

3 – GÉOMÉTRIE ET RÉACTIVITÉ DES MOLÉCULES

Plan du chapitre

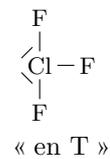
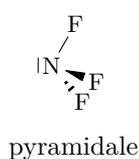
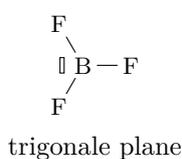
1 Géométrie des molécules	2
1.1 Théorie VSEPR et géométries courantes	2
1.2 Conséquences de la délocalisation sur la géométrie	3
2 Polarité des liaisons et des molécules	5
2.1 Polarité d'une liaison	5
2.2 Molécules apolaires et molécules polaires	6
2.3 Effet inductif	7
3 Réactivité des molécules	8
3.1 Composés radicalaires	8
3.2 Acides et bases de Lewis	8
3.3 Conséquence de la délocalisation sur la stabilité	9
3.4 Conséquence de la conjugaison sur l'interaction avec la lumière	9
Exercices	11
Travaux dirigés	14

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformation de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>C.1.2. Cohésion au sein d'entités polyatomiques : molécules et ions</p> <p>Géométrie et polarité des entités chimiques.</p> <p>Géométrie d'une molécule ou d'un ion polyatomique : modèle VSEPR. Représentation de Cram.</p> <p>Liaison polarisé, moment dipolaire, entité polaire. Pourcentage d'ionicté d'une liaison, limite de la liaison covalente localisée et du modèle de la liaison ionique.</p>	<p>Associer qualitativement la géométrie d'une entité à la minimisation de son énergie.</p> <p>Prévoir et interpréter les structures de type AX_n avec n ≤ 4 et AX_pE_q avec p + q = 3 ou 4.</p> <p>Interpréter des écarts entre les prévisions du modèle VSEPR et des données structurales.</p> <p>Prévoir l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent d'une molécule ou d'un ion et représenter, le cas échéant, la direction et le sens du moment dipolaire.</p> <p>Déduire de l'électronéutralité de la matière la stœchiométrie d'un solide ionique.</p>

1 Géométrie des molécules

Comment expliquer les géométries différentes des trois molécules de même formule brute BF_3 , NF_3 et ClF_3 ?



1.1 Théorie VSEPR et géométries courantes

- Dans une molécule certaines zones ont une densité électronique forte : liaison, doublet non liant.
- Les électrons se repoussent.
- La géométrie la plus stable est telle que les paires d'électrons sont globalement les plus éloignées possibles.

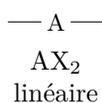
Théorie VSEPR (Valence Shell Electron Pairs Repulsion)

La géométrie autour d'un atome donné est notée AX_nE_p , avec :

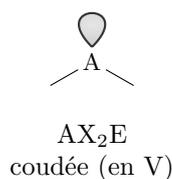
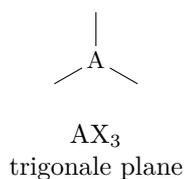
- n le nombre de voisins (donc le nombre de liaisons sans prendre en compte leurs multiplicités),
- p le nombre de doublets non liants (ou d'électrons célibataires).

la géométrie adoptée est telle que les répulsions entre les $n+p$ zones de l'espace occupées par les électrons soient minimales, autrement dit que ces zones soient les plus éloignées possible.

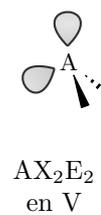
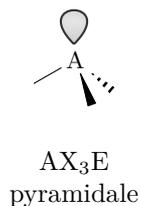
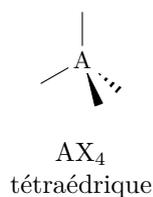
Géométrie 2



Géométrie 3

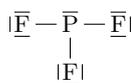


Géométrie 3

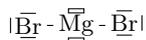


Application 1 : géométrie de molécules

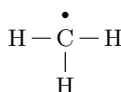
Préciser la géométrie des molécules suivantes.



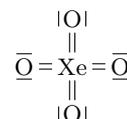
A



B



C



D

Application 2 : géométrie de molécules

Déterminer la géométrie des molécules BrF_3 , CH_2O , NOCl et PF_4^- et N_2O .

Variation autour des géométrie idéales

Les angles entre les liaisons peuvent s'écarter légèrement des valeurs idéales :

- la répulsion électronique d'une double liaison est plus forte que celle d'une simple liaison,
- la répulsion électronique d'un doublet non liant est plus forte que celle d'une simple liaison.

Comparaison de l'eau et du méthane

Dans le méthane : $(\text{CH}, \text{CH}) = 109,5^\circ$.

Dans l'eau : $(\text{OH}, \text{OH}) = 104,5^\circ$.

Application 3 : géométrie de l'éthène

Quelle est la géométrie prévue par la théorie VSEPR au niveau des atomes de carbone de la double liaison de l'éthène ? Préciser les valeurs approximatives des angles $\alpha = (\text{CC}, \text{CH})$ et $\beta = (\text{CH}, \text{CH})$.

Expérimentalement on relève les valeurs suivantes : $\alpha = 121,7^\circ$ et $\beta = 116,6^\circ$. Expliquer.

1.2 Conséquences de la délocalisation sur la géométrie

Liaisons équivalentes par mésomérie

Lorsque les liaisons d'une molécule sont équivalentes par mésomérie, la symétrie de la molécule augmente.

Exemple de l'ion phosphate

Application 4 : l'ion perchlorate

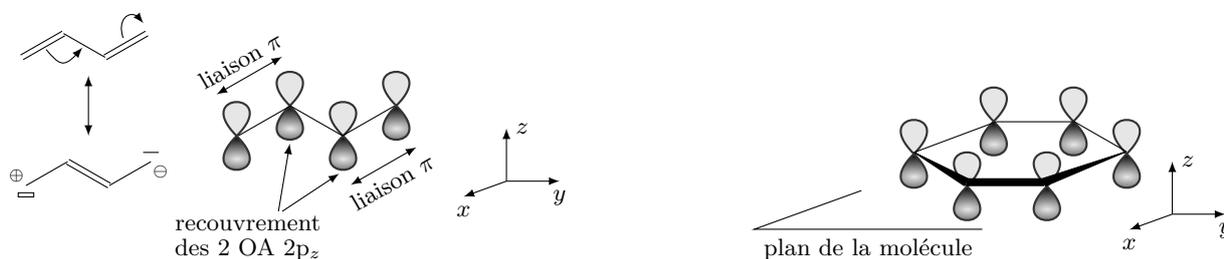
Le chlore peut s'associer à l'oxygène au sein d'édifices polyatomiques, mais les composés formés sont relativement instables. L'ion perchlorate ClO_4^- est le plus stable des oxydes de chlore. Il est utilisé sous forme de perchlorate d'ammonium NH_4ClO_4 comme explosif ou comme propergol dans les propulseurs de fusées.

Représenter les formes résonantes qui contribuent le plus à la description de la molécule.

Donner le maximum de précisions sur les caractéristiques géométriques de l'ion perchlorate.

Planéité des structures conjuguées

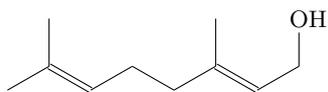
La conjugaison se fait grâce au recouvrement d'OA de type p sur des atomes voisins. Cela implique une orientation identique de ces OA p et donc une coplanarité des liaisons impliquées.



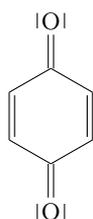
Application 5 : parties planes dans les molécules

Déterminer si les molécules suivantes comportent une partie plane, et si oui préciser laquelle :

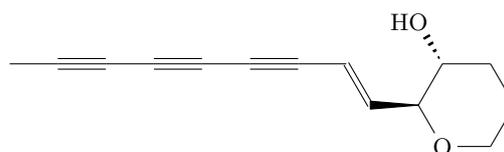
- le géraniol (**J**), responsable de l'odeur du géranium,
- la quinone (**K**),
- l'ichthyothéréol (**L**), poison entraînant des convulsions chez les mammifères, et utilisé par les Indiens d'Amazonie.



J



K



L

2 Polarité des liaisons et des molécules

2.1 Polarité d'une liaison

2.1.1 Polarisation d'une liaison disymétrique

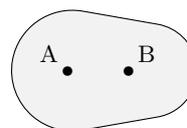
Liaison non polarisée

Dans une liaison symétrique, les électrons ont une probabilité de présence égale sur chaque atome : le « nuage électronique » est symétrique. La liaison n'est pas polarisée.



Liaison polarisée

Dans une liaison disymétrique, les électrons ont une probabilité de présence plus importante sur l'atome le plus électronégatif : le nuage électronique est déformé. La liaison est polarisée.



- L'atome le moins électronégatif a en moyenne autour de lui moins d'un électron sur les deux de la liaison.
- L'atome le plus électronégatif a en moyenne autour de lui plus d'un électron sur les deux de la liaison.

Charges partielles

Dans une liaison polarisée l'atome le moins électronégatif est porteur d'une **charge partielle** $+\delta$, avec $0 < \delta < 1$ (soit une charge $+\delta e$ en coulomb). L'atome le plus électronégatif porte une charge partielle opposée $-\delta$.

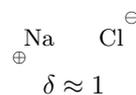
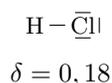
La charge partielle est la vraie charge électrique portée par les atomes.

2.1.2 Liaison iono-covalente

Le modèle de Lewis de la liaison covalente postule un partage équitable des électrons liants entre les deux atomes.

Liaison iono-covalente

Une liaison entre deux atomes peut aller d'un partage parfait des électrons (liaison parfaitement covalente) à un partage presque nul (liaison totalement ionique).



Pourcentage d'ionicté d'une liaison

On appelle **pourcentage d'ionicté** d'une liaison le rapport entre la charge partielle de ses atomes et celle qu'ils auraient si la liaison était complètement ionique. Il vaut δ .

2.1.3 Moment dipolaire d'une liaison

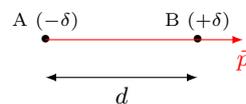
Deux charges opposées situées à une distance non nulle l'une de l'autre constituent un dipôle électrostatique. En première approximation, une liaison polarisée est un dipôle.

Définition du moment dipolaire

Une liaison polarisée de longueur d et reliant deux atomes porteurs de charges partielles opposées $\pm\delta$ est caractérisée par son moment dipolaire :

$$\vec{p} = \delta e d \vec{u}$$

avec \vec{u} un vecteur unitaire, dirigé de la charge négative vers la charge positive.



Unité du moment dipolaire

L'unité légale est le $C \cdot m$. L'unité usuelle est le **debye** D, avec : $1 D \approx 3,3 \cdot 10^{-30} C \cdot m$.

Application 6 : polarité des halogénures d'hydrogène

On donne le moment dipolaire p et la distance interatomique d de différents halogénures d'hydrogène HX à l'état gazeux.

X	F	Cl	Br	I
d (pm)	92	128	142	162
p (D)	1,83	1,08	0,82	0,44

Calculer la charge partielle des atomes dans chaque cas. Comment sont polarisées les molécules HX ?

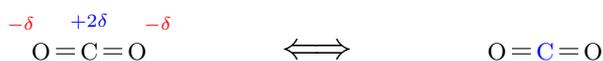
Comment évolue le pourcentage ionique des liaisons H – X lorsqu'on parcourt la famille des halogènes ? Cette évolution était-elle prévisible ?

2.2 Molécules apolaires et molécules polaires

Molécules apolaires

Une molécule est **apolaire** s'il n'y a pas de séparation de charge dans la molécule, c'est-à-dire si les **barycentres des charges positives et négatives sont confondus**.

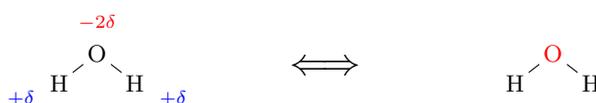
Le dioxyde de carbone est apolaire



Molécules polaires

Une molécule est **polaire** s'il y a **séparation de charge** dans la molécule, c'est-à-dire si le **barycentre des charges positives n'est pas confondu avec celui des charges négatives**.

L'eau est polaire



Application 7 : polarité des molécules

Établir la formule de Lewis des composés suivants, et préciser ceux qui sont polaires. Indiquer, le cas échéant, l'orientation du moment dipolaire global de la molécule. Pour SF₆, on pourra faire une hypothèse sur la symétrie de la molécule.

N ₂	OF ₂	SF ₆	PCl ₃	C ₂ F ₄
T	U	V	W	X

Moment dipolaire d'une molécule

Le moment dipolaire d'une molécule est :

$$\vec{p} = q d \vec{u}$$

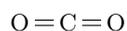
avec q la charge (en coulomb) portée par chaque barycentre, et d la distance entre eux.

Lien entre polarité de la molécule et polarité de ses liaisons

En première approximation, le moment dipolaire global \vec{p} d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires \vec{p}_j de ses L liaisons :

$$\vec{p} = \sum_{j=1}^L \vec{p}_j$$

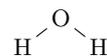
Le dioxyde de carbone est apolaire



L'eau est polaire

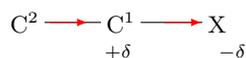
Calculer la charge partielle portée par les atomes de l'eau, connaissant :

- l'angle (OH, OH) = 104,5°,
- la longueur de liaison $d_{\text{OH}} = 95,7 \text{ pm}$,
- le moment dipolaire $p = 1,8546 \text{ D}$.



2.3 Effet inductif

Si une liaison est polarisée, l'un des atomes est déficient en électron. Il a tendance à compenser ce déficit en attirant à lui les électrons des autres liaisons qu'il engage. C'est l'effet inductif.



3 Réactivité des molécules

3.1 Composés radicalaires

Composé radicalaire

On appelle **radical** ou **composé radicalaire** une molécule qui possède au moins un **électron célibataire**.

Le monoxyde d'azote est radicalaire

Les composés radicalaires peuvent dimériser



Application 8 : oxydation et réduction de composés radicalaires

Le monoxyde d'azote peut facilement être réduit pour donner l'anion nitroxyde. Il peut facilement être oxydé pour donner le cation nitrosyle.

Proposer des formules de Lewis de ces deux ions.

3.2 Acides et bases de Lewis

Acide de Lewis

Un **acide de Lewis** est une molécule capable d'**accepter un doublet d'électrons**; c'est donc une molécule qui **possède une lacune électronique**.

Base de Lewis

Une **base de Lewis** est une molécule capable de **céder un doublet d'électrons**. Elle possède donc nécessairement au moins un doublet non liant.

Réaction entre un acide et une base de Lewis

Une base de Lewis peut réagir sur un acide de Lewis par formation d'une liaison covalente.
Exemple : réaction entre l'ammoniac NH_3 et le borane BH_3 .

Application 9 : formation de AlCl_4^-

Représenter le schéma de Lewis du trichlorure d'aluminium AlCl_3 . Montrer qu'il peut réagir avec un ion chlorure Cl^- , et représenter la structure de Lewis du composé formé.
Que dire de l'évolution de la géométrie autour de l'atome d'aluminium ?

3.3 Conséquence de la délocalisation sur la stabilité

Comparaison des réactions d'hydrogénation par H_2 du but-1-ène et du butadiène en butane :

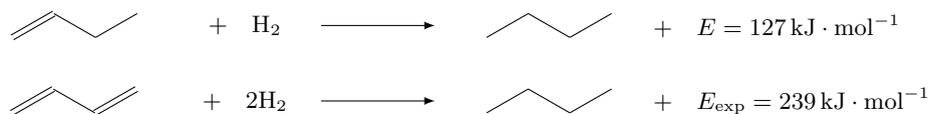
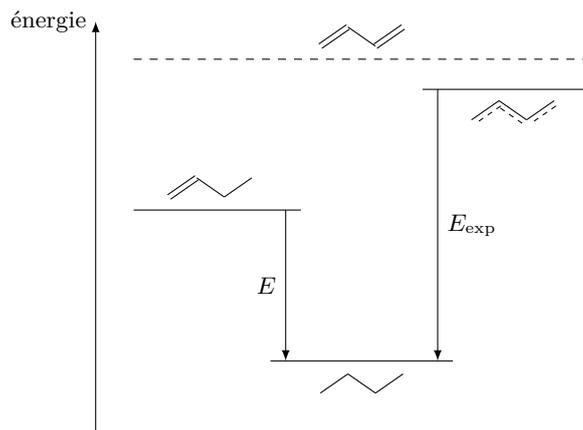


Diagramme d'énergie de ces molécules :



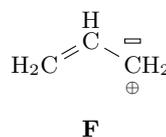
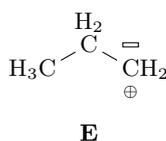
Effet stabilisant de la délocalisation

La délocalisation électronique dans une molécule est un facteur stabilisant.
Plus une molécule a de forme résonantes acceptables, plus elle est stable.

Remarque : les composés aromatiques sont particulièrement stables.

Application 10 : stabilité de carbocations

Comparer la stabilité du cation allyle **F** et du cation propyle **E**.

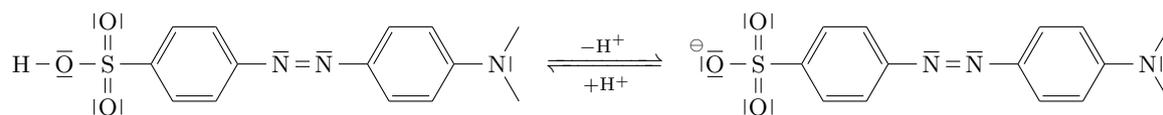


3.4 Conséquence de la conjugaison sur l'interaction avec la lumière

Conjugaison et absorption de la lumière

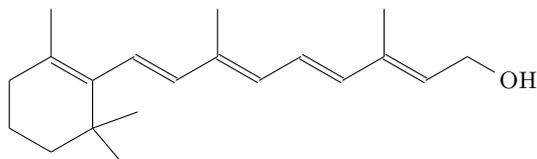
Lorsqu'il y a un nombre important de doublets π conjugués, les molécules absorbent dans l'UV ou le visible. La longueur d'onde absorbée est d'autant plus longue que le nombre de doublets conjugués augmente.

Exemple de l'héliantine.



Application 11 : le rétinol

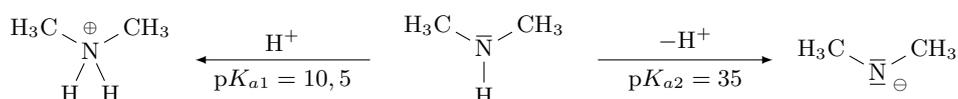
Dans le phénomène de la vision, la molécule impliquée est la rhodopsine, constituée d'une protéine, l'opsine, et d'une molécule issue de la vitamine A, le (11Z)-rétinal, ci-dessous. Justifier que le rétinol absorbe dans le domaine visible.



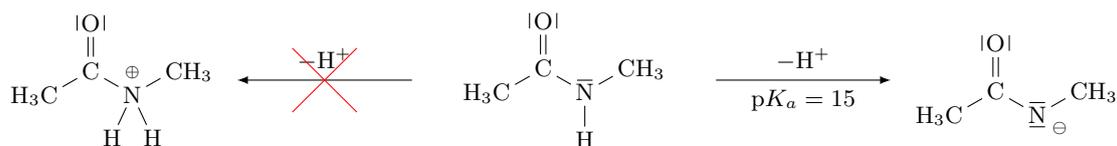
3.4.1 Conséquences sur la réactivité : propriétés acido-basiques de composés azotés

Les conséquences de la conjugaison (et de l'aromaticité) sur la réactivité sont innombrables. Exemple des propriétés acido-basiques comparées de deux composés azotés.

La N,N-diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ est une bonne base ($\text{p}K_{a1} \approx 10,5$) et un très mauvais acide ($\text{p}K_{a2} \approx 35$) :



Le N-méthyléthamide $\text{CH}_3\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$ n'a pas de propriétés basiques et est nettement plus acide qu'une amine ($\text{p}K_a \approx 15$) :

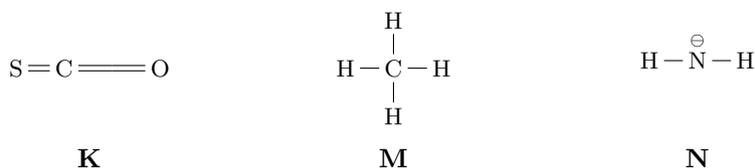


Exercices

Application du cours

Exercice 1 : géométrie en théorie VSEPR

Donner la géométrie en théorie VSEPR des composés dont la formule de Lewis (à compléter) est représentée ci-dessous.



Exercice 2 : l'ion cyanure et le cyanure d'hydrogène

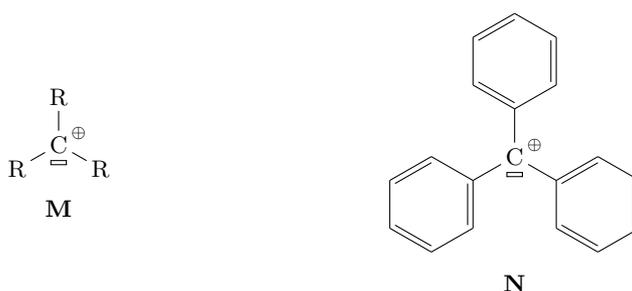
1. Donner la formule de Lewis de la molécule de cyanure d'hydrogène (HCN).
2. En solution aqueuse, le cyanure d'hydrogène est appelé l'acide cyanhydrique ; il appartient au couple acide-base HCN/CN⁻. Déduire de la question précédente la représentation de Lewis de l'ion cyanure CN⁻.

Exercice 3 : structure du borane en solution dans l'éther

1. Donner les formules de Lewis du borane BH₃ et de l'éthoxyéthane (C₂H₅)₂O.
2. Écrire la formule du composé (qualifié d'« adduit de Lewis ») qui se forme lorsque ces deux composés sont mis en présence.

Exercice 4 : stabilisation de carbocation

1. On considère le carbocation **M**, où le groupe noté R est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle C_nH_{2n+1}. Justifier que ce carbocation soit *a priori* instable.
2. Justifier que le carbocation **N** soit stable au point de pouvoir être isolé.



Entrainement

élément	H	C	Si	Cl	Br	I
électronégativité χ	2,2	2,5	1,9	3,2	3,0	2,7

TABLE 1 – Électronégativité de quelques éléments.

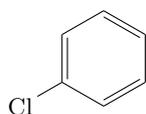
Exercice 5 : moments dipolaires des halogénures d'hydrogène

En utilisant les données suivantes et les valeurs des électronégativités proposées en fin d'énoncé, proposer une évaluation du moment dipolaire du bromure d'hydrogène.

molécule	HCl	HBr	HI
p (en D)	1,08	?	0,42

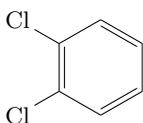
Exercice 6 : additivité des moments dipolaires

Le monochlorobenzène possède un moment dipolaire de 1,57 D. En utilisant cette valeur, proposer une méthode de calcul permettant d'évaluer les moments dipolaires des trois isomères du dichlorobenzène, qui sont toutes des molécules planes. Comparer aux valeurs expérimentales précisées dans le tableau ci-dessous.



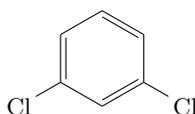
monochlorobenzène

$$p = 1,57 \text{ D}$$



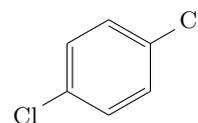
ortho-dichlorobenzène

$$p = 2,25 \text{ D}$$



méta-dichlorobenzène

$$p = 1,48 \text{ D}$$



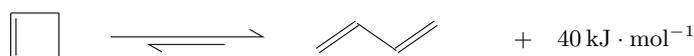
para-dichlorobenzène

Exercice 7 : chimie organique du silicium

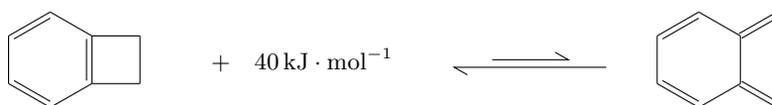
On lit parfois qu'on peut imaginer une « chimie organique » du silicium, élément qui se trouve sous le carbone dans la classification périodique. En considérant les polarités des liaisons C – H et Si – H, discuter la pertinence de cette affirmation. Indice¹.

Exercice 8 : stabilité de molécules conjuguées

1. La réaction d'isomérisation du cyclobutène en but-1,3-diène est un équilibre nettement déplacé vers la formation du but-1,3-diène, avec libération d'environ $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Proposer une explication.



2. Expliquer pourquoi l'isomérisation du motif cyclobutène en motif butadiène est au contraire défavorable dans la réaction suivante :



Exercice 9 : énergie de résonance

On donne ci-dessous les valeurs des énergies libérées lors des réactions d'hydrogénation totale en cyclohexane du cyclohexène, du cyclohexa-1,3-diène et du benzène.

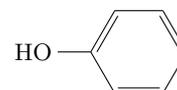
1. On pourra considérer l'action d'un nucléophile (composé susceptible de mettre en commun un de ses doublets non liant, l'eau par exemple) sur les liaisons C – H et Si – H.

cyclohexène	$E_1 = 119,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
cyclohexa-1,3-diène	$E_2 = 229,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
benzène	$E_3 = 208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Positionner ces 4 molécules sur un diagramme d'énergie.
2. Montrer que le cyclohexa-1,3-diène et le benzène sont plus stable que ce que l'énergie du cyclohexène pourrait laisser croire.
3. Estimer les énergies de résonance du cyclohex-1,3-diène et du benzène, définie comme l'énergie dont elles sont stabilisées par rapport à ce que serait leur énergie s'il n'y avait pas délocalisation. Commenter les valeurs obtenues.

Exercice 10 : acidité des alcools aromatiques

Expliquer pourquoi le phénol, dont la structure est donnée ci-contre, est acide dans l'eau ($\text{p}K_a = 10$), alors que l'éthanol est un acide indifférent.

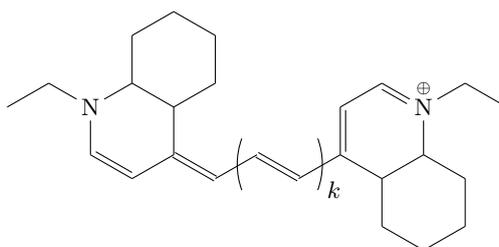


Exercice 11 : étude d'une famille de colorants

Une famille de colorants a la formule générale donnée ci-dessous, où k est un nombre entier. La coloration de ces molécules est due à l'absorption de certaines longueurs d'onde, qu'on se propose de déterminer. Le modèle utilisé est le suivant. On considère que certains électrons de la molécule sont libres de se déplacer le long d'un segment de longueur $a = (2k + 10) \times L$, où $L = 139 \text{ pm}$ est la longueur d'une liaison C - C dans ce type de molécule. La résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système montre que les énergies accessibles aux électrons π de la molécule sont de la forme :

$$E_n = \frac{h^2}{8m a^2} \times n^2$$

où $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ est la constante de Planck, $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ la masse de l'électron et n un nombre entier strictement positif.



1. Représenter les molécules correspondant à $k = 0$, $k = 1$ et $k = 2$.
2. Justifier le modèle consistant à considérer que certains électrons sont confinés sur un segment. Indice². Quels sont les électrons concernés par le modèle ? Combien y en a-t-il ? Indice³.
3. Commenter la forme que prend l'énergie de la molécule. Est-ce attendu ?
4. Calculer les longueurs d'onde d'absorption λ_k des molécules correspondant à $k = 0$, $k = 1$ et $k = 2$, dans l'hypothèse où l'absorption d'un photon serait associée à la transition d'un électron du dernier niveau occupé au premier niveau vacant. Indice⁴.
5. Comparer aux valeurs expérimentales : $\lambda_0 = 575 \text{ nm}$, $\lambda_1 = 715 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 818 \text{ nm}$. Quelle conclusion peut-on tirer de ce résultat ?

2. Écrire une forme résonante.
3. Ne pas oublier les doublets non liants.
4. Combien d'électrons peut-on mettre dans chaque niveau d'énergie ?

Travaux dirigés

Exercice 1 : géométrie et polarité de molécules

1. Quelle est la géométrie de l'ion carbonate CO_3^{2-} ? de l'ion chlorite ClO_2^- ?
2. Ces deux ions sont-ils polaires ? Si non, expliquer pourquoi ; si oui, représenter schématiquement le vecteur moment dipolaire.

Exercice 2 : polarité du monoxyde de carbone

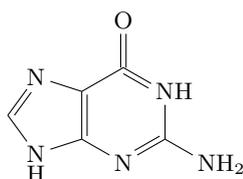
Des mesures expérimentales ont permis de déterminer les caractéristiques suivantes de la molécule de monoxyde de carbone :

- longueur de liaison : $d = 115 \text{ pm}$,
- moment dipolaire : $p = 4,95 \cdot 10^{-31} \text{ C} \cdot \text{m}$,
- sens du vecteur moment dipolaire : $\vec{p} = p \vec{u}_{\text{C} \rightarrow \text{O}}$ où $\vec{u}_{\text{C} \rightarrow \text{O}}$ est un vecteur unitaire dirigé de C vers O.

Calculer le pourcentage d'ionicité de la liaison. Comparer à l'information que donne la valeur des charges formelles.

Exercice 3 : structure électronique des bases azotée

Quel peut-on dire de la géométrie des bases azotées de l'ADN ? Quelle en est la conséquence ?



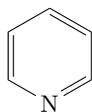
guanine



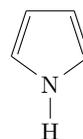
cytosine

Exercice 4 : pyridine et pyrrole

On donne ci-dessous les formules de deux amines cycliques, la pyridine et le pyrrole.



(a) pyridine



(b) pyrrole

1. Déterminer dans ces deux composés s'il y a des électrons conjugués. Si oui, les identifier.
2. Expliquer pourquoi la pyridine est une assez bonne base ($\text{p}K_a \approx 5,3$), alors que le pyrrole ne l'est pas.