

Chapitre 9 Structure des molécules

Manuel pages 146 à 161

Choix pédagogiques. Ce chapitre a pour objectif d'illustrer les points suivants du programme :

- la liaison covalente ;
- les formules de Lewis ; la géométrie des molécules ;
- le rôle des doublets non liants ;
- l'isomérie Z/E.

Pour prévoir la géométrie d'une molécule, il est nécessaire de savoir passer de sa formule semi-développée à sa formule de Lewis. Les activités de ce chapitre mettent en œuvre plusieurs modèles permettant de visualiser l'arrangement dans l'espace des atomes d'une molécule : ballons de baudruche pour modéliser les doublets liants et non liants qui sont introduits à cette occasion, logiciel de modélisation moléculaire, boîtes de modèles moléculaires. L'isomérie Z/E est mise en évidence lors de la manipulation des modèles. Une réaction photochimique d'isomérisation Z/E autour d'une liaison double N=N est proposée.

Des animations et des simulations ont été créées pour illustrer ce chapitre et aider à sa compréhension. Elles sont disponibles dans le manuel numérique enrichi.

Double page d'ouverture

Formule semi-développée et modèle moléculaire du glucose

Ces documents montrent que la formule semi-développée d'une molécule, représentée « à plat » pour des raisons de commodité, ne donne pas une bonne idée de l'arrangement des atomes dans l'espace. La réponse des élèves à la question posée sera peut-être : « les atomes se disposent dans l'espace le plus loin possible les uns des autres pour ne pas se gêner ». On pourra leur faire remarquer sur le modèle que les atomes C, O et H ne sont pas alignés, ce qui conduira à remplacer la formule semi-développée par la formule de Lewis pour prévoir la géométrie de la molécule.

Il est important également de faire remarquer aux élèves qu'une molécule n'est pas figée. L'utilisation d'un éditeur de molécules permet de montrer les mouvements de déformation de la molécule.

La théobromine

La formule développée de la théobromine met en évidence l'établissement de liaisons covalentes entre des atomes de type différents : O, N, H, C. Elle permet de faire observer qu'un même type d'atome établit toujours le même nombre de liaisons mais que ces liaisons peuvent simples ou doubles.

Démarche d'investigation autour de l'isomérisation Z/E

Les élèves observent que les deux modèles proposés correspondent a priori à deux isomères. L'enchaînement des atomes est identique, mais leurs formes sont différentes. La construction des modèles permettra de constater que pour passer de l'un à l'autre, il faut casser une liaison double du modèle pour assurer la rotation des groupes autour de la liaison. La question posée invite ensuite à réfléchir à la réalisation de ce changement sur les molécules elles-mêmes. La

Sirius 1^{re} - Livre du professeur
Chapitre 9. Structure des molécules.

nécessité d'un apport d'énergie pourra être évoquée. La légende de la photo permet de suggérer le rôle de l'énergie lumineuse.

Découvrir et réfléchir

Activité documentaire 1 : La géométrie des molécules

Commentaires. Cette activité est construite autour de 3 molécules simples : méthane, eau, ammoniac. La première manipulation utilise les boîtes de modèles moléculaires. Elle permet d'introduire la notion de formule de Lewis en dénombrant les électrons de la couche externe de chaque atome pour les répartir en doublets liants (ceux qui sont modélisés par des bâtonnets) et en doublets non liants. L'utilisation des ballons de baudruche (2^e manipulation) pour modéliser les doublets permet de montrer ensuite le rôle des doublets non liants dans la géométrie des molécules. À ce stade, une première représentation de la géométrie des molécules est possible. Elle sera affinée au cours de la 3^e manipulation, en utilisant un éditeur de molécules comme ChemSketch 3D, gratuit et téléchargeable à l'adresse suivante :

<http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>

Liste du matériel : boîte de modèles moléculaires, ballons de baudruche, balles de ping-pong, colle et élastiques, éditeur de molécules.

Réponses

1. Interpréter

a.

Atome	H	C	N	O
Numéro atomique Z	1	6	7	8
Structure électronique	(K) ¹	(K) ² (L) ⁴	(K) ² (L) ⁵	(K) ² (L) ⁶
Nombre d'électrons de la couche externe	1	4	5	6

b.

Molécule	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Nombre de doublets liants	4	3	2

c. En dénombrant les électrons des couches externes disponibles et en retirant ceux qui sont mobilisés pour l'établissement des liaisons, on détermine le nombre d'électrons restants, que l'on regroupe en doublets non liants.

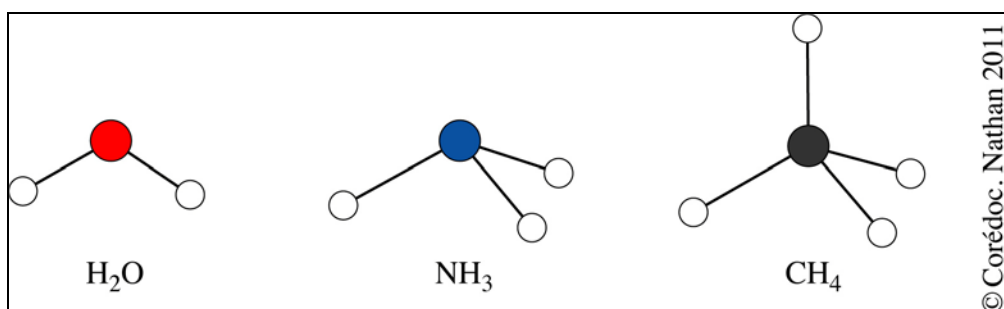
Molécule	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Nombre d'électrons des couches externe	8	8	8
Nombre d'électrons utilisés dans les doublets liants	8	6	4
Nombre d'électrons restants	0	2	4
Nombre de doublets non liants	0	1	2

d.

Molécule	CH ₄	NH ₃	H ₂ O
Nombre de doublets liants	4	3	2
Nombre de doublets non liants	0	1	2

2. Exploiter les résultats

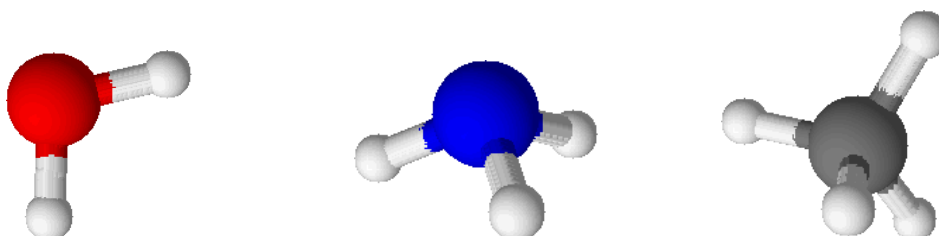
a. Les dessins des molécules ne doivent pas faire figurer les doublets non liants.



b. CH_4 : tétraédrique ; NH_3 : pyramidale ; H_2O : coudée.

3. Conclure

Ci-dessous, les représentations obtenues avec le logiciel Chems sketch.



Activité expérimentale 2 : Découvrir l'isomérie Z/E

Commentaires. Cette activité prolonge la discussion engagée sur l'isomérisation Z/E du rétinol (3^e document des pages d'ouverture). Les élèves sont amenés à réaliser le modèle d'un alcène à quatre atomes de carbone. Ils devront pour cela utiliser des modèles d'atomes de carbone de types différents (à 3 ou 4 faces trouées). Sur l'ensemble des propositions des binômes de la classe, on devrait trouver les différents isomères de position et de chaîne, mais également les deux stéréoisomères Z et E. Pour comparer les différents modèles proposés, on devra probablement modifier les conformations en réalisant des rotations autour des liaisons C-C. Les élèves constateront que ces mouvements sont impossibles autour de doubles liaisons. En représentant les formules semi-développées correspondant aux modèles, les élèves remarqueront que deux isomères Z/E répondent à une même formule semi-développée. Ils seront également amenés à réfléchir à la condition d'existence d'une telle isomérie. La recherche proposée en fin d'activité permettra de montrer que deux isomères Z et E ont des propriétés physiques différentes.

Liste du matériel : boîte de modèles moléculaires.

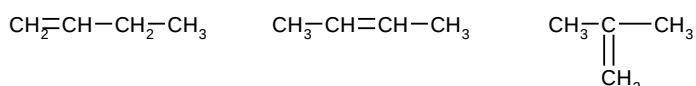
Réponses

1. Observer

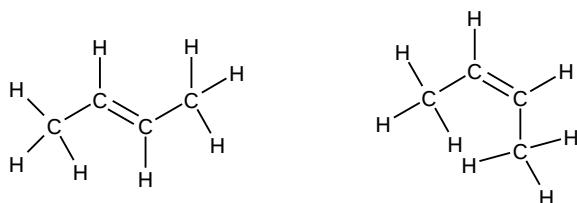
- On doit en compter quatre.
- Des rotations sont possibles autour de liaisons simples, mais impossibles autour de liaisons doubles.

2. Interpréter

- Deux isomères ont la même formule brute.
- Il y a trois formules semi-développées différentes :

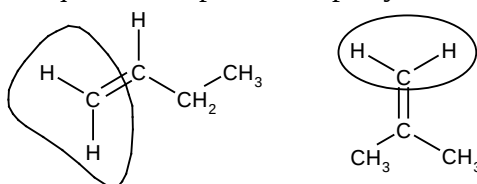


c.



Il faudrait pour cela faire tourner les groupes d'atomes autour de la liaison C=C, ce qui est impossible.

- Pour les deux autres formules, l'un des atomes de carbone de la liaison double est lié à deux atomes d'hydrogène identiques : il ne peut donc pas y avoir deux modèles différents.



3. Faire une recherche

a. Sur Wikipedia, à « isomérisation », on lit : « La configuration *Z* caractérise les diastéréoisomères dont les groupes prioritaires sont du même côté du plan formé par la double liaison (et perpendiculaire au plan de la molécule). L'abréviation *Z* vient de l'allemand *zusammen* qui signifie « ensemble ». La configuration *E* caractérise les diastéréoisomères dont les groupes prioritaires sont du côté opposé l'un de l'autre par le plan formé par la double liaison. Le terme *E* vient de l'allemand *entgegen* qui signifie « opposé » ».

b. Sur le site http://www.ac-nancy-metz.fr/enseigner/physique/chim/jumbeu/Stereochimie/Stereochimie_fichiers/stereo.htm (trouvé à partir d'une recherche sur Google avec les mots « isomérisation Z/E »), l'isomérisation des molécules avec une liaison C=N est évoquée.

c. On peut encourager les élèves à utiliser le Chemistry Webbook du NIST (National Standard Institute of Technology) : <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

Les résultats sont en anglais, les températures en Kelvin. Différents résultats sont proposés, avec leurs incertitudes.

Nom	T_{fus} (°C)	$T_{\text{éb}}$ (°C)
but-1-ène	-185,35	-6,25
(<i>E</i>)-but-2-ène	-105,65	1,2
(<i>Z</i>)-but-2-ène	-139,15	3,84
2-méthylbut-1-ène	-140,62	-6,3

Les deux molécules possédant la même formule semi-développée ont des propriétés différentes.

Activité expérimentale 3 : Réalisation d'une réaction photochimique

Commentaires. Cette activité permet de répondre à l'exigence du programme « Mettre en œuvre le protocole d'une réaction photochimique. » Une réaction d'isomérisation *Z/E* d'un composé diazoïque a été choisie pour la facilité de sa mise en œuvre et pour son analogie avec l'isomérisation photochimique du rétinol. La réaction a lieu directement sur la plaque de C.C.M. La formation du produit est simplement mise en évidence par élution de la plaque. Comme le montrera l'élution, la réaction n'est pas totale. Il est inutile d'éclairer très longtemps la plaque, l'équilibre est atteint au bout d'une vingtaine de minutes.

Référence bibliographique : bulletin de l'Union des physiciens, n° 764, mai 1994, pp. 878-879.

Liste du matériel : cuve pour C.C.M., plaque de silice pour C.C.M., capillaire.

Liste des produits : azobenzène, toluène.

Réponses

1. Observer

Après élution, pour le dépôt resté dans le papier d'aluminium, on observe une seule tache ; pour le dépôt éclairé, on en observe 2.

2. Interpréter

- La solution éclairée présente au moins deux espèces chimiques puisqu'on observe deux taches. L'une des espèces est le réactif (*E*)-azobenzène puisque l'une des taches migre à la même hauteur que le réactif resté dans le papier d'aluminium.
- Le papier d'aluminium sert à protéger la solution des rayons lumineux.
- Une nouvelle espèce est apparue lorsque la solution a été éclairée : une réaction chimique a donc eu lieu.

3. Conclure

- La réaction chimique a lieu en présence de lumière alors qu'elle ne se produit pas dans l'obscurité. On peut la qualifier de « photochimique ». La lumière (*photos* en grec) est indispensable à la réalisation de la transformation.
- L'équation de la réaction montre que réactif et produit ont même formule brute : ce sont deux isomères, d'où la dénomination « isomérisation » donnée à la transformation de l'un en l'autre.

Exercices

Exercices d'application

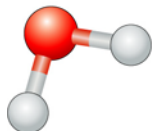
5 minutes chrono !

1. Mots manquants

- a. électrons de valence
- b. valence ; doublets
- c. quatre ; l'octet
- d. quatre
- e. double ; groupes d'atomes

2. QCM

- a. 6 électrons de valence.
- b. 2 liaisons covalentes.
- c. Des atomes de la molécule et de leurs électrons de valence regroupés en doublets.
- d. L'atome de carbone est au centre d'un tétraèdre dont les atomes d'hydrogène sont les sommets.
- e.



© Corédoc. Nathan 2011

- f. Ne présente pas d'isomérisme Z/E.

Mobiliser ses connaissances

De l'atome à la molécule (§1 du cours)

3. a. Pour respecter la règle de l'octet, les atomes de la deuxième période de la classification périodique cherchent à s'entourer de 8 électrons de valence.

L'atome de carbone possède 4 électrons de valence. Pour respecter la règle de l'octet, il va établir $8 - 4 = 4$ liaisons covalentes.

De même, l'atome d'azote (qui possède 5 électrons de valence) va établir $8 - 5 = 3$ liaisons covalentes, et l'atome d'oxygène (qui possède 6 électrons de valence) va établir $8 - 6 = 2$ liaisons covalentes.

b. (a) L'atome de carbone est entouré de quatre doublets liants (une liaison double et deux liaisons simples).

L'atome d'oxygène établit une liaison double, ce qui correspond bien à deux liaisons covalentes.

(b) L'atome d'oxygène établit deux liaisons simples.

Le premier atome de carbone établit quatre liaisons simples, le second une simple et une triple, ce qui correspond à 4 liaisons.
L'atome d'azote établit une liaison triple (3 liaisons).

4. a.

Atome	H	C	N	O
Nombre d'électrons de valence d'un atome	1	4	5	6
Nombre d'atomes dans la molécule	14	6	4	2

Nombre d'électrons de valence de la molécule : $14 \times 1 + 6 \times 4 + 4 \times 5 + 2 \times 6 = 70$.

b.

Nombre de doublets liants	27
Nombre de doublets non liants	8
Total	35

c. Un doublet représente deux électrons de valence. Il y a 35×2 électrons de valence représentés, ce qui est en accord avec les 70 dénombrés.

Géométrie des molécules (§2 du cours)

5. Dans CO_2 , l'atome C est lié à 2 atomes, il ne possède pas de doublets non liants. C est au centre d'un segment dont les atomes d'oxygène sont les extrémités : la géométrie est linéaire, donc **(a)** $\Leftrightarrow$ **(2)**.

Dans NH_3 , l'atome N est lié à 3 atomes, il possède un doublet non liant. N est au centre d'un tétraèdre dont trois des sommets sont occupés par les atomes d'hydrogène : la géométrie est pyramidale, donc **(b)** $\Leftrightarrow$ **(3)**.

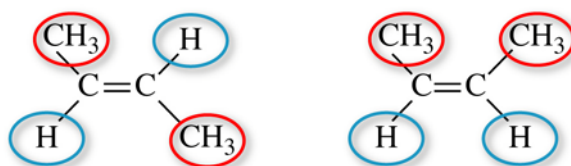
Dans H_2O , l'atome O est lié à 2 atomes, il possède 2 doublets non liants. O est au centre d'un tétraèdre dont deux des sommets sont occupés par les atomes d'hydrogène : la géométrie est coudée, donc **(c)** $\Leftrightarrow$ **(1)**.

Isomérisme Z/E (§3 du cours)

6. a. Une molécule présente une isomérisme Z/E si elle possède au moins une double liaison et si les atomes engagés dans cette double liaison sont liés à deux groupes d'atomes différents.

b. La paire de molécules **(a)** ne présente pas d'isomérisme Z/E car les deux dessins sont des représentations différentes de la même molécule.

En revanche, les molécules **(b)** sont différentes : ce sont deux isomères Z/E.

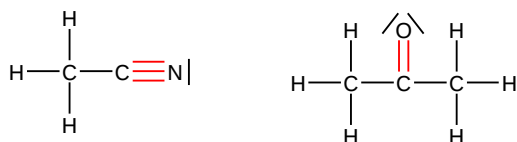


© Corédoc. Nathan 2011

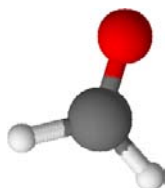
Utiliser ses compétences

7. a. L'atome H établit 1 liaison, l'atome C établit 4 liaisons, l'atome N établit 3 liaisons et l'atome O établit 2 liaisons.

b.

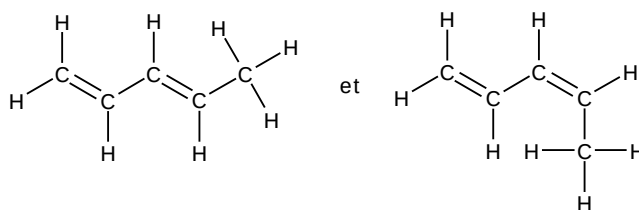


8. a. et b. Avec Chems sketch 3D :



c. L'atome de carbone C est lié à 3 atomes, il ne possède pas de doublets non liants. C est au centre d'un triangle dont les atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène sont les sommets : la géométrie est donc triangulaire.

9.



10. a. La molécule présente des atomes d'hydrogène H, de carbone C, d'oxygène O et d'azote N.

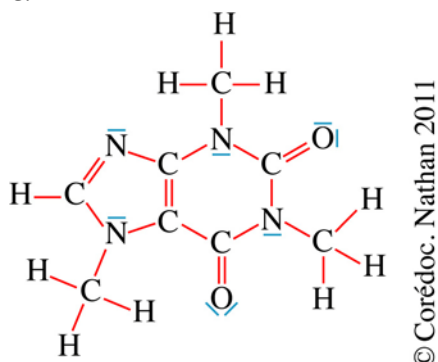
On compte 8 atomes de carbone, 10 atomes d'hydrogène, 2 atomes d'oxygène, 4 atomes d'azote. La formule brute de la caféine est donc $C_8H_{10}O_2N_4$.

b.

Atome	H	C	N	O
Structure électronique	(K) ¹	(K) ² (L) ⁴	(K) ² (L) ⁵	(K) ² (L) ⁶
Nombre d'électrons de valence	1	4	5	6

La molécule possède donc : $8 \times 4 + 10 \times 1 + 2 \times 6 + 4 \times 5 = 74$ électrons de valence.

c.



Pour respecter la règle de l'octet, un atome de carbone établit 4 liaisons, un atome d'azote 3 et un atome d'oxygène 2. L'atome d'hydrogène n'établit qu'une liaison.

On vérifie sur la formule le nombre de doublets liants (en rouge sur le schéma ci-dessus) par type d'atome.

Enfin, les atomes d'azote doivent présenter un doublet non liant et les atomes d'oxygène deux doublets non liants, ce que l'on vérifie sur la formule de Lewis (doublets non liants en bleu).

On compte bien au total 8 doublets non liants et 29 doublets liants, soit 37 doublets.

12. a. L'atome de carbone C est lié à 3 atomes, il ne possède pas de doublets non liants. C est au centre d'un triangle dont les atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène sont les sommets : la géométrie est donc triangulaire.

b. L'atome d'oxygène entouré est lié à 2 atomes, il possède 2 doublets non liants, il est donc au centre d'un tétraèdre dont 2 sommets sont occupés par l'atome d'hydrogène et l'atome de carbone : la géométrie est coudée autour de l'atome d'oxygène : les 3 atomes ne sont pas alignés.

13. 1. Structure électronique : $(K)^2(L)^8(M)^6$. Il a 6 électrons de valence.

2. O et S ont même nombre d'électrons de valence, ils vont établir le même nombre de liaisons.

3. a. H possède 1 électron de valence, S en possède 6. H_2S possède 8 électrons de valence regroupés en 4 doublets, ce que l'on vérifie.

b. L'atome de soufre est lié à 2 atomes, il possède 2 doublets non liants, il est donc au centre d'un tétraèdre dont 2 sommets sont occupés par les atomes d'hydrogène : la géométrie est coudée autour de l'atome de soufre.

c. L'eau H_2O présente la même géométrie.

14. a. Structure électronique : $(K)^2(L)^8(M)^4$. Il a 4 électrons de valence.

b. Pour respecter la règle de l'octet, Si cherche à s'entourer de 8 électrons de valence. Il en possède 4. Il lui en manque 4, qu'il va obtenir en établissant 4 liaisons.

c. Les atomes de carbone et de silicium ont même nombre d'électrons de valence et établissent le même nombre de liaisons. Leurs réactivités chimiques présentent donc des analogies.

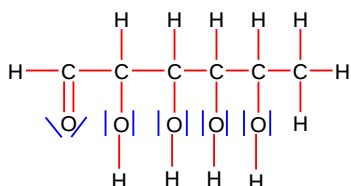
15. a.

Atome	H	C	O
Nombre d'électrons de valence d'un atome	1	4	6
Nombre d'atomes dans la molécule	12	6	6

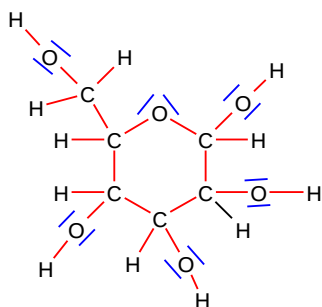
Sirius 1^{re} - Livre du professeur
Chapitre 9. Structure des molécules.

Nombre d'électrons de valence de la molécule : $12 \times 1 + 6 \times 4 + 6 \times 6 = 72$, regroupés en 36 doublets.

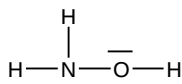
b.



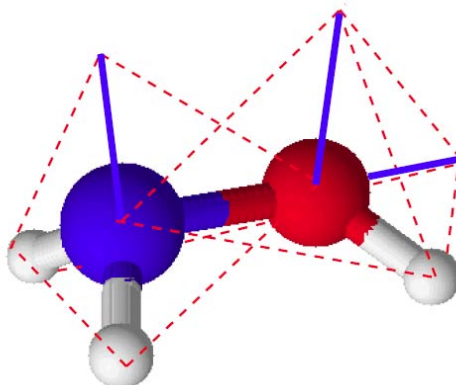
c.



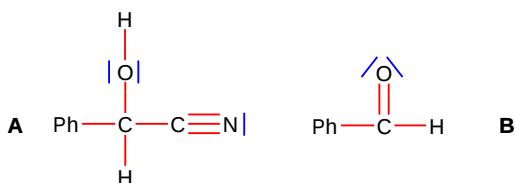
16. a.



b. L'atome d'azote est lié à 3 atomes, il possède 1 doublet non liant, il est donc au centre d'un tétraèdre (en pointillés rouge ci-dessous) dont 3 sommets sont occupés par 2 atomes d'hydrogène et l'atome d'oxygène : l'atome d'oxygène est lié à 2 atomes, il possède 2 doublets non liants, il est donc au centre d'un tétraèdre (en pointillés rouge ci-dessous) dont 2 sommets sont occupés par 1 atome d'hydrogène et l'atome d'azote. Les doublets non liants (en trait plein bleu ci-dessous) pointent dans la direction des sommets vacants.



17. a.



b. Pour assurer la conservation des éléments au cours de la réaction $\text{PhC}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{C} + \text{PhCOH}$, la formule brute de C doit être HCN.

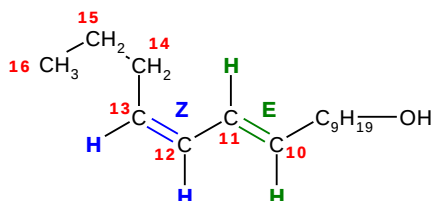
Sirius 1^{re} - Livre du professeur
Chapitre 9. Structure des molécules.

C.

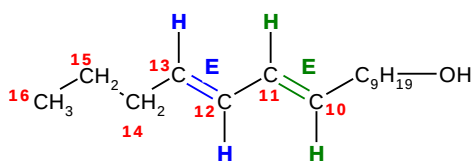


18. a.

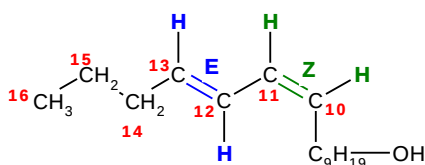
(10E, 12Z)



(10E, 12E)

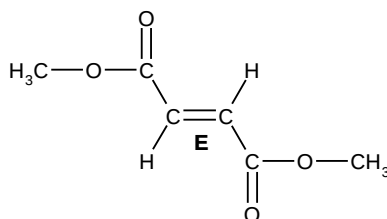
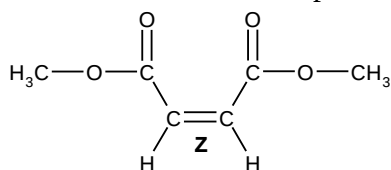


(10Z, 12E)



b. Par efficacité décroissante : (10E, 12Z) > (10Z, 12E) > (10E, 12E).

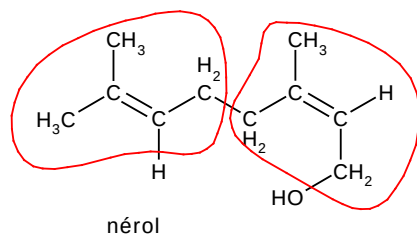
19. a. La double liaison présente une isomérisation Z/E :



b. Sous pression atmosphérique et à une température de 25 °C, le maléate de méthyle est liquide alors que le fumarate de méthyle est solide, donc la température de fusion du fumarate est supérieure à 25 °C et la température de fusion du maléate est inférieure à 25 °C. D'après le tableau, le fumarate est l'isomère E ($\theta_{\text{fus}} = 10 \text{ }^{\circ}\text{C} > 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) et le maléate est l'isomère Z ($\theta_{\text{fus}} = -19 \text{ }^{\circ}\text{C} < 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

20. 1. La molécule ne présente pas d'isomérisation Z/E : chaque double liaison possède un carbone lié à deux atomes identiques (hydrogène).

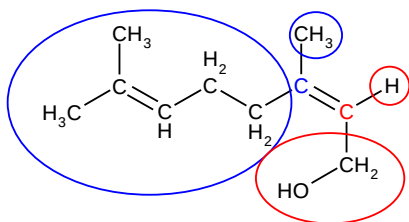
2. a.



b. Il faut deux briques élémentaires.

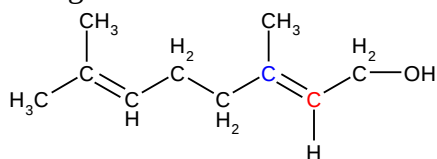
Sirius 1^{re} - Livre du professeur
Chapitre 9. Structure des molécules.

3. a.



Les groupes d'atomes portés par les deux atomes de carbone de la double liaison C=C de droite (respectivement en bleu et en rouge) sont différents. La molécule présente une isomérie Z/E.

b. le géraniol est :



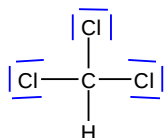
4. Le linalol et le nérol ont même formule brute $C_{10}H_{18}O$, ce sont donc des isomères. La molécule ne présente pas d'isomérie Z/E : chaque double liaison possède un carbone lié à deux atomes ou deux groupes d'atomes identiques (hydrogène ou groupes CH_3).

21. 1. a. L'atome de carbone possède 4 électrons de valence, pour respecter la règle de l'octet, il établit 4 liaisons. L'atome d'hydrogène possède 1 électron de valence, pour respecter la règle du duet, il établit une liaison.

b. La structure électronique du chlore est $(K)^2 (L)^8 (M)^7$. Il possède 7 électrons de valence, ceux de la couche M.

c. Pour respecter la règle de l'octet, l'atome de chlore n'établit qu'une liaison en engageant un de ses électrons de valence. Ses 6 autres électrons de valence sont regroupés en 3 doublets non liants.

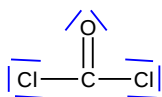
d. Il faut compléter l'octet de chaque atome de chlore en ajoutant 3 doublets non liants par atome de chlore.



2.a.



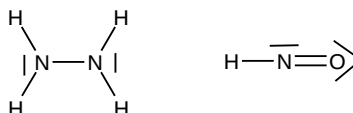
b.



3. a. Il faut ajuster les nombres stœchiométriques pour respecter la loi de conservation des éléments : $2 CHCl_3 + O_2 = 2 HCl + 2 COCl_2$.

b. Une réaction photochimique se produit sous l'action de la lumière qui fournit de l'énergie lumineuse.

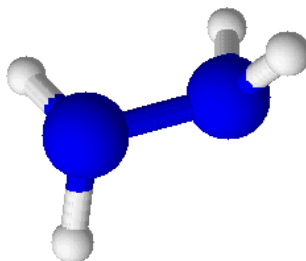
21. Formules de Lewis :



Géométrie :

- Hydrazine

Chaque atome d'azote est lié à 3 atomes et possède 1 doublet non liant, il est donc au centre d'un tétraèdre dont 3 sommets sont occupés par 2 atomes d'hydrogène et un atome d'azote. Autour de chaque atome d'azote la géométrie est pyramidale, la molécule ne peut pas être plane.



- Nitroxyl

L'atome d'azote est lié à 2 atomes et possède 1 doublet non liant, il est donc au centre d'un triangle dont 2 sommets sont occupés par les atomes d'hydrogène et d'oxygène. La géométrie est coudée, les atomes ne sont pas alignés.

