

CHAPITRE 4 : PREMIÈRE APPROCHE DE LA STRUCTURE D'ÉDIFICES MOLÉCULAIRES

Pré-requis de cours :

Modèle de Lewis de la liaison covalente. Liaison de coordinence. Représentation de Lewis des molécules. Mésonérie (ou résonance). Formes mésonères.

Modèle VSEPR (Gillespie et al.) de la géométrie des molécules. Principe du modèle. Nombre de loges électroniques. Formule AX_mE_n et figure de répulsion qui s'en déduit. Représentation de la géométrie.

Moment dipolaire : définition générale (physique). Application au calcul du moment dipolaire d'une molécule polaire. Unité C.m et Debye. Caractère ionique partiel d'une liaison. Lien entre moment dipolaire global de la molécule et moment dipolaire de liaison.

Travail préparatoire (à faire sur les feuilles des travaux préparatoires) :

1. Représentation de Lewis d'un atome

a) Donner la représentation de Lewis :

i) des atomes appartenant aux trois premières périodes de la classification périodique

ii) des ions Li^+ , N^+ , N^- , F^- , O^- , O^{2-} , F^- , Cl^- , Na^+ , S^+ , P^- , P^+ , S^{2-} (en traiter au moins 4)

iii) Quels sont les systèmes ayant la configuration électronique d'un gaz rare ?

b) Pourquoi la représentation de Lewis est-elle identique pour tous les atomes d'une même famille ?

2. Structure de Lewis des molécules

a) i) Énoncer la règle de l'octet. ii) Donner deux exemples. iii) Quelles sont ses limites ?

b) Donner la formule de calcul de la charge formelle éventuelle d'un atome dans une molécule

3. Géométrie des molécules (VSEPR) a) Que signifie loge ? b) Quel est le principe sur lequel repose cette méthode ? c) Représenter les figures de répulsion pour $n+m = 2, 3, 4, 5, 6$ et les nommer.

3. Moment dipolaire :

a) Rappeler la définition du moment dipolaire et l'expression de sa norme dans le cas des liaisons ou des molécules diatomiques. Préciser le nom et l'unité des diverses grandeurs.

b) Écrire la relation approchée (vectorielle) entre le moment dipolaire d'une molécule et les moments dipolaires de liaison.

I. REPRÉSENTATION DE LEWIS ET PRÉDICTION DE LA GEOMÉTRIE D'UNE ESPÈCE MOLÉCULAIRE PAR VSEPR

1. Représentation de Lewis et géométries

Pour les molécules et ions non cycliques donnés ci-dessous, donner la formule de Lewis la plus probable et les formes mésomères éventuelles, et prédire la géométrie de l'ensemble des noyaux. (L'atome central est indiqué en gras ; certaines espèces peuvent ne pas respecter la règle de l'octet). *On traitera au moins 3 molécules de chaque série proposée.*

a) Molécules détectées sur la comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko (« Tchoury ») lors de la mission de la sonde Rosetta⁸ en 2014⁹ :

- gaz de l'atmosphère cométaire (coma) (détectés par l'instrument ROSINA, *Rosetta Orbiter Sensor for Ion and Neutral Analysis*) : vapeur d'eau H₂O, monoxyde de carbone CO, dioxyde de carbone CO₂, méthane CH₄, éthylène C₂H₂, éthane C₂H₆, chlorométhane CH₃Cl, formol = méthanal H₂CO (aussi des alcools, de la glycine...) ¹⁰

- molécules des grains de poussières éjectés par le noyau de la comète (détectées par l'instrument COSIMA¹¹, *Cometary Secondary Ion Mass Analyser*) : ammoniac NH₃, méthane CH₄, méthanol CH₂OH, formol = méthanal HCHO, sulfure d'hydrogène H₂S, cyanure d'hydrogène HCN, sulfure de carbone CS₂



Illustration 3:
La comète 67P/Tchourioumov-Guérassimenko photographiée en septembre 2014 par la caméra NAVCAM de Rosetta.

Par ESA/Rosetta/NAVCAM, CC BY-SA IGO 3.0, CC BY-SA 3.0-igo, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=36603034>

Comparer les structures de Lewis et la géométrie de CH₄ (méthane), CH₃⁺ (cation méthylium), CH₃⁻ (anion méthanure).

- molécules organiques plus complexes en phase gaz ou solide : HOOC-CH₂-NH₂ (acide aminé nommé glycine), l'acétamide CH₃CONH₂, l'acétone CH₃COCH₃, l'isocyanate de méthyle H₃C-N=C=O et le propanal CH₃CH₂CHO.

b) Molécules et ions impliqués dans la chimie atmosphérique sur Terre : exemple de gaz polluants soufrés et des pluies acides résultantes.

SO₃ (trioxyde de soufre), H₂SO₄ (acide sulfurique), SO₄²⁻ (ion sulfate)

facultatifs SO₂ (dioxyde de soufre), H₂SO₃ (acide sulfureux), SO₃²⁻ (ion sulfite)

c) Facultatifs :

Molécules phosphorées : PF₅ (pentafluorure de phosphore), PO₄³⁻ (ion phosphate) ; OPCl₃, (trichlorure de phosphoryle), HP(CH₂)

Autres : BF₃, (trifluorure de bore), XeF₄ (tétrafluorure de xénon), CH₂SF₄ (tétrafluorure de méthylène) ; BeH₂ (dihydure de beryllium).

2. Structures résonantes – mésomérie

a) Donner les représentations de Lewis et la géométrie de la molécule d'ozone O₃, d'urée (NH₂)₂CO (molécules non cycliques) ; et l'ion thiocyanate SCN⁻ (*facultatif*).

⁸ Voir le blog de Rosetta :

⁹ L'IAS (Institut d'Astrophysique Spatiale) de la Faculté des sciences d'Orsay a participé à cette mission en contribuant à mettre au point les instruments COSIMA et CIVA.

¹⁰ *Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA*
<https://www.aanda.org/articles/aa/pdf/2015/11/aa26450-15.pdf>

¹¹ COSIMA avait pour tâche de collecter les poussières submillimétriques éjectées par le noyau de la comète, les photographier, puis en analyser une partie par spectrométrie de masse à temps de vol et ionisation secondaire (TOF-SIMS). Source : Communiqué de presse de l'INSU/CNRS. http://www2.cnrs.fr/sites/communiquede/fichier/cp_cosima_version28_11_2017_002_web.pdf

La couche d'ozone O_3 stratosphérique (13-40 km) est bénéfique à la vie sur Terre car l'ozone absorbe les UV énergétiques dangereux du soleil ; en revanche, au niveau du sol, l'ozone (qui est généré en présence de champs électromagnétiques, arcs électriques, entre autres à partir des gaz émis par les véhicules à moteur) est un gaz polluant et toxique pour les poumons, les reins, le cerveau, les yeux.

L'urée $(NH_2)_2CO$ est un produit de la dégradation des protéines chez les êtres vivants. Comme son nom l'indique, ce déchet est éliminé par l'urine. La synthèse de l'urée par le chimiste allemand Wöhler en 1828 est importante sur le plan de l'histoire des sciences : il a ainsi montré qu'on pouvait synthétiser des molécules naturelles et donc qu'il n'y avait pas de différence entre la matière vivante et la matière inerte (fin de la théorie vitaliste). Elle marque la naissance de la chimie organique.

L'ion thiocyanate SCN^- joue un rôle biologique comme cofacteur de la détoxification du peroxyde d'hydrogène, produit par le stress oxydatif, par une peroxydase ; il peut aussi servir d'indicateur de tabagisme.

b) *Facultatif* : Le naphthalène de formule brute $C_{10}H_8$ est constitué de deux cycles benzéniques accolés ayant deux atomes de carbone en commun. Il fait partie de la famille des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). Donner les différentes formes mésomères du naphthalène ne faisant pas apparaître de charges formelles et en déduire qu'il y a deux longueurs de liaison C-C.

Le naphthalène a longtemps été utilisé pour ses propriétés insecticides comme anti-mites ("naphthaline") ; cependant il comporte un risque d'anémie hémolytique et est un cancérigène possible pour l'homme de sorte qu'en 2008 l'UE l'a interdit. Il sert comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique (teintures, résines, tensioactifs...). Il est produit entre autres par la combustion du bois (combustions incomplètes).

c) Les molécules de pyridine et de pyrrole, ont pour squelette respectif :

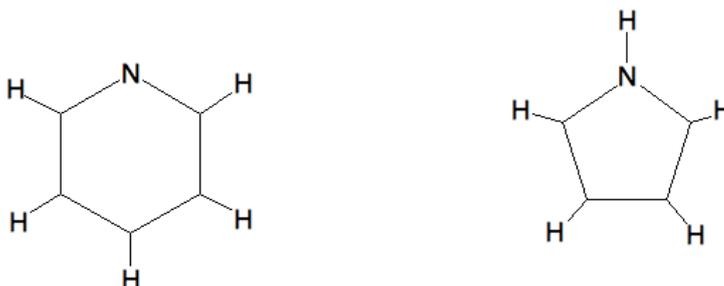


Illustration 4: Deux hétérocycles azotés : la pyridine et le pyrrole.

i) Compléter la représentation de Lewis sans charge formelle de ces molécules en indiquant les doublets libres et les doubles liaisons.

ii) Dessiner les formes mésomères.

iii) Sachant que la basicité de l'atome d'azote est affaiblie par la délocalisation du doublet (la densité électronique est alors plus faible sur l'azote), indiquer laquelle de ces deux molécules est la plus apte à fixer H^+ . Représenter la structure de Lewis de la forme protonée (l'acide conjugué) dans les deux cas. Indiquer les éventuelles formes mésomères de cette molécule acide chargée. Conclure.

La pyridine est un hétérocycle azoté aromatique très utilisé comme précurseur de synthèses chimiques industrielles (médicaments, colorants...) et comme solvant ou en chimie de coordination comme ligand de cations métalliques.

Le pyrrole est un hétérocycle azoté aromatique se retrouvant chez les êtres vivants dans l'hème de l'hémoglobine, la chlorophylle ou la vitamine B12 (cobalamine) : ces molécules sont formées d'un macrocycle, utilisant le pyrrole, coordonnant un cation métallique central.

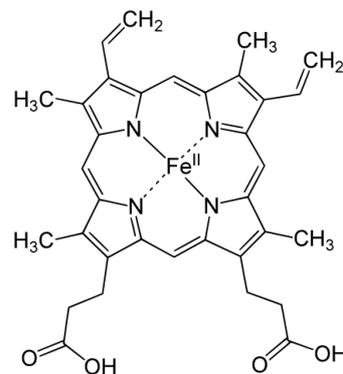


Illustration 5: L'hème de l'hémoglobine : complexe du Fer(II) et d'une porphyrine, macrocycle contenant des noyaux pyrrole.

II. MOMENT DIPOLAIRE

1. Le sulfure d'hydrogène H_2S est l'une des molécules détectées dans la comète 67P. Calculer le moment dipolaire du sulfure d'hydrogène H_2S , sachant que le pourcentage de caractère ionique de la liaison H-S est de 10%, que sa longueur est de 135 pm et que l'angle HSH vaut 92° .

Sous forme de gaz, H_2S se nomme sulfure d'hydrogène ; il possède une odeur très caractéristique d'œuf pourri, détectable à très faible concentration ($0,00066 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). Ce gaz est par exemple émis de façon naturelle par les sulfatares dans les zones d'activité volcanique ; c'est aussi un gaz polluant émis par certaines activités humaines. H_2S est toxique par inhalation à partir d'une concentration de $14 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

NB : H_2S est un gaz assez soluble dans l'eau ; sous forme de solution aqueuse, son nom d'usage est l'acide sulhydrique (H_2S est un acide faible de $pK_A = 6,9$, HS^- n'a pas de propriétés acides ; l'anion sulfure S^{2-} existe, par exemple dans des minéraux comme la pyrite FeS_2).

2. Le trichlorure d'arsenic possède un moment dipolaire $\mu = 1,59 \text{ D}$, bien que les trois atomes de chlore soient équivalents. Que peut-on dire de sa géométrie (sans avoir à considérer la configuration de valence de l'atome d'arsenic) ?

Le trichlorure d'arsenic a servi à fabriquer certains gaz de combat utilisés au cours de la première guerre mondiale.

3. Parmi les molécules qui suivent, indiquer celles dont le moment dipolaire est nul :

CO_2	CO	BCl_3	NH_3	facultatif : 1,4-dinitrobenzène
dioxyde de carbone	monoxyde de carbone	trichlorure de bore	ammoniac (gaz)	on rappelle que le groupement nitro est $-NO_2$

4. Les moments dipolaires des trois trichlorobenzènes $C_6H_3Cl_3$ sont 1,26 D, 2,33 D et 0 D. Représenter les formules développées de ces isomères. Identifier ces trois dérivés chlorés benzéniques.

Les trichlorobenzènes sont utilisés comme produits de départ et intermédiaires réactionnels pour des produits pharmaceutiques, des colorants et des pesticides. Ils servent de solvants pour les peintures, le caoutchouc, les cires, les résines et les désinfectants.

Le 1,2,3-trichlorobenzène est utilisé comme herbicide. Le 1,2,4-trichlorobenzène est utilisé comme agent de transfert de chaleur, poison contre les termites, comme solvant dans le traitement des fibres de polyester, dans l'addition dans les huiles et les lubrifiants et comme intermédiaire dans la fabrication d'herbicides. Le 1,3,5-trichlorobenzène est utilisé comme agent de contrôle des termites et comme agent de refroidissement. Il est également contenu dans les isolants électriques et l'huile de transformateur.¹²

III. TRAVAIL PERSONNEL AVEC WIMS : FEUILLES "LEWIS-VSEPR"

Plusieurs types d'exercices vous sont proposés dans les feuilles d'exercices « Lewis-VSEPR ».

En libre-service ou à votre domicile, vous devez résoudre au moins un exercice de chaque type avec enregistrement de notes. **Ces feuilles, réussies, vous donnent un bonus pour la note de contrôle continu TD.**

En fin de travail, vous devrez être capable pour une molécule de :

- donner sa représentation de Lewis,
- déterminer le type de géométrie selon VSEPR,
- dessiner correctement sa représentation de Cram.

¹² Source : <https://de.wikipedia.org/wiki/Trichlorbenzole> (version allemande).