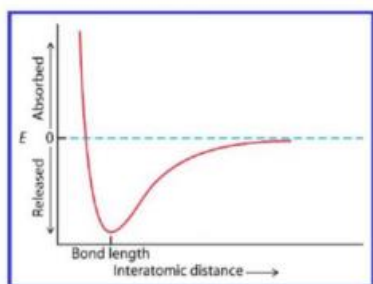


Cours 4 – Electronégativité, effets électroniques, liaisons & solvants

1/ Effets électroniques :

Très **peu d'atomes** sont stable **seuls** (Sauf exception = **gaz rare**).

Pour ce faire, ils ont tendance à **créer des liaisons** pour se stabiliser.



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

Liaison : Une **liaison** est un appariement entre **deux atomes** qui mettent en commun **un** de leurs **électrons célibataire** en compromis à l'aide de forces **d'attraction** et de **répulsion**.

Mais : - Les électrons ne **sont pas** répartis de **manière homogène**.

- Les électrons se **déplacent** dans **certaines liaisons**.

Cela est dû au phénomène **d'électronégativité** et des différents **effets électroniques**.

1/ L'Electronégativité :

C'est une grandeur sans unité qui mesure l'aptitude du noyau d'un élément (atome) à attirer vers lui les électrons.

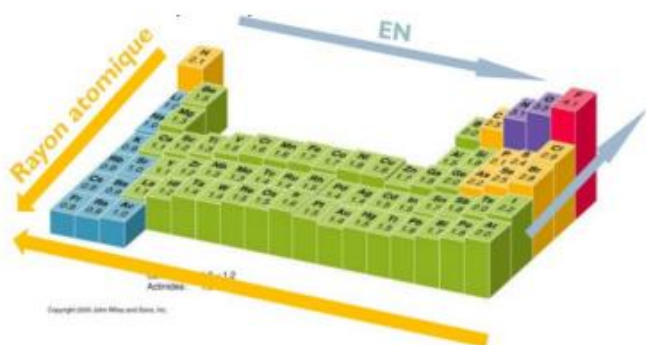
On y retrouve 2 échelles différentes :

→ **Mulliken** : Basée sur les énergies d'ionisation et l'affinité électronique.

→ **Pauling** : Basée sur les énergies de dissociation des liaisons. (Utilisé le +)

Elles attribuent une valeur pour chacun des éléments de la classification périodique.

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



→ **Même colonne** : L'électronégativité (EN) **décroît** quand le numéro atomique (Z) **croît** car le noyau atomique tend à **s'éloigner** des **électrons** de valence.

→ **Même ligne** : L'EN **croît** lorsque le numéro atomique **croît** également car la charge électrique du noyau **augmente** et **interagit** d'autant plus avec les électrons de valence.

Les éléments dit « très électronégatif » sont donc situés en **haut à droite**, les éléments dit « peu électronégatif » sont situés en **bas à gauche**.

Comme on peut le voir, l'élément le plus électronégatif est donc le **Fluor** (le + en haut à droite).

Mnémono : **Fier, O N Cle Br I S** nous **Chercha** à l'**Hôtel** de **Paris**.

= Fier Oncle Bris nous Chercha à l'Hôtel de Paris. (PSG <3)

Valeurs à retenir

Fluor (F) :	4,0
Oxygène (O) :	3,5
Azote (N) :	3,0
Chlore (Cl) :	3,0
Brome (Br) :	2,8
Iode (I) :	2,5
Soufre (S) :	2,5
Carbone (C) :	2,4
Hydrogène (H) :	2,1
Phosphore (P) :	2,1

● L'électronégativité et la polarisation des liaisons :

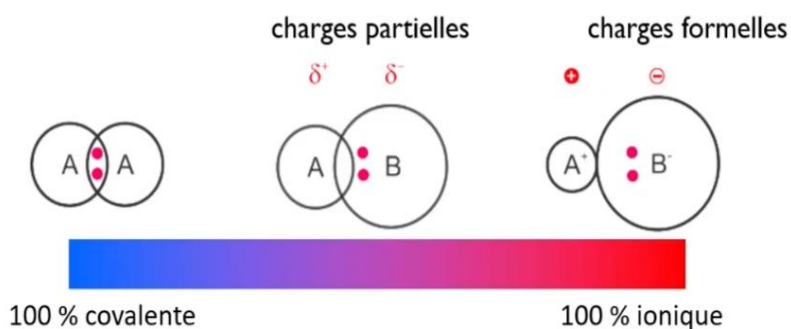
Lorsque les deux atomes liés par liaison covalente sont identiques, les électrons sont équitablement partagés par les deux atomes. La liaison est donc **non polarisée**. (A gauche sur le schéma ci-dessous)

Cependant, la **différence**

d'électronégativité entre 2 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 de **sites déficitaires** (**électrophiles** → ils « attirent » les électrons) ou excédentaires (**nucléophiles** → ils « repoussent » les électrons) en électrons dans la molécule. On les matérialisera par des charges partielles δ^+ ou δ^- .



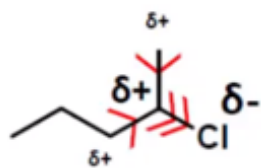
L'électronégativité est à l'origine de deux effets importants en chimie ; l'**effet inductif** et la **mésomérie**.

2/ L'Effet inductif :

C'est la traduction au **travers** de la **liaison** de la **différence d'électronégativité** entre deux atomes liés entre eux, il correspond à un **déplacement** de la **densité électronique** des électrons impliqués dans les liaisons **sigma** σ , l'intensité **diminue** très rapidement avec la **distance** (le nombre de liaisons).

On y retrouve :

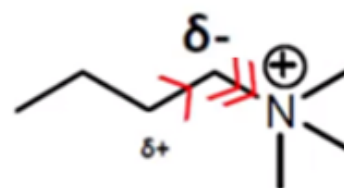
- **Effet inductif attracteur (Accepteur)** d'un groupement ou atome, noté (-I). L'effet inductif **attracteur** (-I) va résulter de la présence **d'atomes électronégatifs**.



Effet (-I) de Cl sur C

Ici, on voit que le Cl, atome **électronégatif** va attirer l'effet **inductif** (représenté en rouge) vers lui. On remarque que l'atome relié directement au Cl va subir un **FORT** effet attracteur (2 flèches rouge). L'effet inductif est **atténué** avec les **liaisons** on voit donc qu'il **s'atténue** pour les atomes qui suivent.

Sur ce deuxième exemple, on voit également l'effet **attracteur** de l'**azote** chargé positivement.

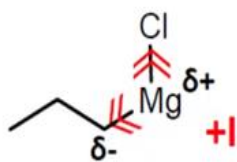


Groupelements attracteurs :

Les **halogènes** (F ; Cl ; Br ; I), les **ammoniums quaternaires**, les **souffres**, les groupements **nitro**, les **amines** et les groupements **O-R**

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

- **Effet inductif donneur** d'un **groupement** ou atome **noté (+I)**. L'effet **inductif donneur** qui va résulter de la présence d'éléments **électropositifs** ou de groupements riches en électrons.



Organo-magnésien
ou réactif de grignard,
magnésium électropositif

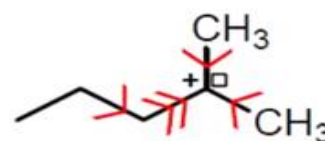


Surcharge électronique
Ici l'oxygène est donneur

Dans ce cas, le Mg est **électropositif**. Ce sera donc le carbone qui sera cette fois-ci avec un **excédent d'électron** (noté δ-).

Dans le second cas nous avons un **Alcoolate**, donc un **Alcool surchargé** en électron.

Dans le cas du **carbocation** (Carbone avec un électron en moins), les carbones autour vont avoir des **effets inductifs donneurs**.



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

3/ La Mésonérie :

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 séparés par une **liaison simple σ** .

Dans de nombreuses **molécules**, une écriture **unique** (en localisant précisément les liaisons) n'est pas **suffisante** pour se rendre **compte** et expliquer certaines caractéristiques ou propriétés de celles-ci :

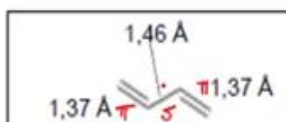
Exemple du 1,3-butadiène – Liaisons délocalisées

Rappel:

Longueurs moyennes de liaison

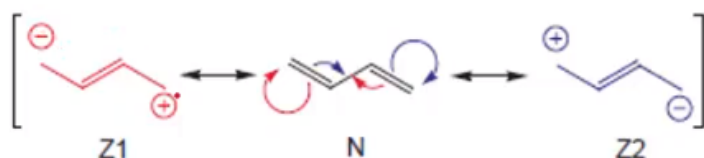
Liaison simple C–C 1,54 Å

Liaison double C=C 1,34 Å



Dans cet exemple, on remarque que la **longueur de la liaison simple** est **inférieure** à la **moyenne**, et la **longueur de la liaison double** supérieur, on a donc un caractère **hybride**.

Pour approcher au plus près la **molécule réelle**, l'écriture de plusieurs structures appelées **structures limites** s'avèrent nécessaires, écriture impliquant des **mouvements d'électron = délocalisation**. (ci-dessous)



On nomme « Hybride de résonance » la représentation ci-dessous qui permet de montrer que chaque liaison a un caractère intermédiaire entre simple et double :

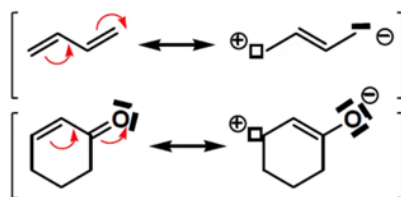


Attention, **aucune structure limite** ne représente la molécule réelle qui est à **considérer** comme **mésomère** (du grec méso, milieu) entre les structures limites. Le symbole \leftrightarrow est utilisé pour dresser la liste des **structures limites**. L'ensemble des **structures limites** est placé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

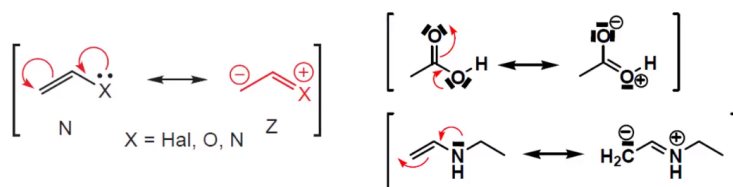
● Les exemples de mésomérie :

Il faut bien retenir les 3 possibilités différentes !

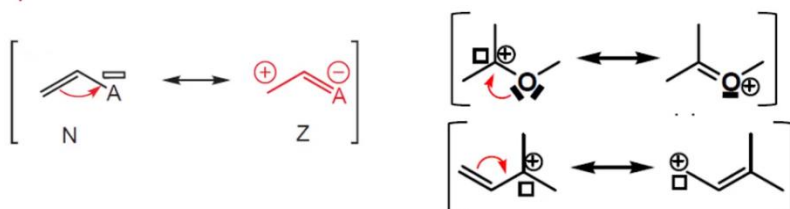
1/ $\pi - \sigma - \pi$: deux doubles liaisons conjuguées



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



3/ $\pi - \sigma - v$: Un doublet non liant et une lacune électronique conjugués :



Attention :
Une charge n'implique pas forcément une case vacante.
Ex : R-NH3+

● 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. »

Tuto : Comment savoir si une molécule porte une mésomérie

Etape 1 : Comme dit précédemment, on regarde si on a à faire à un des **trois systèmes conjugués** vu précédemment.

Etape 2 : On regarde si les électrons des **doublets non liants** peuvent être localisé en appliquant cette formule « **X + E - 1** ».

Si on obtient **3** l'atome est sp³ et donc **sp² délocalisé**

Si on obtient **2** l'atome est **sp² non délocalisé**.

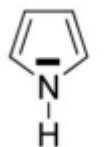
« La délocalisation du doublet non-liant n'est possible que s'il se trouve dans une orbitale p pure. Si celui-ci se trouve dans une orbitale sp², il n'est pas délocalisé »

Exemple :

Etape 1 : On voit que dans nos deux molécules nous avons un **système conjugué « $\pi - \sigma - n$ »**.

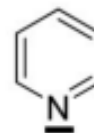
Etape 2 :

Pyrrole : Le N a comme VSEPR AX_3E . Donc on établit la formule : $3 + 1 - 1 = 3$.
L'atome est donc sp^3 et donc sp^2 **délocalisé**.



pyrrole

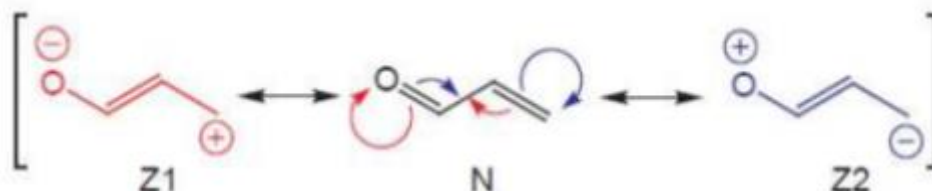
Pyridine : Le N a comme VSEPR AX_2E . On établit donc la formule : $2 + 1 - 1 = 2$.
L'atome est donc un sp^2 **non délocalisé**



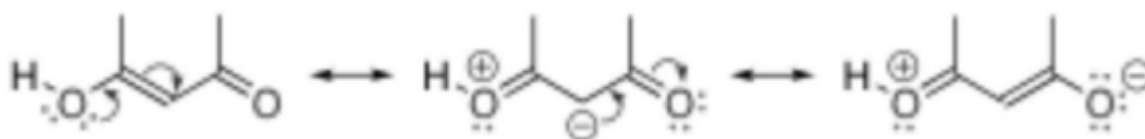
Pyridine

La **délocalisation** des **électrons** permet de **conduire** à une **stabilisation** des **composés**.
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.

Quand on parle de « **poids** » c'est pour **classer l'importance** des **formes** au sein d'une molécule, plus une forme a un **poids important** plus elle sera **représentée**.

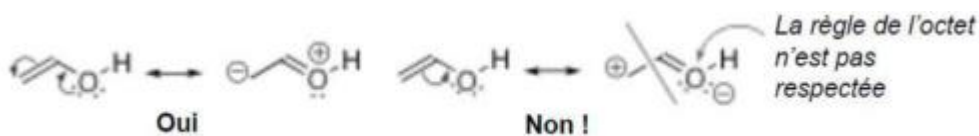
Compatibilité entre charge et électronégativité :

L'**oxygène** a tendance à **attirer** les **électrons** vers lui, on **retrouvera** donc **majoritairement** la forme **Z1** par rapport à **Z2**. Par ailleurs, une forme neutre comme « **N** » sera beaucoup **plus (+) stable** et aura donc un **poids plus important**.

Séparation de charges minimales :

Cette fois encore, il faut comprendre que la forme **neutre** a **plus de poids**.

Respecter la règle de l'octet :

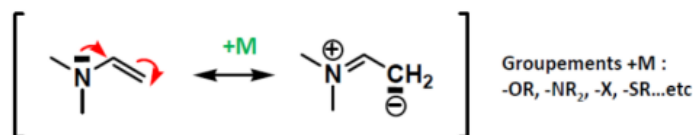


La **délocalisation** des **électrons** ou **mésomérie** peut être **responsable** de l'existence de charges partielles dans l'hybride qui représente la molécule. On dit alors qu'il s'exerce, du fait de cette **délocalisation** un effet **mésomère**.

On a alors :

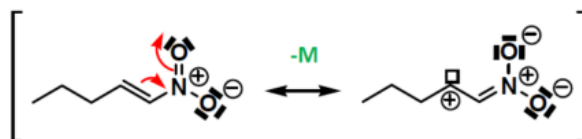
L'effet mésomère donneur (+M) :

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**.



L'effet mésomère attracteur = accepteur (-M)

Accepte des **e-** par **délocalisation** ou **extension** de **délocalisation**



II/ 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 :

- 1) Les interactions électrostatiques
- 2) Les interactions de Van der Waals
- 3) La liaison hydrogène
- 4) Les interactions hydrophobes

1/ Les interactions électrostatiques :

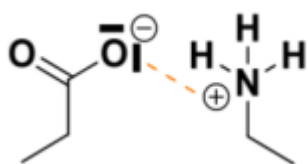
Elles peuvent avoir lieu entre :

- Deux charges :

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

ϵ : constante diélectrique du solvant

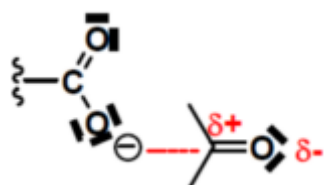
d : distance entre les charges



Distance : 0,25 nm

Energie : 550 kJ.mol⁻¹ dans vide

- Charge – dipôle permanent :

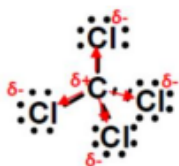


Le long des liaisons polarisées les molécules possèdent des moments **dipolaires** qui interagissent avec les **charges**, mais avec une **énergie plus faible** que l'interaction charge-charge.

● La polarité des molécules :

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

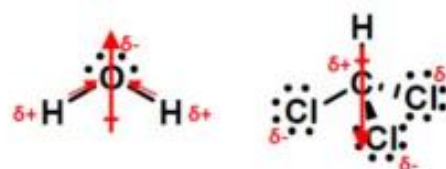
Exemple :



Moment dipolaire global nul
Molécule apolaire

Dans cet **exemple** on voit que la **répartition** des **charges** est **symétrique**, on a donc une **molécule apolaire** (= apolaire)

Dans ce **second exemple**, les **molécules** sont **d'électronégativité différentes** mais elles ne sont pas **symétriques**, on a donc un moment **dipolaire permanent** μ (en Debye D) la molécule est donc **polaire**.



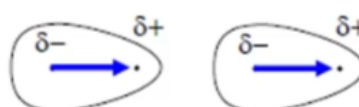
Moment dipolaire global non nul
Molécules polaires

2/ Les interactions de VAN DER WAALS :

Elles se divisent en **différentes** type d'**interactions** résultant de la déformation d'un nuage **électronique** sous l'influence d'un **champ électrique** créé par une charge ou un dipôle voisin :

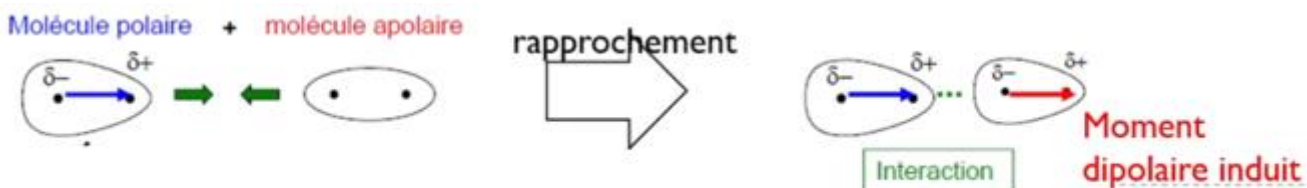
● Interactions de Keesom (forces d'orientation) :

Interaction **dipole-dipole**, entre **deux molécules** possédant un moment **dipolaire permanent** ; deux **molécules polaires**.



● Interactions de Debye (force d'induction) :

C'est une interaction de type **dipole-dipole** induit qui existe entre une molécule neutre **polaire** et une **molécule neutre non polaire**.



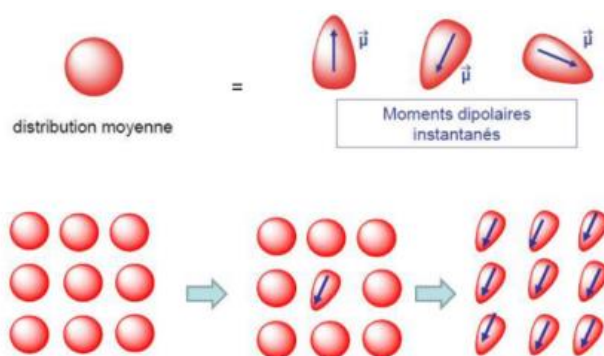
Lorsque ces molécules se rapprochent, le site déficitaire en électrons (bleu) attire la molécule apolaire (rouge) et génère donc un excès d'électron d'un côté et un déficit, on obtient donc un moment dipolaire induit. On parle alors de polarisabilité.

Polarisabilité :

Le nuage électronique des molécules est sensible à la présence d'un champ électrique externe. (En gros c'est une molécule qui n'est pas polarisée à la base et qui devient polarisée par une induction d'une autre molécule).

● Interactions de London (forces de dispersion) :

C'est une interaction dipôle instantané – dipôle instantané. 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.



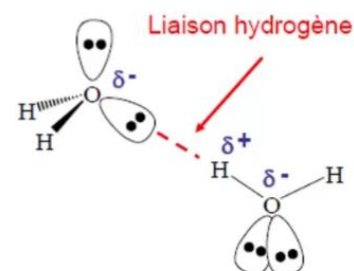
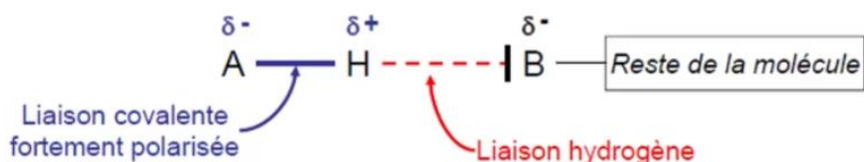
En phase liquide, toute molécule interagit avec ses voisines. L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules = énergie de Van der Waals = énergies de Keesom + Debye + London

Les interactions de van der Waals sont des interactions à très courte portée.

3/ La liaison hydrogène :

C'est un cas particulier d'interaction dipôle – dipôle, c'est la plus forte des liaisons intermoléculaires.

Elle se manifeste uniquement entre une molécule qui comporte un atome d'hydrogène lié à un atome « A » très électronégatif (N, O ou F) et un autre atome « B », possédant un doublet non liant (F, O ou N).

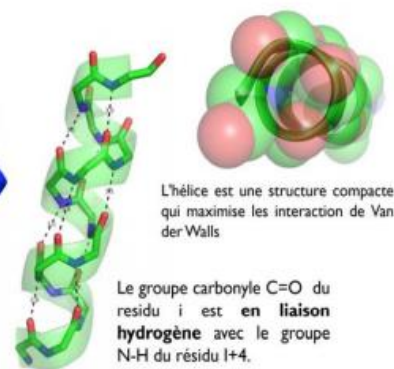
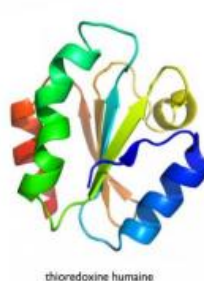
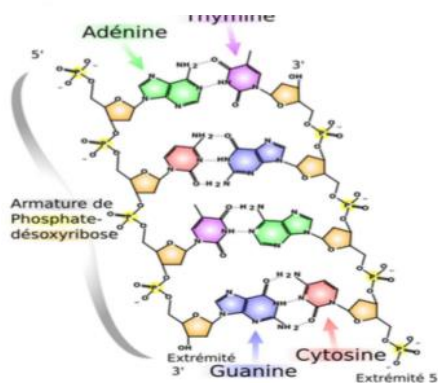


La liaison H est une interaction dite directive ; il faut vraiment que les trois atomes impliqués soient alignés /colinéaires

● Application des liaisons hydrogènes :

On les retrouve en biologie notamment dans la complémentarité des bases et la structure de l'ADN

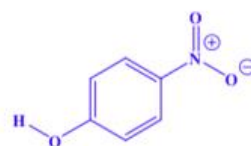
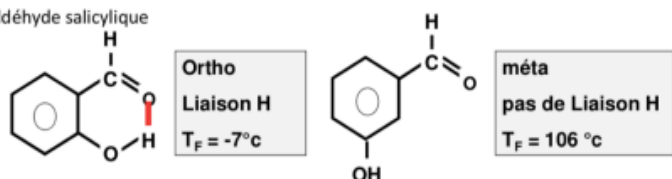
La structure des protéines est régie par des forces de Van der Waals et des liaisons



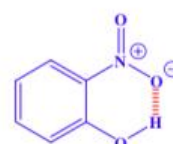
● La liaison hydrogène intramoléculaire :

La liaison hydrogène peut être intermoléculaire (vu plus haut) ou intramoléculaire. Elle joue un rôle important dans les propriétés physiques des composés organiques (point de fusion, ébullition, etc...) mais également sur leur réactivité (acidité par exemple).

Aldéhyde salicylique



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

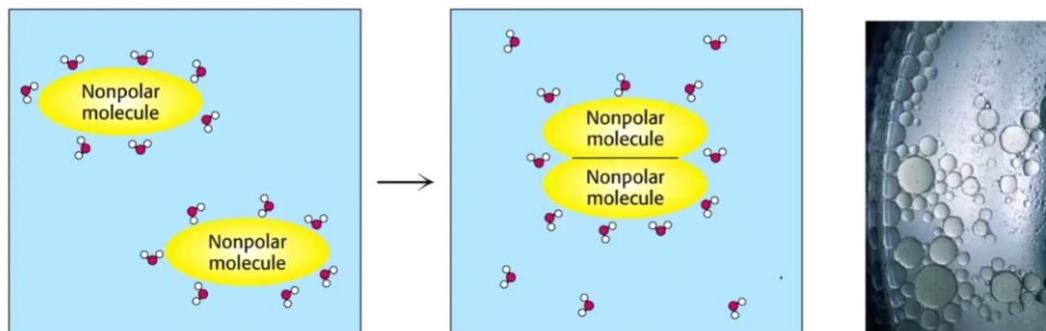


formation de liaisons hydrogènes intramoléculaires - peu soluble dans l'eau

4/ Les interactions hydrophobes :

C'est le nom donné à l'ensemble des facteurs qui permettent aux substances non polaires de minimiser leurs contacts avec l'eau.

ATTENTION : L'hydrophobie ne résulte PAS d'une répulsion entre les molécules d'eau et d'alcane mais bien de force d'attraction :



Les interactions hydrophobes sont essentielles en biologie : organisation des membranes cellulaires et repliement des protéines.

III/ Les solvants :

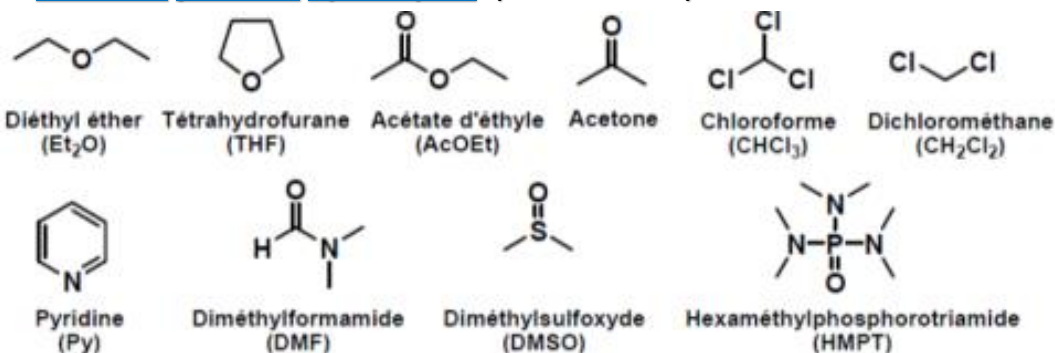
En **chimie organique**, une réaction **chimique** est généralement conduite en solution. C'est pourquoi il va être nécessaire de choisir judicieusement le solvant à utiliser en fonction de la molécule à mettre en solution.

On distingue **trois catégories** de solvant différents :

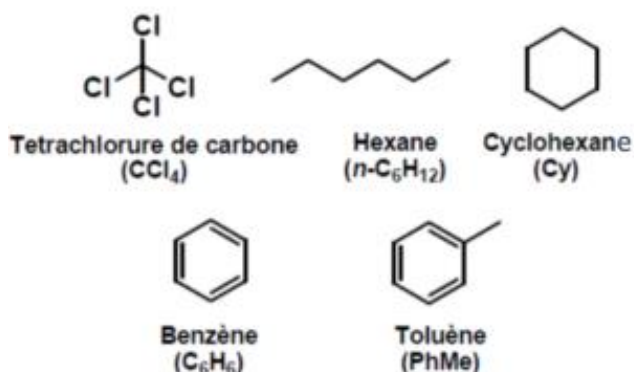
1 – **Solvant polaires protiques** qui sont donneurs de liaisons H :

Hydrogène : H_2O , MeOH , EtOH , CH_3COOH (Me = Méthyl, Et = Ethyl)

2 – **Solvants polaires aprotiques** qui sont accepteurs de liaisons H :



3 – **Solvants apolaires**, pas de moment dipolaire permanent (ou très faibles) :



! Bien retenir les exemples

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** et constituent un milieu de **forte constance diélectrique**. 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** ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$).

Plus l'ion est chargé et petit, plus il sera solvatoé fortement.

Dédicace Spécial P1 :

Dédi à Kevin, rpz Horticole, représente ça à la hauteur !

Dédi à la relève du mini-chat : Ja_Ottavj, noep + Akemi (une p1 incroyable <3)

Dédi à Carla et Lou-anne 😊

Dédi à mes fillots Yoann, Julie, Gaëtan et Rayan. Croyez en vous, vous êtes les meilleurs.

Dédi à Huguette et Margaux, vous avez tout cassés, je compte sur vous pour la suite !

Dédi à la relève de la team BUV : Cam, Elly (joyeux anniv'), Carla (stop les haul stp), l'homme au carton (avec toute la colocation), Elise (la relève des « infarctus »), Claire et ses pruniers, Sara, DarkAngel, Elsa, Cassilaroc (le prankeur fou), Othman, Val, aanax(Pro de Forest), Ray, Manose, Anna... Bref, vous êtes une relève incrr, donnez tout pour la suite hâte de vous retrouver l'année pro !

Et enfin, DEDI **A TOI QUI LIS CA**, MÊME SI TU N'APPARAIS PAS ICI, TOUT LES TUT's COMPTENT SUR TOI POUR QUE TU DECHIRE TOUT !

(Pas dédiée à Manon et sa forêt)

