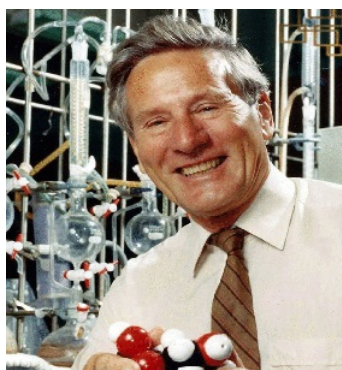


3 – GÉOMÉTRIE ET RÉACTIVITÉ DES MOLÉCULES

LA GÉOMÉTRIE des molécules organiques a été élucidée au 19^e siècle, avec la structure tétraédrique autour du carbone, seule géométrie compatible avec le phénomène de la chiralité. Curieusement, la géométrie des molécules inorganiques a été théorisée seulement vers le milieu du 20^e siècle, avec les travaux approfondis de Ronald GILLESPIE et Ronald NYHOLM et synthétisés dans une théorie qui porte leur nom. En BCPST, seul l'aspect qualitatif en sera étudié, basé sur des idées très simples purement géométriques ; la théorie complète est bien plus approfondie et repose sur des calculs de chimie quantique.

La géométrie des molécules permet de prédire la polarité des molécules, une propriété fondamentale qui gouverne les interactions électrostatiques avec les molécules ou les ions voisins, comme nous le verrons dans le chapitre sur les interactions non covalentes.

Ce chapitre est aussi l'occasion de parler de diverses propriétés des molécules, liées à leurs structures ou à l'existence d'une délocalisation électronique.



R. Gillespie

Ronald GILLESPIE (1924 - 2021)
chimiste britannique



Erich HÜCKEL (1896 - 1980)
chimiste allemand

Plan du chapitre

1 Géométrie des molécules	3
1.1 Modèle VSEPR et géométries courantes	3
1.2 Conséquences de la délocalisation sur la géométrie	6
2 Polarité des liaisons et des molécules	8
2.1 Polarité d'une liaison	8
2.2 Molécules apolaires et molécules polaires	9
2.3 Effet inductif	11
3 Réactivité des molécules	12
3.1 Composés radicalaires	12
3.2 Acides et bases de Lewis	12
3.3 Conséquence de la délocalisation sur la stabilité	13
3.4 Conséquence de la conjugaison sur l'interaction avec la lumière	14

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

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
C.1.2. Cohésion au sein d'entités polyatomiques : molécules et ions Géométrie et polarité des entités chimiques. Géométrie d'une molécule ou d'un ion polyatomique : modèle VSEPR. Représentation de Cram. 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.	Associer qualitativement la géométrie d'une entité à la minimisation de son énergie. Prévoir et interpréter les structures de type AX_n avec $n \leq 4$ et AX_pE_q avec $p + q = 3$ ou 4 . Interpréter des écarts entre les prévisions du modèle VSEPR et des données structurales. 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. Déduire de l'électronéutralité de la matière la stœchiométrie d'un solide ionique.

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :

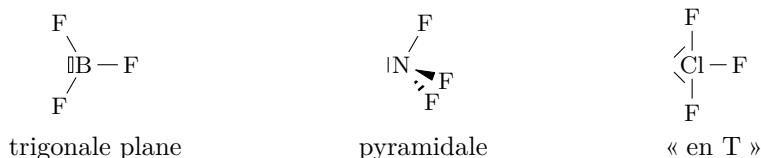


- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Géométrie des molécules

Les molécules BF_3 , NF_3 et ClF_3 ont des formules brutes analogues, mais des formules de Lewis différentes (dans les schémas ci-dessous, on a omis les trois doublets non liant sur chaque atome de fluor pour plus de clarté). Les structures spatiales de ces trois composés sont totalement différentes : BF_3 et ClF_3 sont planes, alors que NF_3 ne l'est pas. Ceci a une influence considérable sur les propriétés des molécules, par exemple sur leur polarité.



1.1 Modèle VSEPR et géométries courantes

1.1.1 Le modèle VSEPR

Le modèle VSEPR (Valence Shell Electron Pairs Repulsion, soit *répulsion des paires d'électrons de valence*), proposée par Ronald GILLESPIE en 1957, postule que la géométrie des molécules est gouvernée par la répulsion électrostatique entre les paires électroniques, qu'il s'agisse de paires d'électrons liants ou non-liants.

L'idée du modèle VSEPR est de compter combien de zones de l'espace autour d'un atome donné sont occupées par des électrons. La géométrie autour de cet atome 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 somme $n + p$ donne le nombre de directions de l'espace autour de l'atome central, qui sont occupées par des électrons.

Le modèle VSEPR pose que la géométrie adoptée est telle que les répulsions entre les $n + p$ paires électroniques soient minimales.

autrement dit les paires liantes et non liantes autour de l'atome central A se répartissent dans l'espace de sorte à se trouver globalement le plus loin possible les unes des autres. Une fois le décompte de ces zones effectué, le problème revient à de la géométrie en trois dimensions.

1.1.2 Géométries 2

La géométrie 2 se limite à un unique cas : un atome lié à deux voisins, soit de forme AX_2 dans le modèle VSEPR. La molécule adopte une **géométrie linéaire**, comme dans le cas du dioxyde de carbone.



FIGURE 1 – Géométrie AX_2 .

1.1.3 Géométries 3

La géométrie 3 correspond à deux cas possibles. Le premier cas est celui d'un atome lié à 3 voisins, soit AX_3 . C'est la géométrie du bore dans le borane BH_3 , qualifiée de **trigonale plane**. On veillera à ne pas se tromper dans le fait que la lacune électronique sur le bore correspond à une densité électronique nulle !



FIGURE 2 – Géométrie trigonale plane AX_3 .

Le second cas est celui d'un atome lié à 2 voisins et porteur d'un doublet non liant, soit AX_2E_1 . Ce dernier cas est issu du précédent en remplaçant une des liaisons par un doublet non liant, dont la place spatiale est symbolisée par un petit lobe. La géométrie est dite **coudée** ou **en V**. C'est le cas du dioxyde de soufre.



FIGURE 3 – Géométrie coudée AX_2E_1 .

1.1.4 Géométries 4

La géométrie 4 est celle d'un atome ayant 4 voisins, et correspond à celle d'un atome de carbone dans un alcane. C'est la forme AX_4 dans le modèle VSEPR, et la géométrie correspondante est **tétraédrique**, comme dans le méthane. La représentation de Cram est explicitement adaptée à cette géométrie.



FIGURE 4 – Géométrie tétraédrique AX_4 .

La géométrie AX_3E_1 s'en déduit en remplaçant une liaison par un doublet non liant. La géométrie est **pyramidale à base triangulaire**, comme pour l'azote dans l'ammoniac.



FIGURE 5 – Géométrie pyramidale à base triangulaire AX_3E_1 .

Enfin, autour d'un atome porteur de deux doublets non liant et lié à deux voisins, soit une forme AX_2E_2 , il y a une géométrie **en V** ou **coudée**, qui est issue de la géométrie tétraédrique par remplacement de deux liaisons par deux doublets non liants. C'est la géométrie autour de l'oxygène de la molécule d'eau.



FIGURE 6 – Géométrie coudée AX_2E_2 .

1.1.5 Géométries 5 et 6

Ces géométries ne sont pas au programme de BCPST. Cependant les géométries 6 sont fréquemment rencontrées en biologie, dans tous les complexes mettant en jeu un métal : la géométrie plan carré AX_4E_2 est celle d'un métal dans un hème, la géométrie pyramidale à base carrée AX_5 est celle autour de l'atome de fer dans l'hémoglobine, et la géométrie octaédrique AX_6 est celle autour de l'atome de fer dans l'hémoglobine après fixation d'une molécule de dioxygène.

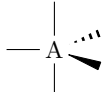
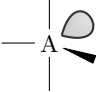
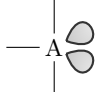
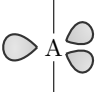



$n + m$	géométries en théorie VSEPR			
5	 <p>AX_5 bipyramide à base triangulaire</p>	 <p>AX_4E tétraèdre irrégulier</p>	 <p>AX_3E_2 en T</p>	 <p>AX_2E_3 linéaire</p>
6	 <p>AX_6 octaédrique</p>	 <p>AX_5E pyramidale à base carrée</p>	 <p>AX_4E_2 en plan carré</p>	

TABLE 1 – Géométries usuelles pour $n + m = 5$ et 6.

1.1.6 Déformations autour des géométries idéales

Les molécules qui ont des géométries analogues en théorie VSEPR ne sont pas exactement identiques, si on mesure précisément les angles entre les différentes directions. Ces différences sont dues à des effets qui ne sont pas pris en compte dans la théorie de Gillespie.

- Elle considère qu'un doublet non liant occupe le même volume dans l'espace qu'une liaison, ce qui est faux. En effet, les électrons d'une paire non liante sont localisés en moyenne plus près de l'atome que les électrons des liaisons, et induisent ainsi une répulsion accrue sur les paires électroniques voisines.
- La théorie postule que les liaisons multiples se comportent comme des liaisons simples, ce qui ne peut être vrai. En effet, la densité électronique est plus grande dans une liaison multiple que dans une liaison simple ; celle-ci repousse donc plus faiblement les paires voisines que celle-là.
- La théorie considère qu'un électron célibataire est équivalent à un doublet non liant, alors que la densité électronique est deux fois moindre.
- La théorie postule que la géométrie ne dépend pas des atomes mis en jeu, ce qui est vrai seulement en première approximation.

Un premier exemple est celui de l'influence du nombre de paires non liantes. Les molécules CH_4 , NH_3 et H_2O ont toutes quatre directions de l'espace qui sont occupées. Dans le cas idéal, les angles (AH, AH) où A est l'atome central, sont ceux d'un tétraèdre parfait ($109,5^\circ$). Les mesures expérimentales montrent que ce n'est pas le cas, sauf si les quatre directions sont parfaitement équivalentes.

molécule	CH_4	NH_3	H_2O
géométrie	AX_4	AX_3E	AX_2E_2
(AH, AH)	$109,5^\circ$	$107,3^\circ$	$104,5^\circ$

TABLE 2 – Influence du nombre de doublets non liants.

On constate dans le tableau 2 que l'angle se referme d'autant plus que le nombre de doublets non-liants augmente ; ceci est dû au fait que les électrons des doublets libres sont très proches des atomes, et repoussent donc fortement les autres paires électroniques ; de ce fait, les liaisons A-H se rapprochent l'une de l'autre.

L'influence de la nature de l'atome central est mise en évidence avec les molécules AH₃ où A est un atome de la colonne 15. Elles ont toutes la même géométrie pyramidale ; pourtant les angles de liaisons (AH, AH) varient.

molécule	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
(AH, AH)	107,3°	93,3°	91,8°	91,3°

TABLE 3 – Influence de l'atome central.

On constate que quand on descend une colonne, l'angle entre les liaisons diminue, autrement dit la pyramide se referme. Or, quand on monte la colonne 15, l'électronégativité de l'atome central augmente. De ce fait, les électrons des liaisons sont de plus en plus attirés par l'atome central et sont donc de plus en plus proches les uns des autres. La répulsion entre eux ouvre l'angle entre les liaisons.

Ce phénomène est très général dans le bloc p et se retrouve dans la série NF₃, PF₃, AsF₃ et SbF₃, ou dans la série OH₂, SH₂, SeH₂, TeH₂.

Enfin, la nature des voisins influence la géométrie. Les molécules PX₃ avec X appartenant à la colonne des halogènes, ont toutes la même géométrie pyramidale, mais des angles de liaisons (PX, PX) différents.

molécule	PCl ₃	PBr ₃	PI ₃
(PX, PX)	100,3°	101,5°	102,0°

TABLE 4 – Influence de la nature des voisins.

Quand on descend la colonne des halogènes, l'électronégativité diminue. De ce fait, les électrons des liaisons P – X sont de moins en moins attirés vers l'atome d'halogène, et sont donc de plus en plus proches de l'atome central. La répulsion entre eux augmente et ouvre l'angle au sommet.

1.2 Conséquences de la délocalisation sur la géométrie

1.2.1 Cas de liaisons équivalentes par mésomérie

Lorsque les liaisons d'une molécule sont équivalentes par mésomérie, la symétrie de la molécule augmente. Ainsi, les deux formes mésomères de la molécule d'ozone montrent que celle-ci est de géométrie parfaitement AX₂E₁, en V, avec deux liaisons de même longueur.



FIGURE 7 – Formes résonantes de la molécule d'ozone.

De la même façon, les formes résonantes de l'ion phosphate mettent en évidence que les 4 liaisons sont identiques, et que la molécule est parfaitement tétraédrique AX₄, avec des angles entre les liaisons égaux à 109,5°.

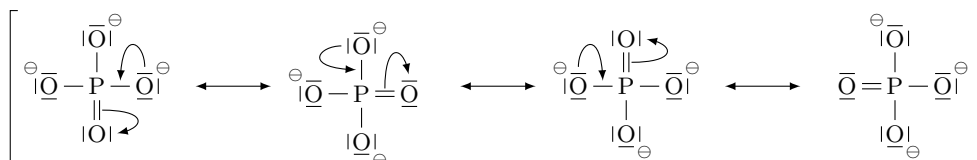


FIGURE 8 – Formes résonantes de l'ion phosphate.

1.2.2 Planéité des structures conjuguées

La délocalisation électronique n'apparait que si un déplacement des électrons concernés peut avoir lieu sur la molécule. Cela implique que des orbitales atomiques d'atomes voisins se recouvrent, c'est-à-dire soit orientées de sorte que leurs lobes aient une partie commune. En effet, il ne peut y avoir délocalisation d'un électron d'un atome vers son voisin que s'il a une probabilité de présence non négligeable au niveau des deux atomes impliqués, donc si deux orbitales atomiques, une de chaque atome, ont un volume commun non négligeable.

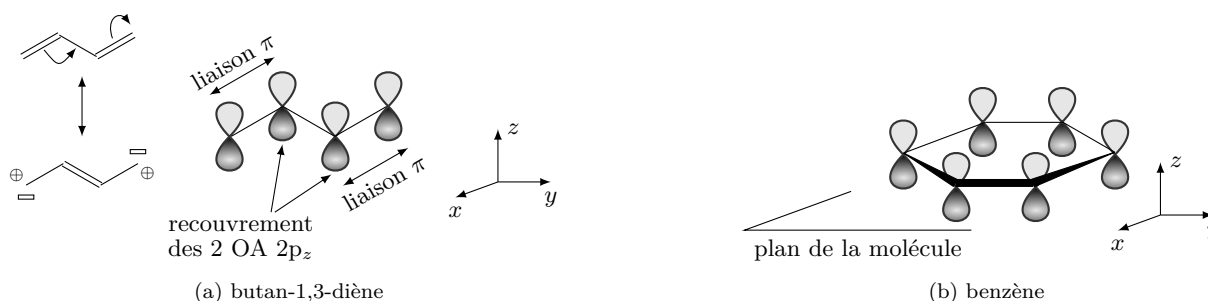


FIGURE 9 – planéité des molécules conjuguées.

Dans le cas des molécules usuelles, ces orbitales sont des orbitales de type p, par exemple les OA $2p_z$ des atomes de carbone dans le but-1,3-diène ou le benzène, où z est l'axe perpendiculaire au plan de la molécule, ou des OA $2p_z$ des atomes de carbone et de l'atome d'oxygène dans le furane. Le maximum de recouvrement entre des orbitales atomiques p est réalisé lorsque les orbitales se développent selon le même axe. Toutes les liaisons impliquées dans la délocalisation sont dans un même plan. Les quatre atomes de carbone du buta-1,3-diène sont coplanaires¹.

Dans la molécule de benzène, le recouvrement des orbitales $2p_z$ des atomes de carbone forme un anneau dans lequel les 6 électrons délocalisés peuvent circuler. On peut mettre expérimentalement en évidence ce courant électrique à l'échelle moléculaire.

1. On admettra que les orbitales se recouvrent de sorte que les lobes de même signe soient du même côté (recouvrement *liant*). La raison dépasse le cadre de ce cours, mais il faut veiller à respecter ce fait.

2 Polarité des liaisons et des molécules

2.1 Polarité d'une liaison

2.1.1 Polarisation d'une liaison disymétrique

Pour une liaison symétrique A – A (par exemple H – H), les deux atomes ont la même électronégativité. Le « **nuage électronique** », c'est-à-dire de la zone de l'espace où les électrons de la liaison ont la plus grande probabilité de se trouver, est symétrique.

Si les deux atomes d'une liaison A – B n'ont pas la même électronégativité, par exemple $\chi_A > \chi_B$, le plus électronégatif des deux, ici A, attire à lui les électrons de la liaison plus fortement que l'autre; de ce fait, le **nuage électronique est dissymétrique**. Les électrons liant ont une probabilité de présence plus importante dans le voisinage de l'atome le plus électronégatif. C'est le cas du chlorure d'hydrogène HCl, dans lequel les deux électrons liants ont une probabilité de présence plus importante autour du chlore qu'autour de l'hydrogène.

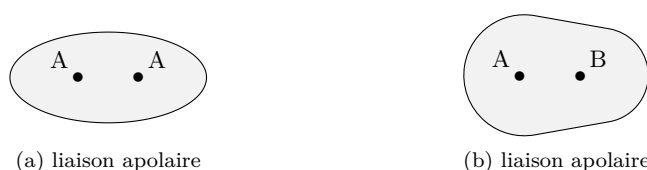


FIGURE 10 – Polarité des liaisons.

L'atome le moins électronégatif a donc en moyenne autour de lui moins d'un électron sur les deux qui constituent la liaison, c'est-à-dire qu'il est déficitaire en électron; il est alors porteur d'une **charge partielle** $+\delta e$, avec $0 < \delta < 1$. L'atome le plus électronégatif, au contraire, est excédentaire en électron et porte une charge partielle opposée $-\delta e$. On dit que la **liaison est polarisée**.

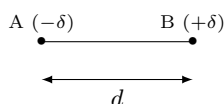


FIGURE 11 – Charges partielles.

Il ne faut pas confondre la charge partielle avec la charge formelle. La charge formelle reflète simplement un décompte des électrons de valence localisés autour de l'atome. En revanche, la charge partielle est une vraie charge, qui mesure le déficit ou l'excès moyens de charge négative sur un atome. La charge partielle est mesurable et s'exprime en coulomb.

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; c'est d'ailleurs sur ce postulat qu'est basé le calcul des charges formelles. Comme on vient de le voir, la polarisation d'une liaison rend ce partage disymétrique. En conséquence, le modèle idéal de Lewis doit être remplacé par un modèle plus général de **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), avec en théorie tous les cas intermédiaires envisageables. Par exemple, l'atome de chlore peut être impliqué dans une liaison parfaitement covalente dans le dichlore Cl₂, dans une liaison covalente polarisée dans le chlorure d'hydrogène HCl, et dans une liaison presque parfaitement ionique dans le cristal de chlorure de sodium NaCl.

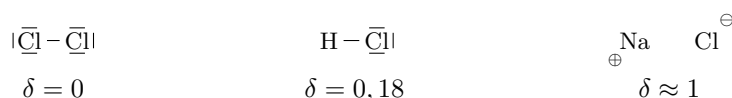


FIGURE 12 – Liaison iono-covalente engagées par le chlore.

On définit parfois le **pourcentage d'ionicté** d'une liaison comme le rapport de la charge partielle des atomes à la charge qu'ils auraient si la liaison était complètement rompue, l'atome le plus électronégatif emportant les deux électrons de la liaison. Prenons le cas de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl. La liaison est polarisée $+\delta e$ sur l'hydrogène et $-\delta e$ sur le chlore. Si la liaison était rompue, le chlore emporterait les deux électrons de la liaison, et porterait une charge $-e$, alors que l'hydrogène porterait une charge $+e$. Le pourcentage d'ionicté de la liaison est donc $\delta = 0,18$, soit 18%.

2.1.3 Moment dipolaire d'une liaison

Dans le cas d'une liaison polarisée, les deux atomes constituent un **dipôle électrostatique**, c'est-à-dire un ensemble de deux charges opposées de même valeur absolue à une distance constante l'une de l'autre. Les propriétés d'un dipôle électrostatique sont caractérisées par le **vecteur moment dipolaire**, de norme égale au produit de la charge partielle des atomes par la distance qui les sépare, dirigé selon l'axe de la liaison, et orienté par convention de la charge négative vers la charge positive :

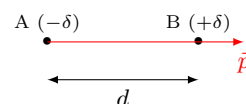


FIGURE 13 – Moment dipolaire.

$$\vec{p} = \delta e d \vec{u} \quad (1)$$

où d est la distance entre les deux atomes et \vec{u} un vecteur unitaire, dirigé de l'atome porteur de la charge partielle négative à l'atome porteur de la charge partielle positive. L'unité légale du moment dipolaire est le $C \cdot m$, mais on utilise plutôt le **debye** (symbole : D), tel que :

$$1 \text{ D} \approx \frac{10^{-29}}{3} C \cdot m$$

2.2 Molécules apolaires et molécules polaires

La molécule de dioxyde de carbone est linéaire. Du fait de l'existence d'un centre de symétrie localisé sur l'atome de carbone, le barycentre² des charges négatives portées par les atomes d'oxygène est localisé sur le carbone, lui-même barycentre des charges positives. Cela signifie que, vis-à-vis du monde extérieur, tout se passe comme si les charges négatives et les charges positives dans la molécule de dioxyde de carbone étaient positionnées au même endroit. Lorsque les **barycentres des charges opposées sont confondus**, la molécule est dite **apolaire**.

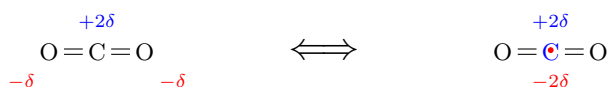


FIGURE 14 – Le dioxyde de carbone est une molécule apolaire.

Dans la molécule d'eau, le barycentre des charges positives est au milieu du segment reliant les deux atomes d'hydrogène, alors que celui des charges négatives se trouve sur l'oxygène. D'un point de vue électrostatique, une molécule d'eau se comporte donc comme un système d'une charge positive localisée entre les deux atomes d'hydrogène et une charge négative exactement opposée localisée sur l'oxygène ; le système est électriquement équivalent à un dipôle électrostatique.

2. Le barycentre de deux points est la « moyenne géométrique » de ces deux points.

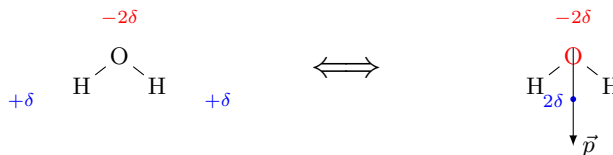


FIGURE 15 – L'eau est une molécule polaire.

Le **barycentre des charges positives n'est pas confondu avec celui des charges négatives** dans la molécule; on dit qu'il y a **séparation de charges**; la molécule est **polaire**, c'est-à-dire qu'elle présente un **moment dipolaire global** non nul, dont la droite support relie les deux barycentres, et qui est orienté du barycentre des charges négatives vers celui des charges positives.

$$\boxed{\vec{p} = q d \vec{u}} \quad (2)$$

avec q la charge (en coulomb) portée par chaque barycentre, et d la distance entre eux. En première approximation, le moment dipolaire global \vec{p} d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes les liaisons. Si la molécule comporte L liaisons, et si \vec{p}_j est le moment dipolaire de la liaison j , on a :

$$\boxed{\vec{p} = \sum_{j=1}^L \vec{p}_j} \quad (3)$$

Dans le cas de la molécule de dioxyde de carbone, les deux liaisons sont polarisées, mais leurs moments dipolaires se compensent du fait de l'existence du centre de symétrie : la molécule a un moment dipolaire global nul. En revanche, dans la molécule d'eau, les moments dipolaires des deux liaisons ne se compensent pas, et la molécule est polaire. Son moment dipolaire global vaut 1,85 D, ce qui est une valeur importante.



FIGURE 16 – Moment dipolaire de molécules comportant des liaisons polaires.

On dispose de techniques expérimentales permettant de mesurer la longueur d'une liaison covalente et les angles entre les liaisons d'une part, et de mesurer le moment dipolaire global d'une molécule. Dans le cas de la molécule d'eau, on dispose ainsi des valeurs expérimentales suivantes :

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

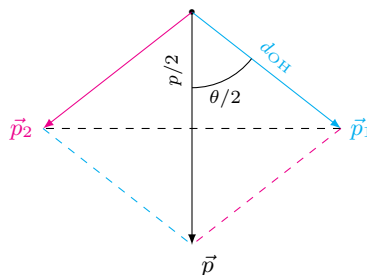


FIGURE 17 – Somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons.

Le moment dipolaire de chacune des liaisons a pour norme : $p_1 = p_2 = \delta e d_{\text{OH}}$. Par ailleurs, le moment dipolaire global p a pour norme telle que :

$$p_1 = p_2 = \frac{p}{2} \times \cos \frac{\theta}{2} \Rightarrow \delta \times e \times d_{\text{OH}} = \frac{p}{2} \times \cos \frac{\theta}{2}$$

De cette égalité, on peut extraire la valeur de la charge partielle δ :

$$\delta = \frac{p}{2 e d_{\text{OH}}} \times \cos \frac{\theta}{2} = 0,124$$

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.

Par exemple, si on considère une chaîne de trois atomes : $\text{C}^1 - \text{C}^2 - \text{X}$, où X est un atome plus électronégatif que le carbone (N, O ou un halogène par exemple). La liaison $\text{C}^2 - \text{X}$ est polarisée et le carbone C^2 est porteur d'une charge partielle $+\delta$. Afin de compenser ce déficit de charge, il attire à lui les électrons de la liaison $\text{C}^1 - \text{C}^2$. Autrement dit, la présence d'une dissymétrie du nuage électronique d'une liaison induit la dissymétrisation des nuages électroniques des liaisons voisines.

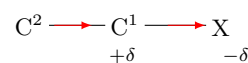


FIGURE 18 – Effet inductif.

Une différence d'électronégativité entre deux atomes constituant une liaison est ainsi responsable d'un **déplacement de charge le long des liaisons** σ de la molécule ; c'est l'**effet inductif**. Ce déplacement est symbolisé par une petite flèche au niveau de la liaison.

L'effet inductif est important en chimie organique, car il permet de prévoir de façon simple la réactivité d'un atome ou d'une liaison. Dans les alcanes, les liaisons sont quasiment apolaires, car l'électronégativité de l'hydrogène est très proche de celle du carbone. De ce fait, l'hydrogène a été choisi comme référence pour la comparaison des effets inductifs provoqués par les différentes fonctions chimiques. Un atome ou un groupe chimique est dit **inductif donneur** (noté +I) s'il peut enrichir en électron l'atome de carbone auquel il est lié, c'est-à-dire céder une partie de ses électrons. Au contraire, il est dit **inductif attracteur** (noté -I) s'il appauvrit en électron l'atome de carbone auquel il est lié³.

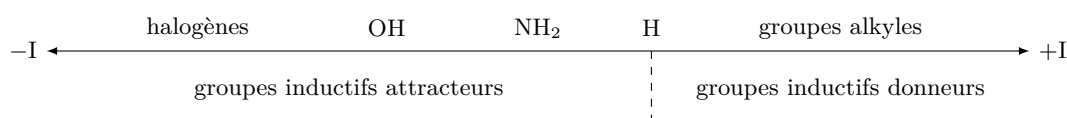


FIGURE 19 – Groupes inductifs donneurs et attracteurs.

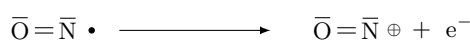
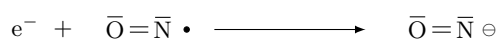
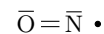
3. L'effet inductif est une notion largement empirique, mais extrêmement simple d'utilisation. On peut dorénavant calculer la charge portée par chaque atome dans une molécule, et voir son évolution lorsqu'on introduit des groupes inductifs donneurs ou attracteurs. Ces calculs sont basés sur la théorie quantique.

3 Réactivité des molécules

3.1 Composés radicalaires

On appelle **radical** ou **composé radicalaire** une molécule qui possède au moins un **électron célibataire**. Lorsqu'un composé possède un nombre impair d'électrons de valence, il est nécessairement radicalaire.

C'est le cas du monoxyde d'azote NO, qui a 11 électrons de valence. Le ou les électrons célibataire(s) est (sont) très réactif(s), et il(s) cherche(nt) généralement à s'apparier de façon que l'atome qui les porte respecte la règle de l'octet. Ainsi, le monoxyde d'azote peut-il facilement être réduit (par gain d'un électron) pour donner l'anion nitroxyde NO⁻, mais aussi oxydé (par perte d'un électron) pour parvenir au cation nitrosyle NO⁺.



Afin d'apparier son électron célibataire, il peut également dimériser, c'est-à-dire se combiner avec une deuxième molécule de monoxyde d'azote, pour former le composé N₂O₂. Dans la mesure où tous ses atomes respectent la règle de l'octet, on peut se demander pourquoi le dimère n'est pas l'unique espèce observée; en fait, la liaison simple N – N est peu stable, d'où l'existence de l'espèce radicalaire.



Du fait de leur aptitude à effectuer des échanges d'électrons, les composés radicalaires sont utilisés dans de nombreux processus d'oxydoréduction tant dans la nature⁴ qu'au laboratoire ou dans les procédés industriels⁵.

3.2 Acides et bases de Lewis

On rappelle que l'acidité selon Brønsted reflète la capacité à céder un proton et la basicité celle à en capter un. Gilbert LEWIS a généralisé la notion d'acido-basicité.

Un **acide de Lewis** est une molécule capable d'**accepter un doublet d'électrons**; c'est donc une molécule qui **possède une lacune électronique**.
Une **base de Lewis** est une molécule capable de **céder un doublet d'électrons**. Elle possède donc nécessairement au moins un doublet non liant.

Par exemple, l'ammoniac NH₃, qui possède une paire non liante sur l'azote, est une bonne base de Lewis. Au contraire, le borane BH₃ possède une lacune électronique sur le bore et est un acide de Lewis. De même qu'un acide de Brønsted réagit sur une base de Brønsted, un acide et une base de Lewis réagissent, en formant une liaison covalente :



4. Un très grand nombre de réactions biochimiques mettent en jeu des intermédiaires radicalaires.

5. De nombreuses réactions de polymérisation, c'est-à-dire la formation de macromolécules constituées d'un enchaînement de motifs identiques, sont réalisées à l'aide de réactions radicalaires.

L'acido-basicité de Lewis inclut celle de Brønsted, mais l'inverse n'est pas vrai. Ainsi, l'ammoniac est une base de Lewis et de Brønsted; en revanche, l'ion iodure I^- est une base de Lewis mais n'a pas de propriétés basiques selon Brønsted (son acide conjugué, l'iodure d'hydrogène HI, est fort).

3.3 Conséquence de la délocalisation sur la stabilité

La réaction d'hydrogénation par H_2 du but-1-ène en butane libère une énergie $E = 127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui signifie que le passage de 1 mol de but-1-ène à 1 mol de butane s'accompagne d'une diminution de l'énergie du système de 127 kJ. Le butane est donc plus bas en énergie que le but-1-ène. Lors de l'hydrogénation des deux doubles liaisons du but-1,3-diène, on pourrait supposer que cette réaction s'accompagne d'une libération d'énergie $E_{th} = 2E = 254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

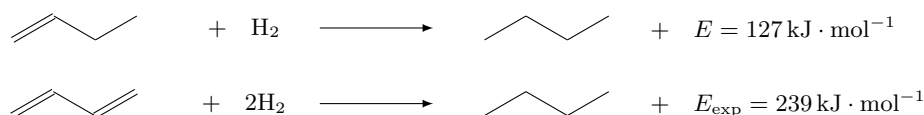


FIGURE 20 – Hydrogénation du but-1-ène et du but-1,3-diène.

Or, les mesures expérimentales montrent que la libération d'énergie réelle n'est que de $E_{exp} = 239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Autrement dit, tout se passe comme si le but-1,3-diène réel était plus stable que sa forme limite principale.

On appelle **énergie de résonance** E_R la différence entre l'énergie de la forme limite la plus probable de la molécule et l'énergie de la molécule réelle. Dans le cas du but-1,3-diène, elle vaut : $E_R = E_{th} - E_{exp} = 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cette énergie de résonance montre que la molécule présente un surcroît de stabilité par rapport à ce qui est attendu. Ce phénomène est observé chaque fois qu'il est possible d'écrire des formes résonantes. En d'autres termes, la délocalisation électronique au sein d'une molécule est une cause de stabilité accrue de celle-ci. D'une façon générale :

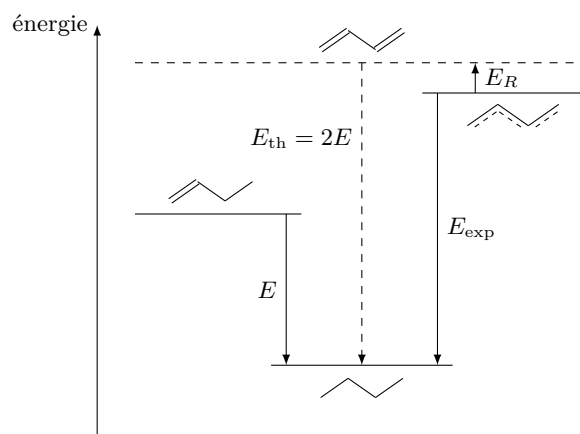


FIGURE 21 – Énergie de résonance.

Plus une molécule possède de formes résonantes acceptables, plus elle est stable.

Les molécules aromatiques présentent une énergie de résonance importante, $E_R \approx 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le benzène. Les molécules aromatiques sont donc **très stables**; ainsi, la distillation des goudrons de houille, qui s'effectue à des températures supérieures à 600°C , fournit presque exclusivement des hydrocarbures aromatiques. En outre, les doubles liaisons sont beaucoup moins réactives que celles des alcènes. De ce fait, la réactivité des composés aromatiques est totalement différente de celle des alcènes, menant à des composés dans lesquels l'aromaticité est conservée⁶.

6. Les composés aromatiques, à commencer par le benzène, sont hautement cancérigènes. La dangerosité du benzène est accrue par le fait qu'il n'est pas métabolisé, donc pas éliminé, par l'organisme, et qu'il s'y accumule irréversiblement. Du fait de leur haut indice d'octane, les composés aromatiques, y compris le benzène, sont largement présents dans les carburants. Les composés aromatiques doivent leur nom à leur odeur caractéristique, dont on peut se faire une idée près d'une pompe à essence ... à respirer avec modération.

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

Lorsqu'il y a un nombre important de doublets π conjugués, les molécules sont colorées, la longueur d'onde absorbée étant fonction du nombre de doublets conjugués⁷. De nombreuses familles de colorants, naturels ou artificiels, ont un motif de doubles liaisons conjuguées et/ou de noyaux aromatiques.

Certains indicateurs colorés acido-basiques sont des molécules conjuguées, souvent aromatiques. Dans les formes acide et basique, le nombre de doublets conjugués n'est pas le même d'où une différence de coloration. C'est le cas de l'héliantine : dans sa forme basique, un des doublets de l'oxygène chargé négativement est nettement délocalisé, alors que dans sa forme acide, ce doublet sert à la formation de la liaison O – H.

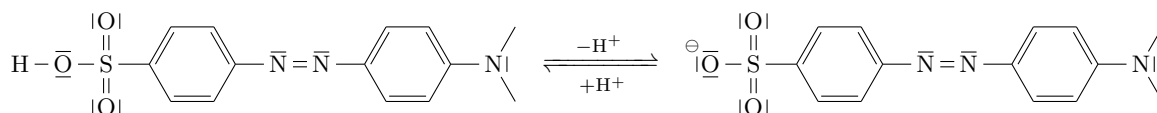


FIGURE 22 – Formes acido-basiques de l'héliantine.

La délocalisation est également impliquée 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. L'absorption des photons du domaine visible par la molécule est due à un nombre important de doubles liaisons conjuguées dans la molécule.

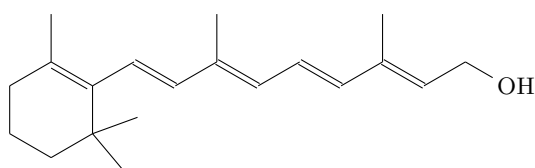


FIGURE 23 – Structure du rétinol (vitamine A).

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, et on en verra de multiples applications en chimie organique. On présente ici un exemple parmi d'autres, celui 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 ($\text{p}K_{a2} \approx 35$) :

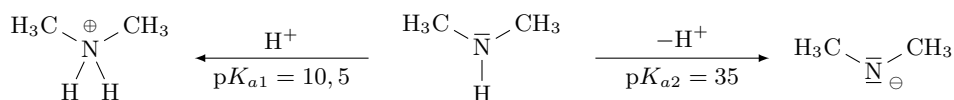


FIGURE 24 – Propriétés acido-basiques de la N,N-diméthylamine.

Le N-méthyléthananamide $\text{CH}_3\text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_3$ a également un atome d'azote porteur d'un doublet non liant et d'un atome d'hydrogène. Cependant, elle n'a pas de propriétés basiques et est nettement plus acide qu'une amine ($\text{p}K_a \approx 15$) :

7. Cette dépendance est complexe, quoiqu'explicable par la théorie quantique.

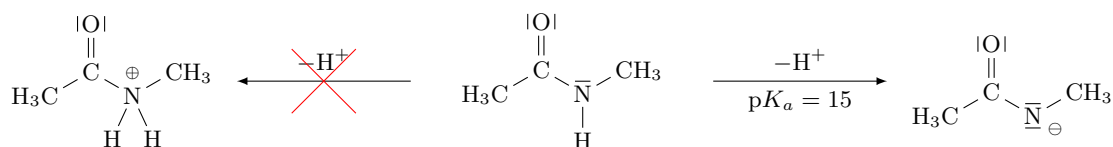


FIGURE 25 – Propriétés acido-basiques du N-méthyléthananide.

En effet, dans l'amide, le doublet non liant de l'azote est conjugué avec la liaison carbonyle. Ceci a trois conséquences, qui expliquent toutes les trois que l'azote ne soit pas basique :

- le doublet sur l'azote est partiellement délocalisé, donc peu disponible pour réagir sur un proton ;
- l'azote est partiellement chargé positivement, ce qui rend défavorable l'arrivée d'un ion H^+ ;
- dans la forme acide, il n'y a plus de doublet non liant sur l'azote, donc plus de possibilité de délocalisation.

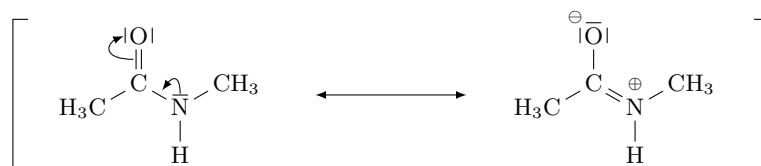


FIGURE 26 – Délocalisation dans la forme acide du N-méthyléthananide.

D'autre part, la forme basique est stabilisée par mésomérie, d'où son obtention plus aisée que dans le cas de l'amine ; en effet, la charge négative sur l'azote est délocalisée sur deux sites très électronégatifs (O et N) d'où une moindre déstabilisation de l'édifice.

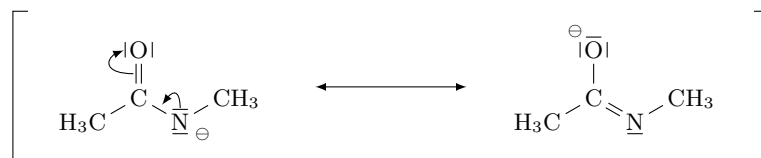


FIGURE 27 – Délocalisation dans la forme basique du N-méthyléthananide.

On pourra retenir, à titre purement pratique, qu'une question du genre ...

- « Le pK_a de Machin est ceci, alors que le pK_a de Truc (qui a pourtant la même fonction acide) est cela ; pourquoi ? »
- « Bidule est un acide fort, alors que Chose (qui a la même fonction) est faible ; pourquoi ? »
- « Truc réagit fortement sur un site pauvre en électron, alors que Machin ne réagit pas ; pourquoi ? »

... a pour réponse l'effet d'une délocalisation. La réponse doit donc invoquer une délocalisation qui justifie la différence de réactivité présentée.