

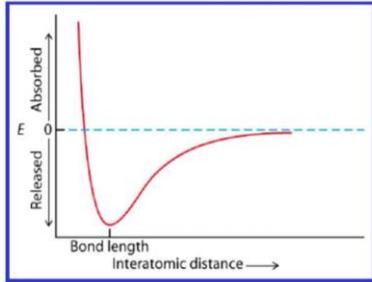
Chapitre 3 – Effets électroniques, liaisons & solvants



I- Effets électroniques

1) Rappel : la liaison covalente

À part les gaz rares, très peu d'atomes sont stables seuls, c'est pourquoi on a une formation de **liaisons**.



- ➡ 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**. **Distance idéale** où l'édifice moléculaire est **énergétiquement stabilisé**, ce qui correspond à la valeur moyenne de la **longueur de la liaison** (exprimée en ångström, noté Å).

Mais les électrons ne sont **pas répartis de manière homogène** et ils peuvent se déplacer dans certaines liaisons. Ce qui nous amène à parler d'**électronégativité** et d'**effets électroniques**.

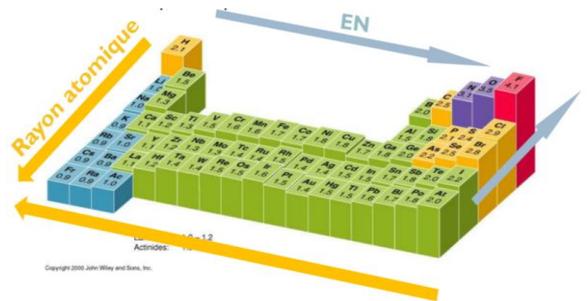
2) L'électronégativité

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

Des **échelles** (échelle de Mulliken basée sur les énergies d'ionisation et l'affinité électronique ou échelle de Pauling basée sur les énergies de dissociation des liaisons) attribuent ainsi une valeur d'électronégativité pour chaque élément du tableau périodique.

⇒ **Pour une même colonne = un même groupe** : l'électronégativité (EN) **décroit** quand le **numéro atomique Z croît** car le noyau atomique tend alors à « s'éloigner » des électrons de valence. En effet le nombre de couches augmente, les électrons de valence sont donc plus loin du noyau atomique.

⇒ **Pour une même ligne = une même période** : l'EN **croît avec Z**, car la charge électrique du noyau atomique (nombre de protons) augmente et interagit davantage avec les électrons de valence.



En gros, si on regarde la classification périodique :

- l'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut
- l'électropositivité augmente avec le rayon atomique : de droite à gauche et de haut en bas.

L'ordre de grandeur des atomes par électronégativité décroissante est le suivant :



à connaître +++

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

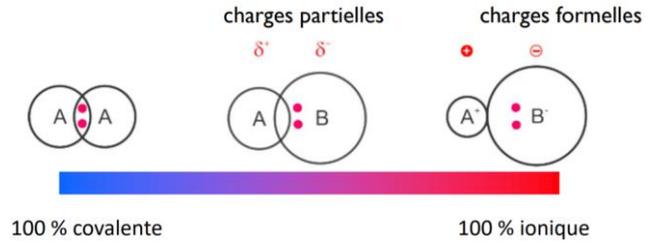
→ Fier, oncle Brice nous chercha à l'hôtel de Paris.

Il y a un lien entre structure électronique, électronégativité, règle de l'octet et **réactivité**.

→ Électronégativité & Polarisation des liaisons :

Lorsque les deux atomes liés par une liaison covalente sont **identiques**, les électrons de liaison sont **équitablement partagés** par les deux atomes = la liaison n'est pas polarisée.

Par contre, 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^-** .



3) L'effet inductif

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

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

On distingue :

Effet (-I) de Cl sur C

-I

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

- **L'effet inductif attracteur = accepteur (-I)** d'un groupement ou atome : il va résulter de la présence d'atomes **électronégatifs**.
- Dans cet exemple : la liaison Cl-C est fortement polarisée ; le carbone subit un déficit en électrons, 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**.

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

→ ils sont comme une charge + qui **attirerait les électrons** vers elle.

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

- 1) Le carbone est plus électronégatif et attire + les électrons à lui que le Mg.
- 2) L'oxygène est plus électronégatif que carbone, mais le O⁻ a une grande densité électronique, il va vouloir donner ses électrons au carbone.

- 3) Ce carbone avec un électron en moins est un **carbocation**, il est déficitaire en électrons. Les carbones autour de lui ont donc des effets inductifs donneurs.

1) Organo-magnésien ou réactif de Grignard, magnésium électropositif

2) Surcharge électronique Ici l'oxygène est donneur

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

4) 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 séparés 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 :

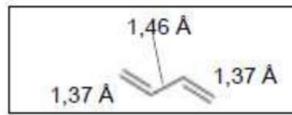
Exemple du 1,3-butadiène → Liaisons délocalisées :

Rappel:

Longueurs moyennes de liaison

Liaison simple C-C 1,54 Å

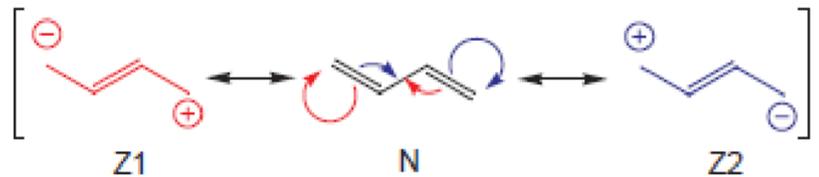
Liaison double C=C 1,34 Å



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



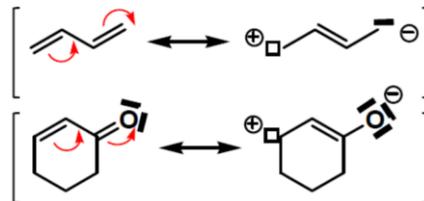
Pour approcher au plus près la molécule réelle, l'écriture de plusieurs structures appelées **structures limites** s'avère nécessaire, écriture impliquant des mouvements d'électrons, mouvements appelés **délocalisations** →



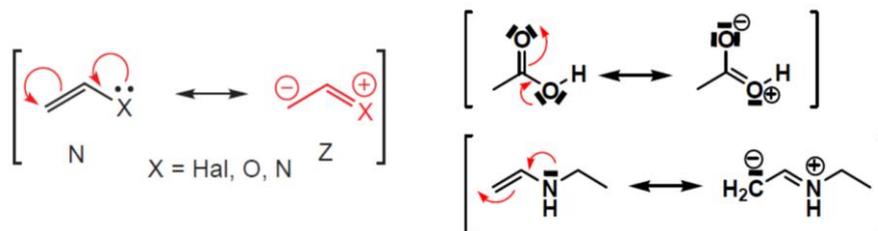
Aucune structure limite ne représente la molécule réelle qui est à considérer comme **mésomère** (du grec meso, milieu) entre les structures limites. Le symbole \leftrightarrow est utilisé pour dresser la liste des structures limites. L'ensemble des structures limites est placé entre crochets.

~ Les différents types de systèmes conjugués :

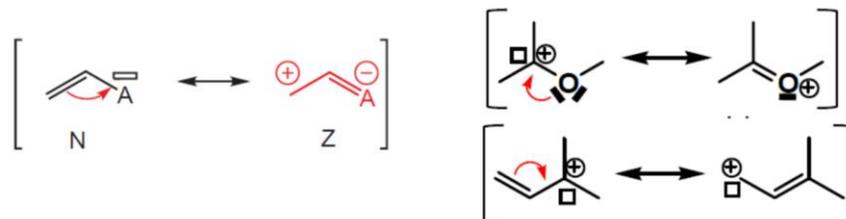
- **$\pi - \sigma - \pi$:** deux doubles liaisons conjuguées :



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



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



⚠ Une charge n'implique pas forcément une case vacante !

Exemple : R-NH_3^+ ne possède pas de case vacante.

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

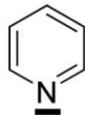
La délocalisation du doublet non-liant n'est possible **que s'il se trouve dans une orbitale p pure**. Si celui-ci se trouve dans une orbitale **sp^2** , il n'est **pas délocalisé**.

~ Comment sait-on si une molécule porte une mésomérie ?

1. Tout d'abord on regarde si il y a un système conjugué ($\pi - \sigma - \pi$; $\pi - \sigma - n$ ou $\pi - \sigma - v$)
2. Ensuite on regarde si les électrons des doublets non-liants peuvent être délocalisés. Pour cela on fait le 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**.

Exemple 1 : 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**.

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



Pyridine

Exemple 2 : 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 non délocalisé**.

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



pyrrole

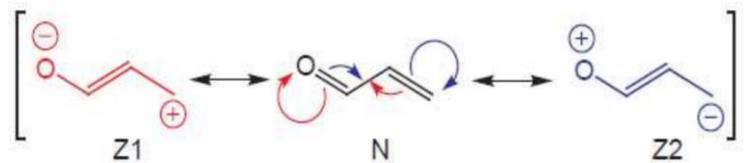
Explication : Pour délocaliser un doublet non-liant, il faut une orbitale p pure disponible. Si l'atome (ici d'azote) fait déjà une double liaison avec un autre atome alors il **utilise déjà sa p pure pour la double liaison**, et le doublet non-liant ne peut donc pas l'utiliser pour se délocaliser.

La délocalisation des électrons conduit généralement à une **stabilisation** des composés.

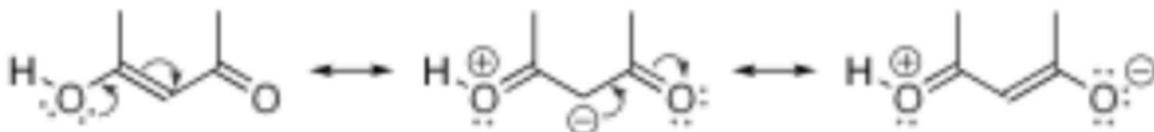
Les électrons ne sont pas toujours répartis de manière homogène : chaque forme a un « poids » différent.

➤ Compatibilité entre charge et électronégativité :

L'oxygène a tendance à attirer les électrons, 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** (elle sera + importante, + représentée) qu'une forme chargée et sera plus stable.

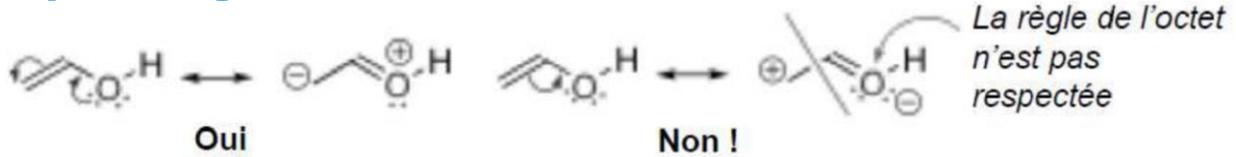


➤ Séparation de charges minimales



\rightarrow La forme neutre est plus contributive (*elle a plus de poids*) que la forme chargée.

➤ **Respecter la règle de l'octet :**



⇒ **Structures limites et hybrides de résonance :**

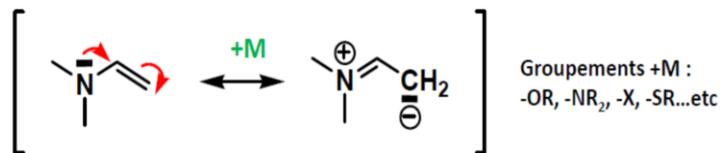


La délocalisation des électrons ou mésomérie peut être responsable de l'existence de charges partielles dans l'hybride qui représente la molécule. On dit alors qu'il s'exerce, du fait de cette délocalisation un **effet mésomère**.

On distingue (comme pour les effets inductifs) :

• **L'effet mésomère donneur (+M) :**

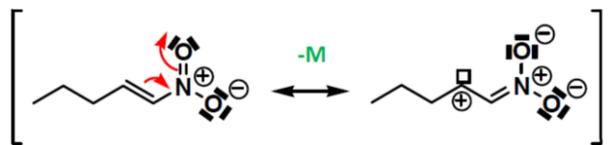
Possède un atome portant des **doublets d'électrons** (ou **doublets non liants**) directement relié par une liaison, pouvant conduire à une délocalisation ou extension de délocalisation par **donation** de la paire d'électrons.



• **L'effet mésomère attracteur =**

accepteur (-M) :

Accepte des électrons par délocalisation ou extension de délocalisation.



Les effets mésomères sont toujours plus intenses que les effets inductifs ++

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 pour les interactions moléculaires vs quelques centaines de kJ.mol⁻¹ pour la liaison covalente).

On distingue :

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

Exemple :



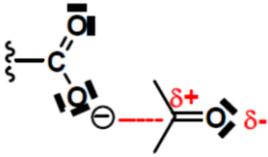
Distance : 0,25 nm

Energie : 550 kJ.mol⁻¹ dans vide



Quand t'as répondu E au QCM alors que la réponse c'était ABCD

• Une charge et un dipôle permanent : ↓

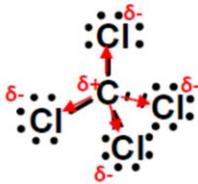


Le long des liaisons polarisées, les molécules possèdent des **moments dipolaires** qui interagissent avec les charges, mais avec une énergie plus faible que l'interaction charge-charge.

→ Polarité des molécules :

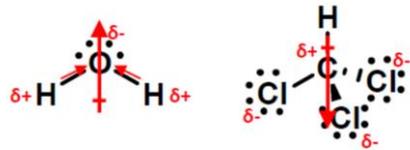
• Dans une molécule covalente diatomique : si **les atomes sont identiques** (par exemple la molécule d'I₂) ou de **même électronégativité**, la liaison est non polarisée car la répartition des charges est statistiquement symétrique.

• 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.



Moment dipolaire global nul
Molécule 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. La molécule est donc polaire.



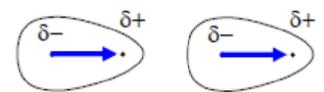
Moment dipolaire global non nul
Molécules polaires

2) LES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS :

Elles sont composées 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 :

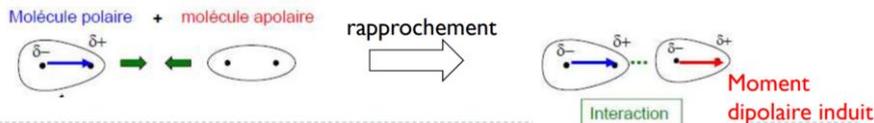
• Les interactions dipôle-dipôle = de Keesom = forces d'orientation :

Elles se produisent entre molécules possédant un **moment dipolaire permanent** ; deux molécules polaires.



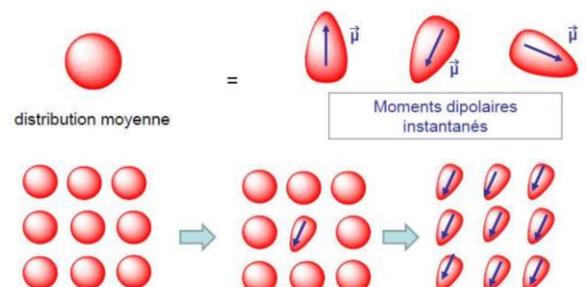
• Les interactions dipôle-dipôle induit = de Debye = force d'induction :

Elles 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 gros : chaque atome/molécule a son moment dipolaire instantané, mais si on les additionne tous, on obtient une distribution neutre).



En phase liquide, toute molécule interagit avec ses voisines.

L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules est égale à l'énergie de Van der Waals.

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

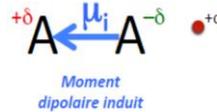
Une **force** d'attraction intermoléculaire, dite force de Van der Waals, dérive de cette énergie potentielle ; elle varie en $1/R^7$. Les interactions de Van der Waals sont donc des interactions à **très courte portée**.

→ **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 :



$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}$$

μ_i : moment dipolaire induit (C.m)

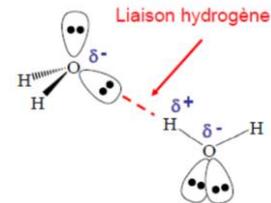
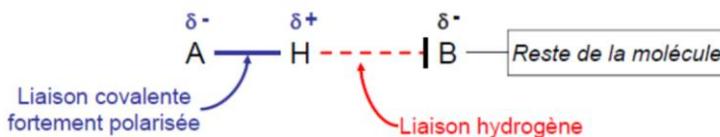
E : champ électrique créé par la charge q ($V.m^{-1}$)

α : polarisabilité de la molécule ($C.m^2.V^{-1}$)

3) LA LIAISON HYDROGÈNE = LIAISON H :

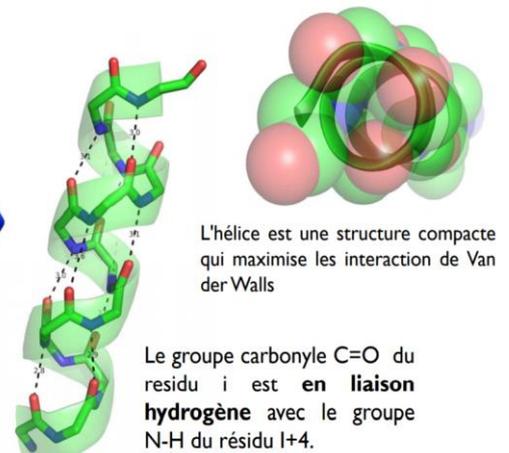
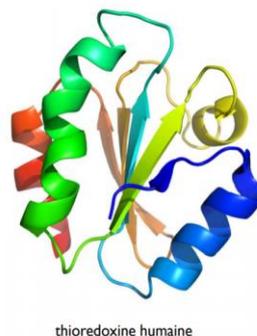
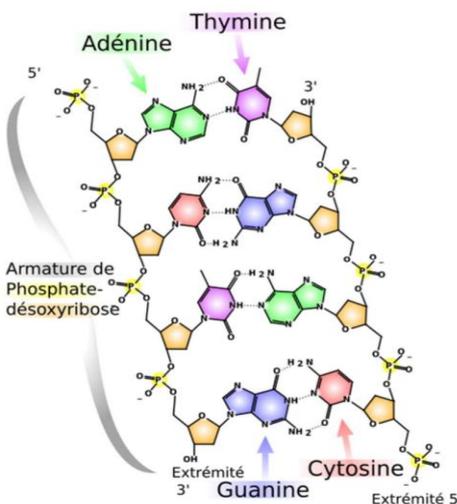
C'est un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle. C'est **la plus forte** des liaisons intermoléculaires (5 à 30 $kJ.mol^{-1}$). Elle ne se manifeste uniquement entre une molécule qui comporte un atome d'hydrogène lié à un **atome X très électro-négatif** (N, O ou F) et un autre atome Y, possédant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

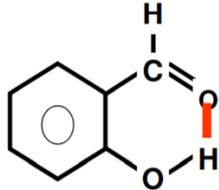


→ La liaison hydrogène intramoléculaire

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

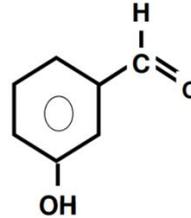
Quand l'alcool et l'aldéhyde sont en **ortho** (*sur des carbones voisins d'un cycle*), la liaison hydrogène est en **intramoléculaire** ; elle ne permet pas de lier les molécules entre elles.

Aldéhyde salicylique



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

En **méta** (*les groupements sur un cycle sont séparés par un carbone*), les liaisons hydrogène se forment en **intermoléculaire**, ce qui lie les molécules entre elles.



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

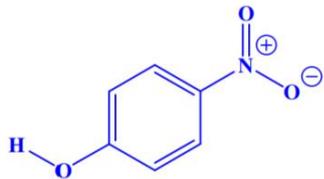
L'aldéhyde salicylique en **ortho** a une température de fusion **plus basse** qu'en **méta** où il faut d'abord casser les liaisons hydrogène intermoléculaires.

Autre exemple pour la solubilité :

Le **para-nitrophénol** peut former des liaisons hydrogène **intermoléculaires** avec des molécules d'eau entre autres, donc **se solubiliser**.

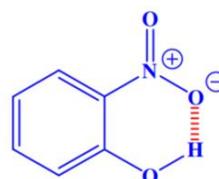
Tandis que l'**ortho-nitrophénol** forme préférentiellement des liaisons hydrogène **intramoléculaires**, se lie peu à l' H_2O , est donc **peu soluble**.

Para-nitrophénol



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

Ortho-nitrophénol

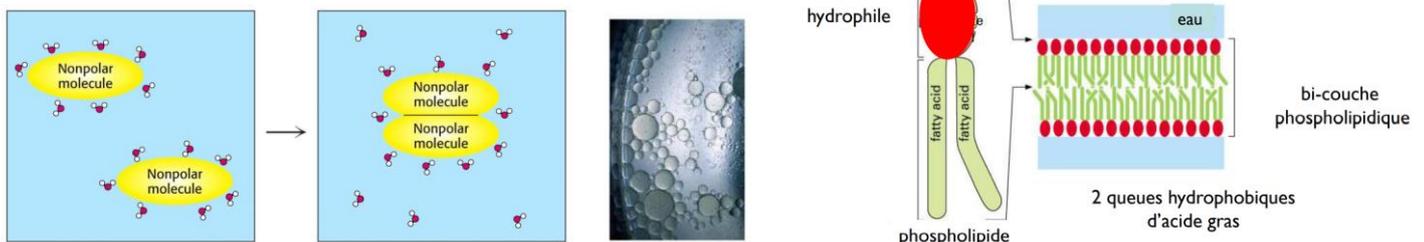


----- formation de liaisons hydrogènes
intramoléculaires - peu soluble dans l'eau

4) 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).

III- 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.

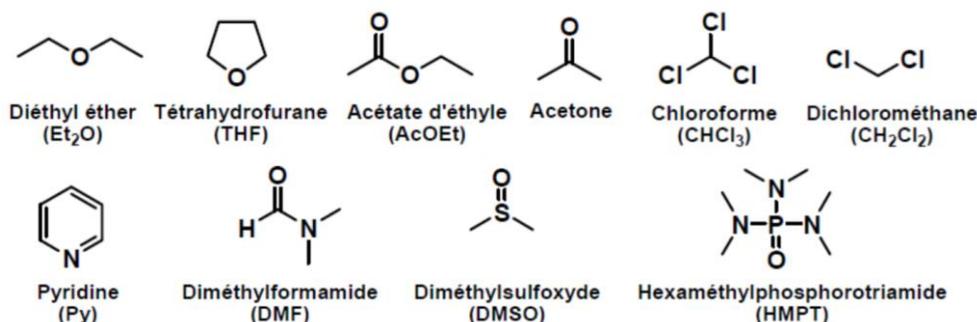
~ On distingue 3 catégories de solvants :

- **Solvants polaires protiques** : qui sont donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène :

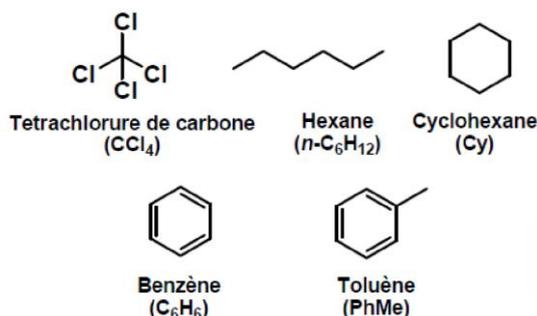


(Me = Méthyl, Et = Ethyl)

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



- **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** 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 hydrogène) et pour les sels (dipôles).

Les interactions stabilisantes entre l'eau et le composé ionique ou polaire impliquent le phénomène de **solvation des ions** en solution. L'eau est capable de dissocier les molécules d'un réseau cristallin (Na⁺ ; Cl⁻).

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

♥ C'est fini !

Dédi' à mon chat qui est le plus mignon de tous les chats de l'univers, à mon permis que je viens d'avoir (champagne ! ...ah non j'aime pas le champagne en fait, go acheter du Champomy), à Elodie Botey que j'ai rencontré là-bas et qui j'espère a aussi eu son permis, à Alizée, Damien, Inès, et la vénézuélienne dont j'ai oublié le nom, et enfin à moi qui vais rendre mes fiches TTR en retard...