

Chemistry of Alchemy

S C I E N C E S & H I S T O I R E

Naissance de la chimie structurale



Alain Dumon et Robert Luft


EDP
SCIENCES

Sommaire

Introduction	9
Chapitre 1. : L'émergence des formules des composés chimiques	15
Dalton, Gay-Lussac, Berzelius et les premières formules représentatives des substances chimiques	15
Atomes et molécules selon Dalton	15
La controverse Dalton - Gay-Lussac	20
Berzelius et la représentation des corps chimiques	22
Combinaison chimique et attraction électrique.....	24
Dualisme électrochimique de Berzelius et radicaux composés.....	28
La théorie des substitutions sonne le glas de la théorie dualistique.	31
Émergence de la notion d'isométrie.....	35
Chapitre 2. : De la théorie des types aux premières formules structurales.....	39
Types chimiques et théorie unitaire	39
« Théorie des types » de Dumas	39
Premières idées d'ordre structural	44
Théorie unitaire et substitution par résidus.....	48
Doubles décompositions et triomphe de la notation chimique ...	49
« Table rase » du <i>Précis de chimie organique</i> de Gerhardt.....	51
Nouvelle théorie des types et formules synoptiques	54
Seconde théorie des « types ».....	55
Gerhardt et sa théorie des « types »	58
Types condensés et types mixtes	61
Atomicité ou valence des espèces atomiques.....	63
Vues de Couper	64
Kekulé et la tétratomicité du carbone	65
Controverse à propos de l'atomicité	68
Notion de valence	69
Aspects rétrospectifs et prospectifs de la chimie vers 1860 : un bilan	69
Chapitre 3. : Représentations de la structure chimique.....	73
Représentation de l'enchaînement des atomes	73
Vues de Kekulé.....	73
Représentations structurales de Loschmidt.....	77
Théorie structurale de Butlerov	79
Notation de Crum Brown et ses aspects pédagogiques.....	82

L'insaturation et sa notation.....	87
Établissement de la formule du benzène.....	91
Proposition de Loschmidt.....	92
Théorie de Kekulé.....	93
Objections de Ladenburg et « symposium » de 1869.....	97
Théorie de Berthelot.....	99
Représentations alternatives du benzène proposées entre 1867 et 1874.....	101
Dissymétrie moléculaire et représentation des molécules dans l'espace.....	102
Travaux fondamentaux de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire.....	104
Démonstration par la géométrie descriptive de la corrélation entre la dissymétrie moléculaire et le pouvoir rotatoire.....	107
Van't Hoff publie son hypothèse du carbone tétraédrique.....	109
Accueil fait au carbone tétraédrique.....	113
La chimie dans l'espace s'étend aux composés inorganiques.....	115
Chapitre 4. : Naissance de la stéréochimie.....	119
Évolution de la notion d'isomérie.....	119
Isomérie de structure du squelette carboné.....	120
Isomérie de position de la fonction chimique.....	120
Isomérie géométrique.....	121
Isomérie de valence des systèmes conjugués.....	125
Configuration et conformation.....	127
Conventions de représentation stéréochimique.....	127
Configuration relative et configuration absolue.....	129
Règle de séquence.....	133
Chiralité et pouvoir rotatoire.....	134
Conformations moléculaires.....	136
Chapitre 5. : Électron et liaison chimique.....	143
Avancées épistémologiques et modélisation de la valence.....	145
Mendelév, les éléments et leur classification.....	145
Vers l'atome considéré comme une structure électrique.....	150
Établissement des premiers modèles de l'édifice atomique.....	153
Atome et théorie des quanta de Planck.....	156
Atome de Bohr et ses aménagements successifs.....	156
Périodicité, une illustration de la répartition du cortège électronique.....	160
Évolution du modèle de Bohr sous l'effet d'apports théoriques et expérimentaux.....	163
Liaison chimique à la lumière du modèle de Bohr.....	165
Atome vu sous l'angle de la mécanique quantique.....	171
Atome et mécanique quantique.....	171
Mécanique ondulatoire.....	172

Mécanique matricielle de Heisenberg.....	172
Interprétation probabiliste de Born et principe de complémentarité	173
Notion d'orbitale.....	174
Modèles quantiques de la liaison chimique.....	176
Méthode des liaisons de valence.....	177
Méthode des orbitales moléculaires OM	178
Représentation graphique des orbitales atomiques et moléculaires	179
Exemples d'application des théories quantiques aux problèmes structuraux chimiques.....	182
Géométrie des molécules.....	182
Électronégativité atomique et polarisation des liaisons covalentes	183
Stabilité des systèmes insaturés à liaisons multiples conjuguées	185
Densités électroniques et pôles de réactivité	186
La chimie structurale entre hier et demain	
Une revue rétro-prospective	195
Notes	199
Références bibliographiques.....	205
Brèves biographies des chimistes et physiciens cités	217

Naissance de la chimie structurale

Alain Dumon et Robert Luft

Il paraît aujourd'hui naturel d'assister devant un ordinateur à l'ébauche de la structure tridimensionnelle, hélicoïdale ou en pliage zig-zag, d'une molécule polypeptidique ; il paraît tout aussi évident de manipuler cette molécule et de l'examiner sous un angle quelconque au moyen d'un logiciel.

Et pourtant : il y a deux siècles on n'avait identifié que 34 corps simples et isolé une vingtaine d'entre eux. Au mieux on savait alors déterminer la composition centésimale de quelques dizaines de combinaisons chimiques. S'il est rare désormais de se pencher sur le chemin parcouru et sur l'accélération des découvertes, il n'en demeure pas moins que l'étude de ce processus passionnant, improbable et fondateur reste pertinent et essentiel.

La naissance de la chimie structurale retrace ainsi le cheminement plein d'embûches et de chausse-trapes parcouru depuis les travaux de RICHTER sur la stéchiométrie (1792) jusqu'à ceux réalisés de nos jours sur des structures supramoléculaires. Le développement laborieux des notions d'espèce chimique, d'atome, de molécule, d'ion, l'identification de leurs propriétés structurales et des conséquences de celles-ci sur la géométrie des molécules ont été l'objet de batailles intellectuelles mémorables. Dans le domaine structural les avancées dues à PASTEUR, KEKULÉ, VAN'T HOFF, LE BEL, FISHER, BARTON, etc. permettent aujourd'hui à l'industrie pharmaceutique de reproduire par synthèse chimique asymétrique des édifices moléculaires complexes, autrefois extraits difficilement d'organismes végétaux ou animaux. De même, les méthodes de polymérisation modernes conduisent à la création d'enchaînements moléculaires portant sur des milliers de chaînons qui sont disposés de façon stéréorégulière, isotactique ou syndiotactique.

Le chimiste fêru de l'histoire de sa discipline, l'ingénieur, l'enseignant, le doctorant ou l'étudiant en chimie trouveront dans *La naissance de la chimie structurale* de nombreux éléments de réflexion sur les entraves que rencontraient les chimistes à l'adopter de nouveaux concepts, mais aussi sur les conditions de leur réussite.

Robert Luft a été successivement chef de département de chimie à l'université de la Sarre, professeur à l'université de Poitiers, et directeur de l'Institut de Chimie de Nice-Sophia-Antipolis.

Alain Dumon a été maître de conférences à l'université de l'Adour avant d'être nommé professeur à l'IUFM d'Aquitaine lors de sa création. Il y enseigne dans le cadre de la formation des professeurs de lycées et collèges de physique-chimie.

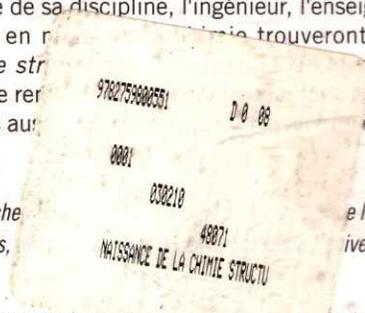


9 782759 800551

25 €

978-2-7598-0055-1

www.edpsciences.org



couverture : Eric Sault d'après portraits : © d.r.

 EDP
SCIENCES