


Figure 67 : Spectre d'absorption dans le visible de la phénolphtaléine et diagramme énergétique des OM (la méthode de calcul des OM est ici approximative, les énergies ne sont donc pas exactes).

6. Exemple d'absorptions entre deux OM

§ 194

Plus une molécule est grosse, plus elle a d'OM et de niveaux énergétiques, et donc plus il y aura de transitions. Cependant, certaines transitions sont impossibles à faire (en raison de règles de la mécanique quantique) et toutes les transitions ne sont pas dans le domaine spectral de l'UV-Visible. On donne ci-dessous deux exemples d'absorption de photons :

1. Pour une double liaison, il y a en plus des OM σ et σ^* des OM π et π^* obtenues par recouvrement entre orbitales $2p$. L'écart énergétique entre la π et la π^* est souvent dans le domaine du proche UV, et plus il y a de doubles liaisons conjuguées (i.e. des doubles liaisons séparées par une seule simple liaison) plus l'écart énergétique entre les deux OM diminue, et donc plus la longueur d'onde d'absorption augmente. Ainsi, l'éthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ absorbe à 170 nm et le butadiène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ absorbe à 220 nm. Avec six liaisons doubles (et 12 atomes de carbone en tout), l'absorption se fait à ~ 400 nm. On présente Figure 68 la structure du **carotène** qui a 11 liaisons doubles conjuguées et qui absorbe des longueurs d'onde autour de 450 nm. C'est cette molécule qui est responsable de la couleur des carottes et de celle des flamands roses.

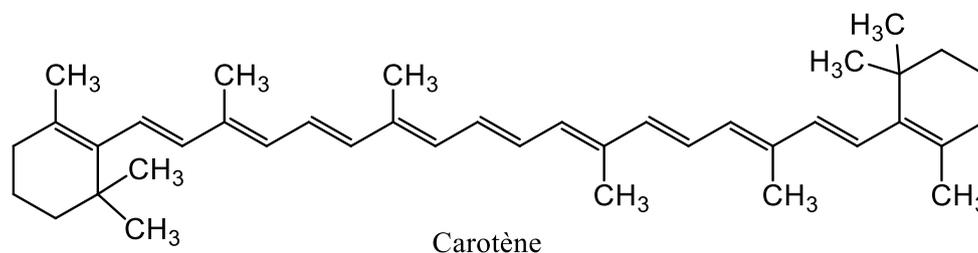


Figure 68 : Structure du carotène.

2. On illustre Figure 69 le changement de configuration que subit le **rétilnal** après avoir absorbé un photon du domaine visible. Nous avons vu qu'une libre rotation autour d'une double liaison est impossible (alors qu'elle est possible autour d'une liaison simple). Ceci

est vrai à l'état fondamental ; à l'état excité, les interactions qui bloquaient la rotation disparaissent. Le rétinol est un photorécepteur de nos yeux, et lorsqu'elle absorbe un photon, la double liaison indiquée en bleu peut tourner pour changer de configuration et donner le produit indiqué. Ce changement de configuration implique un changement de conformation d'une enzyme, ce qui envoie un signal au cerveau, et nous permet de voir.

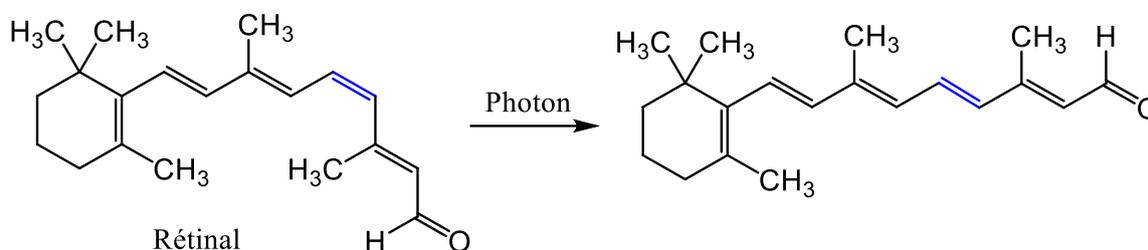


Figure 69 : Changement de configuration du rétinol suite à l'absorption d'un photon.

3. Les ions métalliques donnent souvent lieu à des solutions colorées. Par exemple, lorsque l'ion Cu^{2+} est dans l'eau il s'entoure de six molécules et l'édifice $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ absorbe la lumière à environ 770nm et on le voit donc bleu-vert (*vide infra*). L'oxyde de fer (solide de formule Fe_2O_3) est quant à lui rouge et est la raison pour laquelle la rouille est rouge.

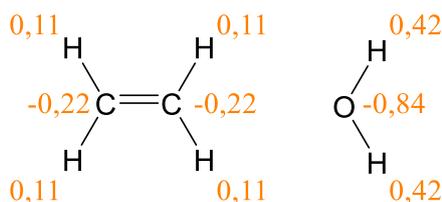
Interactions intermoléculaires

§ 195 Lorsqu'un matériau est solide, il y a de fortes interactions entre les parties constitutives du matériau (les différentes molécules ou atomes). Lorsque la température augmente, l'agitation thermique devient de plus en plus importante et s'oppose aux interactions intermoléculaires : le matériau devient moins structuré et passe à l'état liquide. Lorsque la température continue d'augmenter, le matériau passe à l'état gazeux avec une structure complètement désordonnée. Les composés qui sont liés entre eux par des liaisons ioniques (purement électrostatiques) ou par des liaisons covalentes ont des températures de fusion très élevées : $\sim 800^\circ\text{C}$ pour le sel NaCl, $\sim 1500^\circ\text{C}$ pour le fer. Les composés moléculaires (dont les parties constitutives sont des molécules, et non pas des ions ou des atomes) ont des températures de fusion plus basses. Les interactions intermoléculaires mises en jeu ont donc des énergies plus faibles que nous allons décrire. Lors des changements d'état physique des composés moléculaires, les liaisons covalentes des molécules ne se briseront pas.

1) Interactions attractives

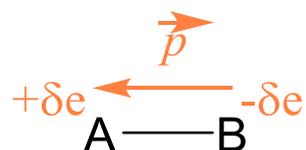
1. Dipôles

§ 196 Deux charges de signes opposés s'attirent, deux charges de mêmes signes se repoussent. Cette règle peut être utilisée en chimie pour décrire les interactions entre des ions simples. Lorsqu'on s'intéresse à des molécules, le problème est beaucoup plus complexe car chaque atome a une charge partielle et il devient très difficile d'estimer si deux molécules A et B vont s'attirer. Par exemple, on donne sur le schéma ci-contre les charges de chaque atome pour l'éthylène et l'eau : comment savoir si ces molécules vont s'attirer ou se repousser ? **Pour mener les raisonnements, on ne s'intéressera donc plus aux charges, mais aux dipôles qui sont des conséquences de la répartition des charges.**



(a) Dipôle permanent

§ 197 Si les barycentres des charges positives et négatives d'une molécule ne coïncident pas, elle est polaire i.e. elle a un dipôle permanent non nul. **En plus du dipôle permanent, une molécule peut également avoir un dipôle induit (*vide infra*).** Lorsque le dipôle permanent est non nul, la valeur du dipôle induit est souvent négligeable. Lorsque le dipôle permanent est nul, on ne peut pas négliger le dipôle induit. On va ici s'intéresser aux interactions entre molécules, donc entre dipôles, mais on peut aussi quantifier l'interaction entre une charge et un dipôle (ce qui permet d'expliquer l'orientation des molécules d'eau autour de Na^+ par ex.).



(b) Dipôle induit

§ 198 Chaque atome est entouré d'un nuage électronique qui fluctue au cours du temps, et ce nuage peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique (cf Figure 70). En se déformant, des

charges locales peuvent apparaître sur les atomes d'une molécule apolaire qui peut devenir polaire de manière transitoire. Ainsi, une molécule polaire pourra créer à un instant t un champ électrique qui va pouvoir déformer le nuage électronique d'une molécule non polaire proche, et qui deviendra polaire car les barycentres des charges positives et négatives ne seront plus confondus. Un **moment dipolaire induit** va alors apparaître sur la molécule apolaire, proportionnel au champ électrique : $\mathbf{p}_{\text{induit}} = \alpha \mathbf{E}$ où α s'appelle la **polarisabilité**. C'est une grandeur caractéristique d'un atome (ou d'une molécule) qui décrit **la capacité qu'a son nuage électronique à être déformé**. **Plus le numéro atomique est élevé, moins les électrons de valence sont liés à l'atome et plus ils seront sensibles aux champs extérieurs, donc plus α sera élevée**. On utilise parfois la polarisabilité réduite α' (car elle a la dimension d'un volume) et qu'on définit par $\alpha = 4\pi\epsilon_0\alpha'$.



Figure 70 : Formation d'un dipôle induit sous l'effet d'un champ électrique.

§ 199

Des dipôles induits peuvent également apparaître s'il n'y a que des molécules apolaires : la densité électronique non symétrique d'une molécule A à un instant donné peut créer un dipôle induit qui va influencer la molécule B voisine et faire apparaître un dipôle induit sur celle-ci, et de proches en proches les molécules interagissent. **La valeur du dipôle induit dépend des orientations relatives entre les deux molécules**, et c'est donc une valeur qui fluctue dans le temps en raison de l'agitation thermique.

2. Interactions entre dipôles

§ 200

Il existe plusieurs types d'interactions entre dipôles, selon la nature du dipôle :

- *Interactions entre deux dipôles permanents* (interaction de Keesom) : l'énergie d'interaction entre deux dipôles permanents est minimale pour les orientations où les deux dipôles sont parallèles (alignés ou opposés), mais ces orientations sont en compétition avec l'agitation thermique. La formule est donnée ci-dessous en notant p_A et p_B les valeurs des dipôles. L'énergie d'interaction est inversement proportionnelle à T , donc les interactions sont d'autant plus fortes que les moments dipolaires sont grands et que la température est basse (ces interactions sont celles entre molécules d'eau).
- *Interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit* (interaction de Debye) : elles dépendent de la valeur de p et de la polarisabilité du dipôle induit. Ce sont ces interactions qui permettent d'expliquer que des molécules apolaires (I_2 par exemple) sont légèrement solubles dans des solvants polaires (l'eau par exemple).
- *Interactions entre deux dipôles induits* (interaction de London) : les fluctuations des moments dipolaires induits sont liées, et ces moments ont tendance à s'aligner. L'énergie d'interaction dépend dans ce cas des polarisabilités α_i ainsi que des énergies d'ionisation

EI_i de A et B. En moyenne, la valeur des dipôles induits est nulle, mais pas leurs énergies d'interaction. Ce sont ces interactions qui expliquent que des molécules apolaires (comme le butane $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$) puissent exister à l'état liquide.

§ 201 **Les interactions de London existent toujours, celles de Keesom et Debye nécessitent d'avoir une molécule polaire.** Les interactions de London sont souvent prépondérantes, sauf si les molécules sont très polaires. On donne quelques ordres de grandeur ci-dessous (Tableau 3).

Composé	μ (D)	E_K	E_D	E_L
Cl_2	0	0	0	49,5
CO	0,11	≈ 0	0,01	8,7
HI	0,45	0,03	0,11	25,8
HBr	0,83	0,7	0,50	21,9
HCl	1,11	3,3	1,0	16,8
NH_3	1,47	13,3	1,5	14,7
H_2O	1,86	36,3	1,9	9,0

Tableau 3 : Energies de Keesom, Debye, London en kJ/mol aux distances d'équilibre entre molécules.

§ 202 Les formules des énergies potentielles des interactions de Keesom, Debye et London sont :

$$E_{Keesom} = -\frac{2}{3} \frac{p_A^2 p_B^2}{k_B T (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6} = -\frac{A_K}{d^6}$$

$$E_{Debye} = -\frac{\alpha p^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6} = -\frac{A_D}{d^6}$$

$$E_{London} = -\frac{3}{2} \frac{EI_A \cdot EI_B}{EI_A + EI_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6} = -\frac{A_L}{d^6}$$

Elles ne sont pas à retenir. On note qu'elles dépendent toutes de la distance entre dipôles avec un facteur d^{-6} (**qui lui est à retenir**) et la somme de ces trois contributions s'appelle *interaction de van der Waals*. On la note de manière générique $E_{vdW} = -A/d^6$ où $A = A_K + A_D + A_L$ est un terme qui regroupe les interactions de Keesom, Debye et London. On rappelle que lorsqu'un système a une énergie potentielle E qui dépend de sa position \vec{r} , il subit une force $\vec{F} = -\overrightarrow{grad}(E)$. Ainsi, la force qui résulte de cette énergie est en $1/d^7$: quand la distance double, la force est divisée par 128. Ce sont donc des interactions à très courtes portées (qui permettent au lézard gecko de marcher au plafond et tenir accroché aux arbres, cf ci-contre !).



2) Interactions répulsives

§ 203 Deux molécules (ou deux atomes) ne peuvent pas s'approcher indéfiniment : **à très courte distance, il existe une force de répulsion entre les nuages électroniques.** Empiriquement, on la note sous la forme B/d^n . Pour simplifier les calculs numériques, John Edward Lennard-

Jones (en 1924) a proposé d'utiliser $n = 12$ ce qui permet de calculer l'énergie de répulsion (en $1/d^{12}$) comme le carré de l'énergie d'attraction (en $1/d^6$). La somme de ces deux contributions qui vont dans des sens opposés donne lieu à l'énergie potentielle de Lennard-Jones pour laquelle il existe une distance où l'énergie d'interaction est minimale : on l'appelle *distance d'équilibre* entre les deux molécules (cf Figure 71).

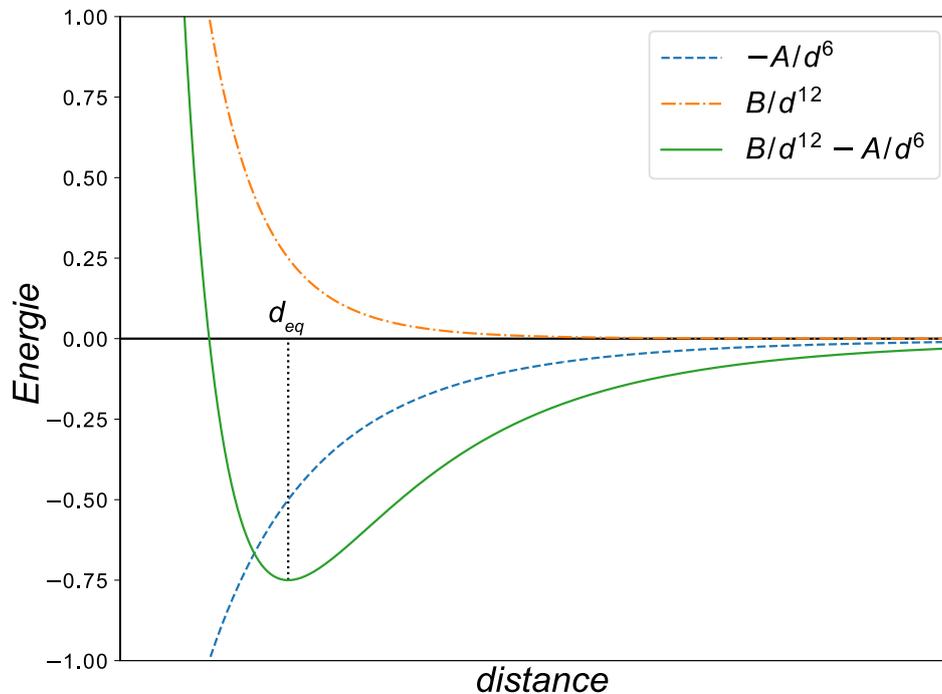


Figure 71 : Evolution des énergies d'interaction avec la distance (unités arbitraires).

3) Changements d'état

§ 204 Les températures de changement d'état sont des sondes des interactions intermoléculaires car lorsqu'un composé change d'état physique cela signifie que l'énergie associée à la température atteinte est en compétition avec les énergies des interactions intermoléculaires ; nous allons illustrer ceci par quelques exemples. On rappelle que lorsqu'il y a un changement d'état, les liaisons covalentes des molécules ne se brisent pas.

1. Importance du dipôle permanent

§ 205 On présente Figure 72 deux isomères d'une molécule. La présence d'un moment dipolaire permanent dans l'isomère A augmente les interactions de Keesom entre l'ensemble des molécules A, sa température d'ébullition est donc supérieure à celle de B. On verra ci-dessous que comme les volumes de ces deux molécules sont similaires, les interactions de London entre des molécules A d'une part, et entre des molécules B d'autre part, sont similaires.



Figure 72 : Isomères du 1,2-dichloroéthène et températures d'ébullition.

2. Importance de la polarisabilité

§ 206 (a) *Dihalogènes* : A température et pression ambiante, I₂ est solide, Br₂ est liquide, Cl₂ et F₂ sont gazeux. Ceci s'explique par l'augmentation de la polarisabilité des atomes quand on descend dans la colonne 17. En effet, **plus Z augmente, moins les électrons de valence sont liés à l'atome. Ils sont alors plus sensibles aux champs extérieurs, et α sera plus grand.** Comme la polarisabilité augmente en passant de F à Cl à Br à I, les interactions de London entre deux molécules augmentent en passant de F₂ à Cl₂ à Br₂ à I₂ (puisque'il n'y a pas de dipôles permanents, il n'y a que des interactions de London). Donc à température ambiante, les fortes interactions de London pour I₂ le maintiendront solide, alors que Br₂ sera liquide et Cl₂ et F₂ seront gazeux. Les températures de changement d'état augmentent donc en passant d'un composé à l'autre ce qu'on lit dans le Tableau 4.

Composé	Z	α' (de l'atome) en Å ³	T _{fusion}	T _{ébullition}
F ₂	9	0,56	-220°C	-188°C
Cl ₂	17	2,18	-102°C	-34°C
Br ₂	35	3,05	-7°C	59°C
I ₂	53	5,35	114°C	184°C

Tableau 4 : Températures de changement d'états des dihalogènes.

§ 207 (b) *Gaz nobles* : Il en est de même si on regarde les températures de changements d'état des gaz nobles (Tableau 5) : plus Z augmente, plus l'atome est volumineux, plus il est polarisable, plus les interactions de London sont élevées, plus le changement d'état nécessite de chauffer.

Composé	Z	α' en Å ³	T _{fusion}	T _{ébullition}
Hélium	2	0,20	-270°C	-269°C
Néon	10	0,40	-249°C	-246°C
Argon	18	1,64	-189°C	-186°C
Krypton	36	2,48	-157°C	-153°C
Xénon	54	4,04	-112°C	-108°C

Tableau 5 : Températures de changement d'états des gaz nobles.

§ 208 (c) *Alcanes* : Pour les alcanes linéaires (cf Tableau 6), quand le nombre de carbone augmente, le volume de la molécule augmente. **De manière similaire à ce que nous avons vu ci-dessus, lorsque le volume d'une molécule augmente, sa polarisabilité augmente.** Les interactions de London sont donc plus fortes et les températures de fusion et d'ébullition augmentent lorsque la chaîne s'allonge. Il en est de même pour la viscosité de ces composés qui augmente quand les interactions de London augmentent car les molécules sont plus liées les unes aux autres.

§ 209 S'il y a des ramifications dans la chaîne carbonée, **le volume ne change que de manière marginale mais cela augmente la distance entre les dipôles** (car les molécules ne peuvent plus autant se rapprocher) et donc les interactions diminuent. La température d'ébullition diminue donc également. C'est ce que l'on voit Tableau 7 avec des molécules à 5 carbones.

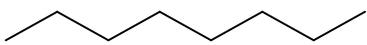
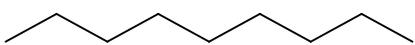
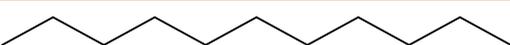
Alcane	Formule topologique	T _{fusion}	T _{ébullition}	Viscosité à 20°C
C ₈ H ₁₈		-57°C	126°C	0,51 mPa.s
C ₉ H ₂₀		-53°C	151°C	0,71 mPa.s
C ₁₀ H ₂₂		-30°C	174°C	0,93 mPa.s
C ₁₁ H ₂₄		-26°C	196°C	1,19 mPa.s
C ₁₂ H ₂₆		-10°C	216°C	1,50 mPa.s
C ₁₃ H ₂₈		-5°C	234°C	1,88 mPa.s

Tableau 6 : Températures de changement d'états des alcanes linéaires.

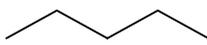
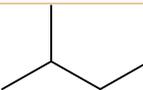
Alcane	Formule topologique	T _{ébullition}
Pentane		36,1°C
2-méthylbutane		29,9°C
2,2-diméthylpropane		9,4°C

Tableau 7 : Températures de changement d'états des alcanes ramifiés.

3. Matières grasses

§ 210 Lorsqu'une molécule a des liaisons doubles ou triples, on dit qu'elle est *insaturée* (i.e. on peut y ajouter des hydrogènes pour la saturer). Le beurre est constitué d'acide gras saturés (il y a plus de 20% d'acide palmitique CH₃(CH₂)₁₄COOH) alors que l'huile de cuisine contient surtout des acides gras insaturés. Les insaturations dans l'huile (les groupements alcènes) éloignent les dipôles les uns des autres et diminuent les interactions entre molécules. La température de fusion de l'huile est donc plus basse que celle du beurre, et l'huile est liquide. La margarine est une huile qu'on hydrogène (i.e. on ajoute des hydrogènes aux alcènes présents) pour la saturer et la rendre solide et plus facilement manipulable.

4) Liaisons hydrogènes

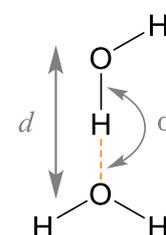
1. Mise en évidence

§ 211 L'éthanol (CH₃—CH₂—OH) et le méthoxyméthane (CH₃—O—CH₃) ont la même formule brute et donc des volumes et des polarisabilités similaires. Ils ont de plus des moments dipolaires permanents proches (1,7 D et 1,3 D). On s'attend donc à observer des températures d'ébullition similaires pour ces deux composés. Hors l'éthanol bout à 78°C, alors que le méthoxyméthane bout à -25°C. Il existe donc d'autres forces que celles que nous avons vu jusqu'à présent qui lient ces molécules entre elles.

2. La liaison hydrogène

§ 212 **Une liaison hydrogène (notée parfois LH) est une interaction à trois partenaires $A-H\cdots B$, où l'hydrogène est lié de manière covalente à un atome électronégatif A et est proche d'un autre atome électronégatif B porteur d'un doublet non liant.** On rencontrera typiquement les groupements $-OH$, $-NH_2$ ou $-NH$. Puisque A et B sont plus électronégatifs que H, l'hydrogène est porteur d'une charge partielle $+\delta e$ et les atomes A et B sont porteurs d'une charge $-\delta e$. La liaison hydrogène est donc en partie d'origine électrostatique.

§ 213 Nous avons vu précédemment qu'une liaison covalente a une énergie de l'ordre de 400 kJ/mol, et nous avons vu que les interactions de van der Waals sont de l'ordre du kJ/mol (au maximum ~ 50 kJ/mol). **Les liaisons hydrogènes ont une énergie intermédiaire (elles sont plus fortes que les interactions de van der Waals et moins fortes que les liaisons covalentes), avec des énergies de l'ordre de quelques dizaines de kJ/mol.** La force de la liaison hydrogène est optimale quand l'angle \widehat{AHB} vaut 180° et que la distance A/B est entre 3 et 4 Å. En s'éloignant de ces valeurs optimales, l'énergie d'interaction diminue progressivement jusqu'à 0. En présence de liaisons hydrogènes, la distance entre A et H augmente un peu (H est attiré par B) et la distance $H\cdots B$ est plus basse que ce à quoi on pourrait s'attendre classiquement.



3. Exemples de l'importance de la liaison hydrogène

§ 214 (a) **Acides benzoïques** : Si on compare deux acides hydroxybenzoïques (Figure 73), on constate que celui de gauche fond à $159^\circ C$ alors que celui de droite fond à $203^\circ C$. Cela peut s'expliquer par le fait que celui de gauche peut former une LH intramoléculaire : le H du groupement OH ne sera pas disponible pour faire des LH avec d'autres molécules similaires et les interactions entre deux molécules de gauche sont en moyenne plus faibles que pour le composé de droite.

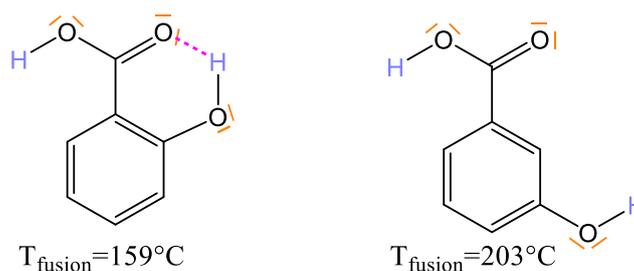


Figure 73 : Structures des acides (a) 2-hydroxybenzoïque et (b) 3-hydroxybenzoïque. En orange les doublets non liants accepteurs de LH, en violet les H impliqués dans des LH.

§ 215 (b) **Fusions** : Si on regarde les températures de fusion pour des composés d'une même colonne de la classification (Figure 74), on constate une non-monotonie. Pour les composés avec $n = 3/4/5$, la température de fusion croît avec la taille, ce qui est cohérent avec ce qu'on a vu précédemment (si n augmente, les électrons de valence sont moins accrochés au noyau, donc la polarisabilité est plus grande, et les forces de van der Waals augmentent). Cependant pour $n = 2$, les températures de fusion sont supérieures à ce qu'on attend en raison des LH qui augmentent les interactions entre deux molécules. Les LH sont faibles quand $n \geq 3$ car l'électronégativité dans la 3^{ème} ligne de la classification est plus faible que dans la 2^{ème} ligne.

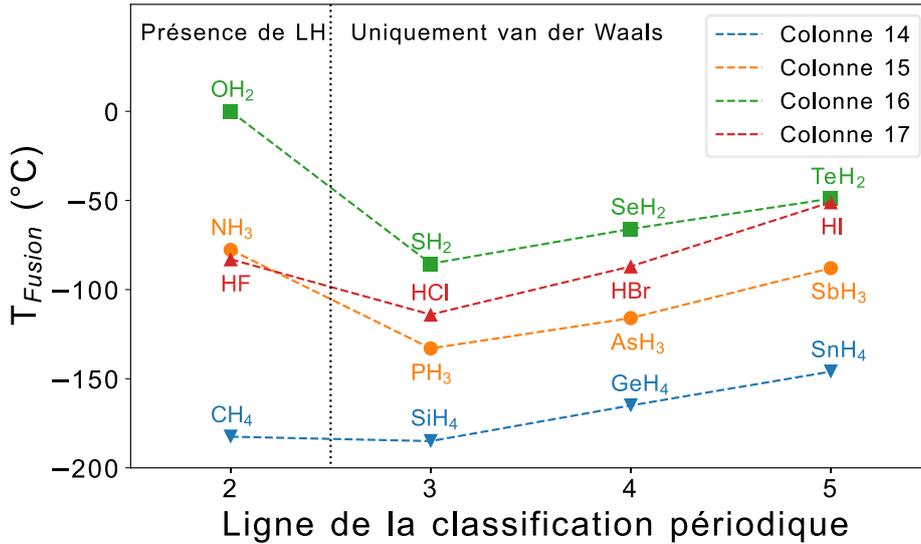
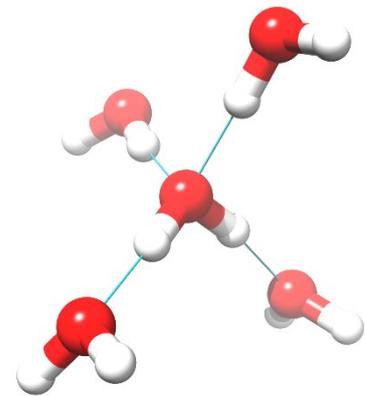


Figure 74 : Températures de fusion de composés d'une même colonne.

§ 216 (c) **Masse volumique et densité** : Le butan-1-ol (CH₃—CH₂—CH₂—CH₂—OH) et l'éthoxyéthane (CH₃—CH₂—O—CH₂—CH₃) ont des masses volumiques différentes (0,81 et 0,74 g/mL à 20°C). Les deux ont pourtant la même formule brute et des tailles similaires. La présence de liaisons hydrogènes dans le butan-1-ol rapproche les molécules, on peut donc en mettre plus dans le même volume ce qui change les masses volumiques. De plus, le butan-1-ol est 18 fois plus visqueux que l'éthoxyéthane car les molécules « s'accrochent » plus les unes aux autres.

§ 217 (d) **Eau** : L'eau est un composé atypique sur ses températures de changement d'état par rapport à ce qui serait attendu, mais également sur sa structure (le fait que l'eau solide soit moins dense que l'eau liquide i.e. que les glaçons flottent). Ces propriétés sont dues au fait que l'eau peut former un réseau étendu de liaisons hydrogènes : **chaque molécule peut donner deux liaisons hydrogènes (par les deux H de la molécule) et peut en recevoir deux (par les deux doublets non liants de O)**. Chaque atome de O est ainsi au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par un atome d'oxygène.



§ 218 (e) **Matériaux** : Les liaisons hydrogènes, bien que d'une énergie faible prises individuellement, peuvent apporter une forte stabilisation aux grosses molécules ou aux matériaux lorsqu'elles sont nombreuses. Ainsi, le Nylon® ou le Kevlar® sont solides en raison de LH (Figure 75).

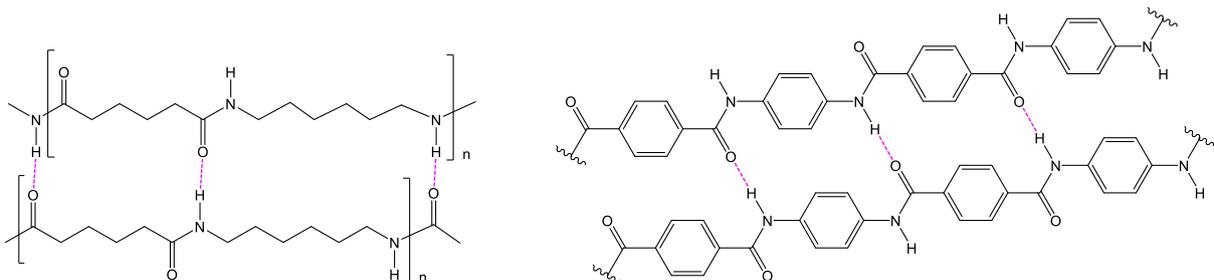


Figure 75 : Structure moléculaire des fibres de Nylon® 6-6 (à gauche) et de Kevlar® (à droite).

§ 219

(f) **Biomolécules** : L'ADN se replie sous une forme de double hélice, et ce sont des LH qui sont responsables du maintien de l'édifice (Figure 76). Le code génétique de l'ADN est traduit en protéines constituées d'acides aminés. Les protéines peuvent se replier sous des formes 3D particulières (hélice α et feuillet β) dont la forme vient également de LH (Figure 77).

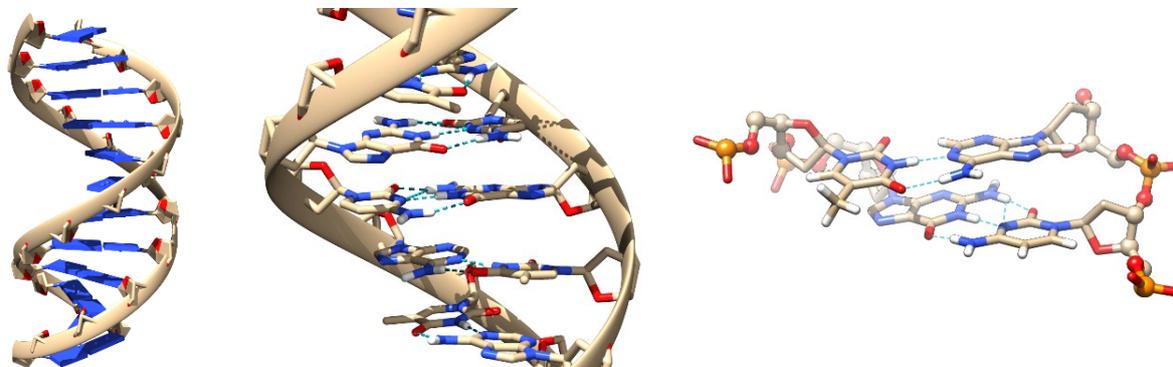


Figure 76 : Structure de l'ADN en ruban puis en faisant apparaître les bases, et schéma des paires. Les hydrogènes sont en blanc, les carbones en marron, les azotes en bleu, les oxygènes en rouge, les phosphores en orange.

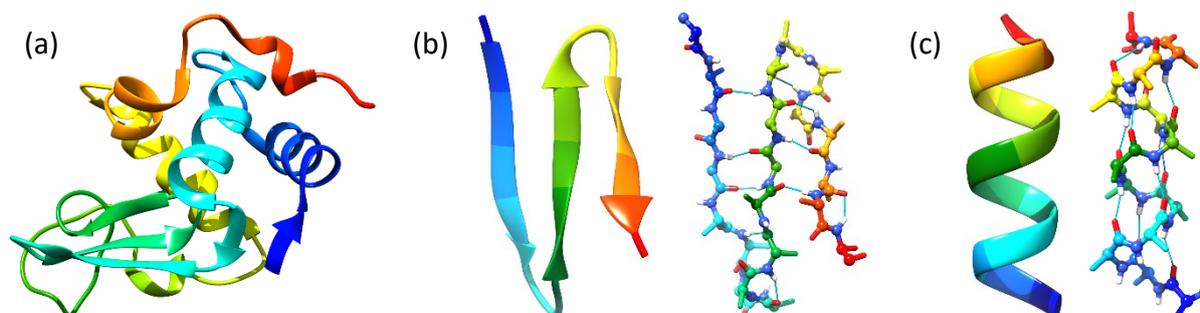


Figure 77 : (a) Structure d'une protéine complète représentée en ruban. (b) Feuillet β et (c) hélice α représentées en ruban et en faisant apparaître les atomes et les LH. Les atomes de la chaîne principale sont représentés en boules. Les azotes sont en bleu, les oxygènes en rouge, les LH en cyan.

5) Solubilité

§ 220

Pour qu'un composé solide se dissolve dans un solvant, il faut que le soluté fasse des interactions avec les molécules du solvant et que ces interactions soient plus favorables que les interactions entre molécules du soluté dans le solide (pour que le soluté « s'extrait » du solide). Il faut aussi que le solvant « accepte » le soluté i.e. que les interactions entre le solvant et le soluté soient comparables aux interactions solvant/solvant. Il en est de même pour des liquides qui ne seront miscibles (i.e. se mélangeront) que s'il y a des interactions favorables entre les deux. Par exemple, si on introduit du chlorure de sodium dans l'eau, les interactions entre Na^+ et Cl^- et les molécules d'eau sont favorables (interactions ion/dipôle) et compensent les interactions ion/ion au sein du solide (les deux sont de mêmes types car basées sur l'électrostatique). Lorsqu'on mélange de l'eau et de l'huile, une molécule constitutive de l'huile (en général une longue chaîne carbonée qui fait surtout des interactions de London, par exemple l'acide oléique $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ pour l'huile d'olive a plus de 80%) a le choix entre rester dans son environnement initial (l'huile) ou s'entourer de molécules d'eau : il est préférable que la molécule reste dans l'huile car si elle

va dans l'eau elle brisera le réseau de liaisons hydrogènes sans apporter de compensation favorable énergétiquement (donc l'eau « chassera » l'huile car les liaisons hydrogènes au sein de l'eau sont plus fortes que les interactions eau/huile). A l'inverse, si une molécule d'eau va dans l'huile, les interactions qu'elle fera avec l'huile seront plus faibles que celles qu'elle fait avec les autres molécules d'eau et donc une molécule d'eau sera « retenue » par les molécules d'eau, et les deux ne se mélangeront pas. Les interactions mises en jeu dépendent de la température, et la solubilité d'un composé dans un autre est donc une grandeur qui dépend également de la température (voir cours sur les équilibres chimiques). Il est important de préciser que nous avons fait des simplifications dans les explications ci-dessus car certaines notions de physique n'ont pas encore été vues en L1.

§ 221 La solubilité d'un composé dans un solvant est élevée lorsque les interactions solvant/solvant et soluté/solvant sont similaires d'un point de vue énergétique, d'où la règle « **qui se ressemble s'assemble** » (un composé apolaire se dissoudra bien dans un solvant apolaire, un composé polaire se dissoudra bien dans un solvant polaire). Ainsi, le diiode (apolaire) est faiblement soluble dans l'eau mais l'est fortement dans des solvants apolaires comme le cyclohexane (le diiode est tout de même légèrement soluble dans l'eau en raison des interactions de Debye). Par contre, le méthanol et l'eau sont parfaitement solubles car ils sont polaires et forment des liaisons hydrogènes (on dit qu'ils sont *miscibles en toute proportion*).

§ 222 Regardons les alcools linéaires $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$: si n est faible, le composé est totalement soluble dans l'eau ce qui veut dire qu'on peut mélanger la quantité que l'on veut du composé avec de l'eau, on n'observera toujours qu'une seule phase (c'est le cas pour $n=0/1/2$ i.e. pour méthanol, éthanol, propanol). Quand n augmente, il y a dans la molécule une petite partie polaire susceptible de former des liaisons hydrogènes avec l'eau (le groupe OH) et une grande partie apolaire susceptible des former des interactions de van der Waals avec une autre molécule : **plus n augmente, plus la solubilité dans l'eau diminue**. Ainsi, si on mélange 100g de butanol et 100g d'eau, une partie du butanol ira dans l'eau, mais on observera deux phases.

n	Composé	Solubilité à 20°C (g/l)
3	Butanol	77
4	Pentanol	22
5	Hexanol	6
6	Heptanol	2

§ 223 **Solvants** : En chimie de synthèse (pour fabriquer des nouvelles molécules), il faut choisir le bon solvant pour que les molécules que l'on veut faire réagir s'y dissolvent convenablement et puissent se rencontrer lorsqu'on agite le milieu. Un solvant peut également être utilisé pour extraire une molécule de son environnement natif (l'eau peut ainsi extraire du café moulu les molécules responsables des arômes du café). **Il y a trois caractéristiques importantes pour un solvant : sa permittivité relative ϵ_r , son moment dipolaire μ , et sa capacité à former des liaisons hydrogènes** (on dit alors qu'il est protique). ϵ_r quantifie à quel point le solvant écrante les interactions électrostatiques et est donc capable de séparer les charges ($2 < \epsilon_r < 80$ environ).

Après utilisation, les solvants doivent être extraits puis retraités, ce qui coûte cher et peut polluer. Un solvant dit « vert » pourra être issu de l'agriculture et pas des dérivés du pétrole, ou sera facilement dégradable en composés non-polluants.

§ 224

Composés amphiphiles : Les composés actifs d'un savon sont des molécules avec une partie hydrophile ($R-COO^-$) et une partie hydrophobe ($CH_3-(CH_2)_{16}-R'$ par exemple). Elles vont se regrouper sous forme de **micelles** pour que les parties hydrophobes soient ensemble et protégées de l'eau, et les parties hydrophiles en contact avec le solvant (cf Figure 78 et [lien vers une vidéo](#)). Les corps gras qu'on souhaite laver vont se retrouver piégés à l'intérieur des micelles et seront évacués lors du rinçage. Ce principe de construction des micelles est le même que celui des bicouches lipidiques qui sont les parois de nos cellules (le carboxylate étant remplacé par un phosphate). La taille typique d'une micelle est de $100\text{ nm} = 0,1\text{ }\mu\text{m}$.

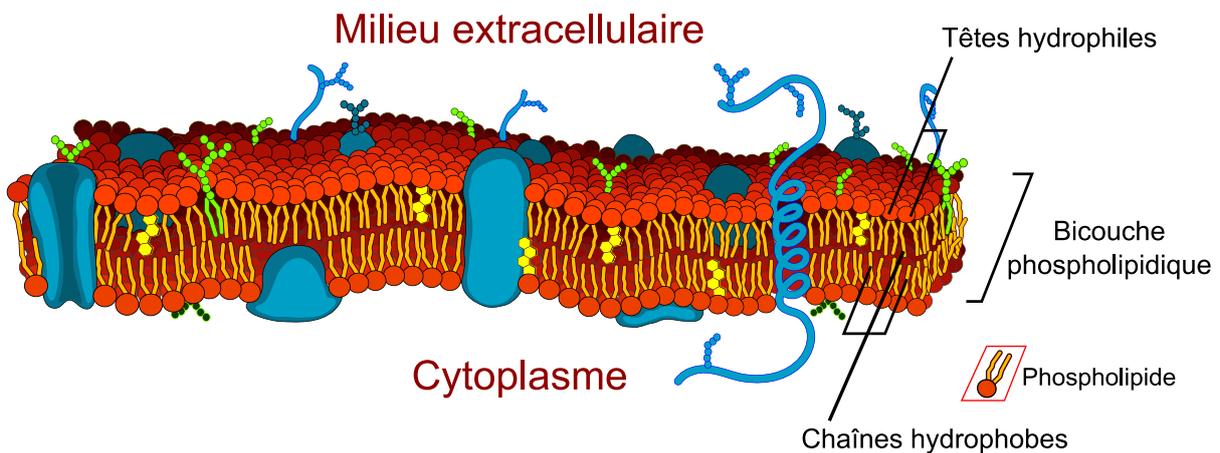
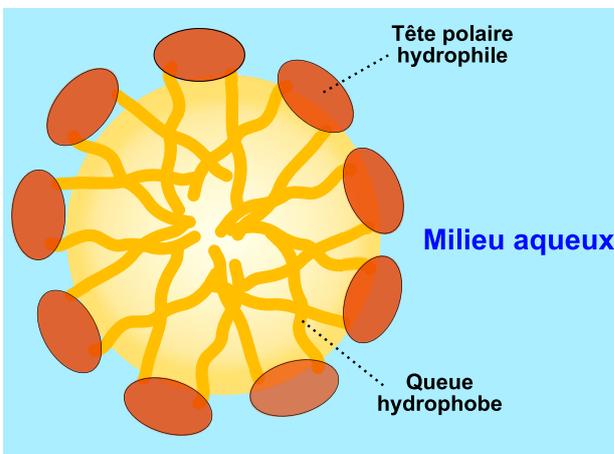


Figure 78 : Structure d'une micelle, lien vers une vidéo, et structure d'une bicouche lipidique.

Spectroscopies

§ 225 Le premier chapitre a traité de la structure de l'atome (*les lettres*). Le second chapitre a abordé la structure des molécules (*les mots*). Au cours du troisième chapitre, nous avons discuté des interactions entre molécules (*les phrases*). Ce quatrième chapitre va parler de spectroscopies, et pour continuer notre analogie on peut considérer que nous allons construire les bases *des dictionnaires*. Les méthodes spectroscopiques font partie de la chimie analytique qui est la branche de la chimie qui cherche à détecter, caractériser ou doser/quantifier les molécules dans un échantillon. C'est un domaine très vaste pour lequel la recherche est encore active. Selon ce qu'on cherche à faire, la méthode nécessitera un échantillon (test anti-dopage) ou sera utilisable à distance (analyse des étoiles). Chaque méthode utilisera donc forcément des propriétés différentes des molécules.

1) Bases de la spectroscopie

1. Introduction

§ 226 Sur l'image ci-contre, à gauche il y a de la lumière mais pas de matière, à droite il y a de la matière mais pas de lumière, et dans les deux cas on ne voit rien ; c'est uniquement lorsqu'il y a de la matière **et** de la lumière qu'on recueille une information. C'est le principe de base de la spectroscopie, à savoir utiliser les interactions matières/rayonnements pour obtenir des informations sur la matière. On utilise pour cela les très larges gammes de fréquences des rayonnements électromagnétiques.



§ 227 Les développements successifs ont eu lieu d'une part grâce aux nouvelles technologies (qui ont permis de construire de nouveaux instruments), d'autre part grâce aux avancées théoriques qui permettent d'expliquer et rationaliser les données obtenues. Les méthodes spectroscopiques ont des coûts variés, de 0.1€ à 10M€, avec des applications dans l'imagerie médicale, l'étude des dynamiques des cellules, la pollution, ou encore les analyses de fraudes.

2. Formes d'énergie et transition

§ 228 L'énergie totale d'une molécule peut se décomposer en plusieurs termes, qu'on suppose pour le moment indépendants les uns des autres :

$$E_{Total} = E_{Translation} + E_{Rotation} + E_{Vibration} + E_{Electronique} + E_{Magnétique}$$

Le premier terme (énergie de translation) est lié de manière directe à la vitesse de déplacement du centre de masse de la molécule (et donc à la température) et est considéré comme continu (i.e. il peut prendre toutes les valeurs possibles). Il sera donc peu intéressant à étudier pour nous. **Tous les autres termes sont quantifiés, i.e. ne peuvent prendre que des valeurs discrètes de l'énergie**, et nous nous intéresserons aux différences entre niveaux ΔE .

Nous n'étudierons pas cette année les variations d'énergie liées au champ magnétique ; on précise uniquement qu'elles sont à l'origine d'une des techniques d'analyse les plus précises (la résonance magnétique nucléaire ou RMN), elle-même à l'origine des IRM médicaux.

§ 229

Les écarts entre niveaux énergétiques sont très différents selon le type d'énergie, avec l'ordre suivant : $\Delta E_{\text{Electronique}} \gg \Delta E_{\text{Vibration}} \gg \Delta E_{\text{Rotation}} \gg \Delta E_{\text{Magnétique}}$ (voir Figure 79). Avec l'hypothèse de Planck ($\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\sigma$), on comprend qu'il sera possible de passer d'un niveau énergétique à un autre par absorption ou émission d'un photon. Chacune des transitions associées à chaque type d'énergie va pouvoir être sondée par un domaine spectral différent. On donne ci-dessous (Figure 79) quelques ordres de grandeur et on représente un diagramme énergétique simplifié des différents niveaux.

	Electronique	Vibration	Rotation	Magnétique
Energie en eV	10	0,1	10^{-3}	10^{-6}
Energie en kJ/mol	10^3	10	0,1	10^{-4}
Fréquence en s^{-1}	10^{15}	10^{13}	10^{11}	10^8
Longueur d'onde en m	0,1 μm	10 μm	mm	m
Domaine spectral	UV-Visible	Infrarouge	Microonde	Radio

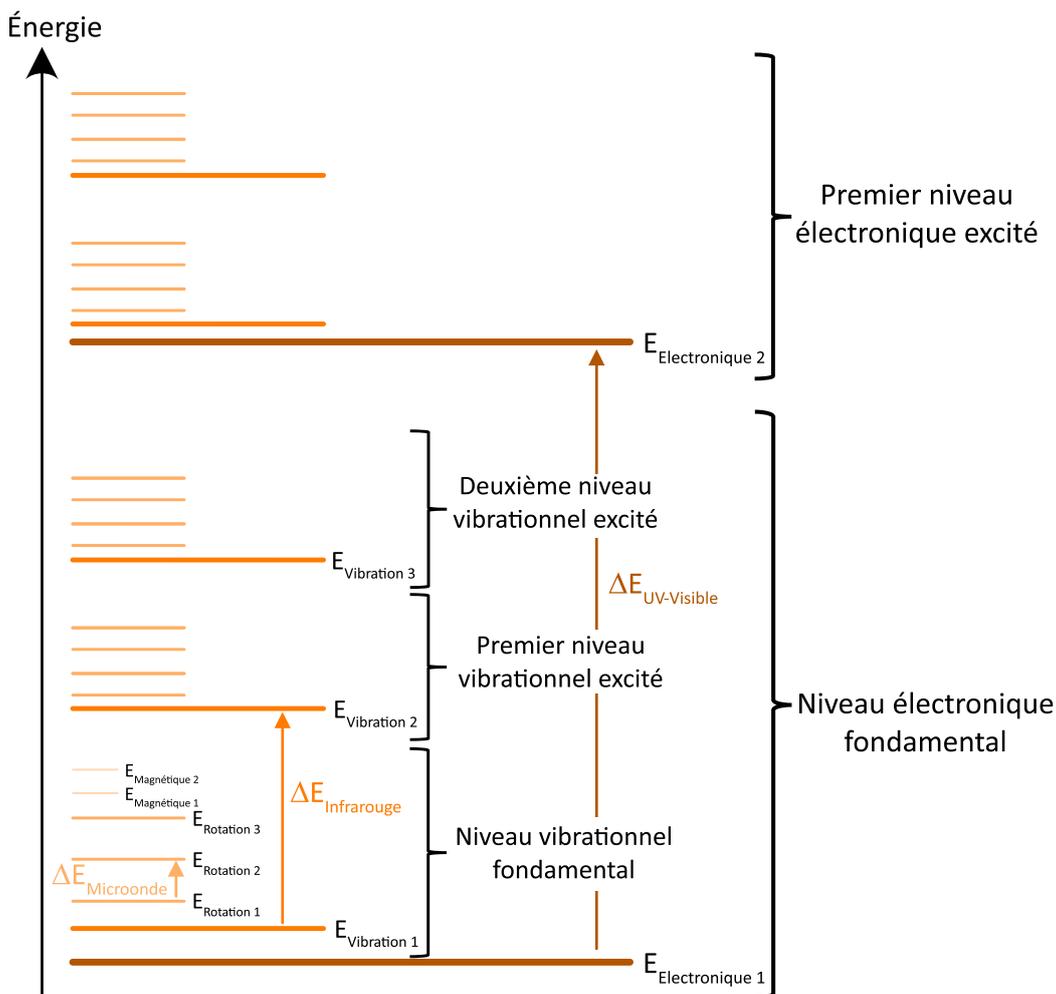


Figure 79 : Caractéristiques de certains domaines d'énergie et niveaux énergétiques d'une molécule.

§ 230 En spectroscopie, **on représentera typiquement en ordonnée la quantité de rayonnement émis ou absorbé en fonction des différentes longueurs d'onde (ou fréquence ou nombre d'onde) qu'on indiquera en abscisse**. Les lois de la mécanique quantique imposent des « règles de sélection » qui ont pour conséquence que les probabilités de faire les transitions ne sont pas toutes les mêmes et donc les intensités des pics varient selon la longueur d'onde.

2) Spectroscopie UV-Visible

1. Présentation

§ 231 La première méthode que nous allons étudier utilise **le rayonnement ultraviolet (180-400nm), visible (400-700nm) et proche infrarouge (700-1100nm)**. Les énergies associées (plusieurs eV ou 10^3 kJ/mol) permettent de réaliser des transitions entre niveaux électroniques (voir § 192). Les spectres de raies que nous avons vus en sont un exemple : on excite des électrons pour les faire passer (par exemple) d'un niveau $n = 1$ à $n = 2$ en absorbant de la lumière. L'électron est émis/absorbé par l'ensemble de la molécule (*vide infra*), et **c'est donc une méthode qui donne des informations quantitatives et pas qualitatives** : elle est très utile pour connaître la quantité d'une molécule connue dans un échantillon, mais est peu efficace pour obtenir des informations sur la structure des molécules et les caractériser. On peut utiliser cette méthode avec des molécule qui absorbent/émettent directement le rayonnement, ou avec des molécules qui se transforment ou se dégradent en de nouvelles molécules qui seront responsables de l'émission/l'absorption.

2. Origine

§ 232 Nous avons évoqué dans un chapitre précédent la notion d'orbitale moléculaire (OM) qui permet de décrire mathématiquement le comportement des électrons dans une molécule. De manière similaire à ce que nous avons vu pour les OA où le changement d'OA d'un électron se fait par absorption ou émission d'un photon, la transition d'un électron entre deux OM se fait par absorption ou émission d'un photon, et les différences entre niveaux énergétiques correspondent à un rayonnement dans l'UV ou le visible.

3. Appareillage et expériences

§ 233 Le principe des différents appareils de spectroscopie UV-Visible est toujours le même (cf Figure 80) : **un monochromateur est placé après une source lumineuse pour sélectionner une seule longueur d'onde ; l'échantillon est ensuite placé sur le trajet lumineux, il absorbera une partie du rayonnement, et le signal est lu par un détecteur**. Selon ce qu'on cherche à faire, on peut travailler à une longueur d'onde fixe, ou faire varier la longueur d'onde et tracer le signal lu en fonction de la longueur d'onde (*vide infra*, et Figure 67).

§ 234 La cuve et le solvant absorbent la lumière et peuvent perturber les mesures. Pour s'affranchir de cela, on peut soit réaliser une mesure avec la cuve contenant le solvant mais sans les molécules à étudier (cela s'appelle *faire le blanc*) et l'appareil s'occupe ensuite de soustraire les valeurs du signal du blanc à chaque longueur d'onde des mesures ultérieures, soit utiliser un appareil où on place deux cuves et où le signal de l'une est soustrait de l'autre (Figure 81).

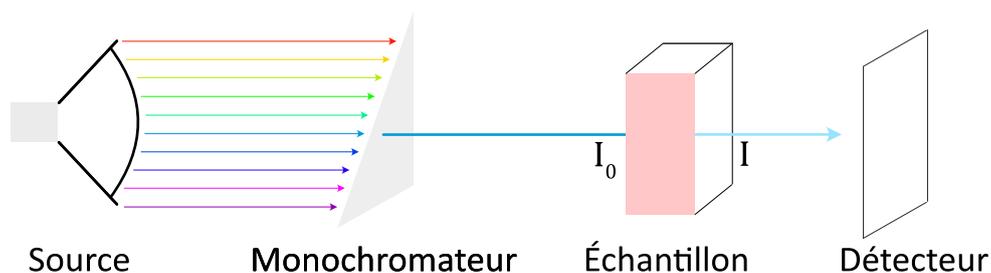


Figure 80 : Représentation du dispositif expérimental d'obtention d'un spectre UV-Visible.



Figure 81 : Spectrophotomètre à deux cuves (© VWR).

§ 235 La raison pour laquelle on ne peut pas descendre sous les 180nm de longueur d'onde avec cette méthode est que les matériaux utilisés (verre ou quartz) ainsi que le dioxygène et l'eau dans l'air absorbent les rayonnements sous cette valeur et perturbent donc les mesures.

4. Loi de Beer-Lambert

§ 236 On note I_0 l'intensité du rayonnement incident sur un échantillon et I l'intensité observée en sortie (I_0 et I dépendent de la longueur d'onde λ). On définit la **transmittance à chaque longueur d'onde par $T = I/I_0$** ; c'est une grandeur comprise entre 0 et 1 qui vaut 1 si une longueur d'onde n'est pas absorbée. On définit l'**absorbance par $A = -\log(T) = \log(I_0/I)$** .

§ 237 Pour des solutions qui ne sont pas trop concentrées, on observe : $A = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot c$ où l représente la longueur de la cuve de l'échantillon (typiquement 1 cm) et c représente la concentration de la molécule qui absorbe. Cette formule s'appelle *loi de Beer-Lambert*. La dépendance en l et en c est logique : supposons qu'un échantillon absorbe 20% du rayonnement incident ; on a donc $I = 0,8I_0$ et $A = \log(1/0,8)$. On peut doubler la quantité de molécules qui absorbent soit en en mettant 2 fois plus dans la même cuve (i.e. on double c) soit en prenant une cuve deux fois plus longue (i.e. on double l). Dans ce cas, l'intensité en sortie vaudra $I' = 0,8 * (0,8 * I_0)$ et l'absorbance vaudra $A' = \log(1/0,8^2) = 2 \log(1/0,8) = 2A$. Donc en doublant

l ou c , on double A . Cette loi peut se démontrer : on appelle x la position le long de la cuve (x variant entre 0 et l). Entre les positions x et $x + dx$, Lambert a fait l'hypothèse que l'intensité lumineuse diminue d'une quantité infinitésimale dI ($dI > 0$), et que la baisse d'intensité est proportionnelle au flux incident $I(x)$ et à l'épaisseur dx . On a donc $I(x + dx) - I(x) = -dI = k \cdot I(x) \cdot dx$. En intégrant cela entre 0 et l , on trouve : $\ln(I/I_0) = -kl$ et donc $A = kl$. Beer, de son côté, a supposé que k peut s'écrire sous la forme $k = \varepsilon c$.

§ 238 **Le terme ε_λ s'appelle coefficient d'extinction molaire** ; il est spécifique à chaque molécule et dépend de la longueur d'onde λ , mais aussi de la température et du solvant. Son unité classique est en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et il vaut environ de 1 à 10^5 . Comme il dépend de la longueur d'onde et que donner sa valeur pour chaque molécule à toutes les longueurs d'onde serait compliqué, on ne donne en général sa valeur que à la longueur d'onde où il est maximal.

§ 239 La loi de Beer-Lambert énoncée ci-dessus permet de faire des **analyses quantitatives ou des dosages** : on peut faire une courbe d'étalonnage avec une série d'échantillons de la même molécule à différentes concentrations, puis faire la mesure avec un échantillon où la concentration est inconnue. Lorsqu'il y a des impuretés cela peut fausser les mesures, et dans ce cas on répète les expériences à plusieurs longueurs d'onde.

§ 240 Chaque molécule absorbe une partie de la lumière le long du trajet du faisceau incident. S'il y a plusieurs molécules qui absorbent dans un échantillon, **l'absorbance totale sera la somme des absorbances pour chaque molécule** si elles étaient dans des cellules séparées de même taille (cf Figure 82). Cette propriété a de multiples conséquences, entre autres le fait que pour analyser la composition d'un mélange de N molécules on peut faire N mesures à différentes longueurs d'ondes ; si on connaît les ε_i pour chaque molécule à chaque longueur d'onde, on peut alors résoudre un système de N équations à N inconnues (les inconnues sont les concentrations c_i , qui ne sont pas les mêmes c_i que dans la méthode CLOA).

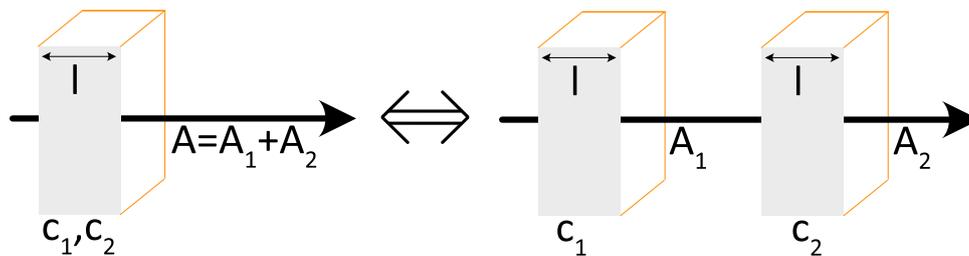


Figure 82 : Additivité des absorbances dans la loi de Beer-Lambert.

5. Colorimétrie

§ 241 Lorsqu'un échantillon absorbe les longueurs d'onde associées au rouge, celui-ci n'apparaîtra pas rouge ... puisque cette couleur a été absorbée. La couleur de l'échantillon sera celle associée à l'union de toutes les autres longueurs d'onde. Pour trouver cette couleur, on utilise une roue chromatique comme celle Figure 83 : **la couleur vue sera celle à l'opposé de celle absorbée dans la roue chromatique**. Ainsi, un échantillon qui absorbe le rouge apparaîtra vert. Un échantillon qui absorbe la longueur d'onde 450 nm apparaîtra jaune. La roue n'est pas à connaître par cœur, mais son utilisation est à connaître.

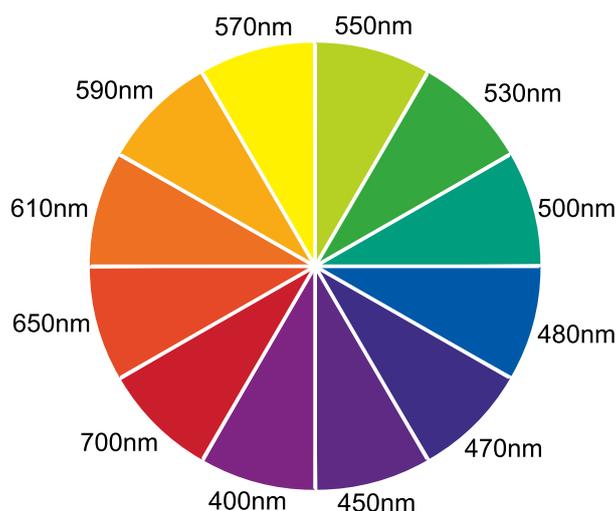


Figure 83 : Roue chromatique.

6. Choix de la longueur d'onde d'étude

§ 242 Lorsqu'on veut étudier une molécule (par exemple pour déterminer sa concentration en solution), il faut choisir une longueur d'onde. Pour cela, on réalise un spectre d'absorption en fonction de la longueur d'onde (comme celui présenté Figure 67) pour **déterminer la longueur d'onde où l'absorption est maximale, et on travaille ensuite à cette valeur de λ** . Les valeurs de ε sont d'ailleurs données à cette longueur d'onde, et ceci pour deux raisons :

- Le rapport signal/bruit est maximal et l'expérience est donc plus sensible.
- L'incertitude de mesure est plus faible : une petite variation de λ n'implique qu'une faible variation de A (alors que si le gradient est fort, la variation de A sera grande).

7. Effets de solvants

§ 243 Lorsqu'un solvant stabilise une molécule, cela signifie que l'énergie de la molécule diminue. **Si un solvant stabilise différemment l'état fondamental et l'état excité d'une molécule, la différence d'énergie entre les deux niveaux changera et la longueur d'onde d'émission ou d'absorption changera également.** Par exemple, si la molécule est plus polaire à l'état fondamental qu'à l'état excité, un solvant polaire stabilisera plus l'état fondamental, ΔE augmentera et λ diminuera. On appelle cela un effet *hypsochrome*. Si la molécule est peu polaire, l'état excité pourra être plus polaire (à l'état excité on pourra stabiliser des formes mésomères qui font apparaître des charges) et sera mieux solvato par un solvant polaire : λ augmentera, ce qu'on appelle un effet *bathochrome*.

§ 244 On va illustrer cela avec la mérocyanine, dont deux formes mésomères sont données Figure 84. Dans l'état fondamental, c'est la forme de gauche qui prédomine. Dans l'état excité (après absorption d'un photon), c'est la forme de droite qui prédomine. Lorsqu'on augmente la polarité du solvant, la forme de gauche va être plus stabilisée (car elle fait apparaître des charges) ; la forme mésomère de droite sera quant à elle moins influencée par la polarité du solvant. L'écart énergétique entre l'état fondamental et l'état excité va donc augmenter lorsqu'on augmente la polarité du solvant, et donc la longueur d'onde d'absorption diminue.

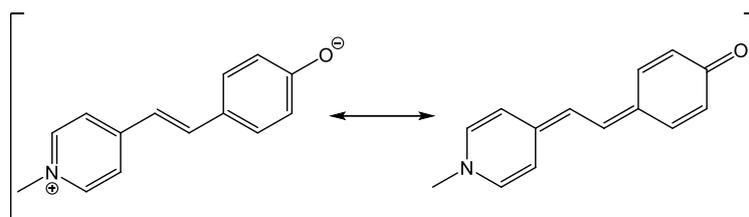


Figure 84 : Formes mésomères de la mérocyanine.

§ 245 On donne ci-dessous une photo où la mérocyanine a été introduite dans différents solvants : on constate que la couleur change énormément. La polarité de chaque solvant est donnée dans le tableau ci-dessous, ainsi que la couleur vue et la longueur d'onde absorbée (déduite par la roue chromatique), et on constate que lorsque μ diminue, λ augmente. La polarité du solvant n'est cependant pas le seul paramètre à prendre en compte : la forme mésomère chargée peut également être stabilisée par des liaisons hydrogènes avec le solvant. La vidéo d'où est issue l'image ci-dessus ([lien](#)) évoque et discute ce cas avec d'autres solvants.



	Eau	CH ₃ -OH (MeOH)	CH ₃ -CH ₂ -OH (EtOH)	CH ₃ -CH(CH ₃)-OH (iPrOH)	CH ₂ Cl ₂ (DCM)
μ (D)	1,85	1,70	1,69	1,66	1,60
Couleur vue	Orange	Rouge clair	Rouge	Rouge/violet	Bleu
λ absorbée (nm)	470	500	530	550	610

Figure 85 : Mérocyanine dissoute dans différents solvants (extrait de [cette vidéo](#)) et tableau avec les caractéristiques des différents solvants.

3) Spectroscopie Infra-Rouge

1. Principe

§ 246 Au sein d'une molécule, et quel que soit l'environnement, **les atomes ne sont pas fixes**. Par exemple, pour une liaison $A - B$, la distance $d_{A/B}$ fluctue autour d'une distance moyenne : on dit qu'il y a une vibration de la molécule. Les distances de liaison que nous avons donné dans un cours précédent (par exemple 1,09 Å pour une liaison $C - H$) correspondent aux distances moyennes (ou d'équilibre). **L'énergie de la liaison peut être modélisée par un potentiel harmonique par analogie avec un ressort** de constante de force k :

$$E_{\text{vibration}} = \frac{1}{2}k(d - d_{\text{equilibre}})^2$$

§ 247 La fréquence de vibration de ce ressort (ν , appelée *fréquence propre*) est reliée à la constante de force k et à la masse réduite $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ par la relation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

§ 248 En mécanique quantique, on peut montrer que pour deux atomes liés par un potentiel harmonique l'énergie de vibration est quantifiée et s'écrit :

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

où n est un entier positif et est appelé *le nombre quantique de vibration* (il vaut 0, 1, 2... et est à **ne pas confondre** avec le nombre quantique principal). Les règles de sélection de la mécanique quantique imposent que lors d'une transition $\Delta n = \pm 1$, et comme tous les niveaux vibrationnels sont équidistants on aura toujours $\Delta E = \pm h\nu$ pour la transition entre deux états de vibration. On représente cela Figure 86 où on trace en bleue la courbe de l'énergie d'élongation entre les deux atomes et en vert la modélisation par un potentiel harmonique.

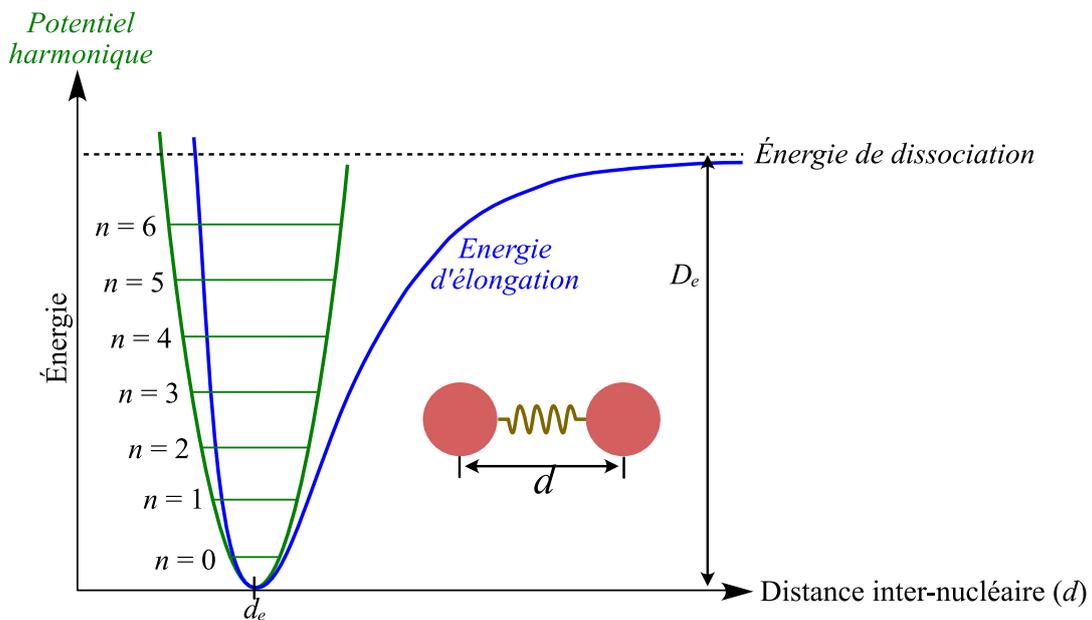


Figure 86 : Énergie d'élongation d'une liaison covalente et potentiel harmonique (© Wikimedia).

2. Aspect des spectres

§ 249 Les différences d'énergie entre deux niveaux vibrationnels correspondent au domaine spectral du rayonnement infrarouge. Au début du chapitre, nous avons vu qu'il y a plusieurs niveaux énergétiques de rotation associés à chaque niveau de vibration. Ainsi, lorsqu'on passe (par exemple) du niveau vibrationnel $n = 0$ au niveau $n = 1$, il y a plusieurs valeurs de la différence d'énergie en fonction des niveaux de rotation initiaux et finaux. Les bandes ont donc une certaine largeur et ne sont pas « piqués » autour d'une seule valeur de fréquence.

§ 250 On peut montrer que lorsqu'une molécule a N atomes, elle a $3N - 6$ degrés de libertés i.e. il y a $3N - 6$ paramètres indépendants qui décrivent sa structure et donc son énergie. Si la molécule est linéaire, il n'y a que $3N - 5$ degrés de libertés (voir Annexes du Chapitre).

§ 251 Comme il y a $3N - 6$ degrés de libertés pour une molécule, il y a $3N - 6$ modes propres de vibration (associés à autant de fréquences propres). Chaque mode propre correspond à une forme de vibration de l'édifice, qui peut être liée à une variation d'une distance, d'un angle ou d'un angle dièdre, mais également à des vibrations globales de l'édifice moléculaire. Pour l'aspirine représentée Figure 87, $N = 21$ et il y a donc 57 modes propres, chacun pouvant absorber une certaine fréquence : **le spectre de vibration que l'on obtient est donc complexe.**

§ 252 Lorsqu'on représente un spectre infrarouge, on trace en abscisse le nombre d'onde ($\sigma = 1/\lambda$) en cm^{-1} , des grandes valeurs vers les plus basses (typiquement 4000 à 500 cm^{-1}). En ordonnée, on trace le pourcentage d'intensité transmise ou transmittance (qui va de 0 à 1) : la ligne de base est donc en haut du spectre et les pics sont vers le bas. On présente Figure 87 le spectre de l'aspirine, où on peut observer la complexité du spectre : **on ne cherchera jamais à interpréter chaque pic individuellement.**

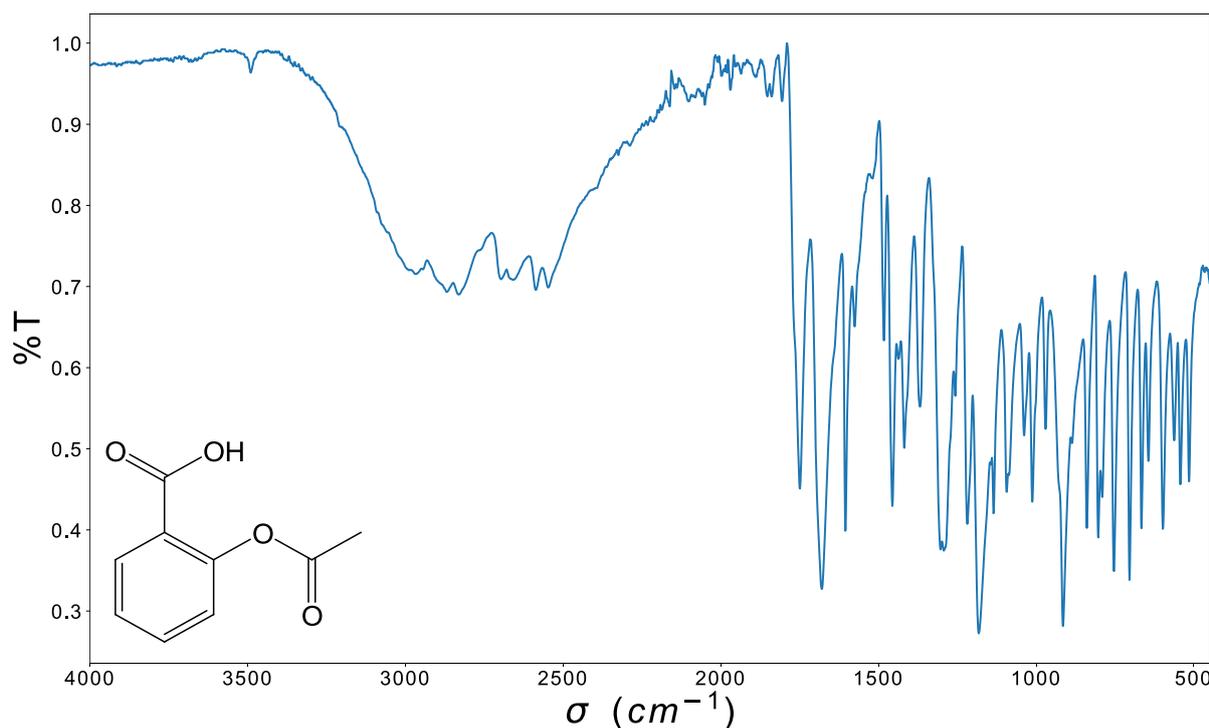


Figure 87 : Spectre infrarouge de l'aspirine.

§ 253 Dans un spectre infrarouge, on distingue plusieurs zones :

- $1500 < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1}$: cette zone permet d'identifier des fonctions chimiques particulières au sein de la molécule. En particulier, s'il y a des pics dans la zone $\sigma > 2500 \text{ cm}^{-1}$, les fonctions font intervenir un hydrogène. On les détaille plus loin.
- $\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$: cette zone est caractéristique du composé (et pas seulement des fonctions chimiques présentes) et est appelé « empreinte digitale » de la molécule.

On présente Figure 88 les spectres du pentane et de l'hexane : on constate que les bandes présentes à 2900 cm^{-1} sont identiques car caractéristiques des liaisons $C-H$ (il y a juste une différence d'intensité), alors que la partie située sous 1500 cm^{-1} est différente pour les deux molécules (avec par exemple des pics légèrement décalés).

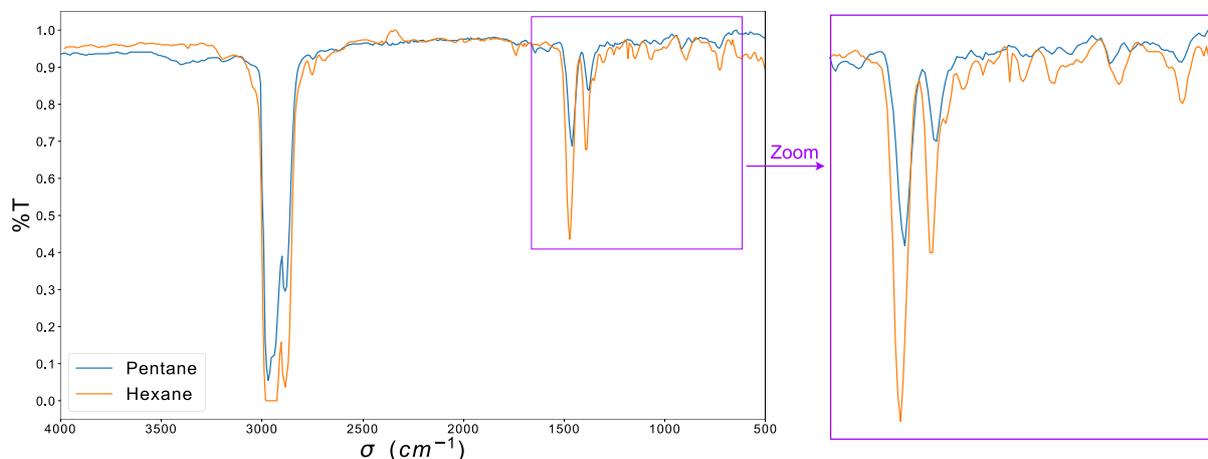


Figure 88 : Comparaison des spectres IR du pentane et de l'hexane.

3. Interprétation des spectres

§ 254

Les différents groupements chimiques d'une molécule ont chacun des fréquences de vibration lorsqu'ils sont isolés. Au sein d'une molécule, les oscillateurs peuvent se coupler les uns aux autres pour donner lieu à des fréquences propres qui sont des mélanges de celles des oscillateurs (voir la page [Wikipedia](#)) ; les vibrations associées font donc intervenir en général un grand nombre d'atomes. Cependant, **certaines vibrations des groupements de la molécule se couplent peu avec les autres et donnent lieu à des fréquences qui sont caractéristiques de fonctions chimiques** car la constante de force associée k varie peu d'une molécule à l'autre. Par exemple, une fonction $C=O$ donne toujours lieu à une forte absorption entre 1650 et 1800 cm^{-1} liée à l'élongation de la distance C/O . On peut donc lister les nombres d'onde d'absorption de différentes fonctions chimiques et les regrouper dans des tableaux (cf Tableau 8), qui indiquent parfois également l'intensité des absorptions (« faible », « moyen » ou « fort » par exemple), la largeur éventuelle des bandes, ou l'existence de doubles pics.

Liaison	$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Liaison	$\sigma\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O-H _{libre}	3600-3700	$C\equiv C$	2100-2250
O-H _{lié}	3200-3400	$C\equiv N$	2120-2260
N-H _{amine}	3100-3500	$C=C$	1625-1685
O-H _{acide carbox.}	2500-3200	$C=N$	1600-1680
C _{divalent} -H	3300-3310	$C=O_{\text{ester}}$	1700-1740
C _{trivalent} -H	3000-3100	$C=O_{\text{aldéhyde}}$	1720-1740
C _{tetravalent} -H	2800-3000	$C=O_{\text{cétone}}$	1705-1725
C _{trivalent} -H _{aldéhyde}	2750-2900	$C=O_{\text{acide carbox.}}$	1740-1800

Tableau 8 : Absorption IR de certaines fonctions chimiques. On note C_{divalent} un carbone lié à 2 atomes (alcynes), $C_{\text{trivalent}}$ s'il est lié à 3 atomes (alcènes) et $C_{\text{tetravalent}}$ s'il est lié à 4 atomes (alcanes).

§ 255 Les vibrations mises en jeu lors de l'absorption d'une radiation impliquent différents mouvements possibles des atomes. Certaines vibrations ne mettent en jeu que deux atomes (élongation d'une liaison) et sont similaires à l'exemple du ressort donné précédemment. Pour les vibrations qui impliquent trois atomes, on en rencontre différents types (cf Tableau 9) :

- *Elongation ou étirement* : les distances entre les atomes impliqués changent (elles croissent et décroissent), soit de manière symétrique soit antisymétrique. L'angle entre les trois atomes ne change pas. On les trouve surtout vers $1500 < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1}$.
- *Déformation* : les longueurs des liaisons covalents ne changent pas, mais les angles changent. On les trouve surtout vers $600 < \sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$.

Je vous conseille d'aller visiter la page [Wikipedia](#) qui illustre ceci avec des animations.

Elongation	Déformation				
	Dans le plan / Transversale		Hors du plan / Longitudinale		
Symétrique	Antisymétrique	Symétrique (cisaillement)	Antisymétrique (bascule)	Symétrique (balancement)	Antisymétrique (torsion)

Tableau 9 : Modes de vibration des molécules.

§ 256 Les règles de la mécanique quantique imposent que seules les vibrations au cours desquelles le moment dipolaire varie peuvent absorber un rayonnement (ce qui explique que les liaisons symétriques absorbent peu). Si on considère le dioxyde de carbone (CO_2), il a $3 * 3 - 5 = 4$ degrés de liberté et donc 4 modes de vibration (cf Figure 89). La première vibration ne change pas le moment dipolaire et n'absorbera rien. La seconde vibration absorbe à 667 cm^{-1} , et les troisièmes et quatrièmes vibrations sont équivalentes et absorbent à 2349 cm^{-1} .



Figure 89 : Vibrations possible du dioxyde de carbone.

4. Utilisation et expériences

§ 257 Un spectre infrarouge peut être utilisé pour différents objectifs :

- Identifier des groupes fonctionnels d'un composé inconnu, pour le caractériser.
- Vérifier la pureté d'un produit connu en cherchant si certaines fonctions sont présentes dans le spectre alors qu'elles ne le devraient pas, et comparer la zone de l'empreinte digitale avec un spectre de référence.
- Faire un suivi de réaction en observant l'apparition (ou la disparition) d'un pic.
- Mesurer la quantité d'un composé dans un échantillon avec la loi de Beer-Lambert (mais en pratique on le fait peu en spectroscopie infrarouge).

§ 258 On présente Figure 90 trois spectres superposés : en orange de l'aspirine synthétisée brute, i.e. non purifiée ; en vert, le même composé mais qui a été purifié ; en bleu, de l'aspirine pure vendue par un fabricant. On constate que les composés purifiés et purs ont des spectres qui se superposent très bien sur toute la gamme de fréquence. Le composé brut, quant à lui, a un spectre différent du composé purifié : les bandes d'absorption sont globalement au bon endroit, mais les intensités ne sont pas correctes. Ces spectres ont été obtenus en TP les années précédentes ; nous verrons donc l'instrumentation en salle de TP au second semestre.

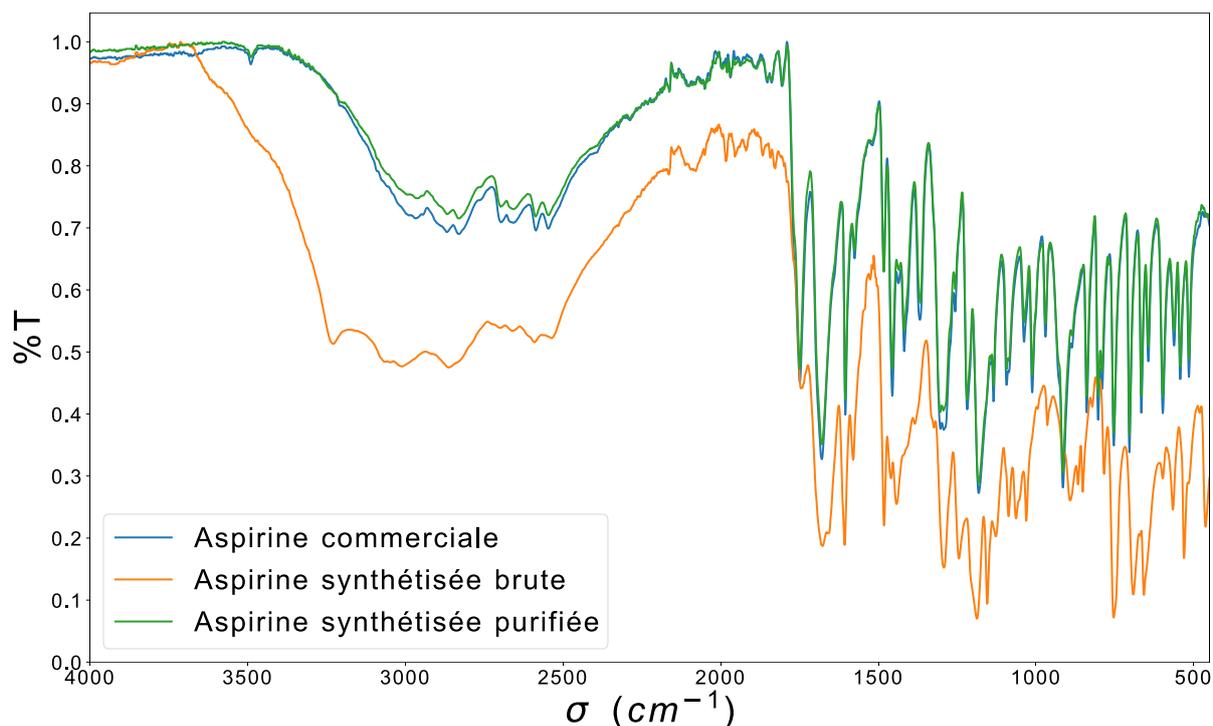


Figure 90 : Comparaison des spectres IR de l'aspirine pure commerciale, et de l'aspirine après synthèse en TP avant et après purification.

4) Annexes

1. Degrés de liberté d'une molécule

§ 259 On considère une molécule avec N atomes. Nous allons décrire sa géométrie par des *coordonnées internes* : (1) on définit un premier atome ; (2) on décrit le deuxième atome par la distance qui le lie au 1^{er} atome ; (3) on décrit le troisième atome par la distance au 2^{ème} atome et l'angle avec les atomes 2 et 1 ; (4) pour chacun des atomes suivants on décrit sa position par la distance avec l'atome précédent, l'angle avec les deux atomes précédents, et l'angle dièdre avec les trois atomes précédents. Il faut donc trois coordonnées pour les trois premiers atomes, et trois coordonnées pour chacun des $N - 3$ atomes restants. Pour décrire la géométrie de la molécule, il faut donc $3 + 3 * (N - 3) = 3N - 6$ coordonnées. Si la molécule est linéaire ($H-C\equiv C-H$ par exemple), deux des angles valent 180° et l'angle dièdre pour décrire la position du 4^{ème} atome ne peut valoir que 0. Il ne faut donc plus que $3N - 5$ coordonnées.

§ 260

Voyons une autre méthode pour établir le même résultat. Chaque atome a trois coordonnées ($x/y/z$), et si l'une change la structure de la molécule change. Cependant, si les coordonnées x de tous les atomes changent de la même valeur, la molécule ne fait que se translater et sa structure ne change pas ; il en est de même pour y et z , et il y a donc trois variations des coordonnées globales qui laissent la molécule invariante tout en la déplaçant. De même, il peut y avoir des rotations autour de chacun des trois axes qui ne changent pas la structure de la molécule. Ainsi, un édifice avec N atomes a $3N - 6$ degrés de libertés, i.e. il y a $3N - 6$ paramètres indépendants qui décrivent sa structure et donc son énergie. Lorsque la molécule est linéaire, il n'y a que deux rotations qui déplacent la molécule sans changer sa structure et donc il y a $3N - 5$ degrés de libertés (la troisième rotation le long de l'axe ne la déplace pas).