

Fiche 3 : Effets électroniques

Tutorat 2018-2019

Reprends diapo2. Cours(ronéo) 2 jusqu'à la page 4

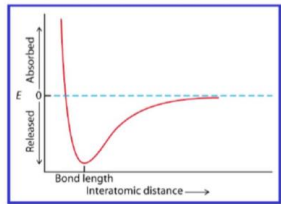
EFFETS ÉLECTRONIQUES

La liaison covalente

Rappel : À part les gaz rares très peu d'atomes sont stables seuls, il y a donc formation de **liaisons**

La liaison = mise en commun des électrons(e-) de valence et compromis entre les forces de répulsions et les forces d'attraction. *Les électrons ont la même charge donc ils vont se repousser. Il y a une combinaison articulaire entre l'attraction autour du noyau et les électrons périphériques : le compromis est le juste milieu. La longueur de liaison est propre à chaque atome.*

Distance idéale où l'édifice est énergétiquement stabilisé, (=minimum d'énergie) ce qui correspond à la valeur moyenne de la longueur de liaison (exprimée en ångström, Å).



→ Formation de liaison : dégagement d'énergie
→ Pour d = longueur de liaison minimum énergétique, situation la plus stable

Courbe d'énergie potentielle en fonction de la longueur de liaison

Ceci est la courbe d'énergie potentiel en fonction de la longueur des liaisons :

-Quand la longueur est courte entre les deux atomes, on aura énormément d'énergie, de par la confrontation des deux noyaux chargés de protons.

-Quand la longueur s'agrandit les atomes s'éloignent l'énergie va diminuer vers un minimum d'énergie.

-Ensuite l'énergie va monter de nouveau à cause d'autres problèmes.

Mais les électrons ne sont pas répartis de manière homogène et se déplacent dans certaines liaisons. Ce qui nous amène à l'**électronégativité** et aux **effets électroniques** :

L'électronégativité (EN)

L'électronégativité : Grandeur sans unité qui mesure l'aptitude du noyau d'un élément (atome) à attirer vers lui les électrons.

Des échelles : **Muliken** basée sur les énergies d'ionisation et l'affinité électronique ou **Pauling** (la plus utilisée) basée sur les énergies de dissociation des liaisons) attribuent ainsi une valeur pour chaque élément de la classification périodique. Les deux n'ont pas les mêmes valeurs absolues mais la même évolution.

- **Même colonne = même groupe** : l'EN décroît quand le numéro atomique Z croît car le noyau atomique tend alors à « s'éloigner » des électrons de valence, car le nombre de couche augmente les électrons de valence sont donc plus loin (*s'aider de l'atomistique de la chimie G pour la compréhension*).
- **Même ligne = même période** : l'EN croît avec Z, car la charge électrique du noyau atomique (nb protons) augmente et interagit davantage avec les électrons de valence.

¹ H																	² He
³ Li	⁴ Be									⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne		
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Au	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

Electronégativité (augmente de gauche à droite et de bas en haut)

Electropositivité

Rayon atomique

Dans le tableau périodique, on va distinguer les éléments très **électronégatifs** situés en haut à droite, des éléments très **électropositifs** situés en bas à gauche.

Mnémono du + au - électronégatif : Fier, ONCLe BrIS nous Chercha à l'Hôtel de Paris ! F>O>N>Cl>Br>I>S>C>H>P

→ Corrélation entre structure électronique, électronégativité, règle de l'octet et RÉACTIVITÉ.

L'électronégativité et polarisation des liaisons

Nucléophile : site excédentaire en e- (*mnémono: nucléo(n)=+, phile=aimer ; aime + car -*). **Electrophile** : site déficitaire en e- (*electro(n)=-, phile=aimer ; aime - car +*).

1

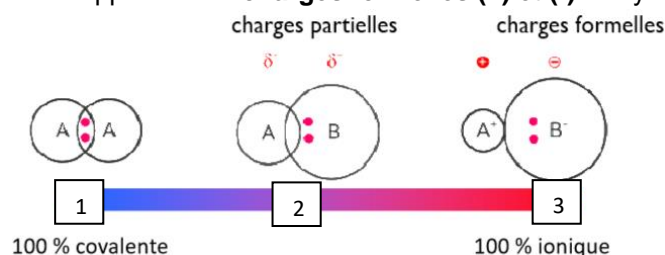
Lorsque les deux atomes liés par liaison covalente sont identiques, les électrons (e-) de liaison sont équitablement partagés par les deux atomes = la liaison est non polarisée.

2

Par contre, la différence d'électronégativité entre deux atomes génère une polarisation de la liaison dans laquelle ils sont engagés. La densité électronique sera plus importante au voisinage de l'atome le plus électronégatif, d'où l'apparition d'**électrophiles** et de **nucléophiles** dans la molécule. On les matérialisera par des **charges partielles δ+ ou δ-**.

3

Si la différence d'électronégativité entre les molécules A et B est encore plus forte, alors on aura un atome qui va récupérer tous les électrons. Ce qui causera l'apparition de **charges formelles (+) et (-)**. Il n'y a plus de liaison covalente.

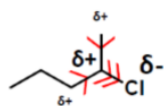


Effets électroniques : l'électronégativité est à l'origine des effets électroniques (effets inductifs et mésomérie), eux-mêmes à l'origine de la réactivité chimique.

L'effet inductif

Effet inductif : La différence d'électronégativité des différents éléments liés entre eux est à l'origine d'une polarisation locale qui se propage le long des **liaisons simples** situées au voisinage de l'élément électronégatif. Il correspond à un déplacement de la **densité électronique** des électrons impliqués dans les liaisons sigma σ sur un squelette moléculaire. Attention on ne déplace pas les e^- , on influence leur répartition le long des liaisons. L'intensité **diminue rapidement** avec la distance (2/3 liaisons max). On distingue :

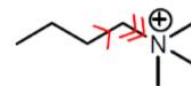
- **L'effet inductif attracteur = accepteur (-I)** d'un groupement ou atome, va résulter de la présence d'atomes électronégatifs



La liaison Cl-C est fortement polarisée ; C subit un déficit en e^- , c'est donc un centre électrophile (δ^+), le chlore est lui nucléophile (δ^-). L'effet inductif attracteur du Cl va se faire ressentir sur le premier carbone, un peu pour les deux autres, puis s'estompe rapidement.

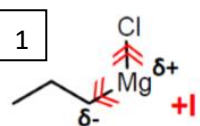
Effet (-I) de Cl sur C

Les groupements attracteurs : les halogènes (F ; Cl ; Br ; I), les ammoniums quaternaires, les souffres, les groupements nitrux, les amines et les groupements O-R ; ils sont comme une charge + qui attirerait les électrons vers elle.

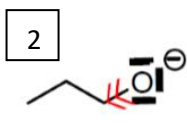


Groupements attracteurs :
-OR, -NR₂, -X, -SR, -NR₃⁺, -NO₂

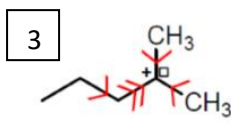
- **L'effet inductif donneur (+I)**, va résulter de la présence d'éléments électropositifs ou de groupements riches en électrons.



Organo-magnésien ou réactif de grignard, magnésium électropositif



Surcharge électronique Ici l'oxygène est donneur



plus le groupement alkyl est important et ramifié plus l'effet +I est fort

1 : C est plus électronégatif et attire plus les e^- à lui que le Mg.

2 : L'O est plus électronégatif que C, mais le O- a une grande densité électronique, il va vouloir les donner au C.

3 : Ce C avec un e^- en moins est un carbocation, il est déficitaire en e^- . Les C autour de lui ont donc des effets inductifs donneurs.

N.B. : En général on parle de groupement ou d'atome qui donne des électrons **par rapport au carbone**.

La mésomérie

Mésomérie : déplacement d'électrons π (liaison multiple) ou p (doublets non liants) sur un squelette moléculaire. Ces électrons sont beaucoup plus mobiles que les électrons σ et peuvent facilement circuler sur le squelette carboné. Condition : les systèmes doivent être **conjugués**, c'est-à-dire séparé par une liaison simple σ .

Dans de nombreuses molécules, une écriture unique (en localisant précisément les liaisons) n'est pas suffisante pour rendre compte et expliquer certaines caractéristiques ou propriétés de celles-ci, car les électrons vont se « promener » dans les orbitales :

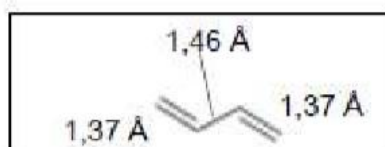
Exemple du 1,3-butadiène – Liaisons délocalisées

Rappel:

Longueurs moyennes de liaison

Liaison simple C-C 1,54 Å

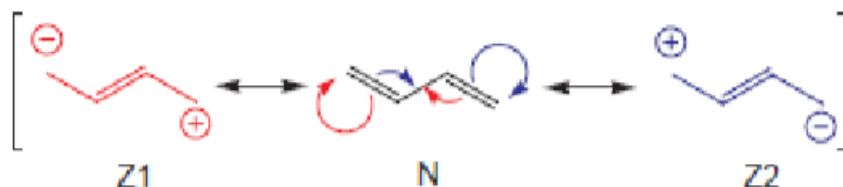
Liaison double C=C 1,34 Å



Chaque liaison du butadiène a un caractère intermédiaire entre simple et double:



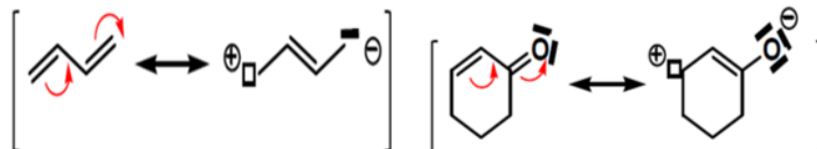
Pour approcher au plus près la molécule réelle, l'écriture de plusieurs structures appelées **structures limites** s'avèrent nécessaires, écriture impliquant des mouvements d'électrons, mouvements appelés **délocalisations** :



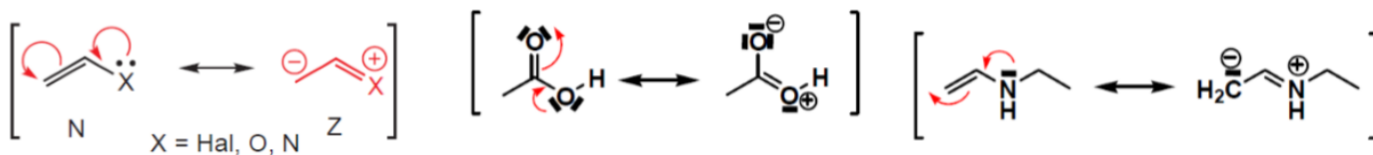
Aucune structure limite ne représente la molécule réelle qui est à considérer comme **mésomère** (du grec meso, milieu) entre les structures limites. Le symbole \longleftrightarrow est utilisé pour dresser la liste des structures limites. L'ensemble des structures limites est placé entre crochets [comme ceci].

Les différents types de systèmes conjugués :

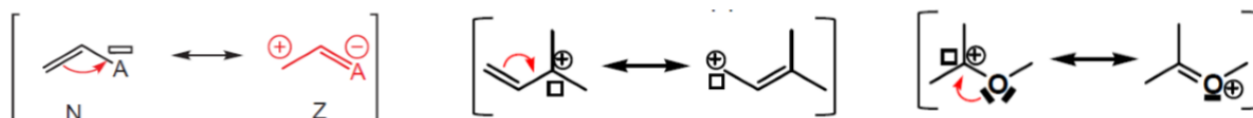
- $\pi - \sigma - \pi$: deux doubles liaisons conjuguées



- $\pi - \sigma - n$: un doublet non liant et une double liaison conjuguée



- $\pi - \sigma - v$: un doublet non liant et une lacune électronique conjuguée

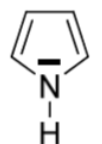


Attention : une charge n'implique pas forcément une case vacante. Ex : $R-N_3^+$

Conjugaison : Délocalisation d'électrons sur toutes les orbitales p adjacentes de l'enchaînement d'atomes. Les orbitales p doivent être parallèles = toutes les liaisons impliquées doivent être coplanaires.

La délocalisation du doublet non-liant n'est possible que si il se trouve dans une orbitale p pure. Si celui-ci se trouve dans une orbitale sp^2 , il n'est pas délocalisé. **Comment procède-t-on pour savoir si une molécule porte une mésomérie ?**

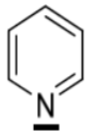
- 1 $AX_3E - sp^2$
alternance $n\pi\pi$
Doublet n dans
orbitale p
délocalisé



pyrrole

- Tout d'abord on regarde si il y a un des **systèmes conjugués** qu'on a vu ci-dessus.
- Ensuite on regarde si les électrons des doublets non liant (DNL) peuvent être **délocalisés**. Pour cela on fait le VSEPR de l'atome, on applique cette formule : $X + E - 1$
 - Si on obtient 3 l'atome est sp^3 donc sp^2 délocalisé
 - Si on obtient 2 l'atome est sp^2 localisé

- 2 $AX_2E - sp^2$
Doublet n dans
orbitale hybride sp^2
non délocalisé

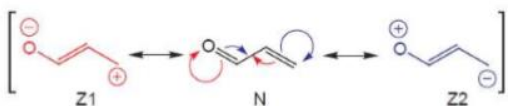


Pyridine

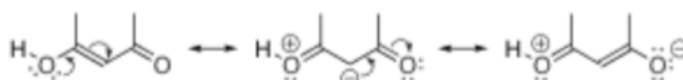
- On voit le système conjugué $\pi - \sigma - n$, le N a comme VSEPR AX_3E , d'où $3+1-1=3$, l'atome est hybridé sp^3 et donc son doublet n est sp^2 délocalisé.
- On voit le système conjugué $\pi - \sigma - n$, le N a comme VSEPR AX_2E , d'où $2+1-1=2$, l'atome est hybridé sp^2 et donc son doublet n est dans l'orbitale hybride sp^2 localisé.

La délocalisation des électrons conduit généralement à une stabilisation des composés. Les électrons ne sont pas toujours répartis de manière homogène : « poids » différent de chaque forme.

- Compatibilité entre charge et électronégativité :

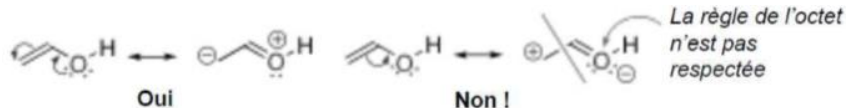


L'O a tendance à attirer les e^- , on aura donc plus la forme Z1 que Z2. Il faut aussi faire attention aux charges car une forme neutre aura toujours plus de poids (importance, plus représentée) qu'une forme chargée et sera plus stable.

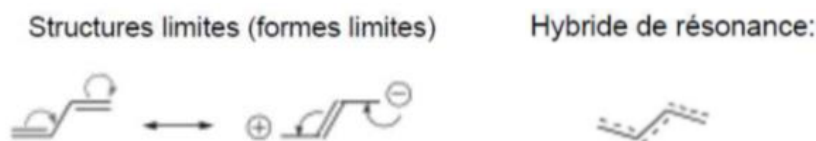


- Séparation de charges minimales (forme neutre plus contributive que forme chargée)

- Respecter la règle de l'octet :



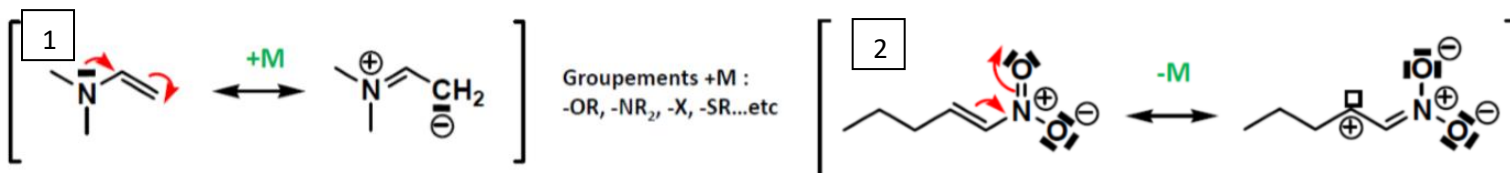
Structures limites (plusieurs) et **hybride de résonance** (réalité, forme moyenne des structures ; tous les électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la structure)



La délocalisation des électrons ou mésomérie peut-être responsable de l'existence de charges partielles dans l'hybride qui représente la molécule. On dit alors qu'il s'exerce, du fait de cette délocalisation un effet mésomère. **Les effets mésomères sont toujours plus intenses que les effets inductifs.** On distingue (comme pour les effets inductifs) :

1 : L'effet mésomère donneur (+M) : possède un atome portant des doublets d'électrons (" ou non liants) directement relié par une liaison, pouvant conduire à une délocalisation ou extension de délocalisation par donation de la paire d'électrons.

2 : L'effet mésomère attracteur = accepteur (-M) : accepte des e- par délocalisation ou extension de délocalisation.



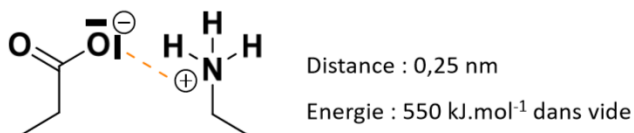
Les interactions non covalentes ou moléculaires

Les effets électroniques au sein d'une molécule induisent la création d'interactions moléculaires ou non covalentes avec des conséquences importantes en chimie et en biologie. Ce sont des interactions de faible énergie contrairement à la liaison covalente (max. quelques dizaines de kJ.mol⁻¹ vs quelques centaines de kJ.mol⁻¹). On distingue :

- Les interactions électrostatiques
- Les interactions de Van der Waals
- La liaison hydrogène
- Les interactions hydrophobes

LES INTERACTIONS ÉLECTROSTATIQUES : peuvent avoir lieu entre :

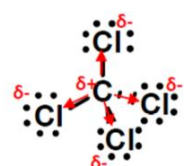
- Deux charges :**
$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_d d}$$
 ϵ : constante diélectrique du solvant
d : distance entre les charges



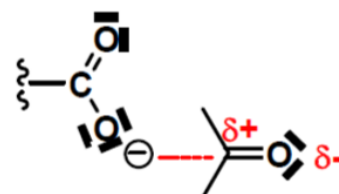
Dans l'eau, ϵ très élevée donc E diminue : à 0,5 nm elle n'est plus que de 4 kJ.mol⁻¹.
Pour une macromolécule biologique (protéine), cette interaction à la périphérie est bien plus faible que dans une partie protégée de l'eau (lysine-aspartate : 230 kJ.mol⁻¹).

- Charge- dipôle permanent :** Le long des liaisons polarisées les molécules possèdent des moments dipolaires qui interagissent avec les charges, mais avec une énergie plus faible que l'interaction charge-charge.

Polarité des molécules :

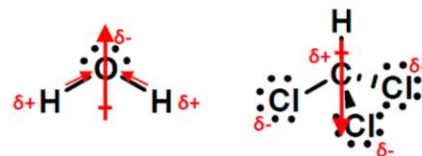


Dans une molécule covalente diatomique : si les atomes sont identiques (I₂) ou de même électronégativité, la liaison est non polarisée car la répartition des charges est statistiquement symétrique.



De même dans une molécule polyatomique faite d'atomes d'électronégativités différentes mais dont la forme est symétrique : la molécule est statistiquement non polarisée = apolaire.

Dans une molécule covalente non symétrique : si les atomes sont d'électronégativités différentes, la répartition des charges est aussi dissymétrique. Elle induit un **moment dipolaire permanent μ** (en debye D), dont la valeur est proche de la différence d'électronégativité.

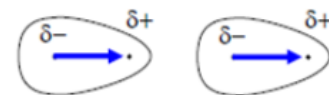


Moment dipolaire global non nul
Molécules polaires

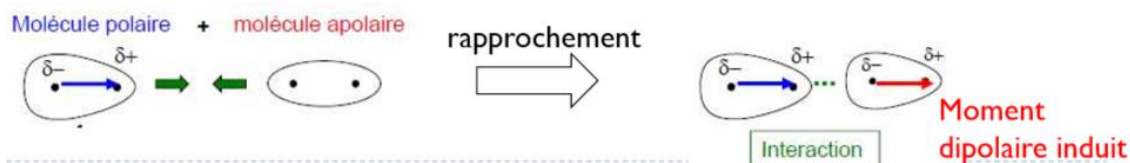
LES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS :

Sont composés d'un ensemble d'interactions qui résultent de la déformation du nuage électronique des molécules sous l'influence d'un champ électrique créé par une charge ou un dipôle voisin :

- **Les interactions dipôle-dipôle = de Keesom = forces d'orientation** : se produisent entre molécules possédant un moment dipolaire permanent ; deux molécules polaires.



- **Les interactions dipôle-dipôle induit = de Debye = force d'induction** : existent entre une molécule neutre polaire et une molécule neutre non polaire.



- **Les interactions dipôle instantané – dipôle instantané = de London = force de dispersion** : Les nuages électroniques des atomes et molécules ne sont pas strictement assimilables à des distributions de charges continues et statiques. L'absence de moment dipolaire permanent n'est qu'un effet de moyenne.



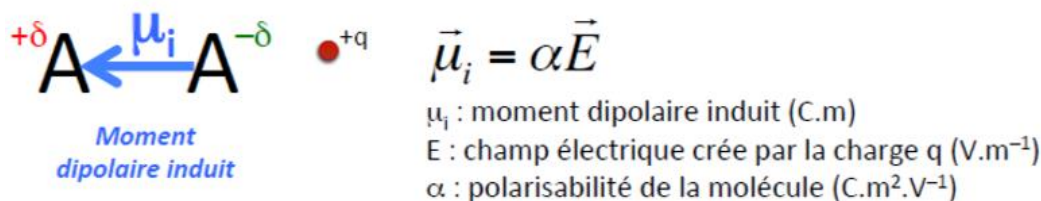
En phase liquide, toute molécule interagit avec ses voisines. L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules = **énergie de Van der Waals** = énergies de Keesom + Debye + London.

Une force d'attraction intermoléculaire, dite force de Van der Waals, dérive de cette énergie potentielle ; elle varie en $1/R^7$. Les interactions de Van der Waals sont des interactions à très courte portée.

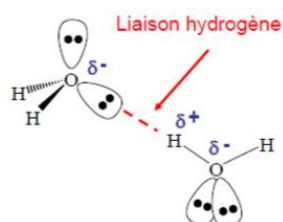
Notion de polarisabilité

Polarisable : lorsque le nuage électronique des molécules est sensible à la présence d'un champ électrique externe. (présence d'une charge ou d'une molécule polaire)

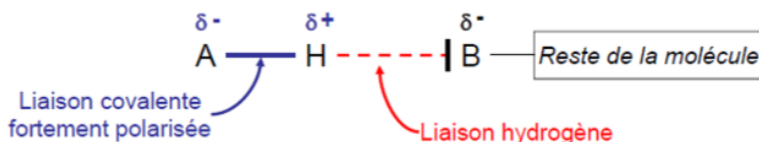
La présence d'une charge q près d'une molécule neutre non polaire crée un champ électrique polarisant (E). La molécule placée dans ce champ électrique voit alors son nuage se déformer sous l'action du champ. Un **moment dipolaire induit** apparaît :



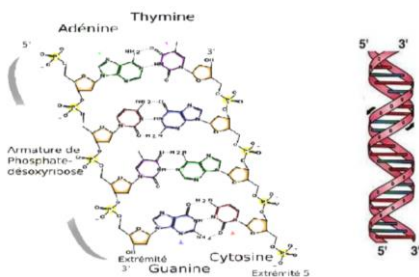
LA LIAISON HYDROGÈNE = LIAISON H :



Est un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle. C'est la plus forte des liaisons intermoléculaires (5-30 $kJ.mol^{-1}$). Elle ne se manifeste uniquement entre une molécule qui comporte un **atome d'hydrogène** lié à un **atome X** très électronégatif (N, O ou F) et un autre **atome Y**,



possédant un doublet non liant (F, O ou N). La liaison H est une **interaction dite directive** ; il faut vraiment que les trois atomes impliqués soient alignés /colinéaires.

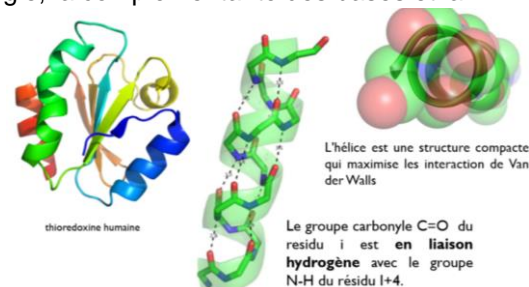


Les liaisons hydrogènes sont essentielles en biologie, la complémentarité des bases et la structures de l'ADN sont dus aux « liaisons hydrogènes » (cf Biomol).

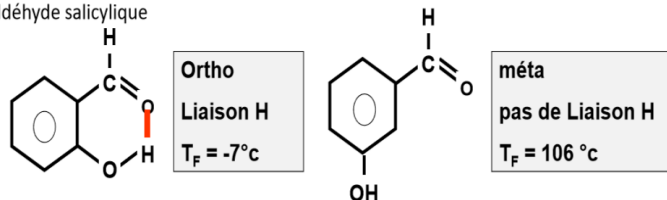
La structure des protéines est régie par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogènes (cf Biochimie structurale).

La liaison hydrogène intramoléculaire

La liaison H peut être intermoléculaire ou **intramoléculaire**. La liaison H joue un rôle important dans les propriétés physiques des composés organiques (points de fusion et d'ébullition, solubilités) mais également sur leur réactivité (acidité par exemple).



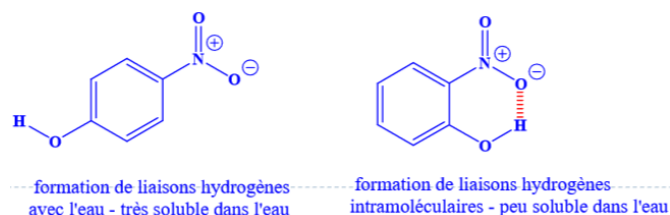
Aldéhyde salicylique



Quand l'alcool et l'aldéhyde sont en **ortho** (sur des C voisins d'un cycle), la liaison H est en **intramoléculaire** ; elle ne permet pas de lier les molécules entre elles.

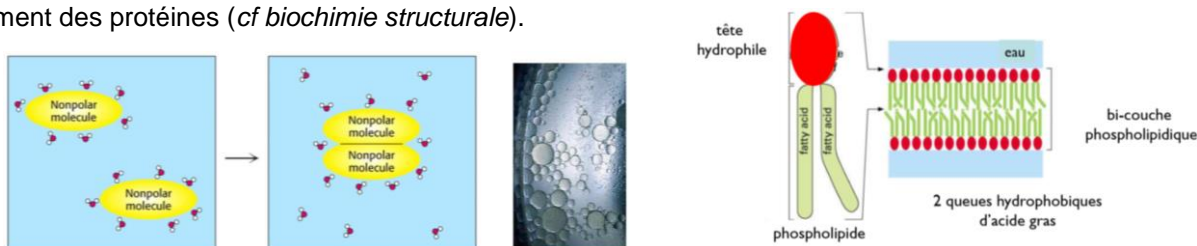
En **méta** (les groupements sur un cycle sont séparés par un C), les liaisons H se forment en **intermoléculaire**, ce qui lie les molécules entre elles. -> L'aldéhyde salicylique en ortho a une **température de fusion** plus basse qu'en méta où il faut d'abord casser les liaisons H intermoléculaires.

Pour la **solubilité**, le **para**-nitrophénol peut former des liaisons H **intermoléculaire** avec des molécules d'eau entre autres, donc se solubiliser. Tandis que l'**ortho**-nitrophénol forme préférentiellement des liaisons H **intramoléculaire**, se lie peu à l' H_2O , est donc peu soluble.



LES INTERACTIONS HYDROPHOBES :

L'**effet hydrophobe** est le nom donné à l'ensemble des facteurs qui permettent aux substances non polaires de minimiser leurs contacts avec l'eau. L'**hydrophobie ne résulte pas d'une répulsion** entre les molécules d'eau et d'alcane (Il n'y a que des forces d'attraction en jeu !) : la tendance des molécules d'eau à s'attirer les unes les autres par des liens hydrogène très forts, alors que les liens du type dipôle-dipôle induit entre molécules d'eau et d'alcane sont nettement plus faibles. Les interactions hydrophobes sont essentielles en biologie : organisation des membranes cellulaires (cf biocell) et repliement des protéines (cf biochimie structurale).

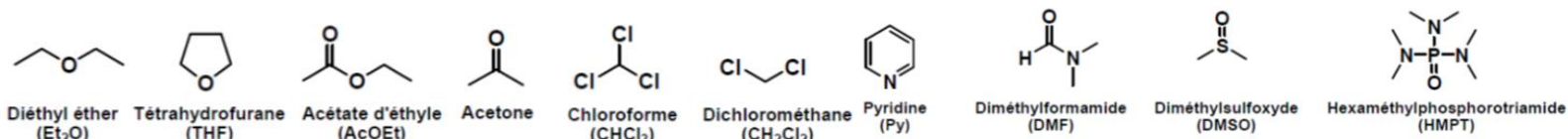


La solvation

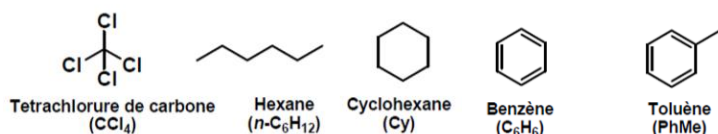
En chimie O, une réaction chimique est généralement conduite en solution. C'est pourquoi il va être nécessaire de choisir judicieusement le solvant à utiliser en fonction de la molécule à mettre en solution. On va définir trois catégories de solvants :

- **Solvants polaires protiques** : qui sont donneurs et accepteurs de liaisons H : H_2O , MeOH, EtOH, CH_3COOH (Me = Méthyl, Et = Ethyl)

- **Solvants polaires aprotiques** : qui sont accepteurs de liaisons H



- **Les solvants apolaires** : pas de moments dipolaires permanents (ou très faibles)



Le **choix du solvant** pour une réaction dépend de la nature du soluté. La **miscibilité** des solutés dans les solvants va dépendre des interactions :

- Composé polaire : solvant polaire (protique ou non)
- Composé ionique : plutôt protique
- Composé peu polaire : solvant apolaire ou peu polaire

Les molécules d'eau sont polaires ($\mu=1,85$ D) et constituent un milieu de forte constance diélectrique ($\epsilon=78.5$). Grâce à ses propriétés l'eau est un excellent solvant pour les molécules polaires (qui sont capables de former des liaisons H) et pour les sels (dipôles). Les interactions stabilisantes entre l'eau et le composé ionique ou polaire impliquent le phénomène de **solvatation** des ions en solutions. L'eau est capable de dissocier les molécules d'un réseau cristallin (Na⁺Cl⁻). **Plus l'ion est chargé et petit plus il sera solvatoé fortement.**

Dédi : parce que cette 7eme page a besoin d'un peu d'utilité !

À tous les triplants que je connais et qui ont énormément de courage ! **Johanna** (et de folie), **Yann**, **Ornella** !

À **Jérémie** pour qui ce serait le comble d'apparaître sur une fiche d'Orga, et oui



JE SUIS
UNE
LICORNGA-
NIQUE

Ouuai ! Elle
rejoint
l'équipe !

