



Cours 3 :

Effets électroniques & liaisons chimiques

Chimie Organique ~ Année 2020/2021

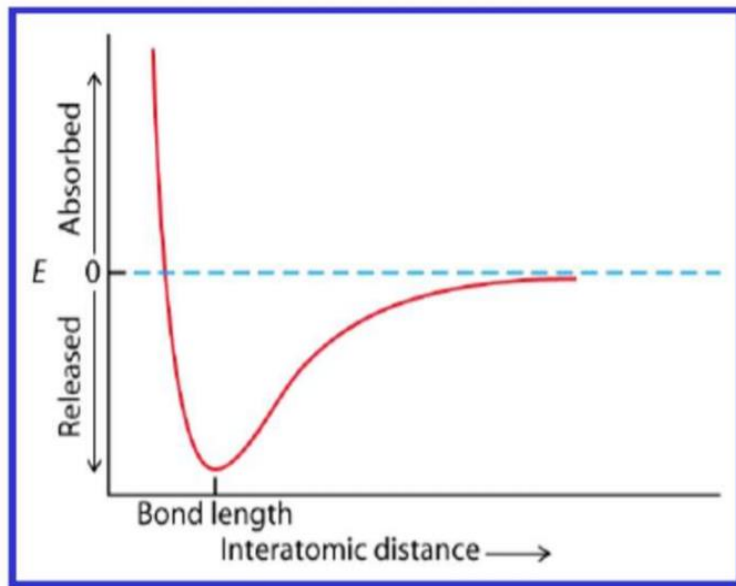
Plan du cours

I) Effets électroniques

**II) Liaisons non covalentes ou
moléculaires**

I – Effets électroniques

Rappel : la liaison covalente



- ➡ 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

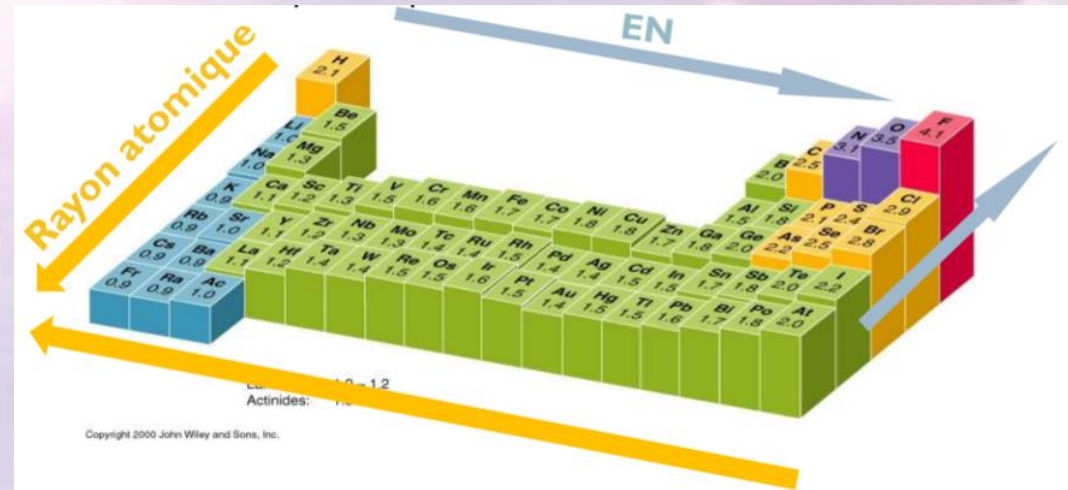
Liaison :
Mise en commun
des électrons de
valence et
compromis entre
les forces de
répulsion et les
forces d'attraction.

I – Effets électroniques

L'électronégativité

- 👤 Pour une **même colonne** = un même groupe : l'EN décroît quand Z croît
- 👤 Pour une **même ligne** = une même période : l'EN croît quand Z croît

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



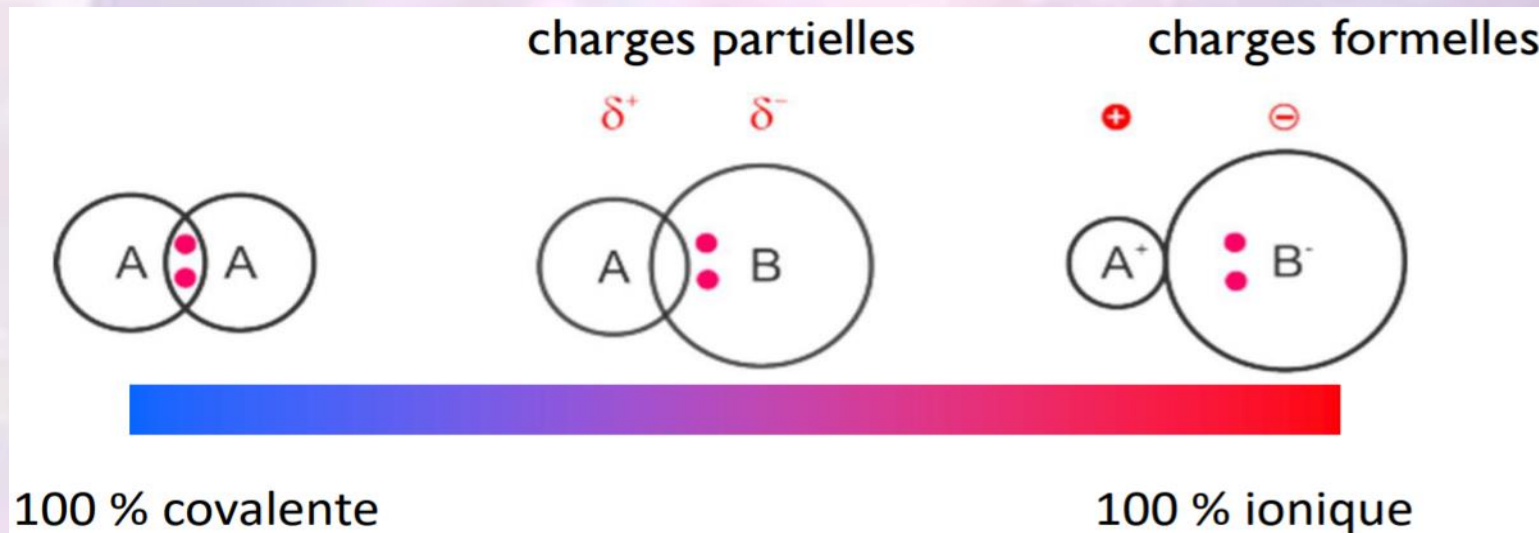
Ordre de grandeur des atomes par électronégativité décroissante :
F > O > N > Cl > Br > I=S > C > H=P

I – Effets électroniques

Polarisation des liaisons

Création de :

- 👤 Sites **déficitaires** en électrons (**électrophiles**)
- 👤 Sites **excédentaires** en électrons (**nucléophiles**)



Différence
d'électronégativité
entre 2 atomes
-> **polarisation de la
liaison**

I – Effets électroniques

L'effet inductif

Effets électroniques : L'électronégativité est à l'origine des effets électroniques, eux-mêmes à l'origine de la **réactivité chimique**.

Effet inductif : Différence d'électronégativité des différents éléments liés entre eux
-> **polarisation locale** qui se propage le long des liaisons simples situées au voisinage de l'élément électro-négatif.

-> **Déplacement de la densité électronique** des électrons impliqués dans les liaisons sigma sur un squelette moléculaire.

L'intensité **diminue rapidement avec la distance** (donc avec le nombre de liaisons).

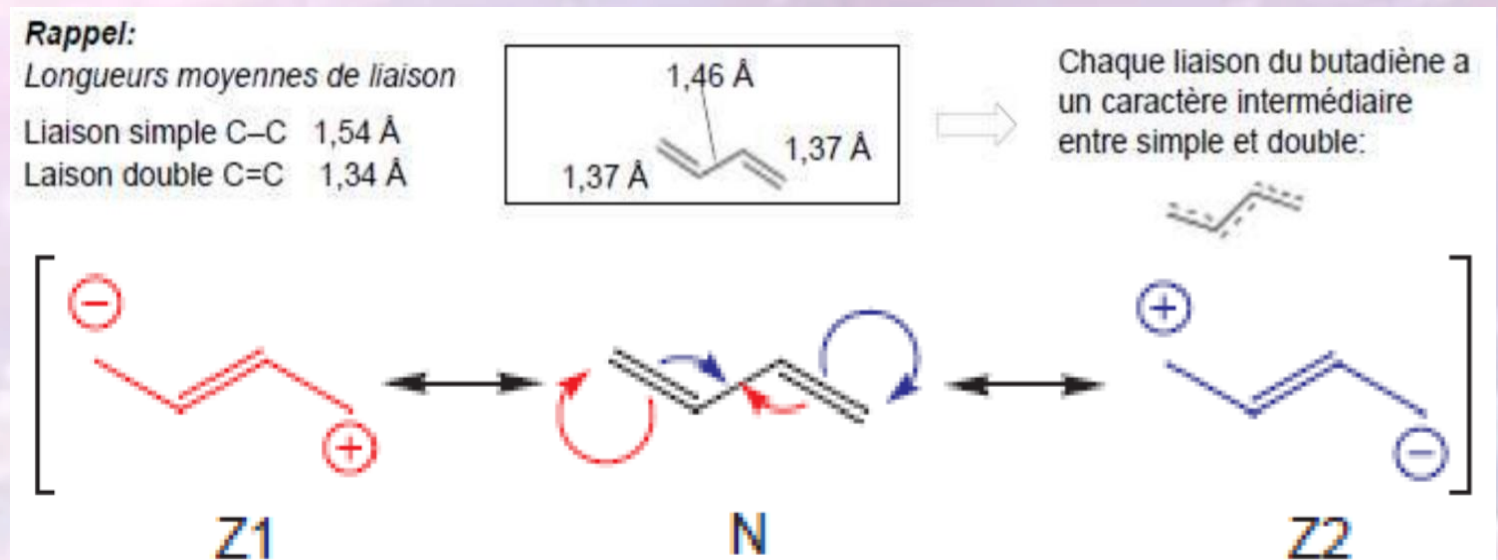


I – Effets électroniques

La mésomérie

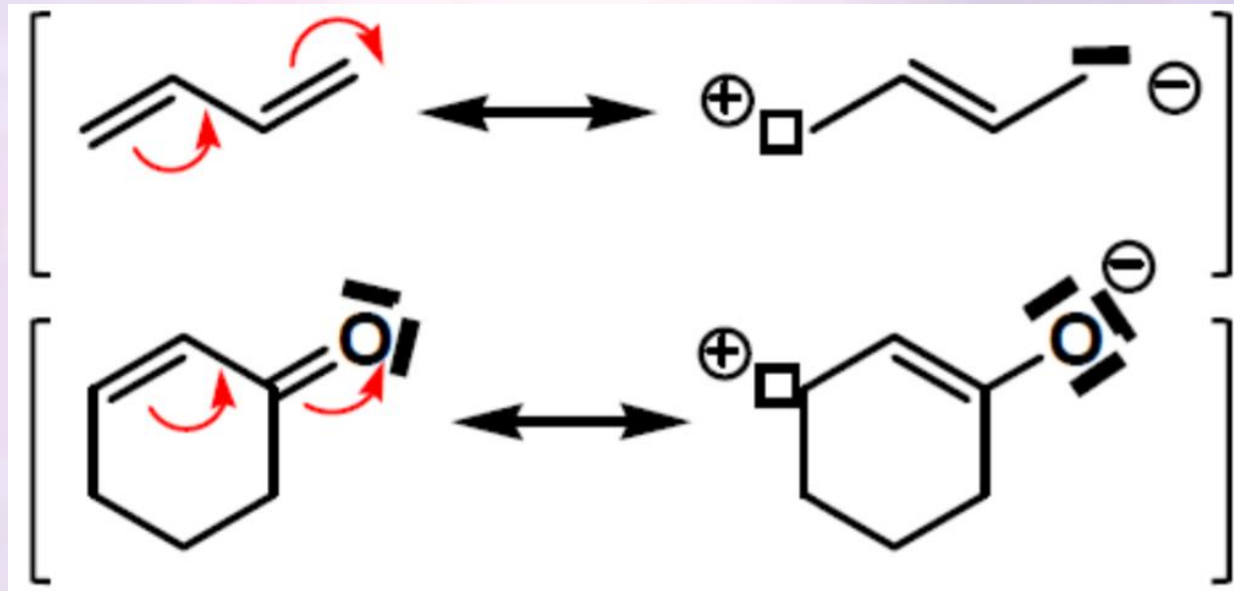
Mésomérie : déplacement d'électrons pi (liaison multiple) ou p (doublets non liants) sur un squelette moléculaire. -> Beaucoup plus mobiles que les électrons sigma, peuvent facilement circuler.

Condition : les systèmes doivent être **conjugués**, c'est-à-dire **séparés par une liaison simple sigma**.



I – Effets électroniques

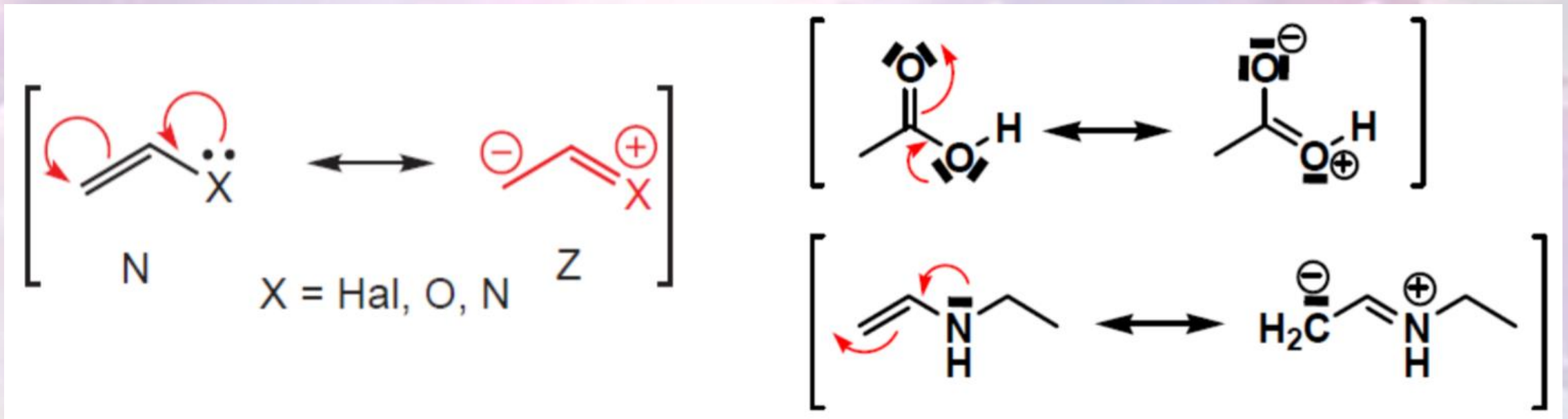
Les différents types de systèmes
conjugués



Pi-sigma-pi

I – Effets électroniques

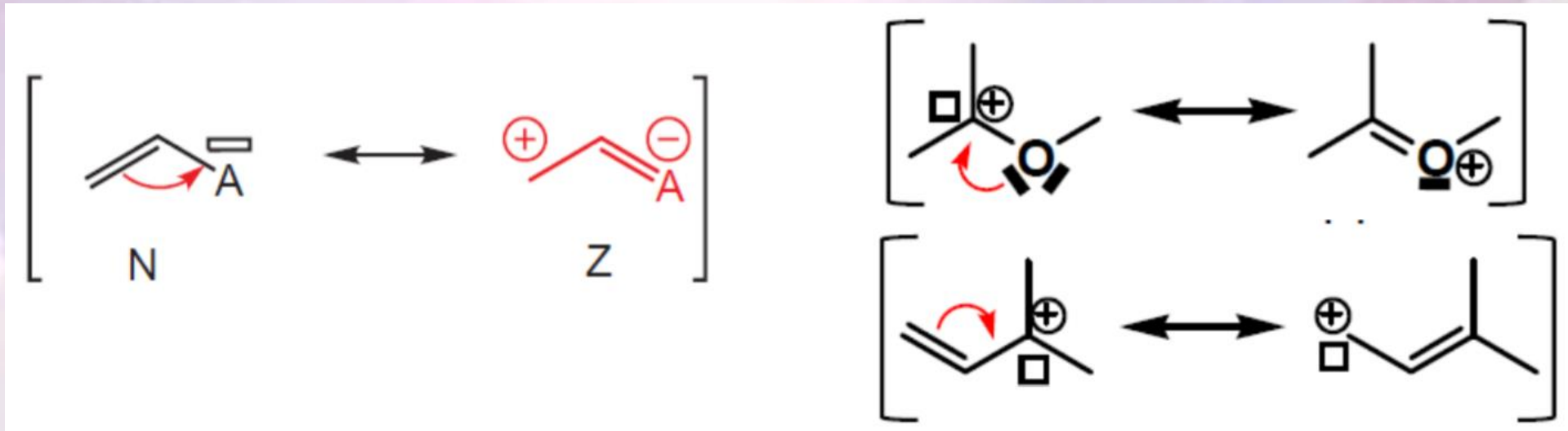
Les différents types de systèmes conjugués



Pi-sigma-n

I – Effets électroniques

Les différents types de systèmes conjugués



**Pi-sigma-v et
n-sigma-v**

I – Effets électroniques

Comment savoir si une molécule possède une mésomérie ?

1) Système **conjugué** ?

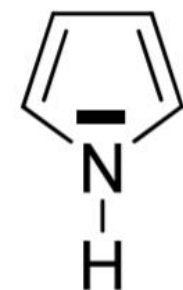
2) Les électrons des doublets non-liants peuvent-ils être **délocalisés** ? (orbitale p pure disponible).

-> **VSEPR** de l'atome, puis on applique cette formule : $X + E - 1$

👤 Si on obtient **3** l'atome est sp^3 donc **sp^2 délocalisé** ;

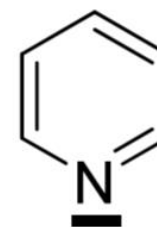
👤 Si on obtient **2** l'atome est **sp^2 non délocalisé**.

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



pyrrole

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

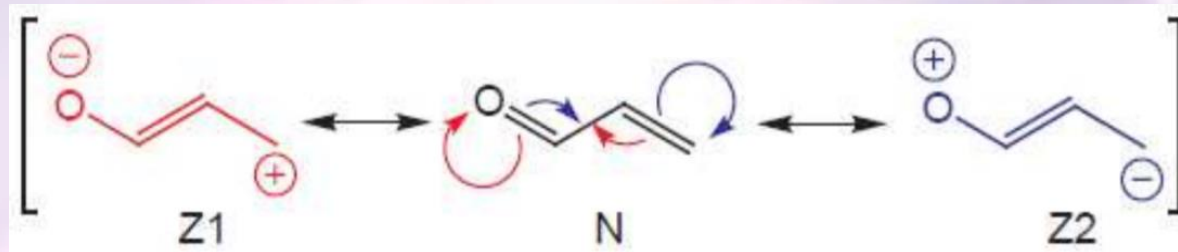


Pyridine

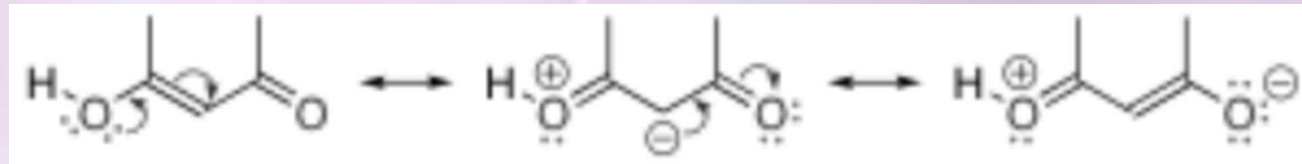
I – Effets électroniques

Mésomérie

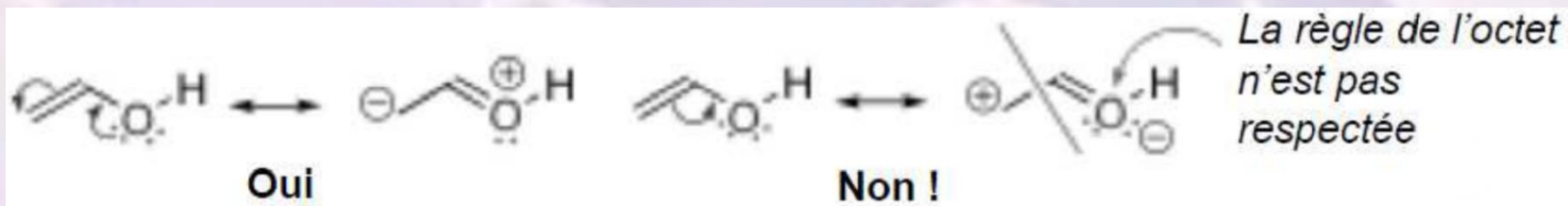
1) Compatibilité entre charge et électronégativité :



2) Séparation de charges minimale :



3) Respecter la règle de l'octet :



I – Effets électroniques

Structures limites & hybrides de résonance

Structures limites (formes limites)



Hybride de résonance:

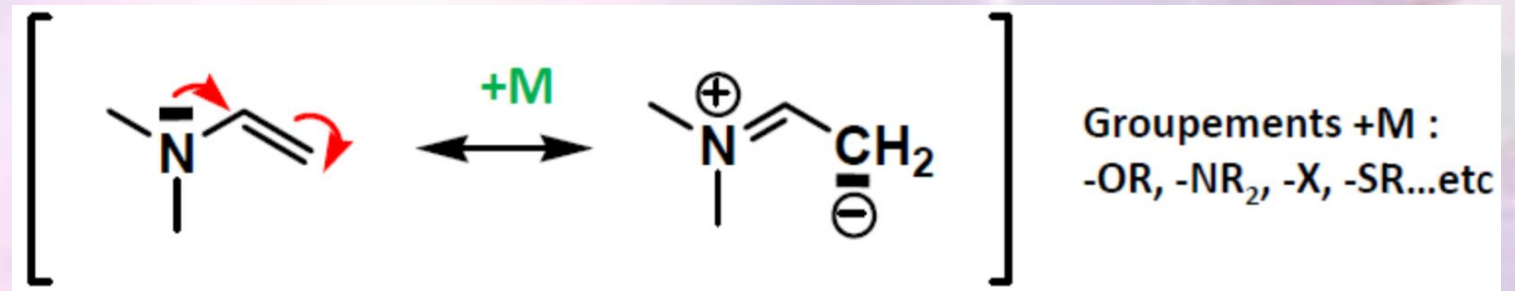


-> création d'un **effet mésomère**

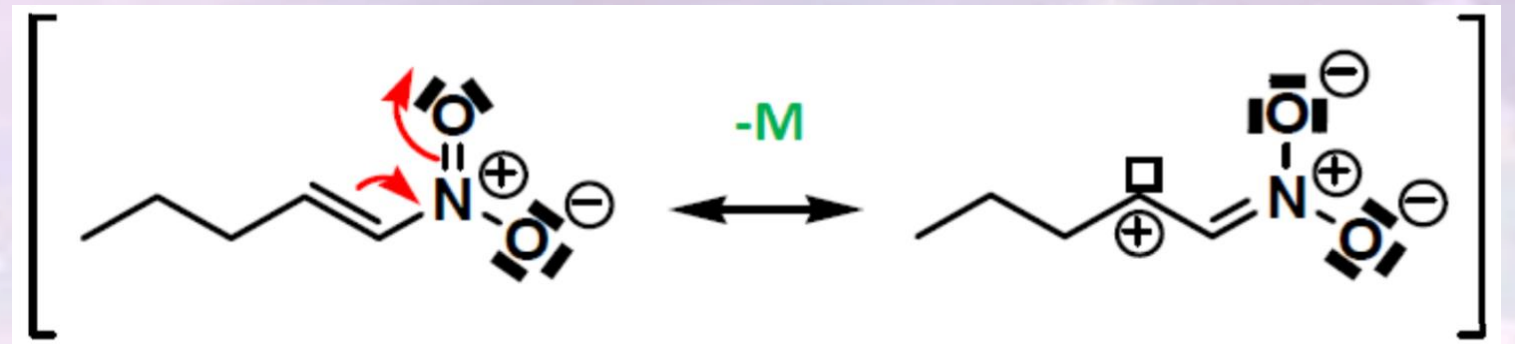
I – Effets électroniques

Mésomérie

Effet mésomère donneur (+M)



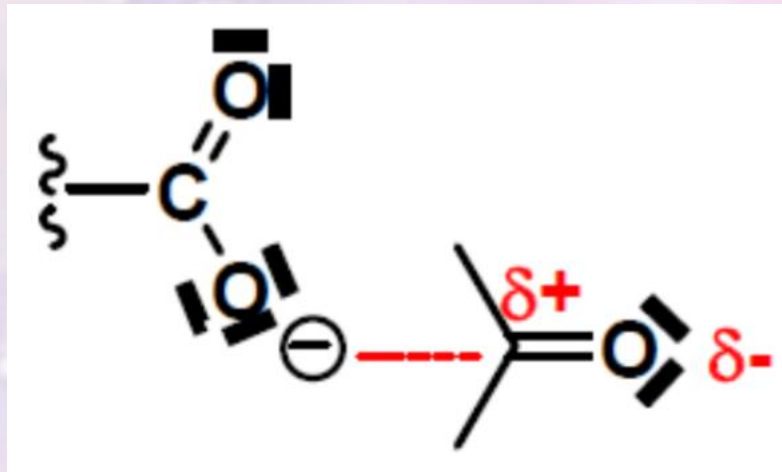
Effet mésomère accepteur / attracteur (-M)



II – Liaisons non-covalentes

Les interactions électrostatiques :

Entre 2 charges ->

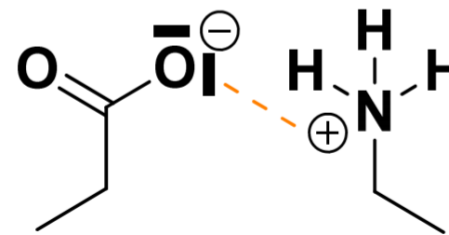


$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon d}$$

ϵ : constante diélectrique du solvant

d : distance entre les charges

Exemple :



Distance : 0,25 nm

Energie : 550 kJ.mol⁻¹ dans vide

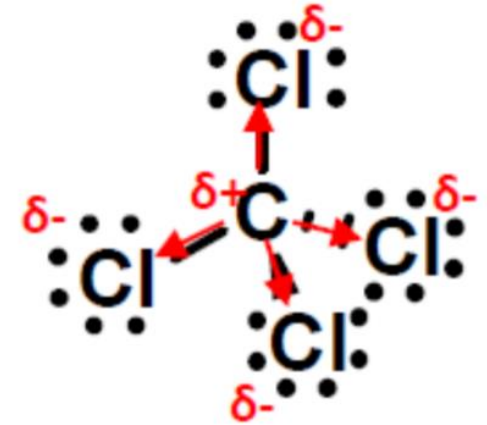
<- Entre une charge et un dipôle permanent

II – Liaisons non-covalentes

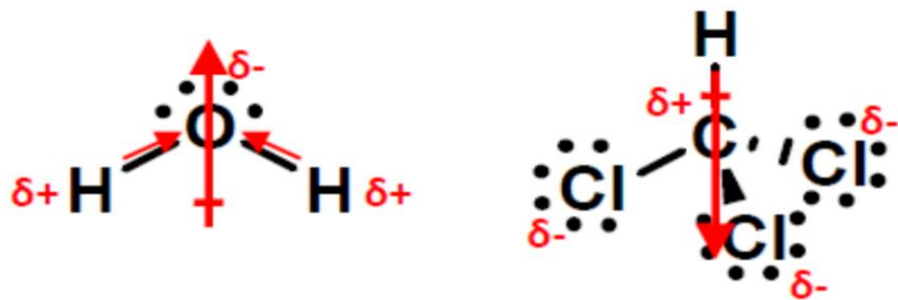
Polarité des molécules

La molécule est **apolaire** si :

- 🕒 Atomes sont **identiques** ou de **même** électronégativité
- 🕒 Électronégativité différente mais la **forme** est **symétrique**



Moment dipolaire global nul
Molécule apolaire



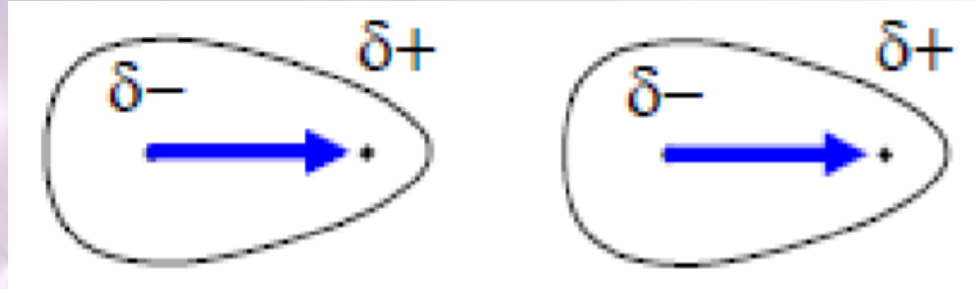
Moment dipolaire global non nul
Molécules polaires

Si la molécule est **non symétrique** et ses atomes sont **d'électronégativités différentes** : elle est polarisée

-> moment dipolaire

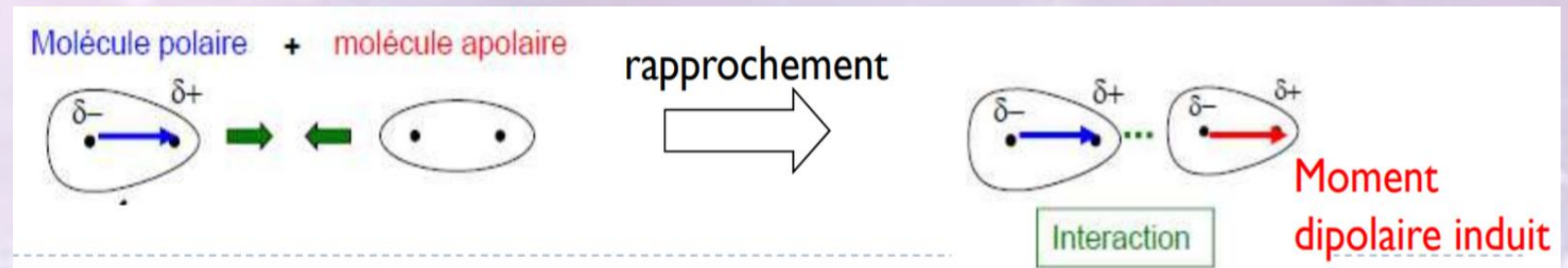
II – Liaisons non-covalentes

Interactions de Van Der Waals



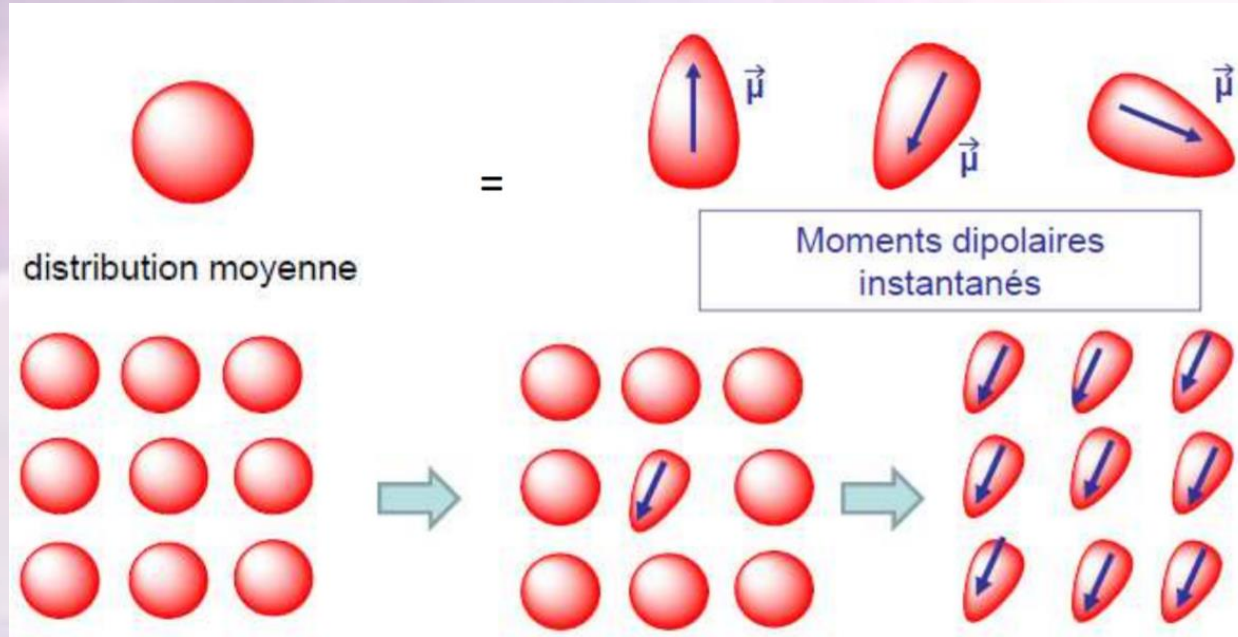
Interactions **dipôle-dipôle** = de **Keesom** = forces **d'orientation**

Interactions
**dipôle-dipôle
induit** = de
Debye = force
d'induction



II – Liaisons non-covalentes

Interactions de Van Der Waals



Interactions **dipôle instantané – dipôle instantané** = de **London** = force de **dispersion**

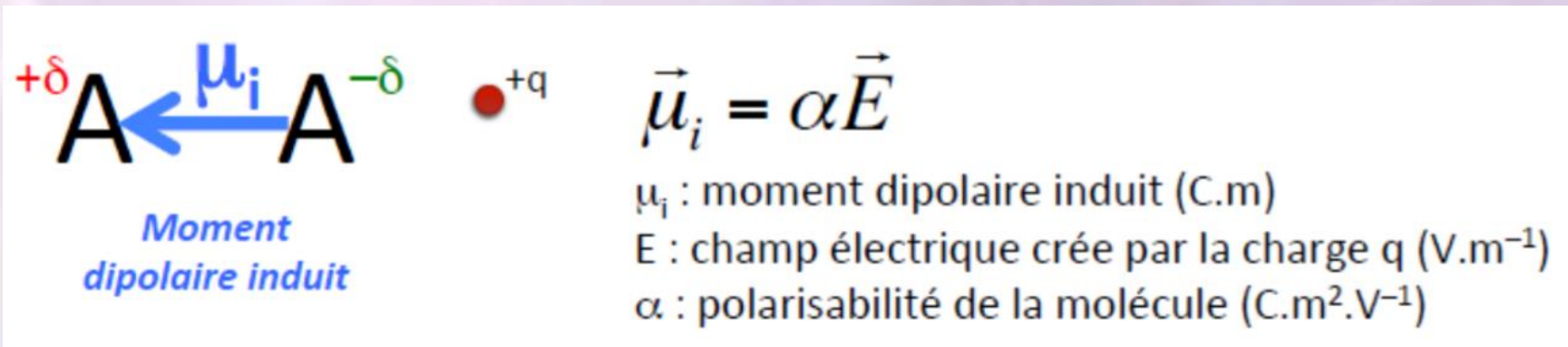
Energie de Van der Waals = énergies de Keesom + Debye + London

II – Liaisons non-covalentes ✨

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).

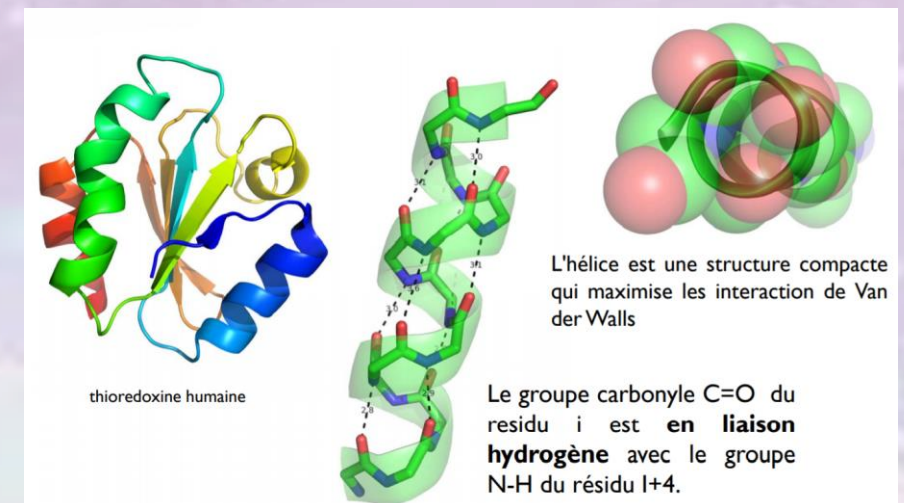
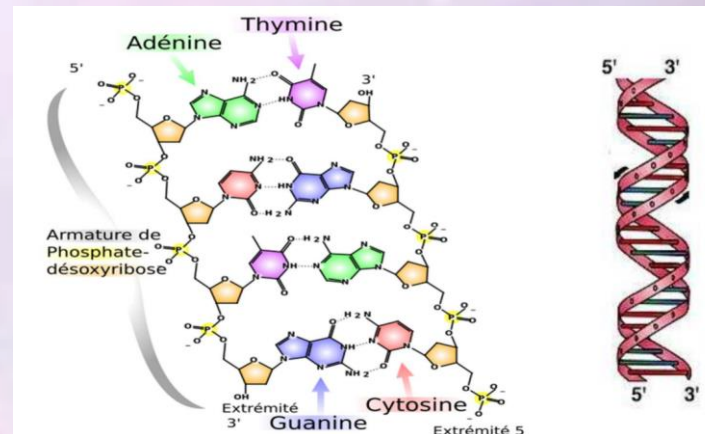
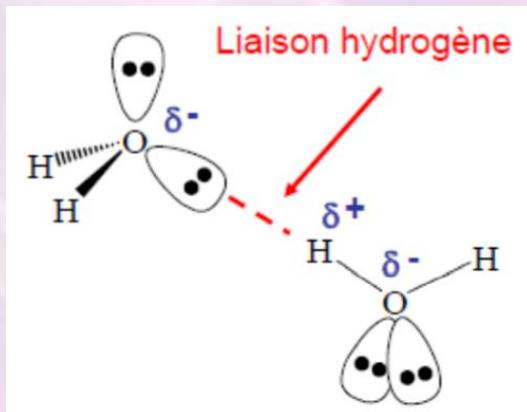
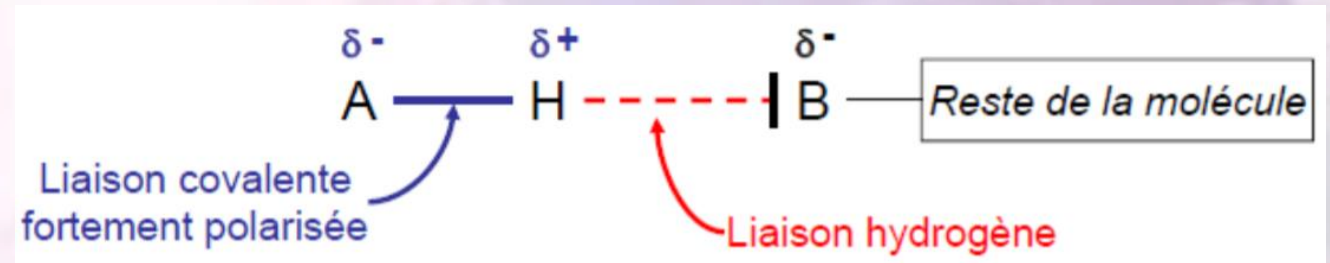
Un **moment dipolaire induit** apparaît:



II – Liaisons non-covalentes

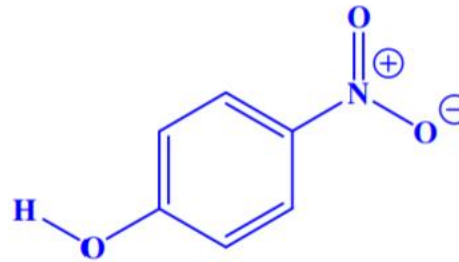
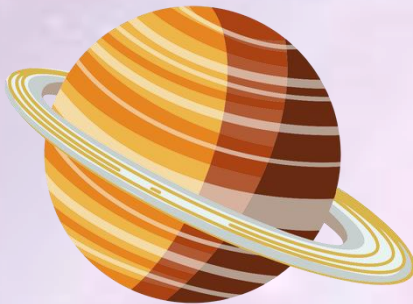
La liaison hydrogène

- 👤 La **plus forte** des liaisons intermoléculaires
- 👤 Interaction **dipôle-dipôle**
- 👤 Les atomes doivent être **coplanaires**

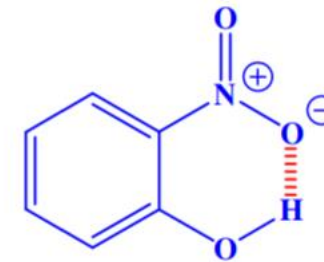


II – Liaisons non-covalentes

La liaison hydrogène intramoléculaire

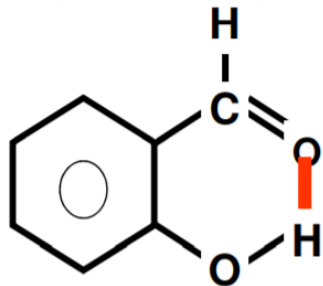


----- formation de liaisons hydrogènes
avec l'eau - très soluble dans l'eau

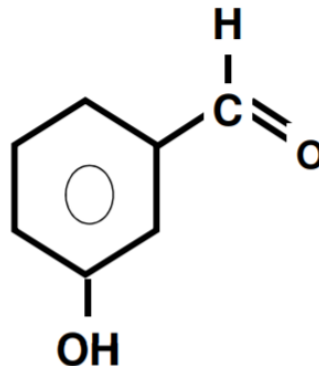


----- formation de liaisons hydrogènes
intramoléculaires - peu soluble dans l'eau

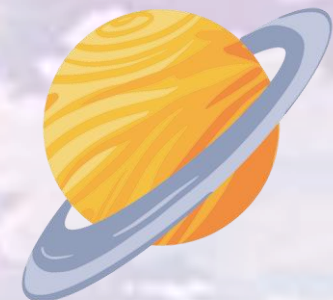
Aldéhyde salicylique



Ortho
Liaison H
 $T_F = -7^\circ\text{C}$

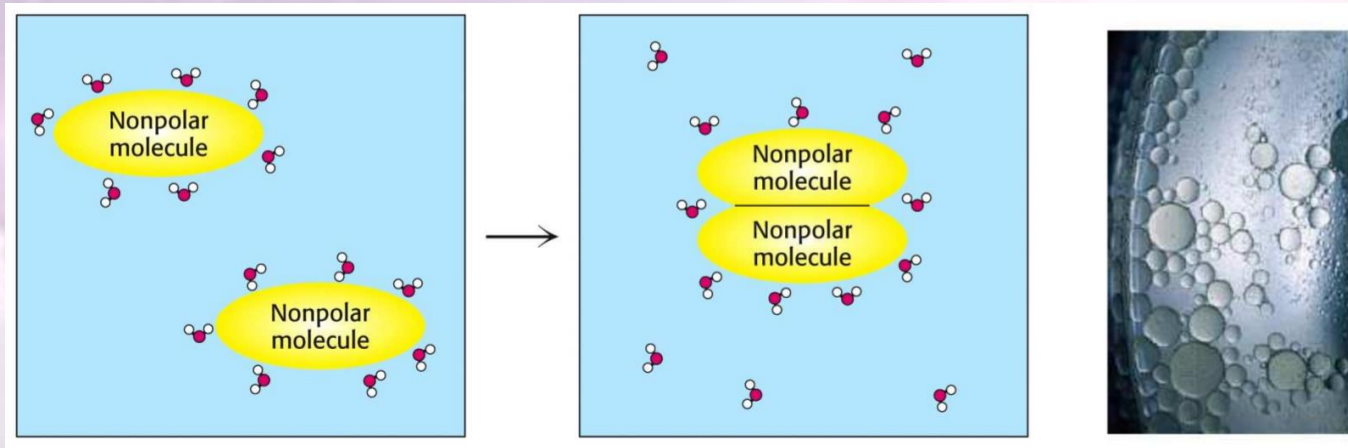


méta
pas de Liaison H
 $T_F = 106^\circ\text{C}$

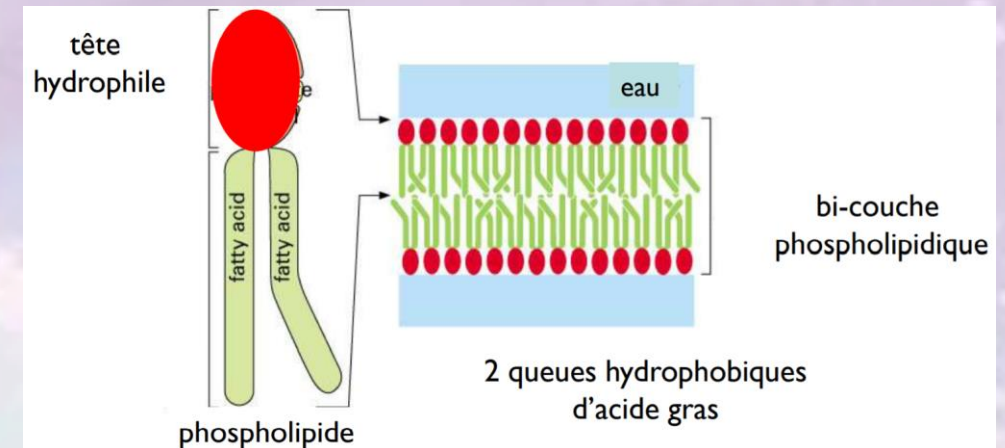


II – Liaisons non-covalentes

Les interactions hydrophobes



L'hydrophobie ne résulte
PAS d'une répulsion+++



Merci de votre attention !



CyCloéXane

Le tutorat est gratuit. Toute reproduction ou vente est interdite.