

# Matières colorées

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Pigments et colorants</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Substances colorées et chimie (absorbance)</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Substances colorées et synthèse soustractive des couleurs</b>	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>Synthèse, extraction et séparation des pigments et colorants</b>	<b>4</b>
4.1	Extractions . . . . .	5
4.2	Séparations . . . . .	5
<b>5</b>	<b>Quantifier la réaction chimique</b>	<b>6</b>
5.1	Stœchiométrie, avancement de la réaction . . . . .	7
5.2	Tableau d'avancement, réactif limitant . . . . .	7
5.3	Comment remplir le tableau ? . . . . .	8
5.3.1	Première ligne (état initial) . . . . .	8
5.3.2	Deuxième ligne (état intermédiaire quelconque) . . . . .	8
5.3.3	Troisième ligne (état final : avancement $x_{\max}$ ) . . . . .	8
5.4	Conditions initiales et couleur à l'état final . . . . .	9
<b>6</b>	<b>Dosage par étalonnage par spectrophotométrie</b>	<b>10</b>
6.1	Loi de Beer-Lambert . . . . .	10
6.2	Doser par étalonnage . . . . .	10
<b>7</b>	<b>Molécules organiques colorées</b>	<b>11</b>
7.1	Structure moléculaire . . . . .	11
7.2	Molécules à liaisons conjuguées . . . . .	12
7.3	Molécules organiques colorées . . . . .	12
<b>8</b>	<b>Indicateurs colorés</b>	<b>12</b>
<b>9</b>	<b>Couleur d'une substance et milieu de présence</b>	<b>13</b>
<b>10</b>	<b>Liaisons entre les atomes, géométrie des molécules</b>	<b>13</b>
10.1	Liaison covalente . . . . .	13
10.1.1	Définition . . . . .	13
10.1.2	Règles du duet et de l'octet . . . . .	13
10.1.3	Exemple : la molécule de fluorure d'hydrogène HF . . . . .	13
10.1.4	Quelques atomes et le nombre de liaisons covalentes qui peuvent former	14
10.1.5	Remarque . . . . .	14
10.2	Formule de Lewis et géométrie des molécules . . . . .	14

<b>11 Isomérisation Z/E</b>	<b>17</b>
<b>12 Processus de la vision : isomérisation photochimique</b>	<b>18</b>

---

# 1 Pigments et colorants

Les pigments et les colorants sont des substances colorées qui se différencient par leur solubilité dans le milieu dans lequel ils seront employés :

- Les pigments sont insolubles dans le milieu.
- Les colorants y sont solubles.

Ces substances ont différentes origines, elles peuvent être :

- naturelles : un colorant comme l'indigo (couleur bleue des jeans) était **prélevé dans la nature** initialement sur l'indigotier ; l'ocre est un pigment extrait d'une roche que l'on trouve notamment en France dans le Lubéron.
- de synthèse : pour répondre à la demande, l'Homme a appris à **synthétiser ce colorant en laboratoire**.
- artificielles : la mauvéine fût le premier colorant synthétisé, qui **n'existe pas dans la nature**.

## 2 Substances colorées et chimie (absorbance)

- Un chimiste rencontre souvent des substances colorées, principalement en solution : les solutions ioniques sont souvent colorées, certains réactifs permettant des tests d'identification (liqueur de Fehling, 2,4-DNPH) le sont aussi. Il utilise également des indicateurs colorés, substances qui changent de couleur selon la nature du milieu, pour réaliser par exemple des dosages.
- Il existe une grandeur physique qui permet de quantifier la couleur d'une solution : l'**absorbance** notée  $A$  qui s'exprime sans unité. Celle-ci traduit la quantité de lumière absorbée par une solution à une longueur d'onde donnée. Elle se mesure à l'aide d'un spectrophotomètre.
- Un spectrophotomètre calcule la différence, pour chaque longueur d'onde, entre la lumière incidente et la lumière transmise et livre la valeur de l'absorbance pour chaque radiation visible.

## 3 Substances colorées et synthèse soustractive des couleurs

- Une solution est incolore lorsqu'elle laisse passer toute la lumière blanche qu'elle reçoit (alors  $A = 0$ , quelle que soit la longueur d'onde).
- Imaginons une solution de couleur verte : que donne son passage dans le spectrophotomètre ?

Voici le graphique de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde :

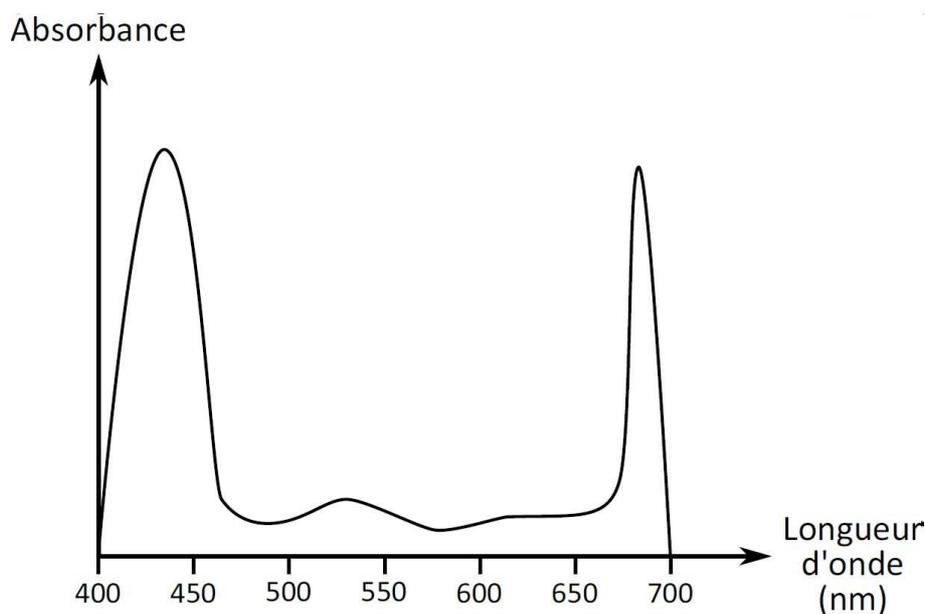


FIGURE 1 – Courbe d'absorbance pour une solution verte

Expliquons l'allure de cette courbe :

La solution verte transmet le vert et absorbe les autres couleurs : si on raisonne en terme de synthèse soustractive des couleurs (avec les 6 couleurs qui ont été nommées au chapitre 1 section, les couleurs absorbées sont le rouge et le bleu, soit du magenta. On observe donc un pic d'absorbance au niveau des radiations bleues et un autre pic pour les radiations rouges.

On dit que la solution absorbe la couleur complémentaire de sa propre couleur : le vert et le magenta sont bien des couleurs complémentaires

- En ce qui concerne les matières colorées, la couleur des mélanges en peinture ou en imprimerie s'explique aussi grâce à la synthèse soustractive des couleurs :

Mélangeons du jaune et du magenta, qu'obtient-on ?

Le jaune diffuse le vert et le rouge (absorbe le bleu), le magenta diffuse le rouge et le bleu (absorbe le vert), un mélange de ces deux couleurs donne donc du rouge.

A ce propos, dans une imprimante, on insère des cartouches de couleurs jaune, cyan et magenta ; toutes les couleurs sont recrées par synthèse soustractive.

## 4 Synthèse, extraction et séparation des pigments et colorants

La synthèse des pigments et colorants peut prendre des formes très diverses, chaque synthèse est particulière à la substance à extraire, nous n'en parlerons donc pas ici.

## 4.1 Extractions

- Par contre il existe différentes sortes d'extraction dont on peut donner les caractéristiques :

1. Dans une **extraction par solvant**, on met en contact la matière qui contient le colorant avec un solvant qui va permettre son extraction. Trois techniques peuvent être utilisées :
  - La **macération** consiste à plonger la matière dans le solvant d'extraction pendant longtemps, le colorant passe petit à petit dans celui-ci.
  - Lors d'une **décoction**, on plonge la matière dans le solvant froid puis on le porte à ébullition pour réaliser l'extraction.
  - Pour une **infusion**, on plonge directement la matière qui contient le colorant dans de l'eau bouillante.
2. On peut parfois utiliser une **hydrodistillation** (également appelée entraînement à la vapeur. De l'eau, en contact avec la matière dont on doit extraire la substance recherchée, est portée à ébullition puis liquéfiée dans un réfrigérant. Elle entraîne alors la substance recherchée.

La figure 2 propose le schéma de montage de l'hydrodistillation.

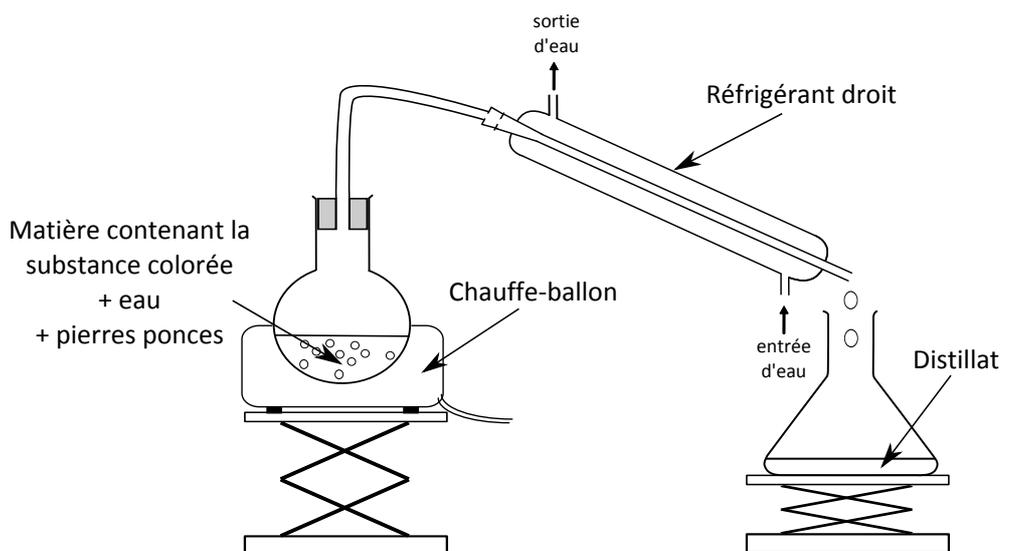


FIGURE 2 – Hydrodistillation

## 4.2 Séparations

- Aussi, une fois une extraction réalisée, on peut procéder à une séparation de la substance extraite afin d'en connaître sa composition (est-ce un corps pur ? Un mélange ?). Pour cela, le recours à une chromatographie est souvent judicieux.

1. La **chromatographie sur couche mince** ou CCM utilise généralement une couche de silice comme phase fixe déposée sur un papier d'aluminium. Voici les étapes de cette technique :

- Sur la phase fixe, on réalise les dépôts des substances permettant l'analyse (substance extraite et substances de comparaison), puis on procède à l'éluion grâce à un éluant (phase mobile) qui monte par capillarité sur la phase fixe.
- Cet éluant, choisi en fonction des substances à séparer, entraîne les différentes substances à différentes vitesses.
- L'éluion se termine lorsque l'éluant est parvenu à 1 cm du haut de la phase fixe.
- Il en résulte, après révélation de la plaque si besoin est (par un produit coloré ou une exposition à des rayons ultraviolets (UV)) , un ensemble de taches à interpréter.

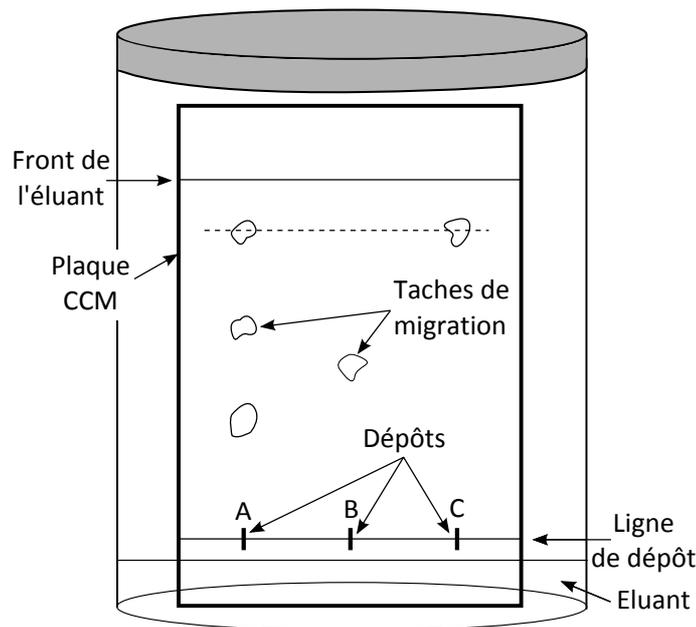


FIGURE 3 – chromatographie

On peut interpréter la chromatographie proposée sur la figure 3 :

- Le dépôt A est un mélange (3 taches) alors que les dépôts B et C sont des corps purs (une seule tache chacun).
  - Le mélange A contient le corps pur C car on retrouve une tache de chaque dépôt à la même hauteur (voir pointillés).
2. Le principe de la **chromatographie sur colonne** ressemble à celui de la CCM : la séparation se fait verticalement mais cette fois-ci vers le bas, par gravitation.

Les espèces ne mettent pas le même temps à passer à travers la silice du fait de leur affinité différente avec celle-ci.

## 5 Quantifier la réaction chimique

Ce chapitre sur les matières colorées nous donne l'occasion de traiter des réactions chimiques mettant en jeu des espèces colorées (réactifs ou produits).

Voyons ici la façon dont le chimiste traite **quantitativement** les réactions chimiques.

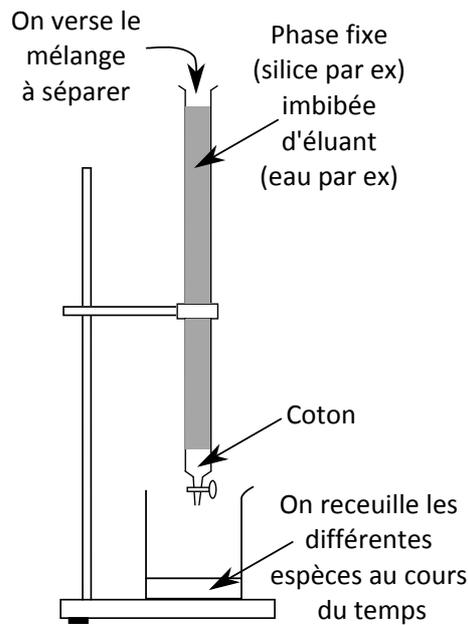


FIGURE 4 – chromatographie sur colonne

## 5.1 Stœchiométrie, avancement de la réaction

Comme exemple, nous prendrons la réactions entre les ions iodures et l'eau oxygénée qui produit du diiode (espèce colorée brune) et de l'eau en milieu acide. L'équation de cette réaction est la suivante :



- Que signifie la stœchiométrie (valeurs des coefficients stœchiométriques) de cette équation ?  
2 ions iodures réagissent avec 1 molécule d'eau oxygénée et 2 ions hydrogènes pour former 1 molécule de diiode et 2 molécules d'eau.
- Nous savons qu'en réalité il ne se passe pas ceci, les nombres d'entités chimiques qui réagissent ne sont pas entiers et sont beaucoup plus grands. Par contre les **proportions restent identiques**.  
Ainsi on peut écrire :  
2 × x ions iodures réagissent avec 1 × x molécules d'eau oxygénée et 2 × x ions hydrogènes pour former 1 × x molécules de diiode et 2 × x molécules d'eau.
- Ce nombre x est un outil en chimie nommé **avancement de la réaction**, il s'exprime en moles (mol).  
On rappelle à ce propos qu'une mole est une quantité d'entités chimiques,  $6.02 \times 10^{23}$  entités (atomes, ions, molécules ...)

## 5.2 Tableau d'avancement, réactif limitant

Cet avancement est utilisé dans un autre outil qui permet de suivre l'évolution d'une transformation chimiques : le tableau d'avancement.

Ce tableau, correctement rempli, nous permet d'accéder à la composition du système n'importe quand, et surtout à l'état final.

Voici le tableau d'avancement concernant la réaction de notre exemple (pour fixer les idées, disons que nous faisons réagir 3 moles d'ion iodures avec 2 moles d'eau oxygénée) :

Equation de la réaction		$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O$				
Etat	Avancement					
Initial	$x = 0$	3	2	excès	0	excès
En cours	$x$			excès		excès
Final	$x = x_{\max}$			excès		excès

TABLE 1 – Tableau d'avancement version 1 de la transformation entre les ions iodures et l'eau oxygénée

Expliquons plusieurs points :

- Ce tableau comporte autant de colonnes qu'il y a de réactifs et de produits : ici, 5 colonnes dans la partie principale du tableau car il y a 3 réactifs et 2 produits dans cette transformation.  
On peut remarquer néanmoins que deux de ces colonnes sont d'ores et déjà remplies car les espèces (ions hydrogènes et eau) sont en excès dans le milieu.
- Un point capital est à retenir : **toutes les cellules de la partie principale du tableau représentent des quantités de matière exprimées en moles.**

### 5.3 Comment remplir le tableau ?

#### 5.3.1 Première ligne (état initial)

Généralement, on fait réagir un ou plusieurs réactifs pour obtenir un ou plusieurs produits : il y a donc des réactifs au départ (3 et 2 en dessous de  $I^-$  et  $H_2O_2$ ) mais pas de produit (0 en dessous de  $I_2$ ).

#### 5.3.2 Deuxième ligne (état intermédiaire quelconque)

L'avancement est  $x$ . D'après les coefficients stœchiométriques :

- $2x$  ions iodures réagissent, il y en avait 3 moles au départ ; il en reste donc  $3 - 2x$ .
- De même, il y avait 2 moles d'eau oxygénée au départ et il en réagit  $x$  moles ; il en reste donc  $2 - x$ .
- Enfin, il n'y avait pas de diiode au départ, la réaction en a créée  $x$  moles ; il y en a donc  $x$  moles à cet instant.

#### 5.3.3 Troisième ligne (état final : avancement $x_{\max}$ )

- Si la transformation est totale, ce que l'on considèrera toujours à notre niveau, l'avancement est maximal à l'état final, la réaction s'arrête car au moins un des réactifs est épuisé.  
Ce réactif s'appelle le **réactif limitant** car il limite la réaction.

Equation de la réaction		$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O$				
Etat	Avancement					
Initial	$x = 0$	3	2	excès	0	excès
En cours	$x$	$3 - 2x$	$2 - x$	excès	$x$	excès
Final	$x = x_{max}$			excès		excès

TABLE 2 – Tableau d'avancement : version 2

- Pour trouver celui-ci, on détermine les valeurs de  $x_{max}$  possibles en considérant que chacun des réactifs est limitant. La bonne valeur de  $x_{max}$  correspond à la plus petite des valeurs possibles. Le réactif limitant est celui qui a permis de trouver la bonne valeur de  $x_{max}$ .
- Voici ce que ce raisonnement donne pour notre exemple :

$$\begin{cases} I^- \text{ réactif limitant :} \\ H_2O_2 \text{ réactif limitant :} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 3 - 2x_{max 1} = 0 \\ 2 - x_{max 2} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_{max 1} = \frac{3}{2} \\ x_{max 2} = 2 \end{cases}$$

On a donc  $x_{max 1} < x_{max 2}$  :

$x_{max}$  est égal à  $\frac{3}{2}$  et les ions iodures  $I^-$  sont réactif limitant.

On obtient ainsi le tableau complètement rempli : tableau 3 page 9.

Equation de la réaction		$2I^- + H_2O_2 + 2H^+ \longrightarrow I_2 + 2H_2O$				
Etat	Avancement					
Initial	$x = 0$	3	2	excès	0	excès
En cours	$x$	$3 - 2x$	$2 - x$	excès	$x$	excès
Final	$x = x_{max}$	$3 - 2x_{max}$ $= 3 - 2 \times \frac{3}{2}$ $= 0$	$2 - x_{max}$ $= 2 - \frac{3}{2}$ $= \frac{1}{2}$	excès	$x_{max}$ $= \frac{3}{2}$	excès

TABLE 3 – Tableau d'avancement : version finale

## 5.4 Relation entre les conditions initiales et la couleur de la solution à l'état final

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions initiales permettent de déterminer le réactif limitant et ainsi la quantité de produit qui sera formée.

En l'occurrence ici, la seule espèce colorée est le produit diiode  $I_2$ , donc plus  $x_{max}$  est grand, plus la quantité de diiode créée sera grande et plus la solution sera brune.

### Exemple

Voici deux mélanges de réactifs dans l'état initial :

Mélange A : 4 moles d'ions iodures ; 3 moles d'eau oxygénée.

Mélange B : 3 moles d'ions iodures ; 4 moles d'eau oxygénée.

Lequel de ces mélanges donnera la solution finale la plus colorée ?

Trouvons la valeurs de  $x_{\max}$  pour chaque mélange :

- Mélange A :

$$\begin{cases} 4 - 2x_{\max 1} = 0 \\ 3 - x_{\max 2} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_{\max 1} = \frac{4}{2} = 2 \\ x_{\max 2} = 3 \end{cases}$$

- Mélange B :

$$\begin{cases} 3 - 2x'_{\max 1} = 0 \\ 4 - x'_{\max 2} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x'_{\max 1} = \frac{3}{2} = 1.5 \\ x'_{\max 2} = 4 \end{cases}$$

Pour le mélange A, on a  $x_{\max} = 2$ ; pour le mélange B on a  $x'_{\max} = 1.5$ ; c'est donc la solution finale donnée par le mélange initial A qui sera la plus colorée.

## 6 Dosage par étalonnage par spectrophotométrie

Nous avons parlé précédemment de la grandeur absorbance (section 2) qui permettrait de quantifier la coloration d'une solution.

A une longueur d'onde donnée, cette grandeur sans unité est d'autant plus forte que la solution est colorée.

Il est temps de prendre connaissance de la loi de Beer-Lambert et de voir comment par son intermédiaire nous allons doser des solutions.

### 6.1 Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert relie l'absorbance d'une solution à sa concentration, à une longueur d'onde donnée et pour une espèce donnée :

$$A = \epsilon \times l \times c \quad (1)$$

où :

- A est l'absorbance de la solution, sans unité.
- $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce étudiée en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{m}^{-1}$  (c'est lui qui tient compte de la longueur d'onde choisie pour l'étude).
- c est la concentration molaire de la solution en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

Ce qui est surtout intéressant dans cette loi est que l'absorbance d'une solution à longueur d'onde donnée est **proportionnelle** à sa concentration.

### 6.2 Doser par étalonnage

Un dosage, contrairement à un titrage, est une méthode non destructive : cela signifie que l'on détermine la concentration de la solution sans l'altérer.

Le principe est le suivant :

- On réalise, à partir d'une solution mère de l'espèce à doser, une échelle de teinte en diluant successivement la solution mère pour obtenir des solutions filles de différentes couleurs (donc de différentes concentrations connues).
- On mesure l'absorbance des différentes solutions filles, à la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption de l'espèce chimique colorée (par exemple, on choisira une "longueur d'onde jaune" pour une solution de sulfate de cuivre bleue).

- On trace la droite d'étalonnage  $A=f(c)$  où  $A$  est l'absorbance des solutions filles et  $c$  leur concentration molaire. Ici, on sait qu'il s'agit d'une droite car il y a proportionnalité entre  $A$  et  $c$  (mais il existe des courbes d'étalonnage non droites dans d'autres cas).
- Enfin, on mesure l'absorbance de la solution échantillon à doser, et on utilise la droite d'étalonnage pour trouver sa concentration.

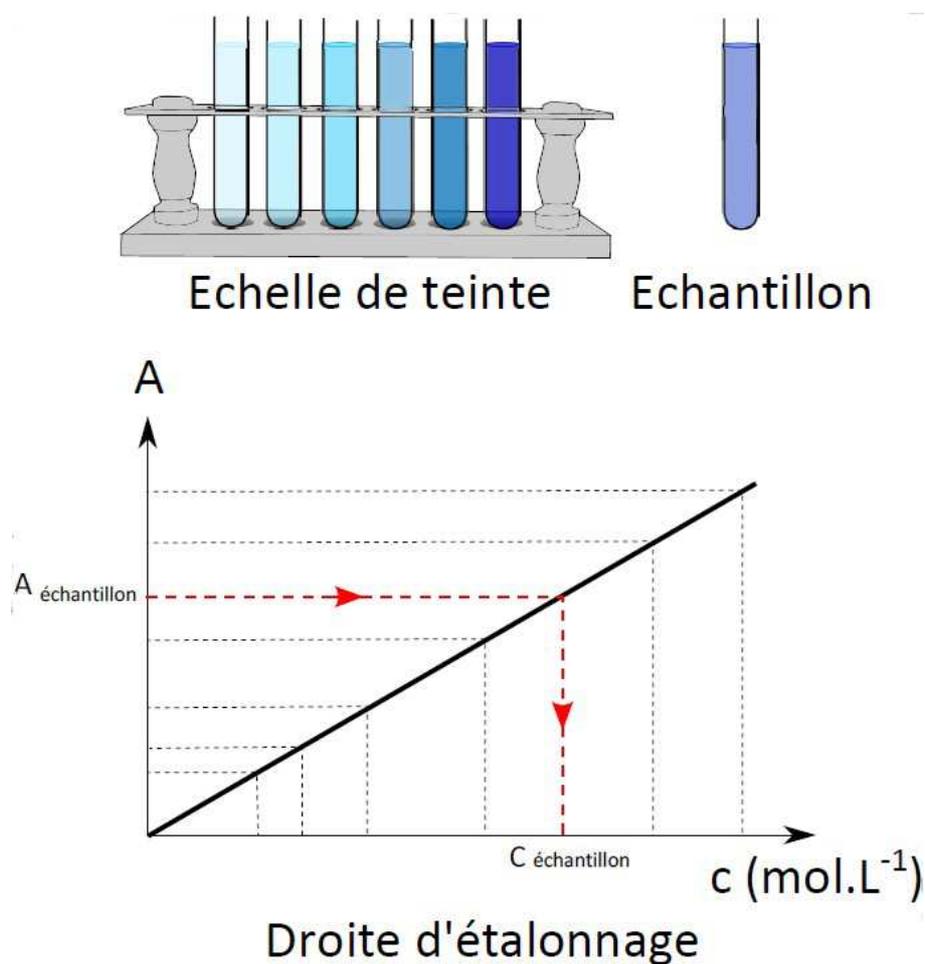


FIGURE 5 – Echelle de teinte et droite d'étalonnage

## 7 Molécules organiques colorées

### 7.1 Structure moléculaire

La chimie organique est la chimie du vivant. Les molécules du vivant, donc les molécules organiques, sont des molécules principalement constituées d'atomes de carbone C et d'atomes d'hydrogène H.

Les autres atomes que l'on rencontre sont les atomes d'oxygène O, les atomes d'azote N, les atomes de soufre S...

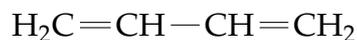
Les molécules organiques colorées comportent nécessairement des liaisons covalentes doubles, disposées d'une manière particulière :

## 7.2 Molécules à liaisons conjuguées

Une molécule possède des liaisons conjuguées lorsque dans sa structure apparaît au moins deux doubles liaisons séparées par une liaison simple :

### Exemples

- La molécule de buta-1,3-diène est à liaisons conjuguées :



Les deux doubles liaisons sont conjuguées car séparées par une liaison simple.

- La molécule qui donne la couleur bleue au jean, l'indigo, possède de nombreuses liaisons conjuguées :

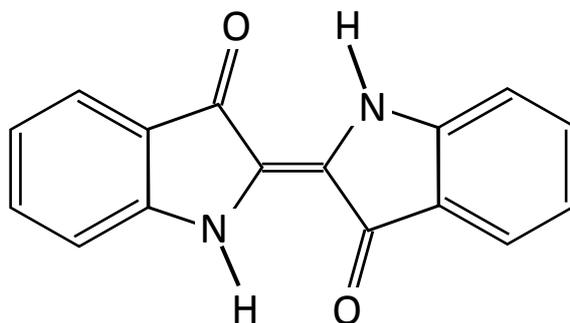
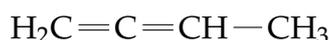


FIGURE 6 – Molécule d'indigo

### Contre-exemple

La molécule de buta-1,2-diène n'est pas à liaisons conjuguées :



Les doubles liaisons sont côte à côte, donc non conjuguées.

## 7.3 Molécules organiques colorées

La présence de deux liaisons doubles conjuguées dans une molécule ne suffit a priori pas pour que celle-ci soit colorée.

Une molécule organique **absorbe une longueur d'onde d'autant plus grande que le nombre de doubles liaisons conjuguées dans celle-ci est grand.**

On rappelle aussi qu'une molécule apparaît de la couleur complémentaire à celle qu'elle absorbe (la molécule indigo qui est bleue, absorbe dans le jaune).

## 8 Indicateurs colorés

Les indicateurs colorés sont des espèces chimiques qui **existent sous deux formes de couleurs différentes**, une des formes prédominant selon la nature du milieu.

Il existent des indicateurs colorés en acido-basicité, en oxydoréduction (et dans d'autres domaines) :

- 
- Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré acido-basique qui est jaune en milieu acide et bleu en milieu basique.
  - L'empois d'amidon est un indicateur coloré d'oxydoréduction, il est incolore en solution aqueuse mais devient bleu dans une solution contenant du diiode.

## 9 Couleur d'une substance et milieu de présence

Outre les indicateurs colorés qui, comme nous venons de le voir change de couleur selon la nature du milieu, il existe des espèces de couleurs différentes selon le solvant dans lequel elles sont solubilisées.

L'exemple le plus classique est le diiode :

- Le diiode est de couleur brune en solution aqueuse (même s'il y est peu soluble).
- Le diiode est de couleur violacée en solution dans le cyclohexane par exemple (il y est d'ailleurs plus soluble que dans l'eau).

C'est d'ailleurs cette différence de solubilité du diiode dans l'eau et dans le cyclohexane que l'on utilise pour expliquer le principe de l'extraction liquide-liquide : Si on verse une solution aqueuse de diiode (brune) avec du cyclohexane (incolore) dans un tube à essais, une agitation de celui-ci fait passer le diiode de l'eau (elle devient alors incolore) dans le cyclohexane (qui devient violacé).

## 10 Liaisons entre les atomes, géométrie des molécules

### 10.1 Liaison covalente

#### 10.1.1 Définition

Une liaison covalente est une liaison qui lie deux atomes, celle-ci étant créée par la **mise en commun d'un électron** par chaque atome.

#### 10.1.2 Règles du duet et de l'octet

Ces deux atomes vont se lier afin d'acquérir de la stabilité, cette liaison covalente va leur permettre à chacun de respecter la règle du duet ou de l'octet.

Rappelons ces deux règles :

- La règle du duet stipule que les éléments dont le numéro atomique est inférieure ou égal à 4 cherchent à obtenir un duet d'électrons sur leur couche externe (couche de valence).
- La règle de l'octet stipule que les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 4 cherchent à obtenir un octet d'électrons sur leur couche externe (couche de valence).

#### 10.1.3 Exemple : la molécule de fluorure d'hydrogène HF

- L'hydrogène ( $Z=1$ ) a pour configuration électronique  $(K)^1$ , il doit donc gagner un électron pour respecter la règle du duet.

- Le fluor ( $Z=7$ ) a pour configuration électronique  $(K)^2(L)^7$ , il doit donc gagner un électron pour respecter la règle de l'octet.
- Ces deux éléments mettent en commun chacun un électron : l'hydrogène le seul qu'il a, le fluor un de ses 7 électrons de valence.
- Les deux électrons mis en commun qui forment la liaison covalente appartiennent à présent aux deux atomes, ce qui leur permet à chacun de respecter leur règle.

#### 10.1.4 Quelques atomes et le nombre de liaisons covalentes qui peuvent former

Ainsi, grâce à la configuration électronique des atomes, on peut déterminer le nombre de liaisons covalentes qu'ils doivent former pour se stabiliser :

- L'atome d'hydrogène ( $H, Z = 1, (K)^1$ ) formera toujours une seule liaison covalente avec d'autres atomes.
- L'atome de carbone ( $C, Z = 6, (K)^2(L)^4$ ) formera 4 liaisons covalentes avec d'autres atomes (il obtiendra ainsi l'octet d'électrons sur sa couche externe).
- L'atome d'azote ( $N, Z = 7, (K)^2(L)^5$ ) formera 3 liaisons covalentes avec d'autres atomes.
- L'atome d'oxygène ( $O, Z = 8, (K)^2(L)^6$ ) formera 2 liaisons covalentes avec d'autres atomes.

#### 10.1.5 Remarque

Il existe des liaisons covalentes doubles entre deux atomes (et même des triples), elles comptent alors pour deux liaisons covalentes simples (ou trois).

## 10.2 Formule de Lewis et géométrie des molécules

La formule de Lewis d'une molécule est assez compliquée à établir mais elle apporte de précieuses informations ; notamment celle de connaître la géométrie des molécules.

### COMPRÉHENSION DES FORMULES DE LEWIS, EXEMPLES

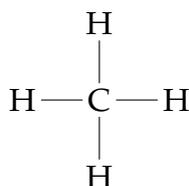
**Qu'est-ce qu'une formule de Lewis ?** La formule de Lewis d'une molécule est une formule développée qui fait apparaître toutes les liaisons covalentes entre les atomes ainsi que les liaisons non covalentes appelées doublets non liants.

**Qu'est-ce qu'un doublet non liant ?** Un doublet non liant est formé par une paire d'électron et est porté par un atome. Ces électrons sont ceux de la couche externe de l'atome qui ne participe pas aux liaisons covalentes.

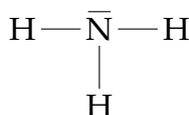
Ex : l'atome d'azote ( $N, Z = 7, (K)^2(L)^5$ ) formera trois liaisons covalentes avec d'autres atomes comme on l'a dit plus haut. Il doit donc mettre en commun trois de ses 5 électrons présents sur sa couche externe.

Il restera ainsi deux électrons sur sa couche externe qui ne participent pas aux liaisons covalentes, ce sont eux qui forment le doublet non liant que portera l'atome d'azote dans les formules de Lewis.

**Exemple 1 : la molécule de méthane :** Cette molécule de formule brute  $CH_4$  a une formule de Lewis identique à sa formule développée : 1 atome de carbone central partage 4 liaisons covalentes avec 4 atomes d'hydrogène :



**Exemple 2 : la molécule d'ammoniac :** Sa formule brute est  $NH_3$ . L'atome d'azote N a besoin d'échanger 3 liaisons covalentes, chaque atome d'hydrogène 1 seule. Chaque atome d'hydrogène partage donc une liaison covalente avec l'azote. Sur la couche externe de l'azote il y a 5 électrons (N,  $Z = 7$ ,  $(K)^2(L)^5$ ), 3 participent aux liaisons covalentes, il en reste 2 qui forment un doublet non liant. La formule de Lewis de l'ammoniac est donc :

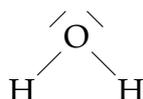


**Exemple 3 : la molécule d'eau :** La molécule d'eau a pour formule brute  $H_2O$ . Chaque atome d'hydrogène a besoin d'échanger 1 liaison covalente, l'atome d'oxygène a besoin d'échanger 2 liaisons covalentes.

Aussi, dans la formule de Lewis de cette molécule apparaîtront 2 doublets non liants sur l'atome d'oxygène :

En effet, l'atome d'oxygène (O,  $Z = 8$ ,  $(K)^2(L)^6$ ) utilise 2 électrons de sa couche externe pour créer 2 liaisons covalentes. Il reste donc 4 électrons sur cette couche de valence qui ne participe pas aux liaisons covalentes : ces 4 électrons forment les 2 doublets non liants.

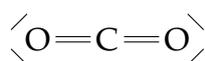
On obtient pour formule de Lewis :



**Exemple 4 : la molécule de dioxyde de carbone :** Sa formule brute est  $CO_2$ . L'atome de carbone doit échanger 4 liaisons covalentes, chaque atome d'oxygène doit en échanger 2.

Et, comme nous l'avons vu avec la molécule d'eau, chaque atome d'oxygène porte deux doublets non liants.

La formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone est donc :



### GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES

Maintenant que nous avons vu et compris la construction de quelques formules de Lewis, on peut expliquer la géométrie de ces mêmes molécules.

L'information importante est que les doublets, liants et non liants, s'orientent dans l'espace afin de minimiser les répulsions. Il en résulte des géométries de molécules en 2D ou en 3D.

**Exemple 1 : la molécule de méthane :** La molécule de méthane comporte donc un atome central de carbone relié par 4 liaisons covalentes avec 4 atomes d'hydrogène.

La figure géométrique qui minimise les répulsion entre ces 4 doublets liants est le tétraèdre. La molécule de méthane est donc **tétraédrique** :

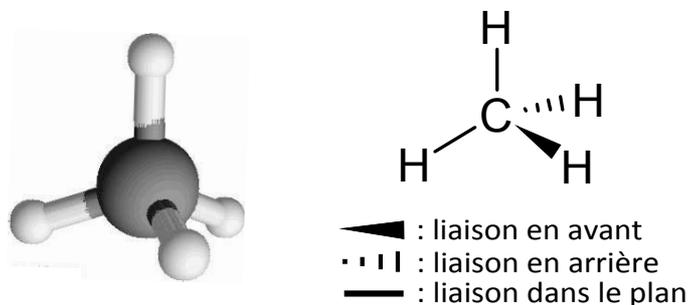


FIGURE 7 – Molécule de méthane : modélisation 3D et représentation de Cram

**Exemple 2 : la molécule d'ammoniac :** La molécule d'ammoniac comporte elle aussi un atome d'azote central, autour duquel il y a 3 liaisons covalentes et un doublet non liant.

La répulsion entre les doublets se faisant indifféremment entre doublet liant et non liant, l'ensemble est tétraédrique, mais les atomes forment eux une **pyramide** qui a pour sommet l'atome d'azote :

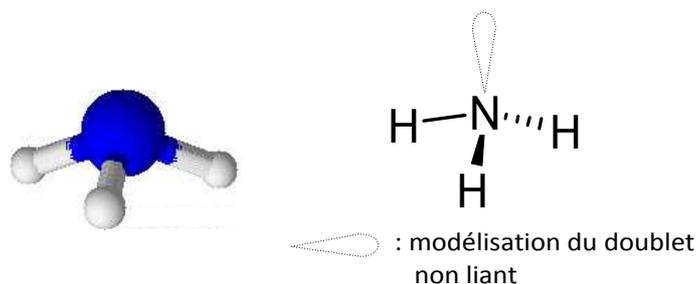


FIGURE 8 – Molécule d'ammoniac : modélisation 3D et représentation de Cram

**Exemple 3 : la molécule d'eau :** Cette fois, l'atome central est l'oxygène, il est lié à deux atomes par 2 liaisons covalentes et possèdent autour de lui 2 doublets non liants.

L'ensemble est encore un tétraèdre mais si on ne considère que les atomes, on obtient une molécule plane coudée :

**Exemple 4 : la molécule de dioxyde de carbone :** La géométrie de cette molécule est peut-être plus délicate à comprendre car il n'y a pas un atome central.

De plus, cette molécule fait apparaître des liaisons covalentes doubles. On considère qu'elles se comportent comme les liaisons covalentes simples.

Ainsi, les deux doubles liaisons sont dans le même plan que l'atome de carbone, et les doublets liants et non liants se répartissent en triangle autour des deux atomes d'oxygène.

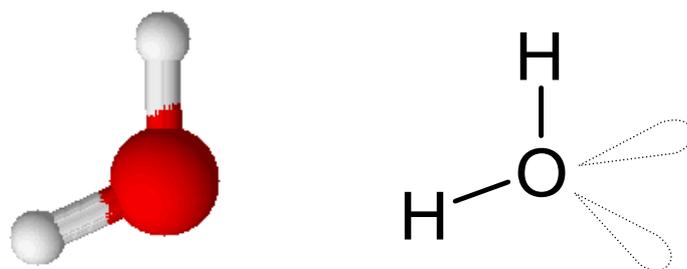


FIGURE 9 – Molécule d'eau : modélisation 3D et représentation de Cram

En globalité, la molécule est donc plane :

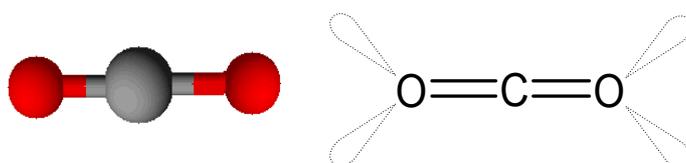


FIGURE 10 – Molécule de dioxyde de carbone : modélisation 3D et représentation de Cram

## 11 Isomérisation Z/E autour d'une liaison covalente double carbone-carbone

Rappelons tout d'abord que deux molécules isomères sont deux molécules qui ont la même formule brute, mais des formules développées différentes.

L'isomérisation dont nous parlons ici est un peu différente, elle tient compte de la place de groupement par rapport à la double liaison. Pour une liaison double carbone-carbone, **il existe deux isomères** :



Dans ces molécules, R et R' sont des atomes (autres que l'hydrogène) ou groupes d'atomes.

Ainsi, dans l'isomère Z (Z pour zusammen = ensemble en allemand), les deux groupements R et R' sont du même côté de la double liaison.

Dans l'isomère E (E pour entgegen = opposé en allemand), ils sont de part et d'autre de cette double liaison.

## 12 Processus de la vision : isomérisation photochimique

Le rétinol est une molécule de la rétine que l'on qualifie de photochromique : elle existe sous deux formes isomères Z/E, dont les propriétés électroniques sont différentes (du fait de leur conformation, de la position des atomes entre eux).

Ainsi lorsque la rétine reçoit de la lumière, le Z-rétinal se transforme en E-rétinal, c'est l'isomérisation photochimique.

Cette isomérisation, de par la nature électronique différente des deux isomères, active une protéine qui déclenchera l'envoi d'un message électrique au cerveau.

Notons également que ces molécules photochromiques sont utilisées dans des domaines optiques de la vie de tous les jours (lunettes, pare-brise, ...) puisqu'elles ont la propriété de changer de couleur par isomérisation photochimique.