

Alain Fruchier
Catherine Gautier
Nicolas Sard

Enseigner la molécule

Stéréochimie et spectroscopie

SCÉRIÉ
[CNDP-CRDP]

Focus

Avant-propos

La réforme du lycée débutée en 2010 et qui s'achèvera avec la session 2013 du baccalauréat s'est accompagnée de la parution de nouveaux programmes de physique-chimie. Ces programmes sont novateurs par bien des aspects.

Leur écriture est plus concise, ils laissent donc plus de liberté à l'enseignant pour choisir l'approche pédagogique et scientifique qu'il souhaite utiliser dans la classe pour présenter telle ou telle notion.

Leur mise en œuvre n'implique pas une progression calquée sur une lecture séquentielle du *Bulletin Officiel*, au contraire ! L'enseignant peut pleinement exercer sa liberté pédagogique et associer les notions à présenter dans l'ordre qu'il souhaite pour faire vivre dans sa classe un projet pédagogique original et cohérent.

Leur volonté de faire acquérir aux élèves les compétences nécessaires à la conduite d'une démarche scientifique rigoureuse est clairement mise en avant. L'élève doit apprendre à s'approprier l'information à partir de supports variés – textes, images, graphiques, vidéos –, à analyser un problème scientifique, à émettre des hypothèses, à proposer des protocoles expérimentaux, à valider une démarche ou des résultats, à rendre compte de son travail aussi bien à l'oral qu'à l'écrit.

Pour faire vivre ces programmes, l'enseignant a besoin d'actualiser ses connaissances sur des questions scientifiques et de bénéficier de ressources et de pistes pédagogiques transférables dans sa classe. Cette actualisation des connaissances, pour être efficace et pertinente, doit s'appuyer sur la science telle qu'elle se pratique dans les laboratoires. Ces ressources et pistes pédagogiques doivent apporter de la documentation et des idées au professeur mais ne doivent pas induire une seule et même approche qui briderait sa liberté pédagogique. C'est ce double objectif que nous avons poursuivi dans cet ouvrage sur la molécule.

La molécule apparaît dans les programmes de physique-chimie du second degré dès la quatrième pour ne plus les quitter jusqu'à la terminale. Il s'agit de faire acquérir aux élèves, tout au long de leur scolarité, une représentation de plus en plus fine et de

plus en plus riche de la molécule, objet quotidien de la réflexion et du travail, bien sûr du chimiste, mais aussi de tous les scientifiques qui de près ou de loin sont confrontés au vivant, aux matériaux, à l'environnement...

Ce livre ne cherche pas à compiler l'ensemble des connaissances liées à la molécule, mais bien plutôt à apporter à l'enseignant des ressources ciblées qui lui permettront de montrer à ses élèves la richesse des informations qu'il est possible d'extraire ou de communiquer à l'aide d'une simple représentation moléculaire, mais aussi d'approcher quelques techniques d'« investigation moléculaire » qui permettent au chimiste d'élucider la structure d'un composé.

L'ensemble des ressources et outils présentés dans l'ouvrage s'articule autour de trois axes structurants de la collection « Focus » : l'histoire des sciences et des techniques, la présentation d'enjeux scientifiques actuels, la proposition de pistes pédagogiques qui permettront à l'enseignant, après une phase d'appropriation, de mettre ses élèves en activité et en réflexion autour de la notion de molécule. Chaque chapitre est suivi de sa bibliographie propre, reprenant l'ensemble des références données en notes.

Trois directions ont été explorées :

- la **représentation des molécules** qu'elle soit plane ou spatiale, qu'elle soit manuscrite ou numérique (les possibilités offertes par les logiciels de dessin et de modélisation moléculaire ont été exploitées);
- les **relations structure-propriété** qui permettent de prédire la couleur d'un composé, la solubilité dans l'eau d'un autre, l'état physique d'un produit ou la réactivité d'une molécule...;
- les **spectroscopies UV-visible, IR, RMN** qui permettent d'élucider les structures de multiples composés; l'usage de ces outils et leur intérêt dans le travail du scientifique ont été privilégiés par rapport à de trop longs développements sur les principes de fonctionnement.

Je tenais aussi à adresser mes chaleureux remerciements aux auteurs qui ont relevé le défi des objectifs ambitieux de l'ouvrage et la rude tâche de son écriture. Alain Fruchier a su faire émerger de ses enseignements universitaires, qui ont fait réfléchir et progresser de nombreuses promotions d'étudiants, et de ses travaux de recherche les éléments essentiels à une appropriation des différentes représentations des molécules et de la RMN. Catherine Gautier a mis au service des activités pédagogiques son approche moderne et dynamique du travail dans la classe. L'efficacité et la rigueur d'enseignant en classe préparatoire de Nicolas Sard ont conduit à la production d'une partie concise sur l'infrarouge mais étoffée de ressources numériques accessibles en ligne.

Les enseignants de physique-chimie devraient trouver dans leurs propositions de quoi enrichir leur approche d'un objet scientifique particulièrement riche et passionnant.

Jean-Christophe LARBAUD
Inspecteur d'Académie – Inspecteur Pédagogique Régional
de physique-chimie

Il n'existe pas de représentation moléculaire générique idéale. Plusieurs méthodes sont apparues successivement au cours des ans (c'est ce que nous allons voir) mais aucune ne l'a emporté sur les autres car elles sont en fait complémentaires. Par ailleurs, il faut bien le reconnaître, un bon chimiste n'est pas forcément un bon dessinateur, d'où l'utilité d'avoir à sa disposition plusieurs sortes de représentations en fonction du problème à traiter, et la nécessité de savoir discuter juste sur des dessins quelquefois imparfaits.

À l'origine du développement des représentations dans l'espace et de la stéréochimie, on trouve une propriété physique fondamentale de certains composés organiques : la capacité de dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée. Lorsqu'un composé organique possède cette propriété, on dit qu'il a une activité optique.

HISTOIRE ET MESURE DE L'ACTIVITÉ OPTIQUE

Tout commence lorsque Jean-Baptiste Biot découvre en 1815 que certaines substances organiques ont une action sur la lumière polarisée (découverte en 1809 par Étienne Louis Malus grâce à des cristaux de quartz), aussi bien en solution qu'à l'état solide ou gazeux. En 1848, Louis Pasteur découvre qu'en laissant évaporer lentement une solution du sel de sodium et d'ammonium de l'acide tartrique (un diacide dont on verra la structure page 40), il obtient deux types de cristaux qui, comme certains cristaux de quartz, semblent être images les uns des autres (on parle de cristaux énantiomorphes). Il les sépare à la pince et quand il redissout séparément ces deux types de cristaux, il constate que les deux solutions tournent le plan de polarisation de la lumière polarisée, l'une à droite (sens des aiguilles d'une montre) et l'autre à gauche. Il propose alors que cette propriété soit due à un arrangement dissymétrique des atomes au sein de la substance et que les structures moléculaires des deux sels soient images l'une de l'autre dans un miroir, sans cependant expliciter l'arrangement spatial des atomes. En 1874, Jacobus Henricus Van't Hoff (prix Nobel de chimie en 1901) et Achille Le Bel postulent indépendamment l'un de l'autre que l'atome de carbone est tétraédrique plutôt que plan-carré. Ils expliquent ainsi l'observation expérimentale qu'une molécule de type $Cabcd$ (un carbone avec quatre substituants différents) ne puisse exister que sous deux formes images

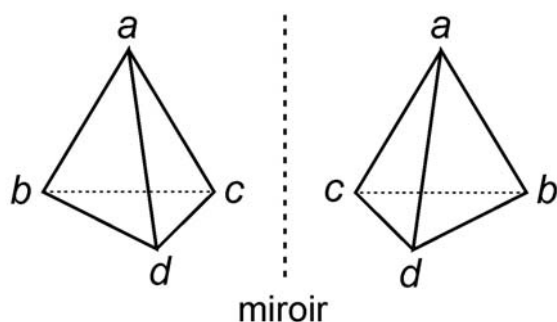


Figure I.1 – Les deux arrangements possibles d'après Van't Hoff et Le Bel pour un carbone tétrasubstitué

d'un faisceau de lumière monochromatique émis par une source S, on crée un faisceau de lumière polarisée. En ajoutant un deuxième polariseur après le premier il est possible d'éteindre le faisceau lumineux lorsque l'orientation du deuxième polariseur est à 90° de celle du premier (figure I.2).

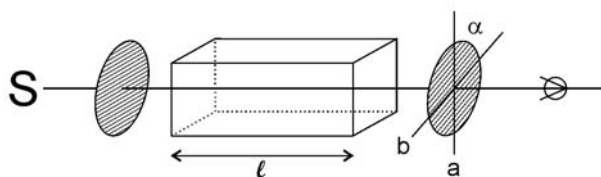


Figure I.2 – Schéma de principe d'un polarimètre

pur par une solution de concentration c d'un composé optiquement actif dans le même solvant. Le deuxième polariseur doit alors être tourné d'un angle α pour rétablir l'extinction (position b). Si le polariseur est tourné dans le sens des aiguilles d'une montre, on dira que α est positif et que la substance est **dextrogyre**. Dans le cas contraire, elle sera **lévogyre**.

On notera qu'une seule mesure de α n'est pas suffisante. On n'a en effet aucun moyen de prévoir qu'une substance inconnue aura, à la concentration choisie, une rotation comprise entre -90° et $+90^\circ$. Une rotation observée de $+24^\circ$, par exemple, peut être due à une rotation réelle de $+204^\circ$ ($180 + \alpha$) ou -156° ($180 - \alpha$) ou même $+384^\circ$ ($360 + \alpha$). Une ou plusieurs mesures doivent donc être effectuées, soit à une autre concentration, soit avec une cuve de longueur différente. En choisissant, par exemple, une deuxième mesure à $c/10$, les valeurs précédentes deviennent $2,4^\circ$, $20,4^\circ$, $-15,6^\circ$ et $38,4^\circ$ respectivement, ce qui permet de lever l'ambiguïté.

La loi de Biot spécifie que l'angle α (rotation observée en degré) est proportionnel au trajet optique (l'épaisseur l de la cuve) et à la concentration de la solution c en substance optiquement active.

$$\alpha = k.c.l$$

[1]

l'une de l'autre (figure I.1) qui ne diffèrent que par leur action sur la lumière polarisée : même valeur absolue de la rotation mais signes opposés.

Il est peut-être utile de rappeler ici la définition du pouvoir rotatoire d'une substance organique. Le principe de la mesure de cette grandeur est le suivant : en plaçant un polariseur linéaire sur le trajet

Pour mesurer le pouvoir rotatoire d'une substance, on place d'abord entre les deux polariseurs une cuve contenant le solvant pur et on recherche l'extinction du faisceau (position a). On remplace ensuite le solvant

La constante de proportionnalité k de l'équation [1] est appelée **pouvoir rotatoire spécifique** et est notée $[\alpha]$. Pour un scientifique habitué au Système International, les unités utilisées encore aujourd'hui en polarimétrie dans l'équation [1] sont un peu étranges puisque c est exprimé en gramme pour 1 mL de solution et l en décimètre. De ce fait les unités de $[\alpha]$ sont complexes ($10^{-1} \cdot \text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et par convention non spécifiées. On doit donc écrire $[\alpha] = 20$ et surtout pas $[\alpha] = 20^\circ$. Par ailleurs, $[\alpha]$ varie avec la longueur d'onde de la radiation monochromatique et avec la température, tandis que pour certains composés qui n'obéissent pas à la loi de Biot, $[\alpha]$ n'est pas indépendant de la concentration. Le pouvoir rotatoire spécifique d'une substance est donc exprimé dans la littérature de la façon suivante :

$$[\alpha]_D^{20} = -10,5 \quad (c \ 5,75, \text{ éthanol } 95\%)$$

indique un pouvoir rotatoire spécifique de $-10,5$ mesuré à 20°C en utilisant une radiation de longueur d'onde 589 nm (raie D du sodium) et une solution contenant 5,75 g de substance dans 100 mL d'éthanol 95%.

L'expression du pouvoir rotatoire spécifique est donc donnée par l'équation [2] dans laquelle c' est exprimé en g pour 100 mL :

$$[\alpha] = \frac{100}{lc'} \quad [2]$$

Certains composés organiques ont un fort pouvoir rotatoire, ce qui veut dire qu'une très faible quantité de substance provoque une rotation importante. Un exemple est l'hexahélicène pour lequel $[\alpha]_D^{24} = 3640$ (le signe de cette valeur sera discuté page 44).

Le pouvoir rotatoire moléculaire $[\Phi]$ est quelquefois utilisé à la place de $[\alpha]$. Il est défini par l'équation [3] dans laquelle M représente la masse molaire de la substance (en gramme) :

$$[\Phi] = \frac{[\alpha] \times M}{100} \quad [3]$$

FORMATION DES MOLÉCULES ET NOTION DE LIAISON CHIMIQUE

Sur un plan historique, la notion d'atome et de molécule est très ancienne. L'idée d'atomes indivisibles a été introduite par le philosophe grec Démocrite 400 ans environ avant J.C. Il s'agissait d'un concept philosophique et non d'une théorie pour expliquer des résultats expérimentaux : l'idée qu'une substance pure peut être divisée en fragments de plus en plus petits sans perdre ses propriétés, le fragment ultime étant la molécule. Cette dernière peut également être fragmentée, mais les propriétés de la substance sont alors perdues.

Sur le plan scientifique, l'idée d'atome et de molécule date du début du XIX^e siècle¹, lorsque John Dalton a publié son article « On the constitution of bodies » dont une reproduction² a paru dans la revue *Resonance* en 2010. L'idée originelle est d'une

1. K.L. Sebastian, « The development of the concept of atoms and molecules », *Resonance*, 15, 2010, p. 8-15.

2. G. Nagendrappa, « On the constitution of bodies, by John Dalton », *Resonance*, 15, 2010, p. 95-96.

grande simplicité : quand deux atomes s'associent pour former une liaison, l'état final est plus stable que l'état initial.

Modèle simplifié des liaisons entre atomes

Les modèles atomiques planétaires imaginés par Lord Rutherford, puis perfectionnés par Niels Bohr et Arnold Sommerfeld sont bien loin de ceux qui permettent aujourd'hui de calculer *ab initio* les propriétés des molécules. C'est pourtant eux qui sont à la base de la notion d'électrons de valence et ont permis la compréhension de la formation des liaisons chimiques. Le modèle dû à Gilbert Newton Lewis date du début du xx^e siècle³. Il considère que la couche électronique externe des atomes peut accepter des électrons venant d'autres atomes jusqu'à ce que la configuration du gaz rare voisin soit atteinte (voir le tableau périodique des éléments de Mendeleïev). C'est la règle de l'octet, valable pour les éléments de la deuxième période qui acquièrent ainsi la structure $2s^2 2p^6$ du néon. La couche L de l'atome de Bohr-Sommerfeld est en réalité formée de quatre orbitales s, p_x , p_y et p_z pouvant accepter chacune deux électrons au maximum et dont le remplissage obéit au principe d'exclusion de Pauli (Wolfgang

Pauli, prix Nobel de physique en 1945) et à la règle de Hund (Friedrich Hund, 1927). Quelques structures selon Lewis sont données en exemple dans la figure I.3.

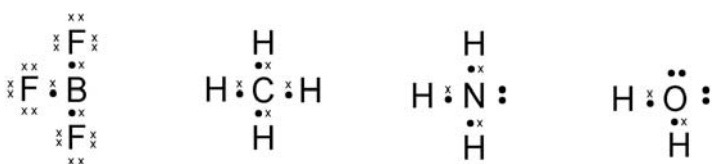
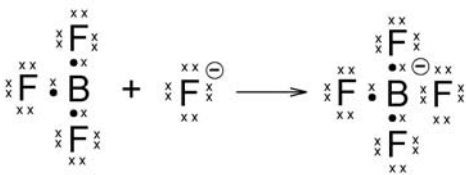


Figure I.3 – Structures de Lewis de BF_3 , CH_4 , NH_3 et OH_2

L'atome de bore (dont les électrons sont indiqués par ●) est $2s^2 2p^1$ et l'atome de fluor $2s^2 2p^5$ (ses électrons sont notés ×). BF_3 présente donc une lacune électronique ce qui le rend extrêmement réactif et lui permet de capter un ion fluorure F^- stable



puisque'il est $2s^2 2p^6$, isoélectronique avec le néon. L'ion BF_4^- dont l'atome de bore satisfait à la règle de l'octet est très stable (tous les doublets de la couche externe du fluor sont encore représentés, bien que ce ne soit pas nécessaire).

Pour NH_3 dont l'atome d'azote est $2s^2 2p^3$, trois atomes d'hydrogène suffisent pour le rendre isoélectronique avec le néon. Il reste donc un doublet électronique libre qui confère à NH_3 des propriétés basiques en solution aqueuse par déplacement de l'équilibre de dissociation de l'eau vers la formation d'ions OH^- .

3. G.N. Lewis, « The atom and the molecule », *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 1916, p. 762-785.

Dans la représentation de BF_4^- et de NH_4^+ , malgré ce que pourraient

laisser croire les symboles électroniques, il n'y a aucune différence entre les quatre atomes de fluor ou les quatre atomes d'hydrogène, une fois l'ion correspondant formé.

Notons qu'à partir de la 3^e période du tableau de Mendeleïev, la règle de l'octet peut être transgressée car la couche M (la troisième) peut accepter plus de huit électrons. Alors que l'azote est $2s^2 2p^3$ et ne peut se lier qu'à trois atomes de fluor au maximum pour donner le trifluorure d'azote NF_3 , le phosphore $3s^2 3p^3$ peut également donner PF_3 mais il peut aussi passer à l'état $3s^1 3p^3 3d^1$ et accepter cinq atomes de fluor pour donner le pentafluorure de phosphore PF_5 dont l'atome de phosphore central a dix électrons sur sa couche externe.

Ronald Gillespie⁴ a perfectionné, dans les années 60, le modèle de Lewis par la théorie *VSEPR* (*Valence Shell Electron Pairs Repulsion*), méthode simple qui permet de prévoir la géométrie des molécules en postulant une répulsion maximale des électrons de valence (ceux de la couche externe).

On appelle A l'atome central, X les atomes liés directement à A, et E les paires d'électrons non engagés dans une liaison. Le méthane CH_4 est donc une molécule AX_4 , l'ammoniac NH_3 est AX_3E tandis que l'eau OH_2 est AX_2E_2 (figure I.3). D'après la théorie VSEPR, ces quatre molécules sont tétraédriques, de même que BF_4^- et NH_4^+ , alors que BF_3 est AX_3 et donc triangulaire plan.

De la même façon, l'atome central du méthanal (aldéhyde formique ou formaldéhyde) sera triangulaire plan car de type AX_3 . On notera que la double liaison est nécessaire pour que la carbone et l'oxygène aient chacun huit électrons externes et que la double liaison est traitée comme une simple pour la détermination de la géométrie. Malgré son extrême simplicité, la méthode démontre très facilement que OH_2 est une molécule angulaire, puisque AX_2E_2 , alors que CO_2 est linéaire puisque de type AX_2 . Ces prévisions théoriques sont confirmées par l'expérience : le moment dipolaire de OH_2 vaut 1,85 Debye tandis que celui de CO_2 est nul (définition du moment dipolaire page 17).

Ce modèle simple trouve évidemment sa limite, par exemple, en n'étant pas capable de prévoir le paramagnétisme du dioxygène, paramagnétisme dû à la présence d'électrons célibataires dans la molécule.

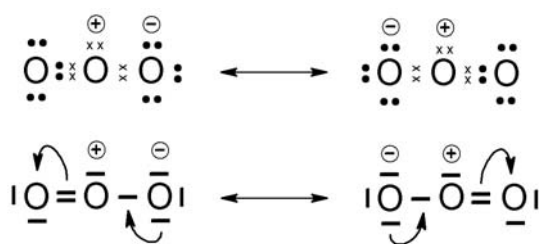
Modèle de Lewis
du dioxygène



Répartition réelle
des électrons
dans le dioxygène



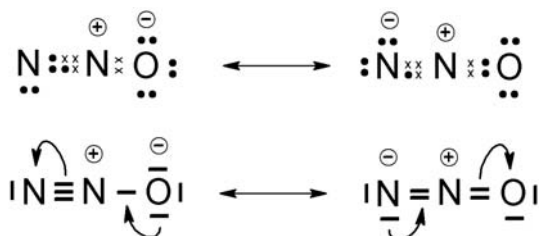
4. R.J. Gillespie, « The Valence-Shell Electron-Pair Repulsion (VSEPR) theory of directed valency », *J. Chem. Educ.*, **40**, 1963, p. 295-301 ; R.J. Gillespie, « The Electron-Pair Repulsion Model for molecular geometry », *J. Chem. Educ.*, **47**, 1970, p. 18-23.



Le cas du trioxygène (ozone, O_3) montre également une contradiction entre le modèle de Lewis, qui prévoit que les deux liaisons O—O sont différentes, et l'expérience qui montre qu'elles sont de longueurs égales.

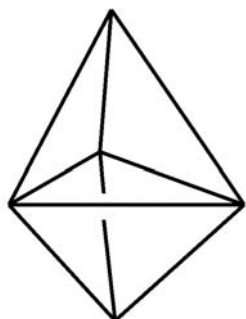
La flèche à double tête n'indique absolument pas un équilibre entre deux formes qui seraient présentes en quantités égales. Ce formalisme symbolique signifie que la structure électronique réelle de l'ozone est intermédiaire entre les deux formes limites représentées. La représentation dans laquelle les doublets sont figurés par des traits est beaucoup plus courante que celle de Lewis. Les flèches courbes figurent les déplacements des doublets électroniques lors du passage d'une forme limite à l'autre. Quant aux charges formelles de part et d'autre de la simple liaison O—O, elles proviennent de ce que l'un des atomes d'oxygène est donneur d'électrons tandis que l'autre est accepteur (l'atome central positif).

Un autre exemple intéressant est celui de l'oxyde nitreux (ou protoxyde d'azote), encore appelé « gaz hilarant » (gaz faiblement anesthésiant). C'est le gaz propulseur des bombes de crème chantilly et de certaines bombes de gaz dépoussiérant. Il peut être intéressant de demander aux élèves de vérifier qu'aucune structure ne peut être écrite avec l'oxygène comme atome central.



Notons au passage que d'après la théorie *VSEPR*, l'ozone est une molécule non-linéaire puisque de type AX_2E , ce qui est confirmé par l'expérience (l'angle O—O—O vaut $116,8^\circ$, la liaison O—O mesure $127,8$ pm et son moment dipolaire

est $0,53$ D), alors que N_2O est linéaire puisque AX_2 . La liaison N—N mesure $112,6$ pm (intermédiaire entre triple et double liaison) et la liaison N—O $118,6$ pm (intermédiaire entre double et simple liaison). La non symétrie de la molécule de N_2O est confirmée par son moment dipolaire non nul ($0,167$ D).



La théorie *VSEPR* permet évidemment de prévoir aussi la géométrie de PF_5 dont nous avons déjà parlé. Le phosphore n'a aucun doublet non-liant disponible. La molécule est donc AX_5 et sa géométrie est celle d'une bipyramide trigonale.

La théorie *VSEPR* a été perfectionnée progressivement depuis son origine jusqu'à nos jours, à tel point qu'il a été proposé récemment de se passer des structures de Lewis⁵.

5. A.F. Lindmark, « Who needs Lewis structures to get VSEPR geometries? », *J. Chem. Educ.*, **87**, 2010, p. 487-491.

↘ Activités pédagogiques

Stéréochimie

↘ Formation des molécules et notion de liaison chimique

La notion d'atome et de molécule est abordée dès le collège, en classe de 4^e. L'atome est présenté comme étant la plus petite unité constituant la matière. Molécule et atome sont introduits à ce niveau afin d'interpréter les caractéristiques des états de la matière (liquide, solide et gazeux) vus au cours de la classe de 5^e. Ils permettent également l'introduction des transformations chimiques et physiques, et la compréhension de leurs principales caractéristiques (conservation du nombre d'atome, conservation de la masse totale des éléments mis en jeu). On se limite cependant uniquement à l'étude des réactions de combustion pour toute transformation chimique.

Le modèle atomique planétaire, selon lequel l'atome est constitué d'un noyau central entouré de vide dans lequel des électrons sont en mouvement, est amené en classe de seconde. Les liaisons ne sont cependant pas étudiées comme résultant de la mise en commun d'électrons, et les règles du duet et de l'octet ne sont introduites que dans le cadre de l'étude de la formation des ions monoatomiques.

C'est au cours du cycle terminal, en classe de première de la série scientifique, que ces règles sont utilisées pour décrire les liaisons que certains atomes (C, N, O et H) peuvent établir avec leurs voisins et que la représentation de Lewis est utilisée dans le cas de molécules simples. À partir de la représentation de Lewis, les élèves sont amenés à prévoir la géométrie de la molécule étudiée.

Activité 1 – La représentation de Lewis

Première S – Programme : « Matières colorées »
Activité documentaire – Classe entière – 35 minutes
Pas de matériel requis

→ Règles du duet et de l'octet, liaisons chimiques, modèle de Lewis

L'étude du modèle de Lewis pourra être introduite par l'analyse d'un article scientifique. L'activité proposée ci-dessous correspond à l'analyse documentaire d'un extrait d'un article du magazine *La Recherche*. L'extrait présente le modèle de la liaison chimique établi par Lewis en 1916 et la règle de l'octet et du duet (bien que n'étant pas nommée ainsi dans le texte) (cf. page 14).

Une série de questions peut ainsi être élaborée afin d'amener les élèves à réviser la répartition des électrons dans le nuage électronique de l'atome ainsi que les règles du duet et de l'octet. Elle peut également leur permettre de faire le lien entre ces règles et la formation de liaison chimiques. Des molécules simples sont introduites en exemple d'application du modèle de Lewis. L'analyse documentaire présentée ci-dessous peut être augmentée de questions, de molécules d'étude, celles proposées ne représentant qu'un exemple de ce qui peut être fait autour de cet extrait.

La représentation de Lewis

Qui a le premier tenté d'expliquer la liaison chimique ?

Le premier vrai modèle de la liaison chimique a été proposé à partir de 1916 par le chimiste américain Gilbert Lewis. Il découle de la découverte de l'électron quelques années auparavant. Ce modèle est très utile pour les chimistes, car il permet de prédire le nombre de liaisons que forme chaque atome, et il explique la composition des molécules à partir de règles simples et efficaces. Il répartit les électrons d'un atome en deux catégories : ceux de cœur, chimiquement inactifs, et ceux de valence, dont le nombre est égal au numéro de la colonne de la classification périodique où est situé l'élément. Ainsi, l'hydrogène ou le sodium possèdent-ils un électron de valence, tandis que le carbone en détient quatre, et le chlore sept. Comme presque toutes les molécules stables connues à l'époque comportent un nombre pair d'électrons de valence, Lewis postule l'existence de paires électroniques. Les liaisons sont assurées par des paires liantes, mais il existe aussi des « paires libres », qui n'interviennent pas directement. Pour les former, les atomes mettent en commun, donnent ou reçoivent des électrons. Le but, pour chaque atome, est d'être entouré de huit électrons (sauf l'hydrogène et l'hélium, auxquels deux électrons suffisent) : c'est la règle de l'octet, introduite en 1904 par l'Allemand Richard Abegg. Ainsi, dans la molécule d'eau, formée d'un atome d'oxygène et de deux d'hydrogène, l'oxygène, qui possède au départ six électrons de valence, partage un électron avec chaque atome d'hydrogène. Il se retrouve ainsi avec huit électrons de valence, tandis que chaque atome d'hydrogène, avec deux électrons de valence, atteint également son « quota ».

Cécile Michaud, « La liaison chimique », *La Recherche*, hors série n° 1, 2005

- Comment sont répartis les électrons d'un atome d'après le modèle de G. Lewis ?
- En vous appuyant sur vos connaissances de l'année passée, que pouvez-vous dire des « électrons de cœur » du modèle de G. Lewis ?
- Énoncer les règles du duet et de l'octet.
- Quel est le nombre d'électrons externes que possèdent les atomes de carbone, d'azote, d'hydrogène et d'oxygène ?
- Dénombrer pour ces atomes le nombre d'électrons qui leur manque pour satisfaire à la règle du duet ou de l'octet, et le nombre de liaisons qu'ils peuvent former.
- À partir du modèle de Lewis, on établit la représentation de Lewis. Paires liantes et non liantes (dites « libres » par G. Lewis) sont représentées par des « tirets ». Ces derniers sont placés entre les atomes pour les paires liantes et sur les atomes pour les non-liantes. Sur cette base, établir la représentation de Lewis des molécules suivantes : CH_4 , H_2O , NH_3 , N_2O , et indiquez lesquelles possèdent des doublets non liants.

Activité 2 – Géométrie de la molécule de Sudan II® : une géométrie haute en couleurs!

Première S – Programme : « Matières colorées »
 Activité documentaire et expérimentale – Groupes TP – Pas de durée définie
 Matériel : Logiciel Avogadro
 → Modèle de Lewis, géométrie moléculaire, représentation moléculaire

La représentation de Lewis est utilisée en classe de première série scientifique pour prévoir la géométrie dans l'espace de molécules simples.

Est appliquée, sans la nommer, la théorie VSEPR (*Valence Shell Electron Pairs Repulsion*) selon laquelle les électrons de valence se positionnent dans l'espace de telle façon à minimiser les répulsions électriques qu'ils exercent les uns sur les autres (cf. page 15).

Les élèves recherchent la forme géométrique de la molécule qu'ils étudient en considérant le nombre et la nature (doublet liant, non liant ou liaison double) des doublets mis en jeu par les atomes. Ils étudient à partir de molécules simples quatre formes moléculaires possibles : la forme tétraédrique pour une molécule présentant quatre liaisons simples, la forme pyramidale pour une molécule possédant trois liaisons simples et un doublet non liant, la forme plane coudée si la molécule est formée à partir de deux liaisons simples et deux doublets non liants et la forme plane triangulaire si la molécule contient deux liaisons simples et une double liaison. Ils ont à leur disposition plusieurs possibilités pour se représenter dans l'espace les molécules étudiées : manuscrite, manuelle ou numérique.

L'activité présentée ci-après nécessite d'avoir travaillé au préalable la représentation de Lewis et la détermination des formes géométriques sur des molécules simples. Étant basée sur un représentant de la grande famille des colorants, elle peut également être associée au chapitre sur la spectroscopie UV-visible ainsi qu'au chapitre sur la RMN.

Aucune question n'est formulée, seules quelques pistes de travail et d'exploitation sont proposées.

Un court paragraphe sur l'histoire des colorants et la molécule de Sudan II® peut être le point de départ d'une activité de synthèse concernant le modèle de Lewis, les règles du duet et de l'octet ainsi que la détermination et la représentation des formes géométriques.

Cette activité pourra également être l'occasion d'utiliser des logiciels de représentation moléculaire tels que ChemSketch pour le dessin des molécules (figure IA.1) ou Avogadro pour les structures en trois dimensions (figure IA.2) (cf. page 34).

Les matières colorantes sont présentes dans l'histoire de l'humanité depuis le paléolithique : l'utilisation d'hématite et d'ocre est attestée pour la période du paléolithique inférieur (entre 3 millions d'années et 300 000 ans avant le présent), et l'art rupestre se développe à partir du paléolithique supérieur (il y a environ 30 000 ans). Au fil des siècles, l'utilisation de colorants évolue, que ce soit en terme de diversité, de support et de technique d'application utilisée. Dès la fin du XIX^e siècle, on synthétise des colorants et on en crée de nouveaux. Ils sont alors utilisés de manière massive dans de nombreux secteurs de l'industrie. Cependant certains colorants s'avèrent néfastes à la santé, qu'ils soient naturels comme l'acide carminique (rouge cochenille E120) ou synthétiques. Leur utilisation est ainsi, depuis plusieurs années, très réglementée.

C'est le cas du Sudan II® ou Sudan Orange, interdit en tant que colorant alimentaire dans l'Union Européenne depuis 1995.

On donne la formule semi-développée du Sudan II® ci-dessous.

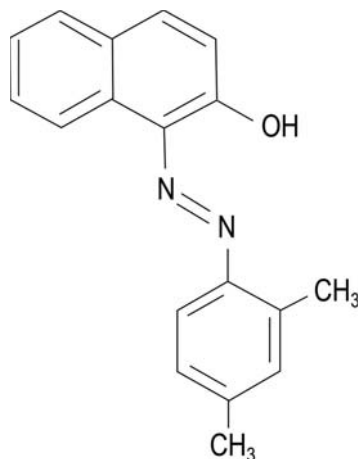


Figure IA.1 – Structure du Sudan II®

Ainsi, on peut imaginer demander :

- de donner la formule brute de la molécule du Sudan II® ;
- de rappeler les règles du duet et de l'octet ;
- de donner les structure électroniques des atomes constitutifs du Sudan II® [$Z(\text{O}) = 16$, $Z(\text{C}) = 12$, $Z(\text{H}) = 1$, $Z(\text{N}) = 14$] et ainsi de faire appel à certaines notions de la classe antérieure ;
- de déterminer le nombre d'électrons de valence et le nombre de doublets de la molécule ;
- de donner la représentation de Lewis de la liaison azo C—N—N—C du Sudan II® et en déduire la non linéarité de ces quatre atomes.

Il serait ensuite intéressant de travailler dans un second temps avec un logiciel de modélisation moléculaire. Si l'utilisation de ce mode de représentation moléculaire n'a pas été introduit au préalable dans l'année, il est souhaitable que les élèves fassent connaissance avec le logiciel sur quelques molécules plus simples.

L'utilisation du logiciel dans le cadre de l'activité permet entre autres à l'élève de valider la prédiction de la géométrie autour de l'atome de carbone d'un des deux groupes méthyle sur la figure IA.1 et autour de l'atome d'oxygène.

- Ainsi l'élève devra représenter la molécule de Sudan II® en s'appuyant sur la figure IA.1. Après optimisation de l'agencement des atomes les uns par rapport aux autres, et optimisation de la structure pour la version 3D, ils sélectionneront la vue 3D de leur molécule.
- Voici le résultat que les élèves devraient obtenir dans le cas de l'utilisation d'Avogadro.

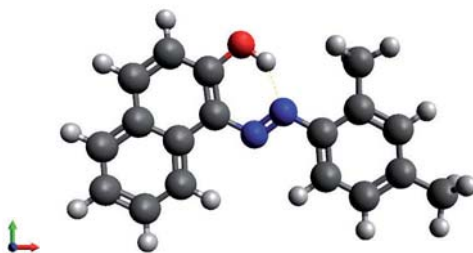


Figure IA.2 – Vue en 3D de la molécule de Sudan II obtenue avec Avogadro