

Fiche Récap cours n°4: Électronégativité, Effets électronique, Liaisons et solvant) :

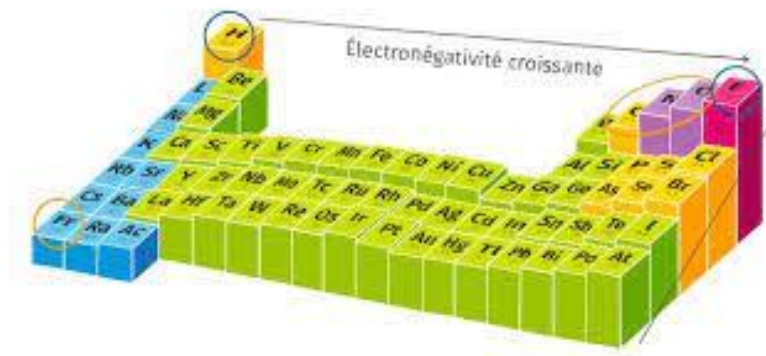
C'est la version à jour de la fiche Récap de la TTR alors on m'apprend ça par cœur et s'il y a des questions n'hésitez pas à me poser des questions !

A. Électronégativité :

On va commencer ce cours par une définition SUPER importante celle de l'électronégativité : **l'électronégativité** est une grandeur **sans unité** qui traduit la capacité qu'a un atome **à attirer les électrons à lui**. Plus un atome a **une valeur d'électronégativité élevée plus il attire des électrons**.

Moment récap :

Avec tout ce que l'on vient de dire j'en déduis que **l'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut**. **ATTENTION les gaz nobles seront TOUJOURS moins électronégatifs par rapport aux halogènes**



Si je regarde attentivement le tableau j'observe que les halogènes sont les éléments les plus électronégatif car ce sont les éléments les plus à droite et parmi eux le fluor et tout en haut. L'élément le plus électronégatif est donc le **Fluor**.

Moment Mnémo :

Pour retenir quels sont les éléments les plus électronégatif :

Fier ONCle BrIS nous Chercha à Hôtel de Paris (F>O>N>Cl>Br>I>S>C>H>P)

B. Polarisation :

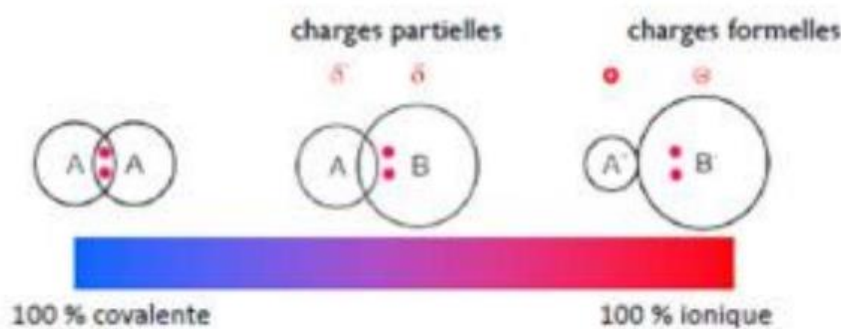
Moment récap :

Il existe trois types de liaison :

1. **Non polarisée et 100% covalente** qui n'existe que lorsque **les atomes liés sont IDENTIQUES**
2. **Covalente et polarisée** : avec 2 atomes différents qui **créer des charges PARTIELLES**
3. **Ionique** : Lorsqu'il y a une trop grande différence d'électronégativité entre les 2 atomes et qui **créer des charges totales et in fine des IONS**

Si des atomes possédant **des électronégativité différentes** et qu'ils décident de former une liaison la liaison **sera polarisée**. **C'est-à-dire que les atomes mis en commun ne seront pas réparti équitablement sur toute la liaison**. Il existe deux types d'atomes dans une liaison polarisée :

- A qui est moins électronégatif B. Il va « perdre » ses électrons au profit de B, il a donc moins d'électrons, il est **en défaut d'électrons**, il porte alors une **charge partielle positive (δ^+)**
- B qui est plus électronégatif que A. Il attire davantage les électrons que A il est **en excès d'électrons** il porte alors une **charge partielle négative (δ^-)**



C. Effet Inductif

L'effet inductif est dû à la différence d'électronégativité au sein de la molécule. **Lorsqu'un atome est très électronégatif il n'attire pas que les électrons de sa liaison mais aussi ceux des liaisons adjacentes c'est l'effet inductif**. L'effet inductif ne se propage **QUE** le long de la **liaison simple (σ)**. Cet effet est de courte portée et l'intensité de l'effet inductif **va diminuer très rapidement avec la distance** soit avec le nombre de liaisons. Il existe deux types d'effet inductif :

- L'effet inductif **attracteur/accepteur** qu'on abrège en **I-**.
- L'effet inductif **donneur** qu'on abrège en **I+**.

Moment Mnémo :

Pour ne pas confondre entre I+ et I- il faut se souvenir qu'on parle d'ÉLECTRONS :

- L'**attracteur** attire (logik) les électrons donc va être chargé **NÉGATIVEMENT (I-)**
- Le **donneur** donne (logik) les électrons donc il va être chargé **POSTIVEMENT (I+)**

D. Effet Mésonère :

La mésonérie correspond à la délocalisation des électrons sur le squelette de la molécule. En effet les électrons des doublets non liants, des doubles liaisons et les case vacantes peuvent s'ils sont **conjugués** se « déplacer » le long de la molécule par effet mésonère.

Pour pouvoir être dans un **système conjugués les électrons doivent être délocalisés dans une orbitale p pure**. Seul les électrons cités au-dessus peuvent faire partie d'un système conjugué. Les **électrons appartenant aux liaisons simple** sont moins mobiles et **ne peuvent pas délocaliser**. Il existe trois types de systèmes conjugués :

$\pi - \sigma - \pi$	2 doubles liaisons conjuguées (=séparées par une liaison simple/ σ)	
$\pi - \sigma - p$	Une double liaison et un DNL conjugués (=séparés par une liaisons simple/ σ)	
$\pi - \sigma - v$	Une double liaison et une lacune électronique conjuguées (=séparées par une liaison simple σ)	

/! \Attention /! un DNL ne se fait pas qu'avec des atomes **identiques** mais aussi avec des **hétéroatomes**. Comme on peut le voir avec l'image on a une DNL C=A. Il faut juste s'assurer de respecter la règle de l'octet (par exemple C=O est possible mais pas C=OH). Et donc on pourra quand même avoir le système $\pi - \sigma - \pi$ même si il y a des **hétéroatomes**.

Rappel : Ce n'est pas parce qu'on a une charge positive qu'on a une case vacante.

Moment Mnémo :

Pour savoir s'il y a mésonérie ou pas penser à l'effet « domino ». Je pars d'une DNL, DL ou lacune pour aller, idéalement ; à l'autre bout de la molécule. Comme les dominos s'ils sont trop loin ou trop prêt ça ne fonctionne pas il faut la distance parfaite et cette distance parfaite c'est la liaison simple qui sépare deux DNL, DL case vacante.

Moment récap :

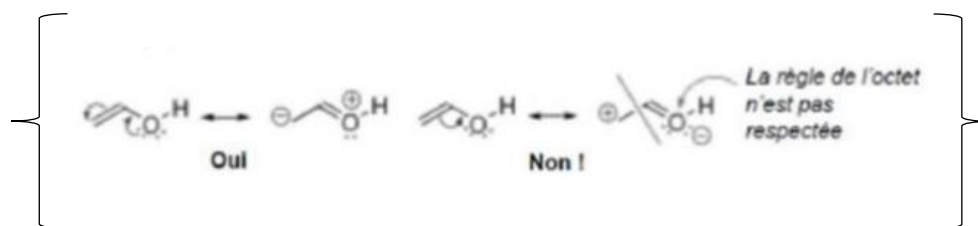
Les deux explications suup° de la fiche de cours c'est de la théorie pour comprendre comment ça fonctionne Pour les QCMs ne vous embêtez pas à connaître la VSPER c'est beaucoup trop long utilisez vraiment mon mnémo « domino » et faites le schéma $\pi - \sigma - \pi$ pour gagner du temps et répondre vite.

Donc si vous voulez aller vite vous prenez votre molécule et vous nommer les liaisons et les DNL et vous verrez le système conjugué apparaître.

Mais finalement à quoi ça sert ma mésomérie ? Cela va permettre la **stabilisation** de la molécule via la **délocalisation des électrons**. Comme les électrons sont délocalisés ils vont bouger et il y aura un « poids » différents pour chaque forme. Le but de la mésomérie va donc être de chercher la **stabilité électrique** via la délocalisation des électrons pour redevenir **neutre**. Donc ce se seront ces formes qui seront prédominantes car plus stables par rapport aux formes chargées qui seront légèrement déstabilisées dû à l'apparition de charges.

La forme neutre est TOUJOURS la plus contributive

/!\ Lorsque vous voyez de l'oxygène penser à vérifier la **règle de l'octet** : certaines seront tous simplement impossible car il sera en **excès d'électrons** et ne respectera la plus cette règle !



De la même façon qu'on a des effet inducteur donneur et attracteur il existe des effet mésomères **donneur** et **attracteur** (pour votre plus grand plaisir j'en suis certain).

- Pour les groupes possédants des **doublets non liant** (comme l'azote ou le groupement OR) on aura un effet mésomère **donneur (M+)** car les électrons ont tendance à « balancer » sur le squelette moléculaire et comme **la liaison se déplace avec eux elle donne les électrons**.
- On peut aussi avoir des effets mésomères **accepteur/attracteur (M-)** comme c'est le cas du groupe **nitro (NO2)** qu'on surnomme « **pompe à électrons** ».

/!\ L'effet mésomère sera **TOUJOURS plus intense** que l'effet inductif. En effet, si l'effet inductif disparaît avec la distance ce n'est pas le cas de l'effet mésomère qui conservent la même intensité quel que soit la distance tant qu'il y a un système conjugué. Ainsi on dit que l'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif

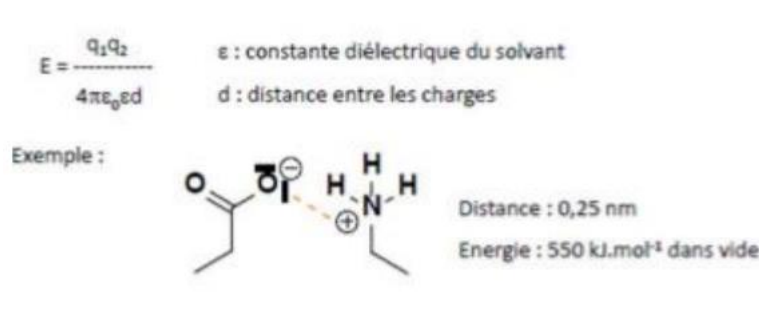
Pour être certain de faire les formes mésomères limites il faut TOUJOURS représenter les DNL, DL et case vacante pour être sûr de ne rien rater.

E. Interactions moléculaires ou non covalentes :

Ces interactions vont entraîner des conséquences très importantes sur la **structure de la matière** notamment en biologie avec la **formation de protéines**. Ces interactions vont être **de faibles énergie** par rapport aux liaisons covalentes (**si une liaison covalente a une énergie de l'ordre d'une centaine de kJ ce n'est qu'une dizaine de kJ pour les interactions non covalentes**).

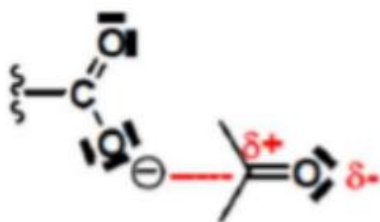
1. Deux charges ; charge + et charge -

- Comme on a **deux charge opposées sur deux molécules différentes** cela va créer une interaction qui va **attirer les deux structures** ce qui in fine va donner une « **pseudo liaison** » entre les deux. Cette interaction varie en fonction de **la distance et de la constante diélectrique du solvant**. Par exemple **cette interaction sera la + élevée dans le vide** que dans toute autres systèmes grâce à **cette constante**. Dans le vide cette interaction eut avoir une **valeur de 550kJ/mol**. Néanmoins, si on se place dans **l'eau** avec la même distance on aura une interaction plus faible car **la constante diélectrique est plus élevée** ce qui fait diminuer **la valeur de E** ce qui donne une énergie de **seulement 4kJ/mol** ce qui est beaucoup plus faible.



2 Entre une charge et une dipôle permanente

Si on observe l'exemple on une molécule avec une charge négative portée par RCOO⁻ ainsi qu'une molécule propan-2-one. Du fait de la grande différence d'électronégativité entre le C et le O celui-ci va avoir tendance à attirer les électrons à lui. La **liaison C=O est donc polariser** et **l'oxygène va alors porter une charge partielle δ^-** et le **C une charge partielle δ^+** . **Comme l'électronégativité ne varie pas on aura une dipôle permanente (elle ne pourra pas disparaître)**. Ainsi la charge formelle - du O va pouvoir rentrer en interaction avec la charge partielle + du carbone. A l'inverse on peut également supposer une interaction entre δ^- de l'oxygène et une charge formelle + (comme avec une amine quaternaire). C'est ce phénomène qui est appelé **interaction charge-dipôle permanente**

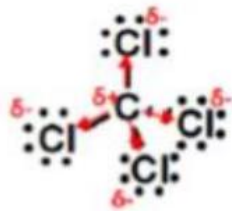


3 ; Polarité des molécules

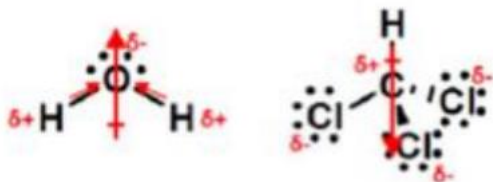
Si on regarde **la molécule dans sa globalité**, toujours à cause de **la différence d'électronégativité**, il y aura une **différence de répartition des électrons** avec **des endroits avec beaucoup d'électrons et d'autres avec peu d'électrons**. Cette différence de répartition créer une **polarisation permanente** de la molécule.

- Si on a une molécule diatomique covalente (Cl-Cl) avec des atomes identiques avec la même électronégativité (Cl-Cl) il n'y a **PAS** de polarité.

Dans le cas d'une molécule polyatomiques avec des atomes possédant des électronégativité différentes mais dont la forme est **SYMÉTRIQUE** : Comme **la molécule est symétrique elle n'est pas polarisée**, on dit qu'elle est **apolaire** car les moments dipolaires individuels vont **s'annuler** dans l'espace à cause de la symétrie de la molécule. Lorsque l'on fait **la somme des moments dipolaires le résultat sera nul**.

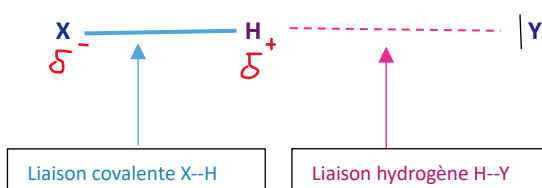


Maintenant si on prend une molécule polyatomiques avec des atomes possédant des électronégativité différentes mais dont la forme **N'EST PAS SYMÉTRIQUE** : Comme ici les molécules ne sont pas symétriques **la répartition des charges sera donc dissymétrique** ce qui donnera une **molécule polaire**. La répartition inégale des charges va créer **un moment dipolaire μ non nul** dont la valeur sera proche de celle d'électronégativité. Pour connaître **le sens de ces moments dipolaires μ on part de la charge $\delta+$ pour aller vers $\delta-$** .



F. Liaison Hydrogène :

Il s'agit d'un **cas particulier d'interaction dipôle-dipôle**. Elle se produit uniquement lorsqu'un **un hydrogène est lié un atome très électronégatif (F>O>N>Cl)** et un atome Y possédant un doublet non liant. Il s'agit de **la plus forte des liaisons intermoléculaires** ou non covalente avec une énergie **comprise entre 5 et 30 kJ/mol** contrairement aux autres qui se situent en dessous de 5. Ces liaisons hydrogènes vont être **très importantes pour la structuration de la matière**.



C'est une liaison qui est **directive** : pour qu'elle puisse avoir lieu **les trois atomes doivent être colinéaires (=alignés)** +++ avec une longueur qui varie entre **2,5 et 3,2 Å**. Les liaisons hydrogènes peuvent **inter**moléculaires (**entre les molécules**) mais aussi **intra**moléculaires (**dans** la molécule) ce qui va entraîner des conséquences physico-chimiques importantes comme par exemple influencer sur **la température de fusion** ou encore **la solubilité des molécules**.

E. Interaction de van der Waals

Moment récap :

Il y a **trois** interactions de Van Der Waals :

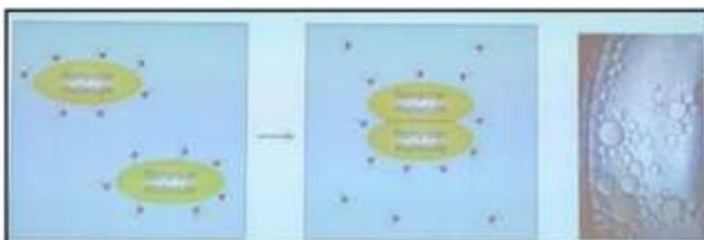
1. Les interactions de Keesom = dipôle/dipôle
2. Les interactions de Debye = dipôle permanent/dipôle induit
3. Les interactions de London = dipôle induit/dipôle induit

F. Interaction hydrophobes

Ce nom est un peu impropre, il faudrait parler «d'effet» hydrophobe plutôt qui permettent aux substances non polaires de **minimiser le contact avec l'eau** :

! : C'est interactions hydrophobes ne sont en aucun cas des forces de **RÉPULSION** entre les molécules d'eau et alcanes !

Les interactions hydrophobes sont **toujours des forces d'attraction** mais au lieu d'attirer toute les molécules on n'attire **QUE les molécules qui ne supporte pas l'eau soit les molécules hydrophobes**. Ainsi, **l'hydrophobie c'est lorsque des molécules de même nature ont tendance à s'attirer** et non pas les molécules de même nature se repoussent !



IV. Les solvants

Moment récap :

Il y a **trois** types de solvants :

1. Les polaires protiques
2. Les polaires Aprotiques
3. Les Apolaires

Il faut retenir que si vous voulez utiliser un solvant pour une molécule **ce qui se ressemblent s'assemblent** et donc pour faire une solution **le soluté et le solvant doivent être de même nature !**