

1ère partie : L'atome

- Chap. I : Structure de l'atome
- Chap. II : Les spectres atomiques
Cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes
- Chap. III : Le modèle quantique de l'atome
Bases de la mécanique quantique
- Chap. IV : Les atomes polyélectroniques
- Chap. V : Propriétés physiques et chimiques
et tableau périodique

2ème partie : Edifices chimiques

- Chap. I : La liaison de covalence
Modèle de Lewis de la covalence
- Chap. II : Approche quantique de la liaison de
covalence
Théorie de l'hybridation
- Chap. III : La géométrie des molécules par la méthode
de la VSEPR
- Chap. IV : Isomérisation et Stéréoisomérisation
- Chap. V : La liaison métallique – les cristaux métalliques
- Chap. VI : La liaison ionique – les cristaux ioniques

Chap. I : La liaison de covalence

Définitions préalables :

Les électrons de valence, les électrons de cœur

Electrons de valence \Leftrightarrow les électrons dont le nombre quantique principal n est le plus élevé ou qui appartiennent à une sous-couche en train de se remplir.

Les autres électrons sont les électrons de cœur.

Ex : ${}_7\text{N} : 1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$ 5 électrons de valence.

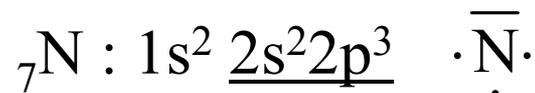
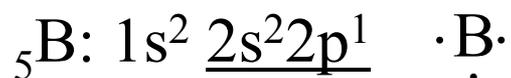
La représentation de LEWIS des éléments chimiques.

Autour du symbole de l'élément chimique *on ne représente que les électrons de valence.*

Une paire d'électrons est symbolisée par un **tiret**

un électron célibataire par un **point**

une case quantique vide... non représentée.



I.1. Le Modèle de Lewis de la liaison de covalence localisée

I.1.a. Définition

La liaison de covalence résulte de la mise en commun, par 2 atomes, d'une paire d'électrons (doublet). Elle est représentée par un tiret.

Cette mise en commun d'une paire d'électrons résulte d'un recouvrement d'O.A., *la liaison de covalence est donc une liaison dirigée.*

I.1.b. La règle de l'octet

Les liaisons de covalence sont obtenues par mise en commun d'une ou plusieurs paires d'électrons, de telle sorte qu'après cette opération, chaque atome obtienne une couche externe de même configuration électronique ($ns^2 np^6$) que le gaz rare qui le suit.

Chaque atome possède alors 8 électrons de valence.

Rem : *Cette règle doit être adaptée pour l'hydrogène, qui adopte la configuration de l'hélium $1s^2$ et qui donc ne peut s'entourer que de 2 électrons de valence.*

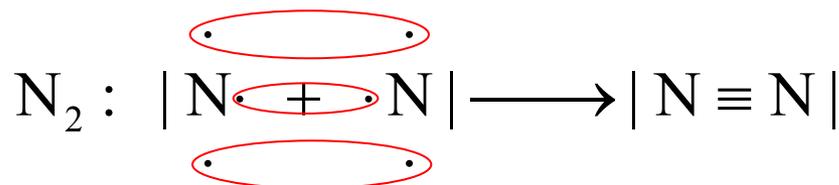
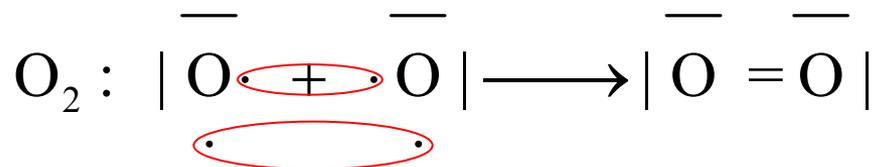
I.1.c. La liaison de covalence ordinaire

Chaque atome apporte un des électron célibataire de sa couche externe pour établir la mise en commun du doublet.



ex : H₂, Cl₂ et HBr

Rem : entre 2 atomes on peut voir se former des liaisons double ou triple (liaisons de covalence multiples).



Chap. I : La liaison de covalence

En pratique certains atomes ont un comportement plus complexe (ex : ${}_6\text{C}$)

En théorie : $2s^2 2p^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}$ deux électrons célibataires peuvent être impliqués dans une liaison covalente.

Dans des milliers de molécules : « $2s^1 2p^3$ » $\boxed{\uparrow}$ $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$ 4 électrons célibataires. Il y a « activation » de l'atome de carbone. Activation qui nécessite de l'énergie mais qui est largement compensée par la formation des liaisons.

I.1.d. La liaison de coordination

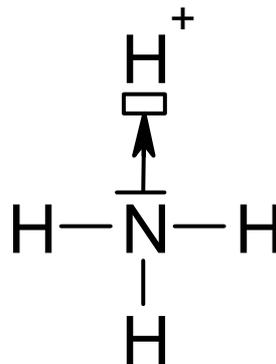
L'un des 2 atomes (**le donneur**) fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe. L'autre (**l'accepteur**) reçoit ce doublet dans une case quantique vide de sa couche externe.



Chap. I : La liaison de covalence



L'atome d'azote va donner son doublet au proton H^+



L'atome N est alors le **donneur** et H^+ l'**accepteur**.

Une fois établie, ce type de liaison ne diffère pas de la liaison covalente ordinaire.

I.1.e. Le phénomène d'hypervalence

Certains éléments à partir de la 3^{ème} période (S, P, Cl) et au delà peuvent regrouper autour d'eux plus de 8 électrons (utilisation des O.A. *d*). En dépassant 8 électrons, ils transgressent la règle de l'octet. On dit qu'ils sont en *hypervalence*.

ATTENTION ✌️ ! *En aucun cas les éléments de la seconde période ne doivent dépasser l'octet. Il n'y a pas d'hypervalence possible pour les éléments de la 2^{ème} période.*

I.1.f. Les acides et les bases de Lewis

- Les composés dont les atomes possèdent des lacunes électroniques sont appelés

ACIDES de LEWIS.

- Les composés dont les atomes possèdent des doublets libres non liants sont appelés **BASES de LEWIS.**

Une réaction acide-base de Lewis est une réaction d'échange de doublet électronique.

I.1.g. Notion de charge formelle

Un atome porte une charge dite formelle lorsqu'il est entouré d'un nombre d'électrons différent de celui qu'il possède à l'état isolé neutre.

$$n \text{ (charge formelle)} = n_i - n_l$$

n_i le nombre d'e⁻ de valence dans l'état isolé

n_l le nombre d'e⁻ de valence de l'atome à l'état lié

✌ pour le calcul de n_l , tenir compte qu'un doublet liant étant partagé il ne donne qu'un électron par atome.

Rem : *La valence d'un élément dépend de sa charge formelle.*

I.1.h. La polarisation de la liaison de covalence

i) Notion de moment dipolaire

Quand deux atomes liés sont identiques (ou que leurs électronégativités sont équivalentes) les e⁻ de liaisons se partagent équitablement entre les deux atomes.

Chap. I : La liaison de covalence

Quand les deux atomes ont des électronégativités différentes, le (ou les) doublet(s) de liaison de covalence tend à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif.

⇒ Une charge partielle $+\delta$ apparaît sur l'atome le moins électronégatif et une charge partielle $-\delta$ sur l'atome le plus électronégatif, avec $\delta < e$ (Ex : $\text{H}^{+\delta} - \text{Cl}^{-\delta}$).

Séparation partielle de charge ⇒ moment dipolaire permanent : $\vec{p} = q \vec{d}$

avec $q = \delta$ et d la distance entre les 2 charges partielles (= distance entre les 2 noyaux atomiques).

Le vecteur est conventionnellement orienté (pour les Physiciens) de la charge $-\delta$ vers la charge $+\delta$.

Chap. I : La liaison de covalence

Unité du moment dipolaire (S.I.) : q est en Coulomb, d est en m et p en C.m.

Autre unité: le DEBYE : $1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$

Rem : quand cette séparation de charge est totale ($d = e$), on obtient alors 2 ions

(Ex. : $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) \Rightarrow liaison ionique.

ii) Pourcentage ionique d'une liaison de covalence

Quand la liaison est partiellement ionisée elle présente un % ionique partielle.

$$\%_{\text{ionique}} = \frac{\text{moment dipolaire réel permanent}}{\text{moment dipolaire totalement ionisé}}$$

iii) Additivité vectorielle des moments dipolaires

Plusieurs liaisons de covalence donnant des liaisons polarisées, le **moment dipolaire résultant** de la molécule s'obtient par **addition vectorielle** des différents moments dipolaires.

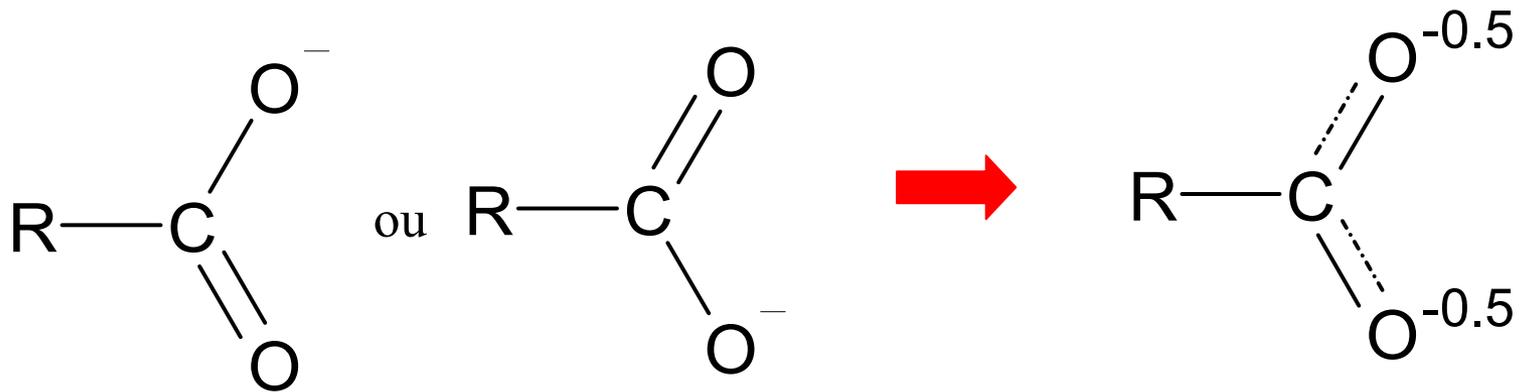
I.2. Le phénomène de la mésomérie – la liaison de covalence délocalisée

Pour un certain nombre d'espèces, il est possible d'écrire plusieurs structures de Lewis (aussi plausibles les unes que les autres).

Ces structures ont un nombre total d'électrons de valence identiques mais qui peuvent être répartis de manière différente sur les différents atomes.

Chap. I : La liaison de covalence

Ex : ion carboxylate $\text{R-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$



Permutation des deux oxygènes

La structure est intermédiaire
(Hybride de résonance)

LES REGLES DE LA MESOMERIE :

- 1) On ne déplace que des doublets électroniques (exceptionnellement un électron célibataire).
- 2) Le nombre total d'électrons de valence reste le même dans toutes les formes mésomères.
- 3) Toutes les formes mésomères sont géométriquement identiques.
- 4) Les formes mésomères qui respectent la règle de l'octet ont un poids statistique nettement plus important.
- 5) Plus une molécule ou un ion présente de formes mésomères, plus le phénomène de résonance est important, plus sa stabilité est grande. La délocalisation des électrons de valence sur l'ensemble du composé **renforce la stabilité** \Rightarrow favorise la formation du composé (énergie de résonance).

V.S.E.P.R. (Valence Shell Electron Pair Repulsion ou répulsion des paires électroniques des couches de valence) (1957, Gillespie) : elle permet à partir **d'un schéma de Lewis** de prévoir de façon simple et rapide la géométrie des molécules.

II.1. Règle de Gillespie

On prévoit **l'orientation relative des liaisons** issues d'un **atome central** relié à d'autres **atomes périphériques** :

1) *On suppose que tous les doublets, liants et non liants (électrons s , p et éventuellement d) de la couche externe de l'atome central évoluent à même distance du noyau (surface d'une sphère dont le centre est le noyau).*

2) *Ces doublets liants et non liants se repoussent et donc « s'installent » de manière à donner à la molécule le maximum de stabilité.*



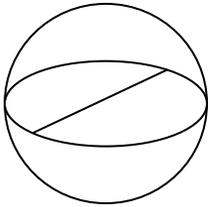
Les doublets se localisent préférentiellement aussi loin que possible les uns des autres.

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR

Les doublets liants et non liants se localisent dans l'espace suivant les *figures de répulsion*.

Nombre de doublets :

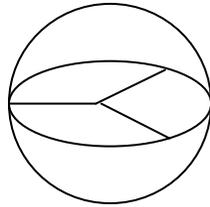
2 doublets



$$\alpha = 180^\circ$$

Droite

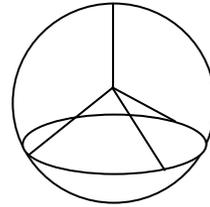
3 doublets



$$\alpha = 120^\circ$$

Triangle
équilatéral

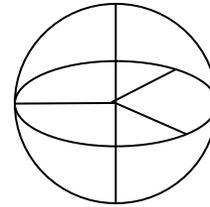
4 doublets



$$\alpha = 109^\circ 28'$$

Tétraèdre

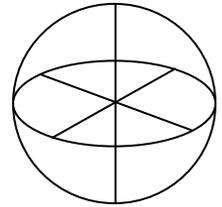
5 doublets



$$\alpha = 120^\circ \text{ et } 90^\circ$$

Bipyramide
trigonale

6 doublets



$$\alpha = 90^\circ$$

Octaèdre

Rem 1 : les doublets forment des angles égaux sauf dans le cas de la bipyramide trigonale (2 directions axiales a et 3 directions équatoriales e).

Rem 2 : S'il est vrai que l'on ne peut localiser les électrons de manière précise, il est cependant réel qu'ils se trouvent préférentiellement au voisinage des axes de ces figures de répulsion.

II.2. Principe de la méthode

Dans une molécule (ou un ion), chaque **atome A** est entouré de **n** **voisins X** (identiques ou différents) et éventuellement de **p** **doublets non liants** et/ou **électrons célibataires E** situés sur la couche externe de **A**. On écrit alors la molécule sous la forme :



Ex : dans H₂O : O est l'atome central et il y a 2 voisins H et deux doublets non liants.

n = 2 et p = 2 d'où la formulation AX₂E₂

Si la géométrie de la molécule dépend du nombre **n** de voisins **X**, elle dépend aussi du nombre **p** de doublets **E** et/ou électrons célibataires **non liants** qui entourent **A**.

Dans le cas des liaisons multiples, un seul doublet est pris en compte ; Une liaison double ou triple entre A et X sera donc assimilée à une liaison simple entre les 2 atomes... **mais** quand même nettement plus volumineuse et donc plus répulsive.

III.3. Géométries possibles

La somme $n + p$ définit donc la géométrie de la molécule.

$n + p = 2 \Rightarrow$ figure de répulsion **linéaire**

$n + p = 3 \Rightarrow$ figure de répulsion **plane triangulaire**

$n + p = 4 \Rightarrow$ figure de répulsion **tétraédrique**

$n + p = 5 \Rightarrow$ figure de répulsion **bipyramide trigonale**

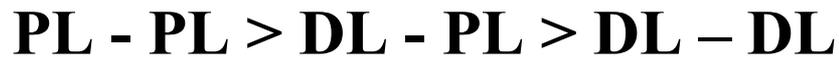
$n + p = 6 \Rightarrow$ figure de répulsion **octaédrique**

Rem : dans le cas de formes mésomères, la géométrie de l'espèce se détermine à l'aide de l'hybride de résonance que l'on trouve par le schéma de Lewis.

II.4. Influences des différents paramètres sur les valeurs réelles des angles de liaisons

II.4.a. Les différentes forces de répulsion

- 1) Les doublets liants (DL) et les doublets non liants (PL = paires libres) exercent des forces de répulsion différentes. On peut les classer dans l'ordre suivant :



- 2) Un électron célibataire est moins répulsif qu'un DL.
- 3) Les double et triple liaisons, plus volumineuses, sont plus répulsives.

Conséquences sur les angles de liaisons.

PL \Rightarrow variation des angles par rapport aux valeurs théoriques.

Le (ou les) PL occupe(nt) un volume supérieur aux DL \Rightarrow ouverture des angles E – A – X et fermeture des angles X – A – X.

Ex : dans NH_3 , les angles entre les doublets liants sont égaux à 107° et non $109^\circ 28'$

II.4.b. Influence de l'électronégativité

La forte différence d'électronégativité entre l'atome central **A** et les voisins **X** déplace les doublets liants de l'atome central ce qui modifie leurs interactions mutuelles.

II.4.c. Influence du rayon des atomes adjacents

Quand les atomes adjacents **X** ont des rayons différents de l'atome central **A** (Ex. : CH_2Cl_2), les angles entre les liaisons formées avec les atomes les plus gros ont tendance à s'ouvrir, les autres ont tendance à se fermer.

Rem : dans le cas d'une molécule possédant plusieurs atomes centraux l'application des règles de Gillespie ne permet pas en général de représenter la géométrie globale de la molécule.

III.1. Les orbitales moléculaires (O.M.) : description qualitative

III.1.a. Notion d'O.M.

La liaison de covalence est formée par 2 électrons de spins opposés.

Il y a *recouvrement* des O.A. apportés par chacun des 2 atomes.

Ces O.A. fusionnent pour donner des O.M. englobant les 2 noyaux.

Chaque électron apporte son O.A. ou sa « ψ_{n,l,m_l} ».

⇒ La liaison de covalence est une *liaison dirigée*, elle s'établit dans la direction qui permet *le recouvrement maximal*

L'O.M. ψ est une **Combinaison Linéaire** mathématique des fonctions d'onde φ des **O.A. (C.L.O.A.)**. Le carré représente, en chaque point de l'espace, la densité de probabilité de présence des électrons qui l'occupent.

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

Ex : molécule diatomique A-B $\Rightarrow \psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$

Comme toutes les orbitales, les O.M. peuvent être occupées *par 2 électrons au maximum*, de nombres de spin opposés.

A chaque O.M. il correspond un niveau d'énergie donné.

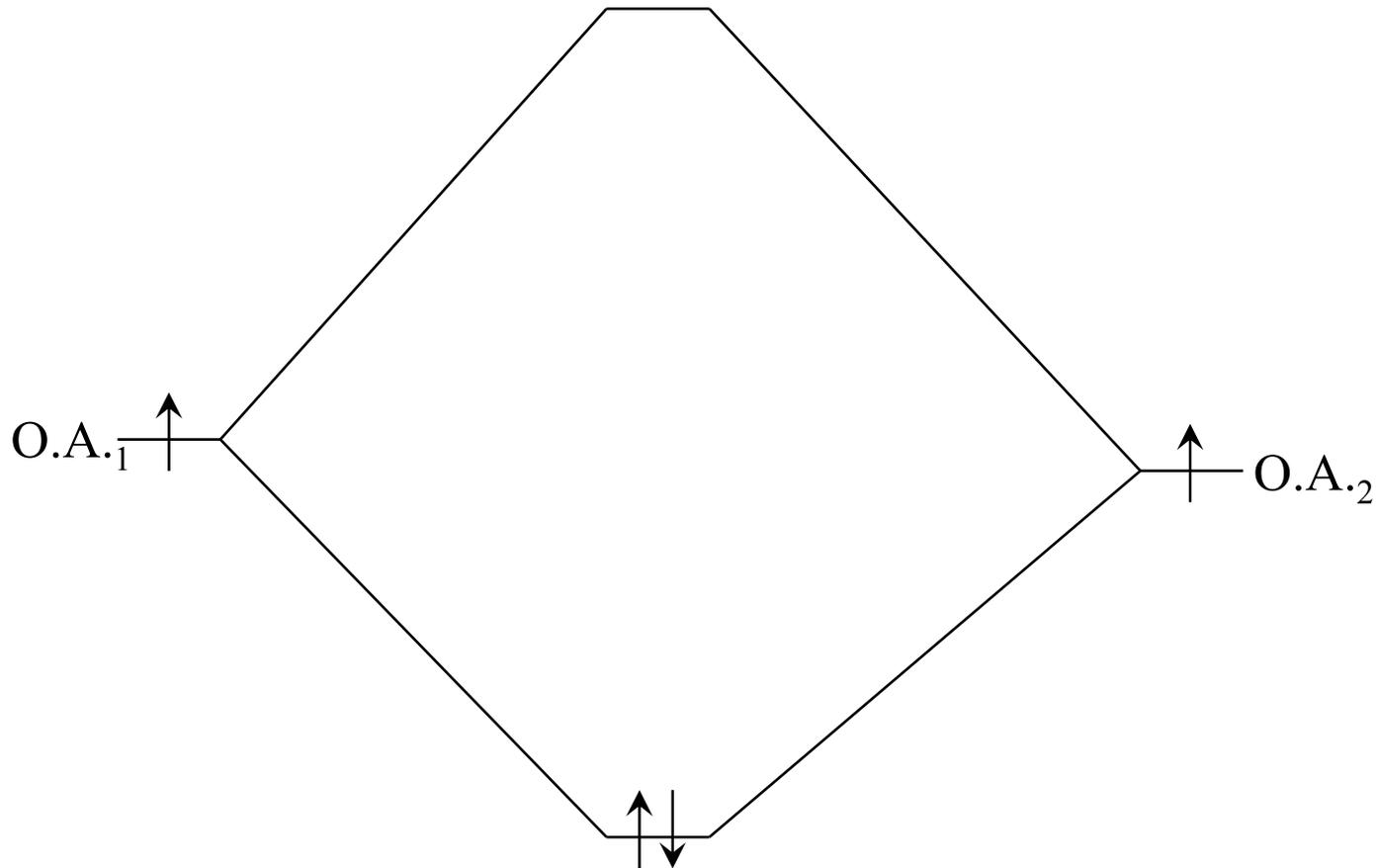
III.1.b. Règles de formation des O.M.

- 1) Pour se recouvrir, les O.A. doivent avoir des énergies **voisines**.
- 2) La combinaison de **n O.A.** donne **n O.M.**
recouvrement de **2 O.A.** \Rightarrow **1 O.M. liante** + **1 O.M. antiliante**
- 3) Chaque O.M. ne contient pas plus de 2 électrons (principe de Pauli).
- 4) Les O.M. sont remplies dans l'ordre d'énergie croissante.

Rem : dans le cas de la liaison dite de coordination, le recouvrement se fait entre une O.A. vide et une O.A. qui possède la paire d'électrons.

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

O.M. antiliante ($\varphi = c_1 \varphi_1 - c_2 \varphi_2$)



O.M. liante ($\varphi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$)

III.1.c. Les différents types de recouvrement

i) Les O.M. de type σ

Obtenues lors d'interactions d'O.A. s , p et d à condition que le recouvrement se fasse selon une symétrie **axiale**.

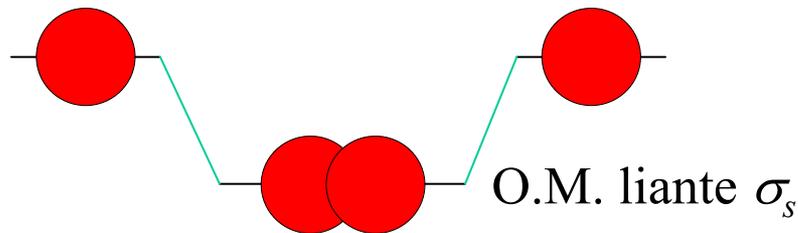


Recouvrement est à symétrie axiale \Rightarrow on parle de **liaison σ** .

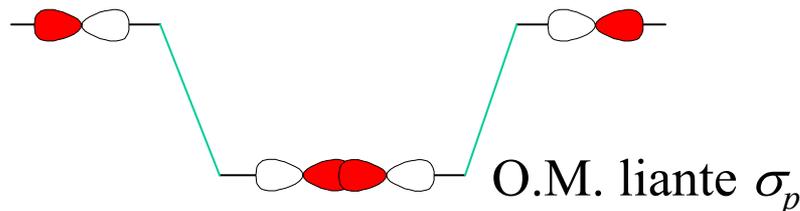
Recouvrement de 2 O.A. $s \Rightarrow$ on obtient toujours une **O.M. σ** .

Recouvrement **axial** de 2 O.A. $p \Rightarrow$ on obtient une **O.M. σ** .

2 O.A. s :



2 O.A. p :

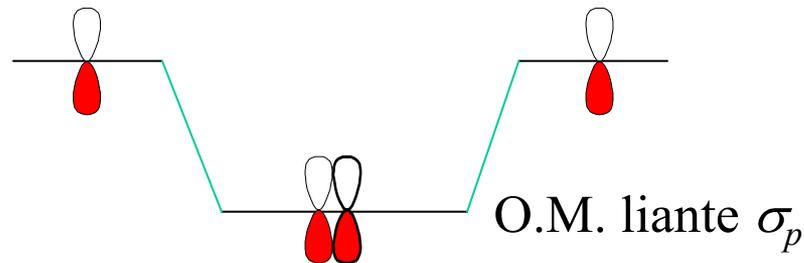


ii) Les O.M. de type π

Obtenues lors d'interactions d'O.A. p et d à condition que le recouvrement se fasse **latéralement** (fréquentes dans la chimie du carbone).

Quand le recouvrement est latéral, on parle de **liaison π** .

2 O.A. p :



III.2. Molécules polyatomiques : théorie de l'hybridation

La théorie des O.M. permet-elle de prévoir la géométrie des molécules ?

III.2.a. position du problème

A priori les recouvrements d'O.A. s et p devraient conduire à des angles de liaison de 90° ou 180° .

Or les angles de liaisons sont souvent différents de ces 2 valeurs.

Ex : CH_4

3 liaisons C – H (O.A. $2p$)

\Rightarrow trièdre direct Oxyz + 1 liaison C – H (O.A. $2s$)

Les angles réels sont à 109.5° et toutes les liaisons sont identiques (VSEPR).



Pour mettre en accord la théorie et l'expérience il faut envisager l'existence de nouvelles orbitales \Rightarrow ***Orbitales Atomiques Hybrides*** ***O.A.H.*** (C.L.O.A.).

III.2.b. La théorie de l'hybridation

CH₄:

4 liaisons de covalence identiques

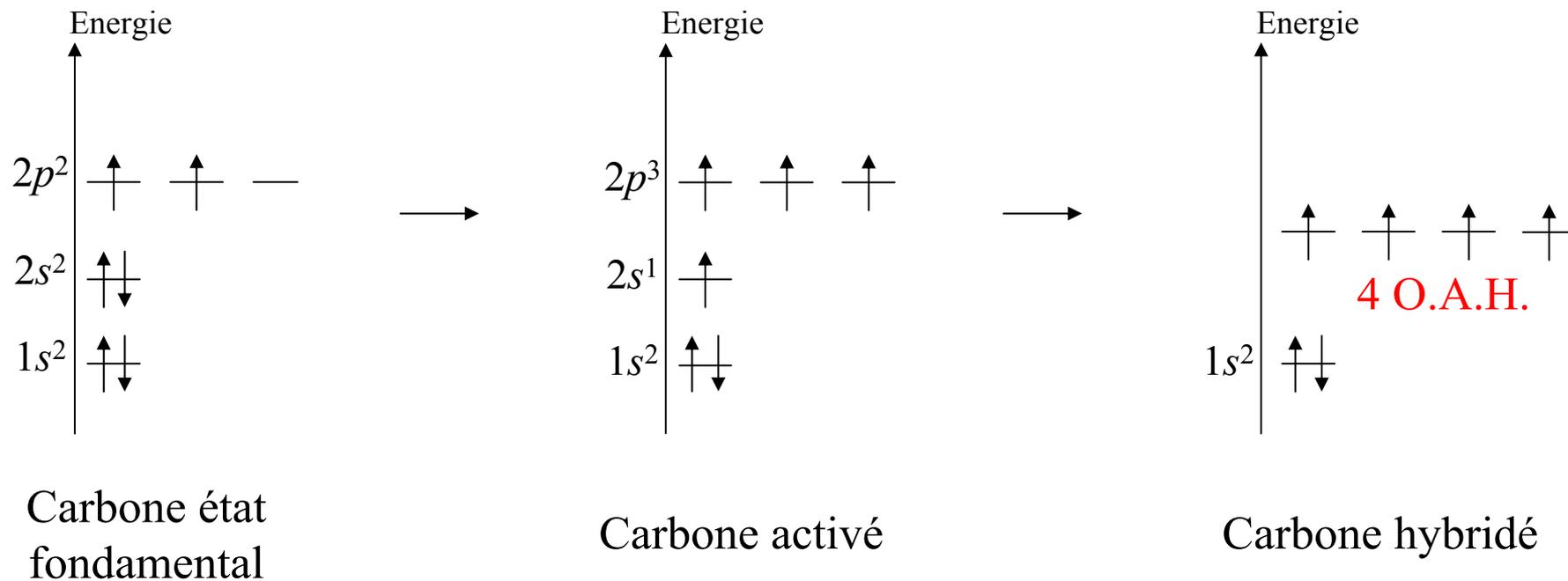
\Rightarrow formation de **4 nouvelles O.A. identiques** à partir des 4 O.A. *s* et *p* de valence du C (4 O.A.H.).

De manière générale quand on hybride ***n*** O.A., on obtient ***n*** O.A.H. de même niveau d'énergie, par combinaisons linéaires des fonctions d'onde des O.A. de départ.

*Nous n'envisagerons ici que des hybridations avec des O.A. *s* et *p*.*

III.2.c. Exemple de formation des O.A.H.

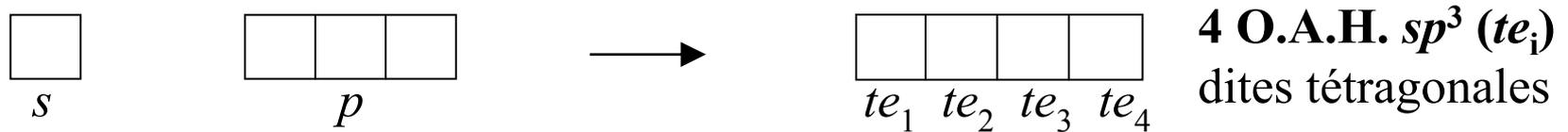
Envisageons d'hybrider les O.A. de la couche de valence du C ($Z=6$) de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$.

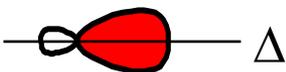


III.2.d. Les 3 modes d'hybridation avec les O.A. s et p

i) L'hybridation sp^3 dite tétragonale

A partir de l'**orbitale s** et des **3 orbitales p** on construit **4 orbitales hybrides sp^3** . Elles sont équivalentes et possèdent la même énergie.



Forme des O.A.H. : 

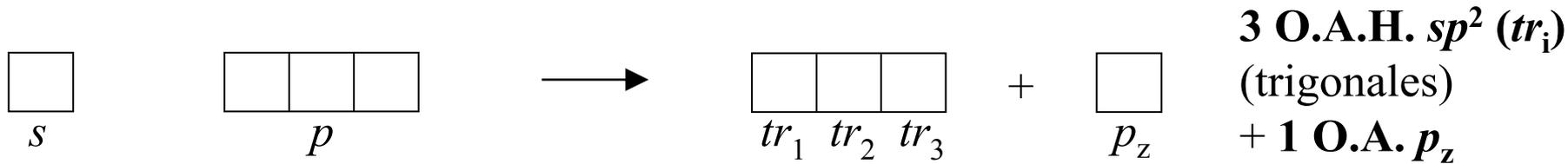
Symétrie de révolution autour de Δ
Forte densité électronique sur l'axe
 \Leftrightarrow axe des liaisons



Les 4 O.A.H. te_i forment un tétraèdre (angles à 109.5°)

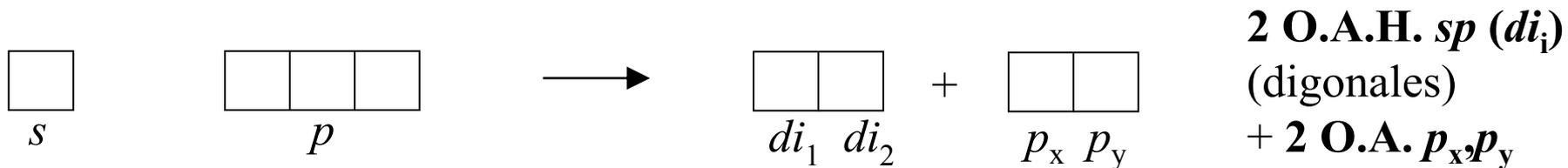
Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

ii) L'hybridation sp^2 dite trigonale



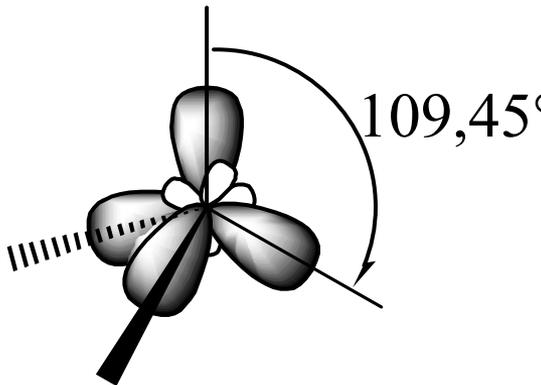
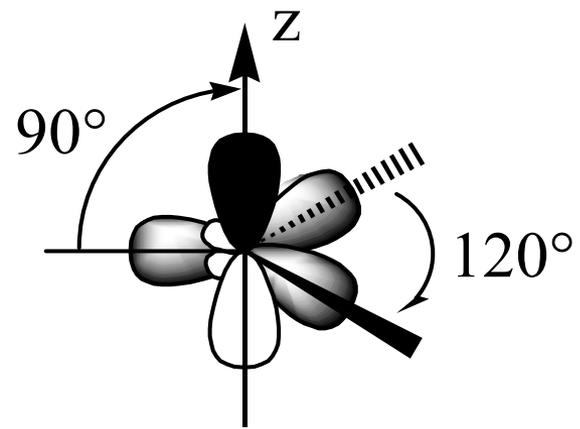
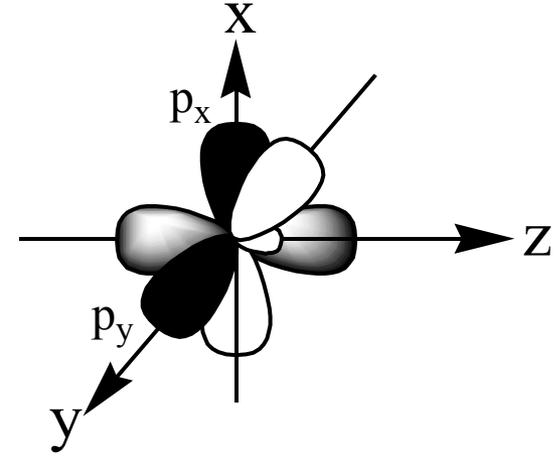
- Même forme des O.A.H. que pour l'hybridation sp^3
- 3 O.A.H. sp^2 forment un plan (angles à 120°)
- O.A. p_z (inchangée) perpendiculaire au plan des O.A.H.

iii) L'hybridation sp dite digonale



- Même forme des O.A.H. que pour l'hybridation sp^3
- 2 O.A.H. sp sont à 180° l'une de l'autre
- O.A. p_x, p_y (inchangées) perpendiculaire à la direction des O.A.H.

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

sp^3	sp^2	sp
 <p>A diagram illustrating sp^3 hybridization. It shows four lobes of hybrid orbitals arranged in a tetrahedral geometry. One lobe is shaded black, and the other three are shaded grey. A bond angle of $109,45^\circ$ is indicated between two of the lobes. A vertical axis and a horizontal axis are shown, with one lobe pointing upwards and another pointing to the left.</p>	 <p>A diagram illustrating sp^2 hybridization. It shows three lobes of hybrid orbitals in a trigonal planar arrangement, with a bond angle of 120° between them. A fourth lobe, representing an unhybridized p_z orbital, is shown as a vertical lobe pointing upwards. A vertical axis labeled 'z' is shown. A horizontal axis and a diagonal axis are also present.</p>	 <p>A diagram illustrating sp hybridization. It shows two lobes of hybrid orbitals in a linear arrangement along the z-axis. Two unhybridized p orbitals, p_x and p_y, are shown as lobes along the x and y axes, respectively. A vertical axis labeled 'x' and a horizontal axis labeled 'z' are shown. A diagonal axis labeled 'y' is also present.</p>
4 OAH sp^3	3 OAH sp^2 + 1 OA p_z	2 OAH sp + 2 OA p_x, p_y

III.2.e. Hybridation et géométrie moléculaire

i) Tableau des configurations électroniques de C de N et de O dans leurs différents états d'hybridation

On construit ce tableau en tenant compte des résultats suivants :

- 1) Un **électron célibataire dans une O.A.H.** est toujours un électron σ c'est-à-dire qui formera une **liaison σ** .
- 2) Une PL dans une O.A.H. peut donner une liaison de coordination.
- 3) Un **électron célibataire dans une O.A. pure np** est toujours un électron π c'est-à-dire qui formera une **liaison π** .
- 4) **pas d'électron π sans électron σ** nécessaire à la liaison de base (soit : **pas de liaison π sans liaison σ**).

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

ii) Règles générales pour établir la géométrie des molécules à partir de la théorie de l'hybridation

Pour déterminer la géométrie d'une molécule il faut :

- 1) Établir le schéma de Lewis de chaque atome engagé dans la molécule.
- 2) Faire le décompte pour chaque atome du nombre :
 - d'électrons σ (liaison simple)
 - d'électrons π (liaison double et triple)
 - de PL
- 3) Faire l'inventaire à l'aide du tableau des configurations des différents types d'hybridation envisageables.
- 4) Quand le tableau propose plusieurs types d'hybridation, il faut choisir celui qui correspond à la plus grande stabilité (**répulsion minimale**) en sachant que les PL sont plus répulsifs que les DL.

Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence

Schéma de Lewis	Hybridation	Configuration	Nombre d'e ⁻ σ	Nombre d'e ⁻ π	Nombre de PL
${}^6\text{C}$ $2s^1 2p^3$	sp^3	$te_1^1 te_2^1 te_3^1 te_4^1$	4	0	0
	sp^2	$tr_1^1 tr_2^1 tr_3^1 p_z^1$	3	1	0
	sp	$di_1^1 di_2^1 p_x^1 p_y^1$	2	2	0
${}^7\text{N}$ $2s^2 2p^3$	sp^3	$te_1^2 te_2^1 te_3^1 te_4^1$	3	0	1
	sp^2	$tr_1^2 tr_2^1 tr_3^1 p_z^1$	2	1	1
	sp	$di_1^2 di_2^1 p_x^1 p_y^1$	1	2	1
${}^8\text{O}$ $2s^2 2p^4$	sp^3	$te_1^2 te_2^2 te_3^1 te_4^1$	2	0	2
	sp^2	$tr_1^2 tr_2^2 tr_3^1 p_z^1$	1	1	2

IV.1. Généralités

IV.1.a. Le langage en chimie

Formule d'un composé :

- 1) La formule moléculaire, ou **formule brute**, ($C_x H_y N_z O_u$) (aucune information sur la disposition des atomes les uns par rapport aux autres)
- 2) La **formule développée plane** fait figurer les liaisons entre les atomes en respectant leurs valences (représentation de Lewis). Elle ne donne aucune information sur la géométrie de la molécule.
- 3) Les **formules semi-développées**, $H_3C - CH_3$, ou encore plus condensée, CH_3CH_3 , sont souvent utilisées car écrites rapidement...

IV.1.b. Notion d'isomérisation

A une même formule brute correspond souvent plusieurs composés



diverses possibilités de lier les atomes entre eux en respectant leur valences



Composés avec des propriétés physico-chimiques semblables ou très différentes



ISOMERES (même formule brute mais géométries différentes)

Chap. IV : Isomérisation et stéréoisomérisation

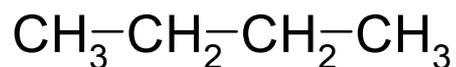
Plusieurs types d'isomérisation :

1) Isomérisation de constitution :

Les isomères ont même formule brute, mais des formules développées planes différentes :

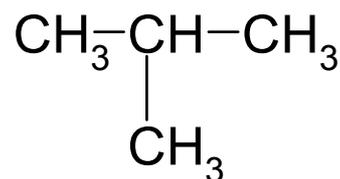
- Isomères de chaîne

ex : C_4H_{10}



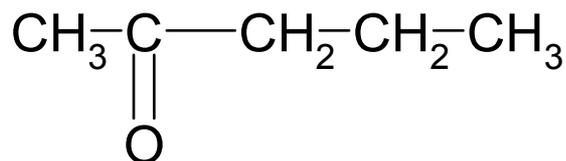
butane

ou



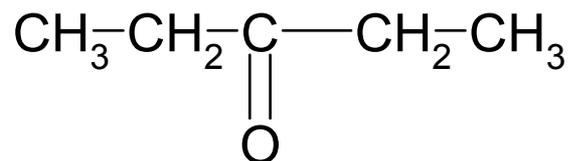
2-méthylpropane

- Isomères de position (position d'une fonction (ou d'un substituant) différente sur la chaîne principale)



pentan-2-one

ou



pentan-3-one

Rem : deux cétones \Rightarrow propriétés voisines

- Isomères de fonction

ex : $C_2H_6O \Rightarrow CH_3-O-CH_3$ (méthoxy-méthane) ou CH_3-CH_2-OH (éthanol)

Rem : les composés diffèrent par leur fonction (alcool, éther oxyde). Ils présentent des propriétés physiques et chimiques très différentes.

2) Stéréoisomérisation:

Même formule développée plane

\Rightarrow

plusieurs structures spatiales différentes



STEREOMERES

Nous distinguerons :

a) La stéréoisomérisation conformationnelle :

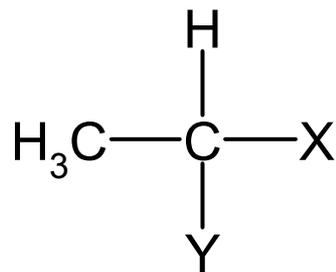
elle est liée à la possibilité de rotation autour de la liaison σ (pas abordée dans ce cours).

b) La stéréoisomérisation configurationnelle :

- La **stéréoisomérisation optique** (présence d'un carbone asymétrique, noté C*).
- La **stéréoisomérisation géométrique** (présence d'une double liaison)

IV.2. La stéréoisomérisie optique

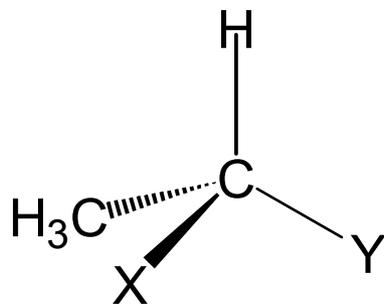
IV.2.a. Représentation plane du carbone tétraédrique



(X et Y : groupements quelconques)

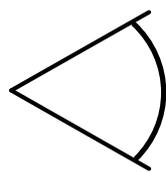
Pour représenter la géométrie du carbone central on peut utiliser :

i) La représentation de Cram (Ingold)

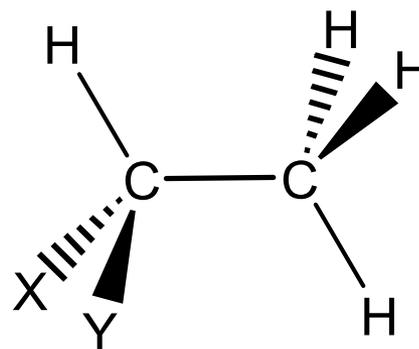


Seul l'angle HCY est ici dans le plan (109°28' visible)

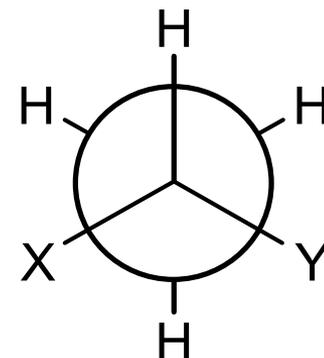
ii) La projection de Newman



Obs.



Cram

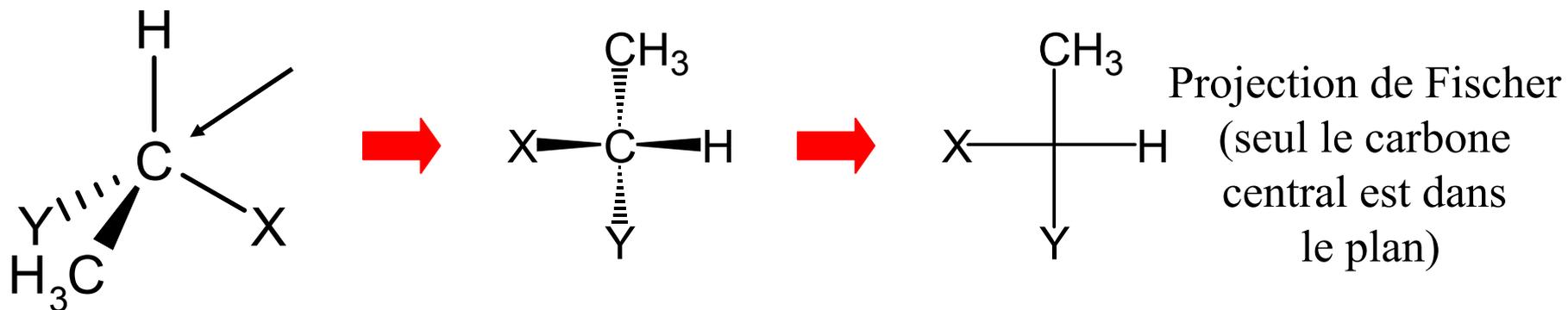


Newman

Seul le C antérieur est visible

Chap. IV : Isomérisation et stéréoisomérisation

ii) La projection conventionnelle de Fischer



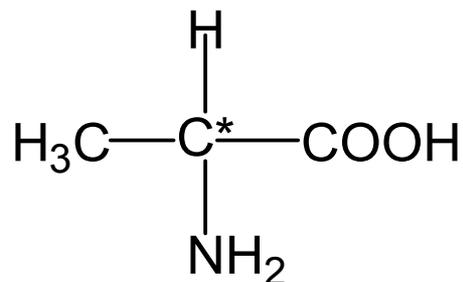
Convention : Dans une projection de Fischer, les liaisons **verticales sont en arrière** du plan, les liaisons **horizontales sont en avant** du plan.

IV.2.b. Le carbone asymétrique : chiralité

Définition : Un carbone asymétrique est un carbone **lié tétraédriquement à 4 atomes ou 4 groupes d'atomes différents**.

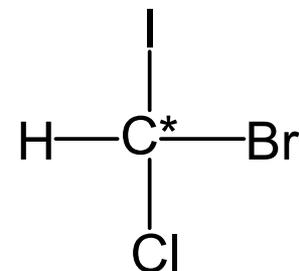
Chap. IV : Isomérisie et stéréoisomérisie

Exemples :



Alanine

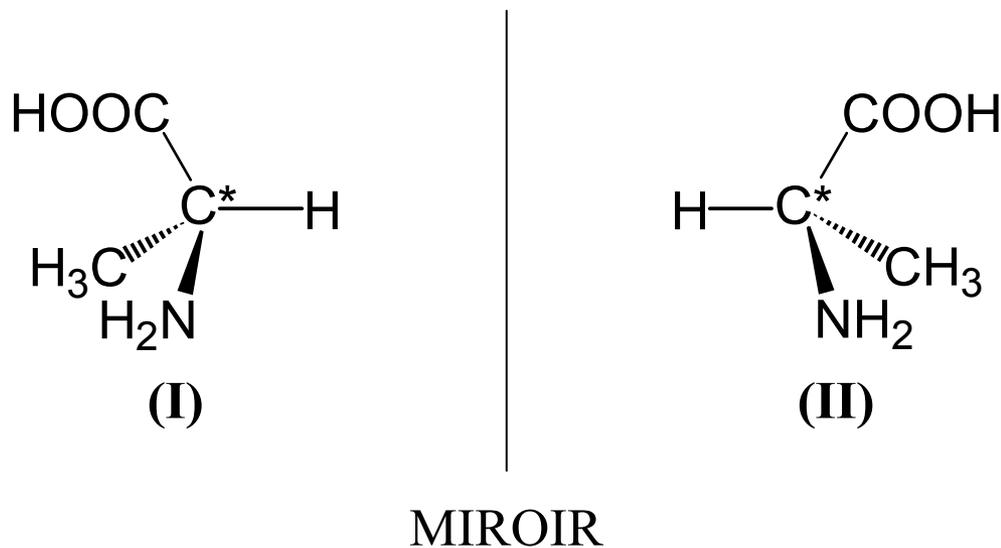
ou



Bromo, chloro, iodo-méthane

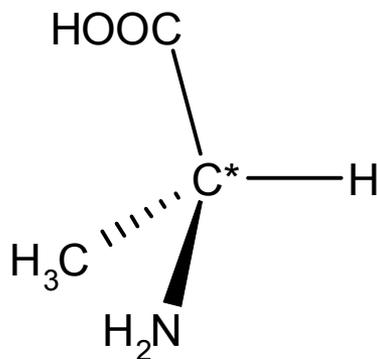
Deux structures spatiales I et II, image l'un de l'autre par rapport au miroir plan.

Elles ne sont pas superposables. I et II sont isolables

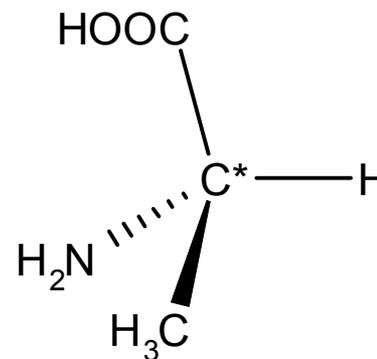


Pour les superposer, il faut échanger 2 des substituants quelconques

⇔ Rupture de liaison



(I)



(II)

On dit que les deux stéréoisomères n'ont pas la même configuration.

I et II sont appelés **énantiomères** (inverses optiques, antipodes optiques).

- La propriété qu'a un objet de différer de son image dans un miroir plan est appelée **chiralité** (du grec kheir = main).
- Un carbone asymétrique est un centre de chiralité (carbone chiral).
- Le passage d'un énantiomère à l'autre est appelé **inversion de configuration**.

IV.2.c. Configuration absolue d'un centre chiral

deux énantiomères



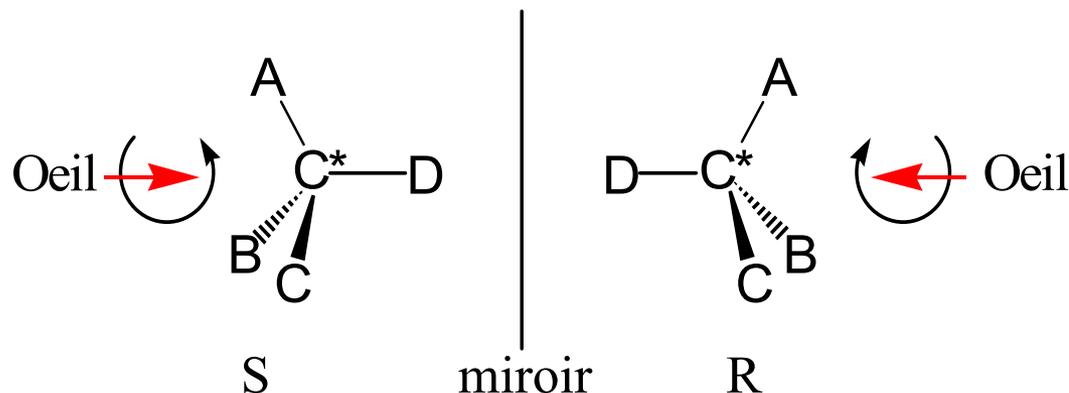
arrangement spatial différent des substituants autour du C*

On détermine la configuration absolue d'un C* à partir des règles de Cahn, Ingold et Prelog (1966)

i) Le centre chiral est rectus (R) ou sinister (S)

- Les 4 substituants d'un C* sont classés dans un ordre prioritaire, $A > B > C > D$ à l'aide des règles séquentielles.
- Convention d'observation : l'œil regarde le C* dans l'axe C*-D (à l'opposé de D)

Chap. IV : Isomérisation et stéréoisomérisation



Si l'observateur voit la séquence :

A B C dans le sens des aiguilles d'une montre \Rightarrow C* configuration R

A B C dans le sens inverse des aiguilles d'une montre \Rightarrow C* configuration S

ii) Les règles séquentielles

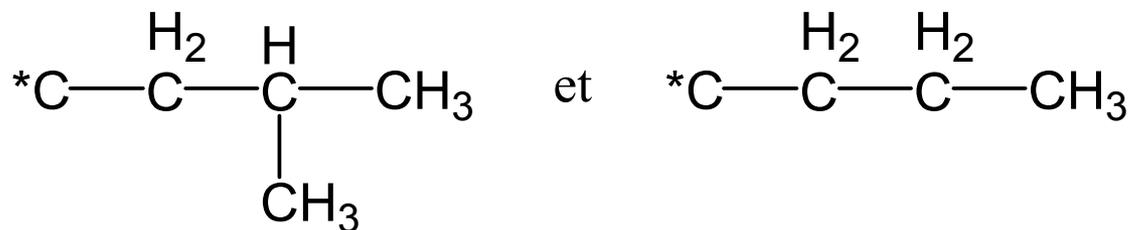
Règle n°1 : Un atome substituant de numéro atomique élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible.



Chap. IV : Isomérisation et stéréoisomérisation

Règle n°2 : Si deux atomes directement liés au C* (dits de 1^{er} rang) ont même priorité, on passe aux atomes qui leur sont liés (atomes de 2nd rang) et ainsi de suite le long des chaînes **jusqu'à ce que l'on atteigne une différence.**

Ex :

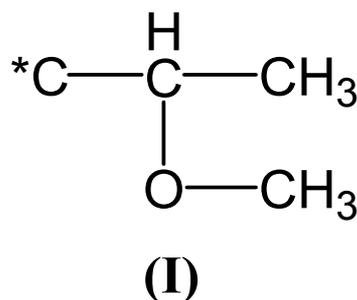


1^{er} carbone C(C,H,H) et C(C,H,H) \Rightarrow même priorité

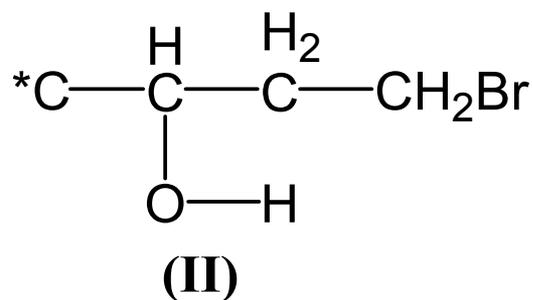
2^{ème} carbone C(C,C,H) et C(C,H,H)
 \Rightarrow la série 661(C,C,H) est prioritaire par rapport à 611 (C,H,H)

Règle n°3 : Si le long d'une chaîne on atteint une « bifurcation » on choisit la « route prioritaire ».

Ex :



et



- Au 1^{er} rang : C(O,C,H) à C(C,O,H) \Rightarrow même priorité
- Au 2^{ème} rang : O prioritaire sur C et H \Rightarrow On choisit la bifurcation « O »
- On compare alors O(C) à O(H) \Rightarrow (I) est prioritaire sur (II)

Rem : la conclusion inverse aurait été tirée en comparant les 2 autres branches dans notre exemple.

IV.2.d. L'activité optique

Les deux énantiomères (I) et (II) de l'alanine ont les mêmes propriétés chimiques et mêmes propriétés physiques (fusion, moment, etc...).

Cependant leur pouvoir rotatoire (c-à-d leur action sur la lumière polarisée plane) est différent.

Rappel :

Lumière : champ électrique E perpendiculaire au champ magnétique B se propageant en ligne droite à la vitesse c (aspect ondulatoire de la lumière).

Lumière polarisée plane : champ E vibre dans une seule direction.

Chap. IV : Isomérisie et stéréoisomérisie

Quand une lumière polarisée traverse une substance dite **optiquement active**, le vecteur lumineux subit une rotation α autour de l'axe de propagation.



On distingue les substances : - dextrogyre telle que $\alpha > 0$, noté (+) ou (d)
- lévogyre telle que $\alpha < 0$, noté (-) ou (l)

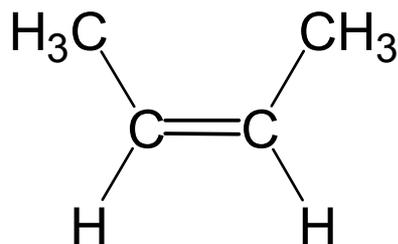
Deux énantiomères ont des **pouvoirs rotatoires opposés**

En conséquence un **mélange équimolaire de 2 énantiomères** ne dévie pas le plan de polarisation de la lumière, $\alpha = 0$ (conforme à la loi d'additivité).

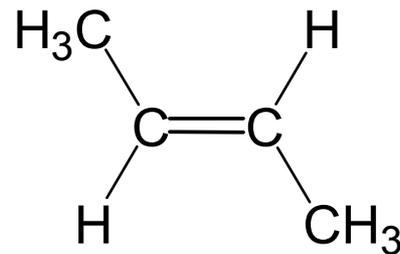
On dit que l'on a un **mélange racémique**.

IV.2. La stéréoisomérisation géométrique

1) Il existe pour le but-2-ène ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$), 2 isomères



Cis-but-2-ène
(I)



Trans-but-2-ène
(II)

2) (I) et (II) ne diffèrent que par la disposition spatiale des atomes.
 \Rightarrow Ceux sont des **stéréoisomères**.

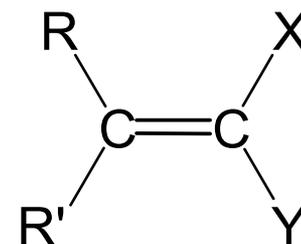
3) L'interconversion (I) – (II) nécessite la rupture de la liaison π . (I) et (II) sont donc des **stéréoisomères de configuration**. Ils sont isolables.

4) (I) et (II) ne sont pas symétriques dans un miroir, donc pas énantiomères. Des stéréoisomères non énantiomères sont appelés **diastéréoisomères**. (I) et (II) sont des **diastéréoisomères géométriques**.

Chap. IV : Isomérisation et stéréoisomérisation

NOMENCLATURE Z – E (cis - trans) :

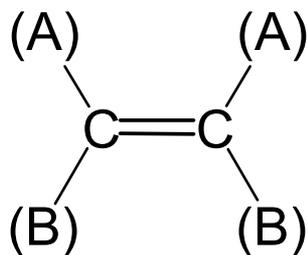
Soit la molécule dessinée dans le plan de la feuille :



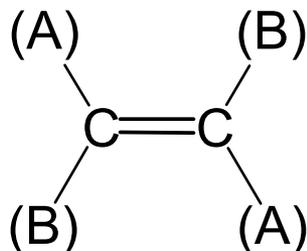
avec $R \neq R'$ et $X \neq Y$

Pour Chaque carbone de la double liaison, on classe les 2 substituants par ordre de priorité décroissante ($A > B$) selon les règles séquentielles.

Si la molécule est du type :



L'isomère est appelé Z (ou cis),
de l'allemand Zusammen (ensemble).



L'isomère est appelé E (ou trans),
de l'allemand Entgegen (opposé).

V.1. Les métaux – Le modèle des sphères dures et du gaz d'électron

V.1.a. Les propriétés des métaux

Caractéristiques mécaniques et physiques : ductilité, malléabilité

⇒ les métaux peuvent être « travaillés »

Propriétés électriques : bons conducteurs de l'électricité.

Application : Cu, Ag et Au utilisés comme conducteurs du courant

Propriétés optiques : bons réflecteurs de la lumière (la lumière ne pénètre pas le matériau)

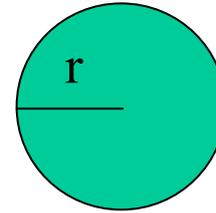
Application : Argenture des miroirs, bijoux

Propriétés thermiques : bons conducteurs de la chaleur

Application : Casseroles en Cu, Na refroidisseur de centrales nucléaires, K dans les queues des soupapes de moteur F1

V.1.b. Le modèle des sphères dures

Les atomes métalliques sont assimilables à des sphères dures de rayon r .



- Les sphères se rangent de manière ordonnée selon des **couches**.
- Les couches se superposent les unes sur les autres.
- Les forces de cohésion s'exercent uniformément dans toutes les directions (**structures de forte compacité**).
- Un ou plusieurs électrons de valence peu liés au noyau des atomes métalliques (électrons aussi appelés électrons « libres »). Ces électrons libres sont les **électrons de conduction thermique et électrique** du métal.

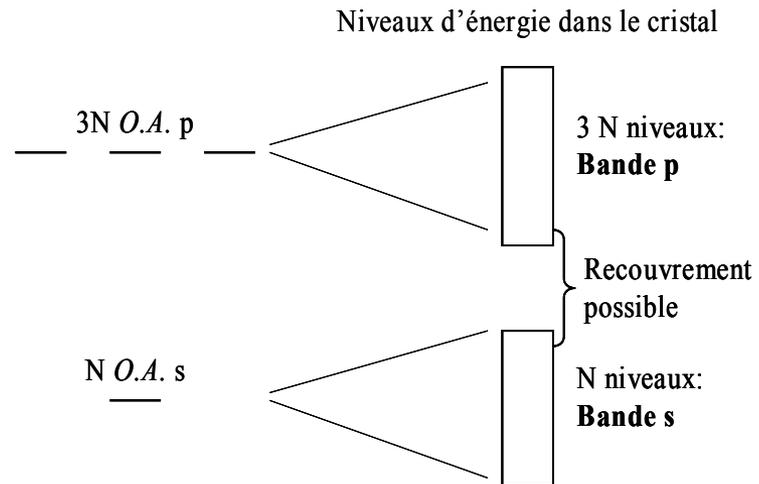
V.2. Une approche quantique de la liaison métallique - notion de bandes d'énergie

On peut appliquer aux métaux la théorie des O.M. On considère le cristal métallique comme une seule molécule formée à l'aide de N atomes.

Interactions entre O.A. s et p :

Dans la **bande s** on trouvera donc N **niveaux**, dans la **bande p** $3N$ **niveaux**.

Rem : ces bandes peuvent éventuellement se chevaucher.



La théorie des bandes permet d'expliquer les propriétés électriques des métaux

V.3. Les empilements métalliques

V.3.a. Généralités

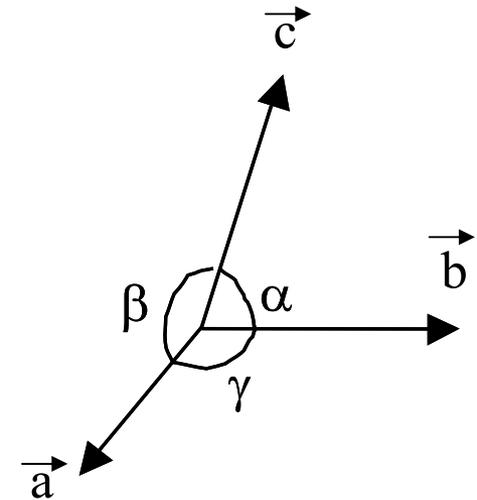
La structure d'un cristal métallique (ou non métallique) est périodique.

⇒ **répétition dans l'espace** d'une cellule de base appelée **maille élémentaire** ou motif élémentaire.

Cette maille élémentaire est nécessairement incluse dans un parallélépipède caractérisé par 6 paramètres :

3 paramètres angulaires : α , β et γ

3 paramètres linéiques : a , b et c .



La maille est constituée par un ensemble d'atomes, placés en des points, dits **nœuds** du réseau. Une translation de la maille parallèlement aux 3 directions a , b et c donne tout le cristal.

Chap. V : La liaison métallique – les cristaux métalliques

Les polyèdres de base possibles sont classés dans **les 7 systèmes** suivants :

- $a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$: cube
- $a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$: prisme droit à base carré
- $a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$: prisme droit à base rectangle
- $a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$: prisme droit à base losange
- $a \neq b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma \neq 90^\circ$: prisme droit à base parallélogramme
- $a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$: parallélépipède à faces losanges toutes identiques
- $a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$: parallélépipède quelconque

7 systèmes cristallins + réseau de Bravais :

- Primitif (**P**) : atomes aux sommets.
- Centré (**I**) : atomes aux sommets et au centre.
- Faces Centrées (**F**) : atomes aux sommets et au centre des faces.
- 2 Faces centrées (**C**) : atomes aux sommets et au milieu de seulement 2 faces opposées du polyèdre.

Au total on compte **14 réseaux**, appelés réseaux de **BRAVAIS**.

V.3.b. Etudes de 4 réseaux : Cubique (C), Cubique Centré (CC), Cubique à Faces Centrées (CFC) et hexagonal Compact (HC)

Def: On appelle coordination pour un atome, le nombre total d'atomes voisins tangents à cet atome

Rem : L'étude des modes d'empilement fait apparaître beaucoup de vide, environ 26% dans les structures HC et CFC.

Def: L'espace non occupé par les atomes forme des petites cavités appelées sites intersticiels (**tétraédriques, octaédriques et cubiques**).

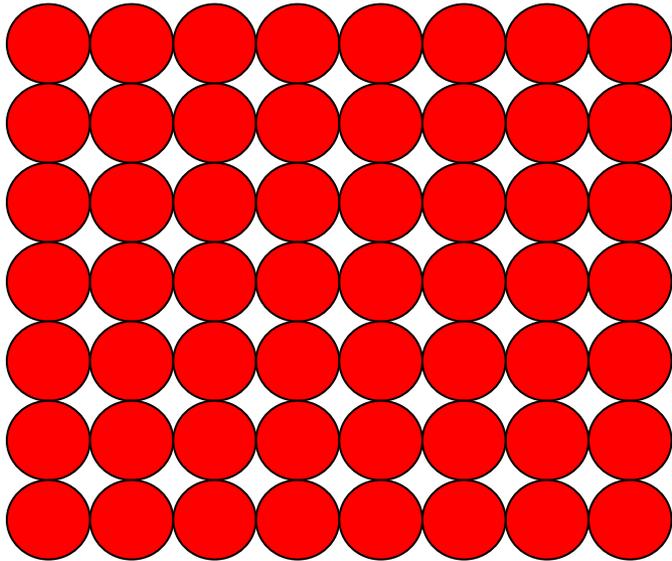
Def: Compacité = volume occupé par tous les atomes / volume de la maille (on se place dans l'hypothèse des sphères rigides tangentes entre elles)

On assimile chaque atome à une sphère rigide. L'empilement de lignes suivant un plan peut se faire de deux manières :

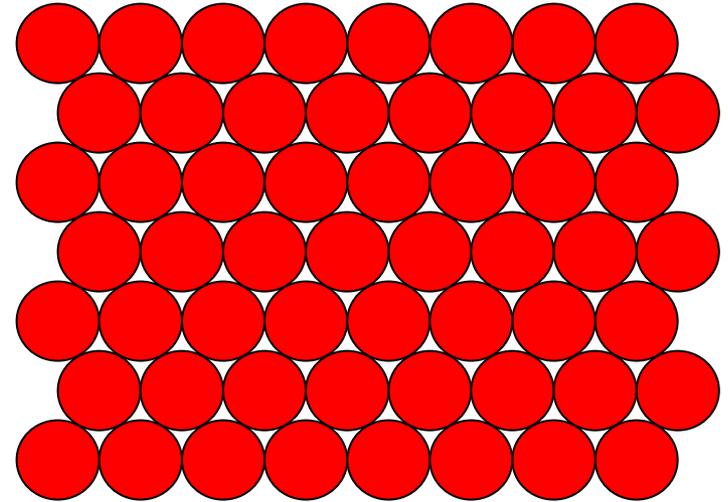
Non décalé : plan X1

Décalé : plan X2

Plan X1
non décalé



Plan X2
décalé



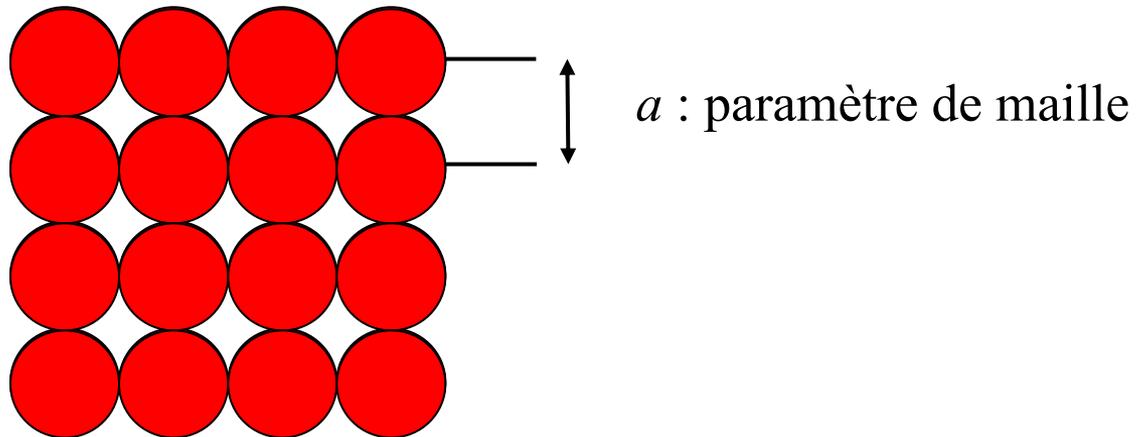
Le premier plan est appelé **plan A**.

Les sphères de la couche suivante (**plan B**) peuvent se placer, soit juste au-dessus des sphères du plan A, soit dans les « dépressions » entre les sphères.

Dans le cas des plans X_2 , il est impossible de placer systématiquement une sphère dans chacune des dépressions. Une dépression non occupée est appelée C.

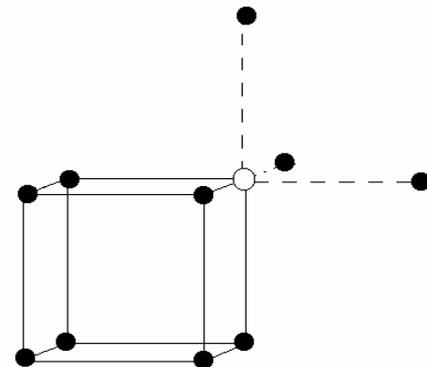
i) Cubique Simple (CS)

Il correspond à l'empilement A1-A1-A1... Le motif de base est un cube dont les sommets sont occupés par des atomes. Chaque atome possède 6 voisins.



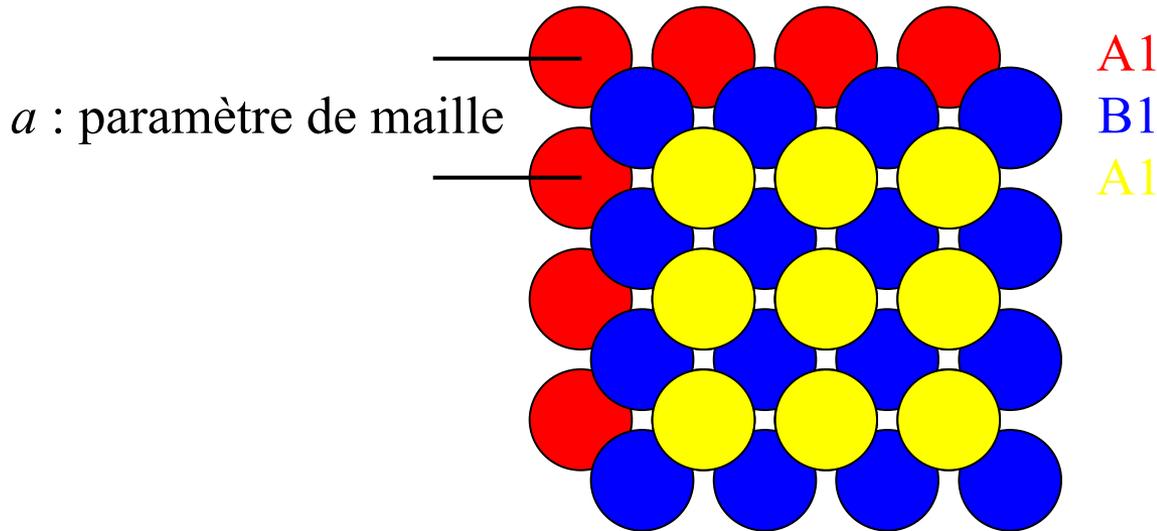
Le nombre d'atomes par maille se calcule de la façon suivante : dans la maille il y a 8 atomes qui sont partagés entre 8 mailles différentes

$\Rightarrow 8 \cdot (1/8) = 1$ équivalent atome par maille.



ii) Cubique Centré (CC)

Correspond à un empilement avec décalage de deux couches identiques X1 :
A1-B1-A1-B1-A1...

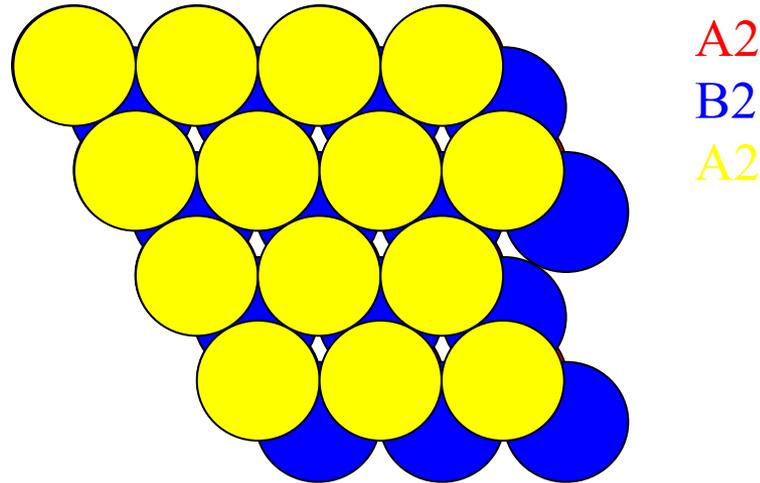


Les atomes ne sont pas tangents entre eux, ni dans les plans A_1 , ni dans les plans B_1 . Les atomes sont tangents suivant la diagonale d'un cube. Chaque atome possède 8 voisins.

On a 8 atomes aux sommets du cube, partagés entre 8 mailles, plus un atome au centre du cube $\Rightarrow 8 \cdot (1/8) + 1 = 2$ atomes équivalents par maille.

iii) Hexagonal Compact (HC)

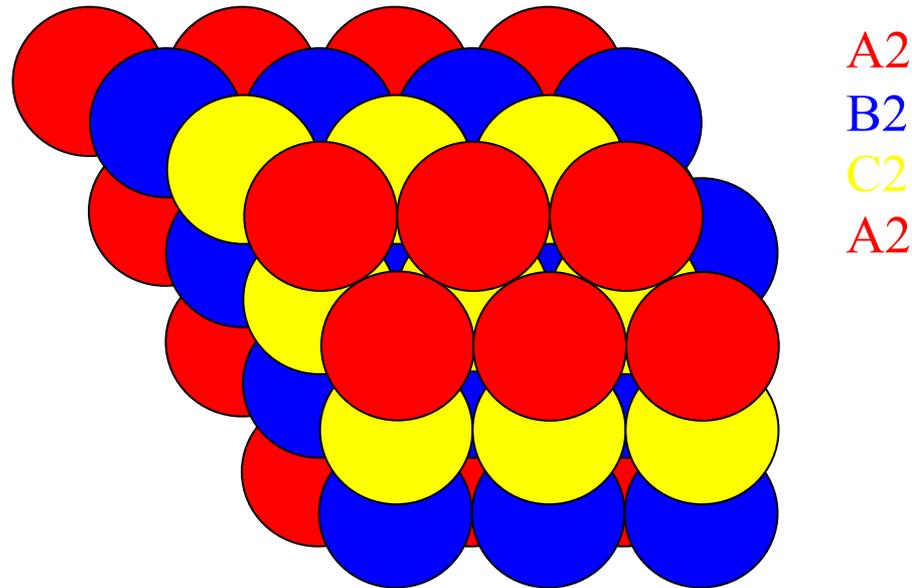
Correspond à un empilement avec décalage de 2 couches identiques
X2 : type A2-B2-A2-B2-...



La maille primitive est déterminée par un prisme droit à base losange.
Il existe une maille hexagonale trois fois plus grande que la maille élémentaire.
Le nombre d'atomes par maille se déduit simplement : $8 \cdot (1/8) + 1 = 2$ atomes par maille.

iv) Cubique à faces centrées (CFC)

Correspond à un empilement avec décalage de 3 couches identiques X2 :
type A2-B2-C2-A2-B2-C2...



En suivant une vue bien précise (voir en T.P.) on s'aperçoit que la structure ainsi réalisée correspond à une structure du type cubique. Les centres des six faces du cube sont occupés par des sphères.

VI.1. La liaison ionique

$\Delta\chi$ entre 2 atomes associés augmente \Rightarrow charges partielles ($-\delta$ et $+\delta$) de plus en plus grandes.

Si $\Delta\chi > 2$ on a séparation de charge $\Leftrightarrow \delta = |e|$

Ex : NaCl $\Delta\chi = 2,1 \Rightarrow$ il y a quasi transfert d'un électron de l'atome de Na vers l'atome de Cl (vérifié expérimentalement).

Apparition d'ions \mathbf{Na}^+ et d'ions $\mathbf{Cl}^- \Rightarrow \mathbf{r}^+$ et \mathbf{r}^- pour les 2 ions.

Forces électrostatiques \Rightarrow **liaison ionique**.

(pas une liaison covalente)

L'écriture NaCl (**stoechiométrie** du cristal ionique) traduit

l'électroneutralité du composé ionique

(la notion de molécule n'a plus de sens).

La liaison ionique est comme la liaison de covalence une **liaison forte**. Elle se manifeste par des températures de fusion élevées.

VI.2. Structure des cristaux ioniques

VI.2.a. Généralités

Def : Un cristal ionique est un assemblage **électriquement neutre** de **cations** (ions positifs) et d'**anions** (ions négatifs), constituants chacun un réseau **régulier**, c'est-à-dire **cristallin**.

La formule bilan du composé ionique est toujours électriquement neutre.

Modèle des sphères dures : En général les anions (A^-) sont plus gros que les cations (C^+). Les cations viennent se placer dans les sites intersticiels laissés vacants par les anions.

Règles de formation des cristaux ioniques quand $r^+/r^- < 1$:

- *Chaque ion s'entoure du **maximum d'ions de signe opposé**.*
- *Selon la valeur du rapport r^+/r^- **la coordinence peut être 8, 6, 4, 3, ou 2.***

Quand $r^+/r^- \uparrow$ la coordinence \uparrow (pour un même anion, plus le cation est gros, plus $r^+/r^- \uparrow$, plus le nombre d'anions susceptibles de lui être tangents \uparrow , le cation offrant plus de place autour de lui).
- ***Il y a toujours tangence entre le cation et les anions qui l'entourent***
(tangence mixte).
- ***Il n'y a pas en général tangence entre les anions qui entourent le cation.***
- *Mais quand ces anions qui entourent le cation sont tangents entre eux \Leftrightarrow **remplissage limite maximum** \Leftrightarrow **compacité maximum pour la coordinence envisagée.***

VI.2.b. Relation entre la coordinence et le rayon ionique

Le rapport r^+/r^- qui correspond au remplissage limite pour un type de coordinence détermine la valeur limite pour laquelle ce type de coordinence (environnement) peut être envisagée.

On peut ainsi remplir le tableau suivant :

Coordinence	2	3	4	6	8
Type d'environnement	linéaire	triangulaire	tétraèdre	octaèdre	cube
r^+ / r^-	0 < r^+ / r^- < 0,155	0,155 < r^+ / r^- < 0,225	0,225 < r^+ / r^- < 0,414	0,414 < r^+ / r^- < 0,732	0,732 < r^+ / r^- < 1

VI.3. Étude énergétique – énergie réticulaire

VI.3.a. Expression de l'énergie de cohésion du cristal ionique

L'énergie de cohésion : énergie d'attraction U_{att} + énergie de répulsion U_{rep} .

U_{att} : forces d'attraction entre les charges de signes contraires et forces de répulsion entre les charges de même signe.


$$U_{att} = -\frac{A|q_1||q_2|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

r la distance entre les 2 charges q_1 et q_2 de signes opposés, A la constante dite de **Madelung** qui tient compte de la géométrie du cristal ionique.

$U_{att} < 0$: énergie d'attraction

Chap. VI : La liaison ionique – les cristaux ioniques

U_{rep} est une énergie de répulsion **déstabilisante** qui provient de la non interpénétration des nuages d'électrons.

Elle augmente très vite quand r diminue.

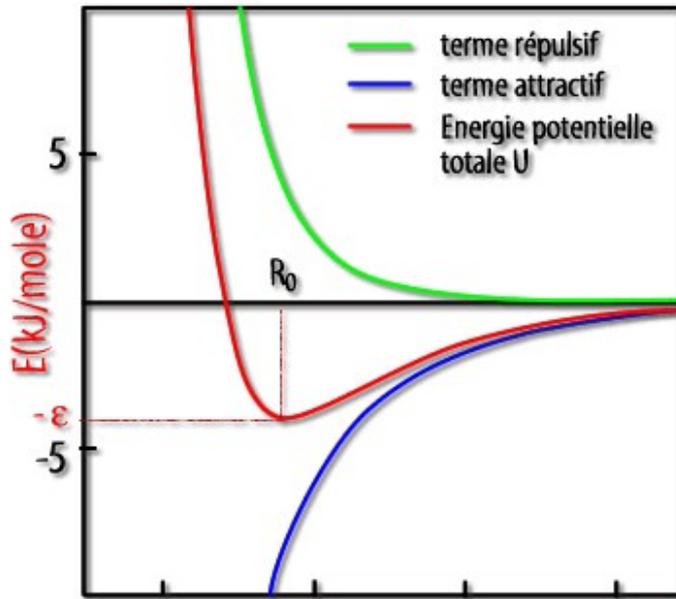


$$U_{rep} = \frac{B}{r^n}$$

B : constante positive

n : valeur supérieure à 1

$U_{rep} > 0$: énergie répulsive



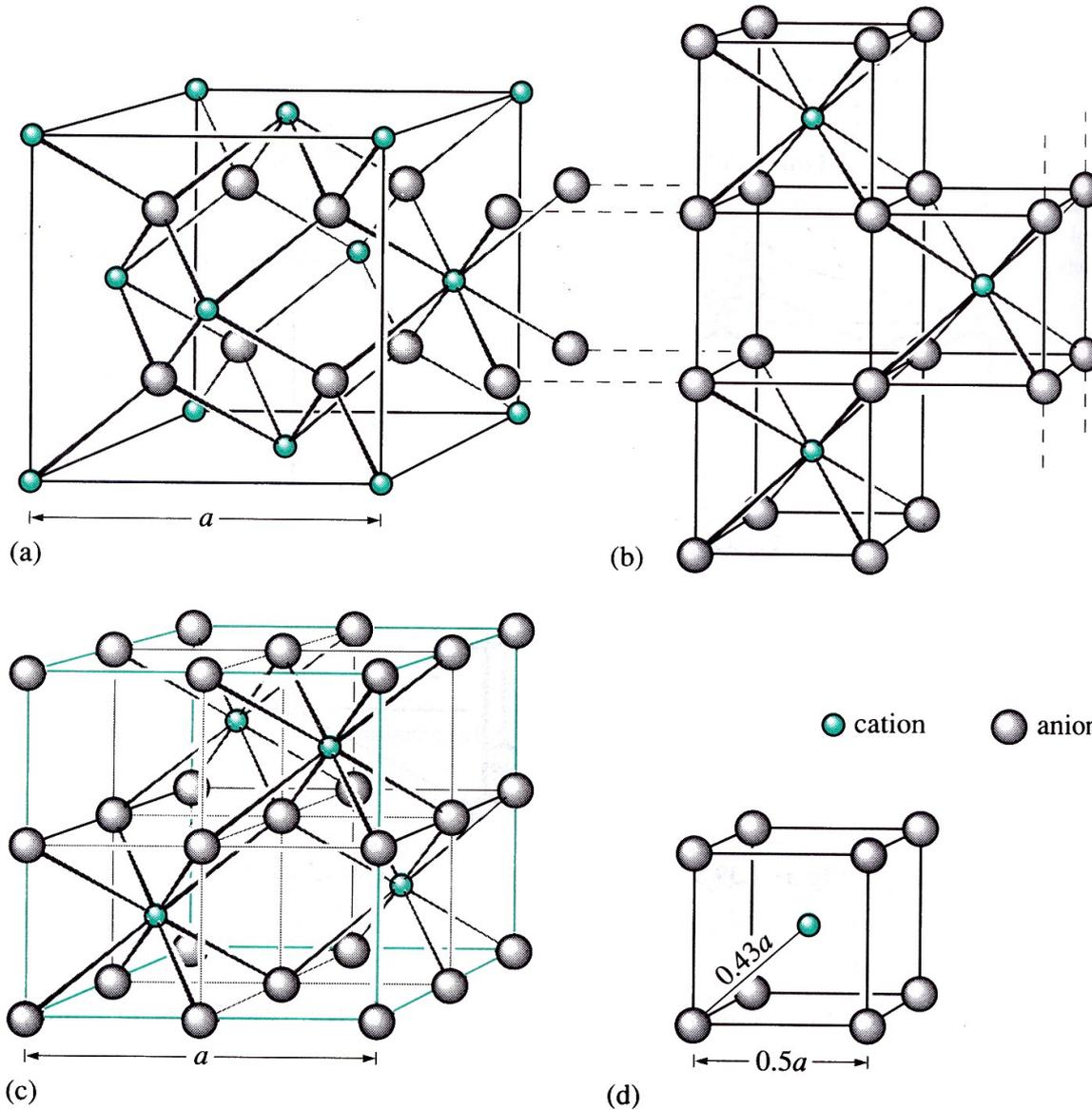
$$E_{\text{tot}} \text{ qd } r = r_0 = -\frac{A|q_1||q_2|}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right]$$

Rem : Pour exprimer cette énergie en mol¹ de composé ionique il suffit de multiplier cette énergie par le nombre d'Avogadro N.

VI.3.b. Energie réticulaire

Def : l'énergie réticulaire E_r c'est **l'énergie qu'il faut apporter au cristal ionique pour le casser et le transformer en 2 ions gazeux infiniment éloignés.** Energie réticulaire $E_r = - E_{\text{tot QD R} + r_0}$.

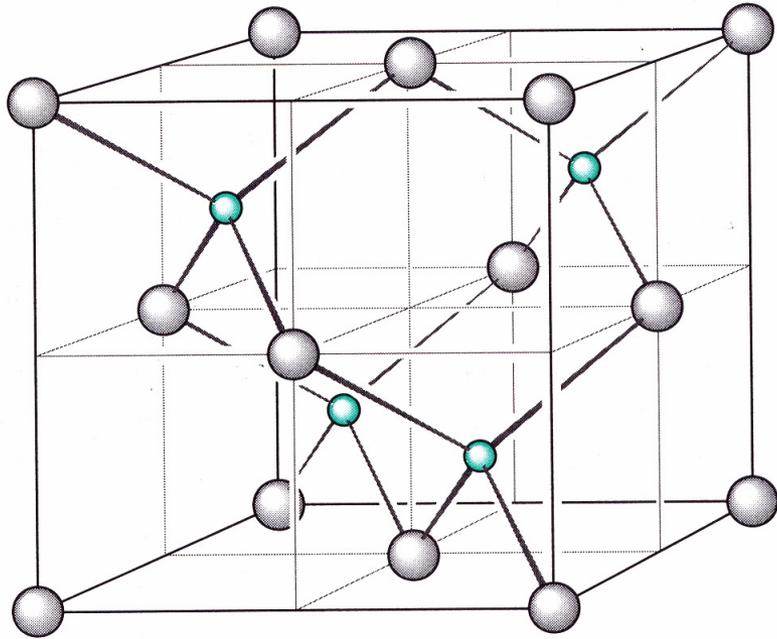
Structure de la fluorine (CaF_2)



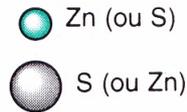
(a) maille correspondant à un empilement *cfc* de cations où les anions occupent tous les sites tétraédriques.

(b) et **(c)** même structure redessinée comme un empilement cubique simple d'anions (octant) ; la maille peut être divisée en huit de ces octants, dont un sur deux est occupé par un cation.

(d) relation entre la dimension de la maille et celle du cube simple d'anions (octant).



Structure cristalline de la variété cubique de ZnS, aussi appelée structure blende



Structure cristalline de la variété hexagonale de ZnS, aussi appelée structure würtzite

