

## Structure des molécules

La connaissance de la structure de la matière, ébauchée en Seconde, se concrétise par une modélisation des liaisons entre les atomes, au sein des molécules. Cette modélisation, dite de covalence, permet d'expliquer la géométrie des molécules et d'affiner leur comportement lors des réactions.

### 1 – De l'atome à la molécule

#### 1.1 – Electrons de valence d'un atome

La couche électronique **externe** d'un atome le délimite et conditionne sa réactivité, c'est-à-dire ses interactions avec le milieu extérieur. Les électrons de cette couche sont appelés **électrons de valence** ; ils apparaissent sur la structure électronique de l'atome.

atome	H	C	N	O
numéro atomique Z	1	6	7	8
structure électronique	(K) <sup>1</sup>	(K) <sup>2</sup> (L) <sup>4</sup>	(K) <sup>2</sup> (L) <sup>5</sup>	(K) <sup>2</sup> (L) <sup>6</sup>
nombre d'électrons de valence	1	4	5	6

On rappelle que le numéro atomique Z donne le nombre de protons dans le noyau de l'atome ; l'atome étant électriquement neutre, il possède autant d'électrons (négatifs) que de protons (positifs). Ces électrons se répartissent autour du noyau en couches ; chaque couche de numéro n ne peut pas détenir plus de  $2n^2$  électrons. La couche  $n = 1$ , ou couche K (de l'anglais *kernel*, noyau), est la plus proche du noyau et compte au maximum  $2 \times 1^2 = 2$  électrons ; la couche suivante,  $n = 2$  ou couche L, compte au maximum  $2 \times 2^2 = 8$  électrons. Les électrons de l'atome se répartissent d'abord dans la première couche puis dans la seconde lorsque la première est remplie, et ainsi de suite. La dernière couche contenant des électrons est appelée couche externe ou couche de valence : délimitant l'atome, elle conditionne également sa réactivité, c'est-à-dire ses interactions avec le milieu extérieur (formation d'ions ou de molécules).

#### 1.2 – Formule de Lewis d'une molécule

Les électrons de valence d'une molécule sont les électrons de valence des atomes qui la constituent.

Au XX<sup>ème</sup> siècle, le chimiste américain Gilbert Lewis (1875-1946) a proposé un modèle de **partage** d'une paire d'électrons pour interpréter la liaison covalente entre deux atomes.

La formule de Lewis d'une molécule est la représentation des atomes qui la constituent et de ses électrons de valence regroupés en **doublets** représentés par des tirets.

#### Doublets liants et non liants

Une liaison covalente entre deux atomes est assurée par la mise en commun de deux électrons de valence des atomes ; la liaison est symbolisée par un tiret, qui représente le doublet d'électrons de valence mis en commun, appelé **doublet liant**.

Par exemple, dans la formule de Lewis de la molécule d'eau, deux liaisons covalentes O–H sont représentées. Les points rouges représentent les électrons de valence.



Les électrons de valence qui ne sont pas engagés dans les liaisons covalentes sont regroupés en **doublets non liants**.



#### Liaisons multiples

Certains atomes sont liés entre eux par plusieurs doublets liants : les liaisons entre atomes peuvent être simples, doubles ou triples.

C'est le cas, par exemple, dans les molécules de dioxygène  $O_2$ , de diazote  $N_2$  ou encore de dioxyde de carbone  $CO_2$ .



### 1.3 – Analyse des formules de Lewis

#### La règle de l'octet

En observant plusieurs formules de Lewis, on constate qu'à l'exception de l'hydrogène, les atomes sont toujours entourés de quatre doublets d'électrons de valence : cet ensemble de huit électrons est appelé « octet », et l'observation confirme une règle appelée **règle de l'octet**.

Les éléments des périodes 2 et 3 de la classification périodique sont entourés de quatre doublets d'électrons de valence, soit huit électrons de valence, comme le néon  $((K)^2 (L)^8)$  et l'argon  $((K)^2 (L)^8 (M)^8)$ , deux gaz nobles chimiquement inertes.

#### Règle du duet

L'atome d'hydrogène ne possède qu'un seul électron de valence. Le gaz noble chimiquement inerte qui lui succède dans la classification est l'hélium He, de structure  $(K)^2$ . L'atome d'hydrogène n'établit qu'une seule liaison covalente, de manière à posséder un doublet ou duet d'électrons de valence, comme l'hélium. On parle alors de **règle du duet**.

**Remarque :** en Seconde, nous avons vu que ces règles permettent de déterminer quels sont les ions monoatomiques formés par les atomes. Par exemple, l'atome de sodium ( $Z = 11$ ) a une structure électronique en  $(K)2 (L)8 (M)1$  : pour respecter la règle de l'octet, il a tendance à se séparer de son électron externe ; il ne lui reste alors plus que 10 électrons négatifs, contre 11 protons positifs dans son noyau : il forme alors l'ion  $Na^+$ .

Les règles de l'octet et du duet permettent également d'expliquer les molécules formées par les atomes, et plus particulièrement le nombre de liaisons covalentes qu'ils sont susceptibles de faire.

### 1.4 – Nombre de liaisons covalentes

Prenons l'exemple de l'atome d'oxygène. Nous avons vu que cet atome forme deux liaisons covalentes et est entouré de deux doublets non liants. Or, l'oxygène possède 6 électrons de valence : il lui manque donc 2 électrons pour être entouré d'un octet. Voilà pourquoi il établit 2 liaisons covalentes et conserve 4 électrons sous forme de 2 doublets non liants.

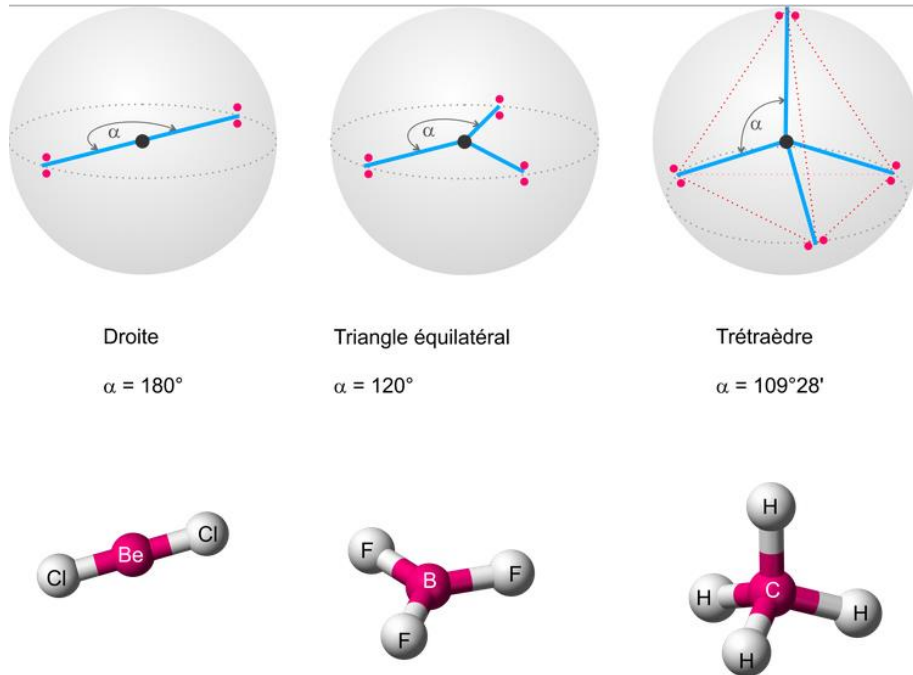
Ce type de raisonnement peut être mené pour les autres atomes.

Atome	Nombre de liaisons covalentes
H•	1
•C•	4
•N•	3
•O•	2

## 2 – Géométrie des molécules dans l'espace

### 2.1 – Direction des doublets

La géométrie d'une molécule peut être prévue à partir de sa formule de Lewis : autour d'un atome, les doublets chargés négativement se repoussent et adoptent des directions qui leur permettent d'être éloignés au maximum les uns des autres (théorie VSEPR, Valence Shell Electron Pairs Repulsion) ; la géométrie des doublets d'un atome dépend du nombre de liaisons et de doublets non liants entourant l'atome.



Une fois les directions des doublets déterminées, il faut positionner les atomes aux extrémités des liaisons.

### 2.2 – Géométrie des molécules simples

#### Si l'atome ne porte pas de doublets non liants

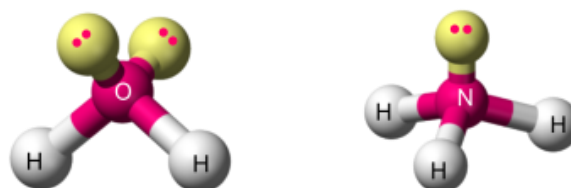
Dans la molécule de méthane  $\text{CH}_4$ , l'atome de carbone est entouré de 4 liaisons avec 4 atomes d'hydrogène : il est donc au centre d'un tétraèdre dont les atomes H sont les sommets. La géométrie de la molécule est dite tétraédrique.

Dans la molécule de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , l'atome de carbone est entouré de 2 liaisons doubles : il se trouve au milieu d'un segment dont les extrémités sont les atomes d'oxygène, la molécule est alors linéaire.

#### Si l'atome porte des doublets non liants

L'atome d'azote N de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  est entouré de trois liaisons et d'un doublet non liant : il se trouve au centre d'un tétraèdre dont seulement 3 sommets sont occupés par les atomes H : cette molécule a une géométrie pyramidale.

De la même façon, on montre que la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  est coudée.



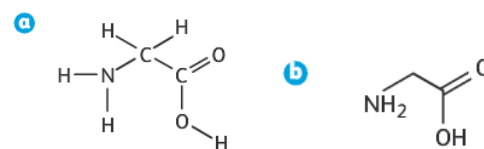
### 3 – Structure moléculaire et caractère coloré d'une espèce chimique

#### 3.1 – Rappels de structure de la matière

Les molécules de la chimie organique sont principalement constituées de carbone et d'hydrogène, ainsi que d'hétéroatomes. L'enchaînement des atomes de carbone de la molécule organique constitue son **squelette** ou **chaîne carbonée** ; on rappelle que les atomes de carbone sont *tétravalents* et qu'ils peuvent former des liaisons simples, doubles voire triples. L'hydrogène, lui, ne forme qu'une seule liaison covalente (il est *monovalent*).

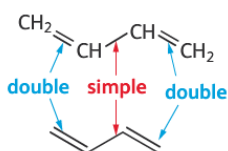
Parmi les hétéroatomes, l'oxygène forme 2 liaisons covalentes, l'azote 3 liaisons covalentes. Les atomes d'halogènes (fluor, chlore, brome, iode) ne forment qu'une seule liaison.

Pour représenter une molécule organique, la **formule brute** ne suffit pas : on utilise souvent la **formule topologique** (b) plutôt que la **formule (semi)-développée** (a), pour gagner du temps : la chaîne carbonée est représentée par une ligne brisée, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone n'apparaissent pas, et seuls les hétéroatomes sont indiqués.



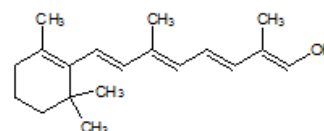
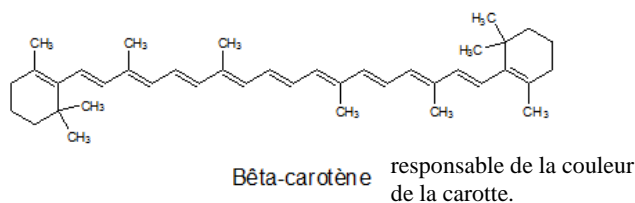
Formules semi-développée (a) et topologique (b) de la glycine, acide aminé de formule brute  $C_2H_5O_2N$ .

#### 3.2 – Molécules organiques à liaisons conjuguées

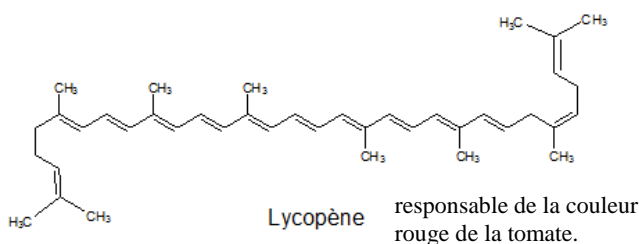


Deux doubles liaisons entre atomes sont dites **conjuguées** si elles ne sont séparées que par une liaison simple. Ainsi, un système de doubles liaisons est dit **conjugué** lorsqu'il se présente sous forme d'une alternance ininterrompue de simples et de doubles liaisons.

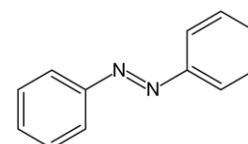
Les systèmes conjugués longs (plus de 7 doubles liaisons) constituent des **chromophores**, qui confèrent généralement une couleur aux molécules sans groupe caractéristique.



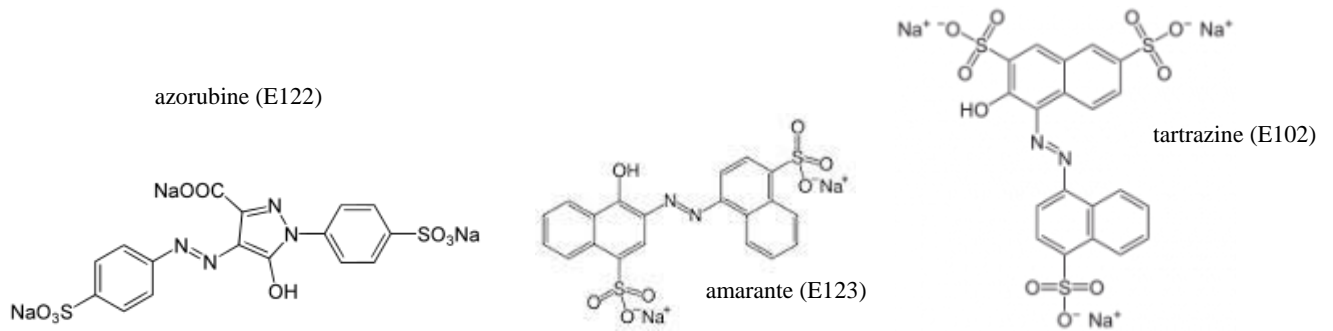
Vitamine A ou rétinol : incolore !



Il existe d'autres types de chromophores. Par exemple, les colorants azoïques présentent deux noyaux benzéniques reliés, comme l'azobenzène (rouge) ci-contre.

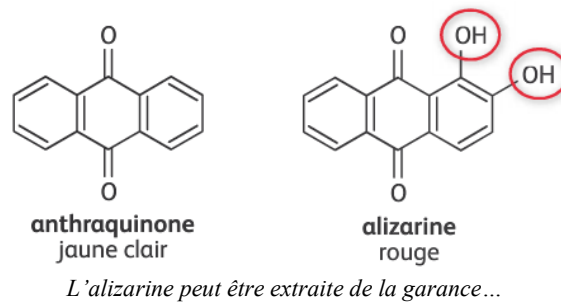


Certains sont très utilisés, notamment dans l'alimentation. C'est le cas de la tartrazine (E102) jaune, ou de l'azorubine (E122) rouge, ou encore de l'amarante (E123) pourpre (de gauche à droite ci-dessous).



### 3.3 – Rôle des groupes caractéristiques

En présence de groupes caractéristiques et/ou de cycle présentant des doubles liaisons conjuguées, une molécule possédant un système conjugué long peut colorer un matériau. La présence du groupe caractéristique dit auxochrome peut provoquer un accroissement de l'intensité de la couleur ou une modification de la couleur.



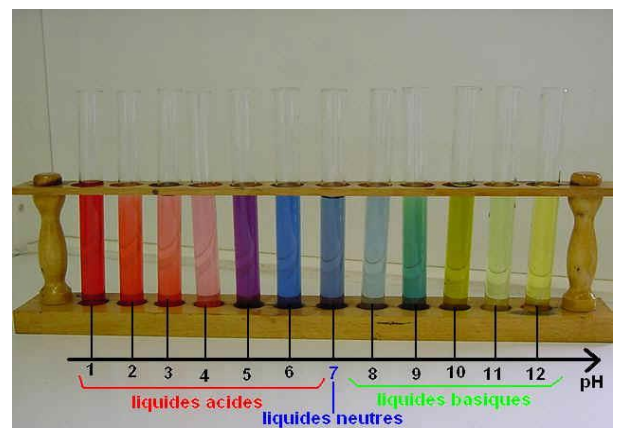
Les éléments halogènes jouent généralement un rôle auxochrome en intensifiant la couleur.

### 3.4 – Facteurs pouvant influencer sur la couleur d'un matériau

#### a) Influence du pH

De nombreux colorants, naturels ou synthétiques, ont une couleur qui dépend du pH du milieu dans lequel ils se trouvent. Généralement, leur molécule possède plusieurs groupes  $-OH$  : c'est le cas des polyphénols présents dans les jus de fruit ou de chou rouge.

Un grand nombre de ces espèces sont utilisées pour connaître la valeur du pH : ce sont des indicateurs colorés de pH.



#### b) Influence de la nature du milieu

La couleur d'un colorant solvatochrome dépend de la nature du solvant dans lequel il est solubilisé. Dans le cas d'une teinture, la nature de la fibre textile influence fortement la couleur finale du tissu.



Résultat d'une teinture cochenille sur de la laine, du coton et du nylon

Le dioxygène de l'air peut modifier les groupes caractéristiques et donc changer la couleur d'un matériau. C'est ce que l'on observe lors de l'expérience de la bouteille bleue.



D'autres matériaux changent de couleur sous l'effet d'un paramètre extérieur : ainsi, une irradiation lumineuse modifie la couleur des espèces dites photochromes utilisées dans les verres pour lunettes.

D'autres matériaux contiennent des espèces dont la couleur est sensible à une variation de température ou d'humidité. C'est ainsi qu'il existait des bibelots recouverts de chlorure de cobalt, solide qui est bleu ou rose selon les conditions d'humidité ambiante... ou bien encore des jouets thermochromes.

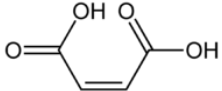
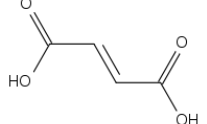


## 4 – Isomérisation Z/E

### 4.1 – Mise en évidence

Dans la molécule d'éthène  $C_2H_4$ , tous les atomes sont dans le même plan ; il n'y a pas possibilité de rotation autour de la liaison double  $C=C$ .

En remplaçant un atome d'hydrogène lié à chaque carbone par un groupe méthyle  $-CH_3$ , on obtient la molécule de but-2-ène de formule semi-développée  $CH_3-CH=CH-CH_3$ . Deux arrangements d'atomes sont alors possibles, et l'absence de rotation autour de la double liaison  $C=C$  interdit la transformation de l'un en l'autre : ces deux arrangements correspondent à deux molécules différentes, dites isomères Z/E. Ces deux molécules n'ont pas les mêmes propriétés. Ainsi, les isomères Z/E de l'acide but-2-ène-1,4-dioïque n'ont pas les mêmes températures de fusion.

Nom officiel	Nom courant	Point de fusion	Formule topologique
(Z)-acide but-2-ène-1,4-dioïque	acide maléique	131°C	
(E)-acide but-2-ène-1,4-dioïque	acide fumarique	287°C	

#### 4.2 – Identification

Pour qu'une isomérisation Z/E existe, il est nécessaire que la molécule possède une double liaison et que chaque atome engagé dans cette double liaison soit lié à deux groupes d'atomes différents.

Ainsi,  $\text{CHCl}-\text{CH}_2$  n'a pas de diastéréoisomères Z/E alors que  $\text{CHCl}-\text{CHCl}$  en a deux.

#### 4.3 – Isomérisation Z/E par voie photochimique

Le passage d'une forme à l'autre ne peut se faire que par le remplacement temporaire de la double liaison C=C par une simple liaison autour de laquelle la rotation est possible. Un apport d'énergie est nécessaire pour cela.

Lorsque cette transformation s'effectue sous l'action de la lumière, on parle d'isomérisation photochimique. C'est par exemple l'isomérisation Z/E par voie photochimique du rétinol (présent dans les cellules de la rétine) qui est à l'origine du mécanisme de la vision.

