

## Électronégativité, Effets électroniques, Liaisons (et solvants) :

### Sommaire :

1. Introduction
  - 1.1. Électronégativité
  - 1.2. Liaisons
2. Effets électroniques
  - 2.1. Effet inductif
    - a) Attracteur
    - b) Donneur
  - 2.2. Effet mésomère
3. Interactions
  - 3.1. Électrostatique
  - 3.2. Hydrogène
  - 3.3. Van der Waals
  - 3.4. Hydrophobe
4. Solvants
5. Conclusion

## Introduction

### Électronégativité

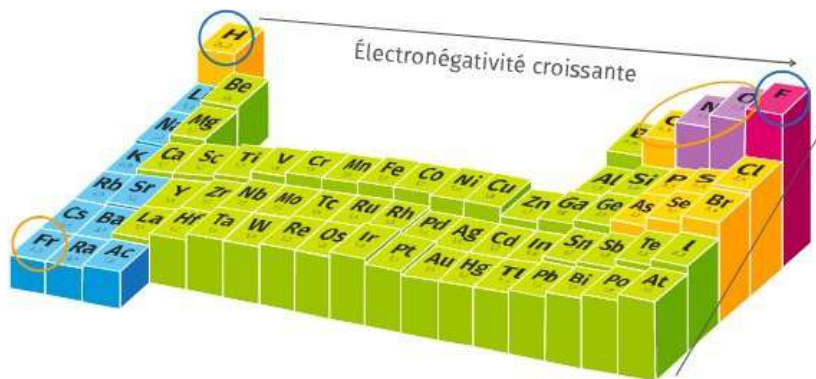
A première vue, le mot paraît barbare, mais en réalité le concept est assez simple. Il faut juste savoir le définir, comprendre son fonctionnement et ensuite vous pourrez répondre aux QCMs super facilement.

**RAPPEL :** Un électron est noté  $e^-$  et correspond à 1 charge négative

**L'électronégativité**, qu'est ce que c'est ? La définition que l'on donne nous dit que c'est une grandeur sans unité (facile) qui traduit la capacité d'un atome à **attirer les électrons à lui**.

Donc, plus un atome est électronégatif, plus il attire les électrons. Cette affinité évolue en fonction de la position des éléments dans le tableau périodique. C'est à dire que plus on s'approche du Fluor **en haut à droite**, plus les atomes seront électronégatifs.

Tableau périodique en fonction de l'électronégativité des éléments :



**Exceptions** : les gaz nobles ne sont pas électronégatifs

**Moment Mémo** : Pour retenir quels sont les éléments les plus électronégatifs :

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

L'ordre est important mais pas les valeurs.

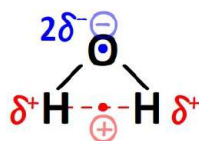
Les atomes en haut à droite attirent les électrons alors que ceux en bas à gauche ont tendance à les laisser partir.

## Polarisation des liaisons

L'**électronégativité** influe sur les liaisons :

- Si deux atomes ont la même électronégativité (dans le cas où la liaison se fait entre deux mêmes atomes) : la liaison est **non polarisée** et 100% covalente.
- Si les deux atomes de la liaison ont une différence d'électronégativité, la liaison sera **polarisée**. On aura alors l'apparition de **charges partielles  $\delta^+$  (delta +) et  $\delta^-$  (delta -)**. Les électrons seront donc plus près de l'atome le plus électronégatif, là où il y a la charge partielle  $\delta^-$ . On parle de **défaut d'électrons** et d'**excès d'électrons** pour ces deux atomes.

**Exemple** : La polarité de la molécule d'eau ( $H_2O$ ) est due à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Il attire les électrons à lui, entraînant un excès d'électrons proche de l'O et un manque d'électrons du côté des H. On a alors deux pôles, un  $\delta^-$  au niveau du O et un  $\delta^+$  entre les deux H.



- S'il y a une grosse différence d'électronégativité, tous les électrons seront attirés par un atome et on aura formation d'une **liaison ionique**. On pourra observer l'apparition de **charges formelles + ou -** (exemple du sel :  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$  liés par liaison ionique).

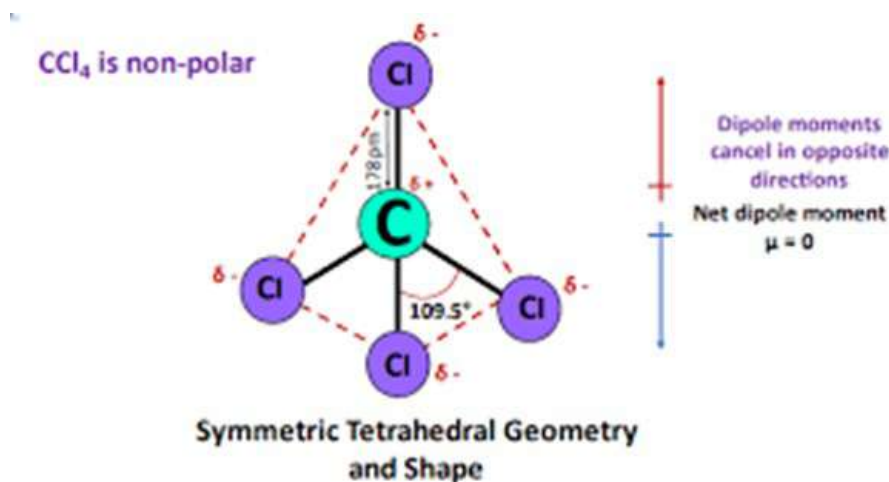
Dans les 2 derniers types de liaisons, on a apparition de sites déficitaires et excédentaires en électrons. On appelle ces sites respectivement des sites **électrophiles** ( $\delta^+$  ou +) et **nucléophiles** ( $\delta^-$  ou -) !\ important pour la réac après !

Pour déterminer la polarité globale d'une molécule, on regarde la polarité des liaisons, mais aussi son organisation dans l'espace. On considère qu'une molécule est polaire seulement si les centres de charge **ne se superposent pas**.

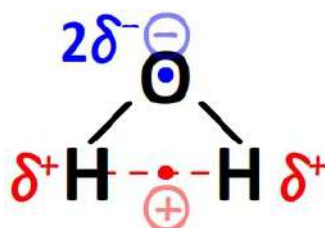
Le centre de charge c'est le milieu, le point moyen entre toutes les charges du même signe dans la molécule.

Dès lors qu'il y a une **charge formelle**, la molécule est **polaire**, pas besoin de chercher plus loin.

Dit comme ça, c'est un peu confus, mais avec un *exemple* ça ira mieux :



- $\text{CCl}_4$  n'est pas polaire car le centre de charge des  $4\delta^-$  se situe au centre de la molécule, au même endroit que le  $4\delta^+$  du carbone. Les deux centres de charge se superposent, il n'y a donc pas de moment dipolaire, la molécule est donc non-polaire.
- Si on reprend l'exemple de l'eau de tout à l'heure, les centres de charges ne se superposent pas, il y a donc un moment dipolaire et la molécule est polaire.



## Effets électroniques

Ils peuvent être de deux types : inductifs ou mésomères

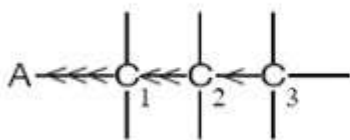
- **Inductif** = attraction d'électrons par électronégativité sans déplacement
- **Mésomère** = déplacement d'électrons au sein de la molécule

### Effet inductif

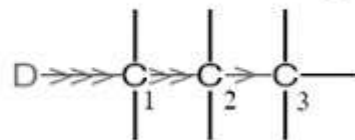
L'effet **inductif** est une attraction ou répulsion des électrons par un atome en fonction de son affinité avec ceux-ci. Il se manifeste le long de liaisons entre les atomes. C'est un effet de **courte portée**. Il ne se propagera que le long de 3 à 4 liaisons  $\sigma$  (sigma  $\sigma$ ).

Il peut avoir deux effets : **attracteur I-** il attire les électrons donc signe - ; et **donneur I+** donne les électrons donc il n'en a pas assez donc signe +.

Effet inductif attracteur (-I)

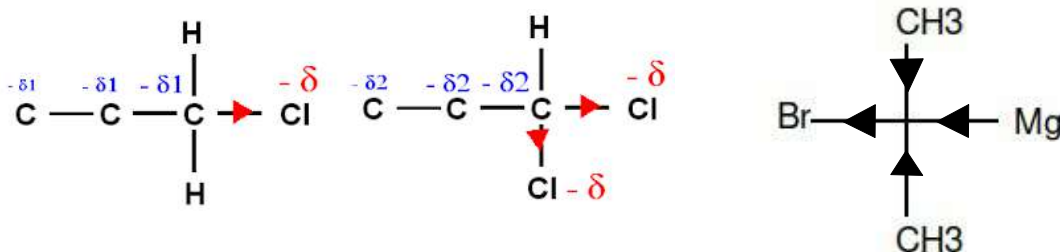


Effet inductif donneur (+I)



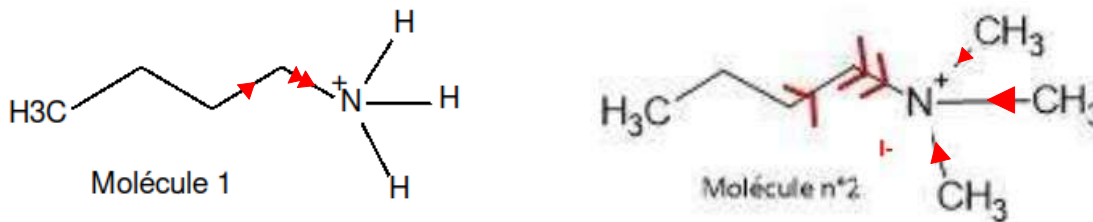
→ Les groupements ayant un effet inducteur **attracteur (I-)** sont : les halogènes, les atomes avec une charge formelle +, -OR, Amine secondaire (NR<sub>2</sub>), halogène (-X), soufre (-SR), Amine tertiaire (-NR<sub>3</sub>) ou nitro (-NO<sub>2</sub>).

→ Les groupements ayant un effet **donneur (I+)** sont : les métaux alcalins (Na, Li,...), les alcalino-terreux (colonnes 2 du tableau périodique (Mg)), les groupes alkyles, ainsi que les atomes portant la charge formelle -.



La force de l'effet inductif dépendra ensuite des **groupements** autour de l'atome étudié. Par exemple, plus un atome qui possède un effet I- sera **substitué**, plus l'effet I- sera atténué et l'atome **stabilisé**.

Exemple :



L'effet **inductif** stabilisera différemment la molécule 1 de la molécule 2. On sait que les groupes alkyles sont donneurs (I+) et que l'azote, chargé positivement, sera attracteur (I-).

Sur la molécule 2, tous les groupements qui substituent l'azote vont lui **donner** leurs électrons (façon de parler bien sûr, il n'y a **pas de déplacement** mais seulement une attraction +++ ). Sur la molécule 1, seule la chaîne d'alcane donnera des électrons. L'atome d'azote aura donc plus d'électrons sur la molécule 2 qu'en 1, et comme les charges négatives des électrons compensent le + de l'azote, **la molécule 2 sera plus stable que la molécule 1.**

## Mésomérie

Un effet **mésomère** est un **déplacement** d'électrons au sein d'une molécule afin de maximiser la stabilité des liaisons et de la molécule dans son ensemble. On parle d'**électrons délocalisés**.

*Ce qu'on vous demandera le jour du concours, c'est surtout de pouvoir trouver quelles sont les formes limites d'une molécule (je définis tout cela juste après). Donc si vous y arrivez, pas besoin de tout connaître par cœur et entraînez vous directement sur les QCMs.*

Lorsqu'on parle d'effet **mésomère**, on parle d'une forme intermédiaire à un enchaînement de liaisons, appelée **hybride de résonance**. C'est une circulation d'électrons entre les liaisons. Cet hybride ne peut se former que lors d'enchaînements spécifiques de liaisons :

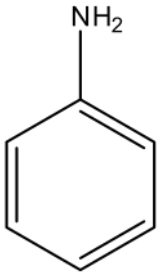
Enchaînement  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  /  $n$ - $\sigma$ - $\pi$  ou  $v$ - $\sigma$ - $\pi$ .

- Une liaison  $\sigma$  est une liaison **simple** entre deux atomes.
- Une liaison  $\pi$  est une liaison **double** entre deux atomes.
- $n$  est un **doublet non liant** libre, c'est à dire que l'atome sur lequel il est situé ne fait pas déjà de double liaison.
- $v$  une **case vacante**, c'est un défaut d'électrons donc on peut dire qu'un atome avec une charge + possède une case vacante (à vérifier avec la règle de l'octet). *Exemple* :  $H^+$  possède une case vacante (il lui manque un électron). On le note :  $H[ ]^+$

## Exemples :



- Le benzène présente une suite d'enchaînements  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ , on a donc un système conjugué qui fait tout le tour de la molécule.



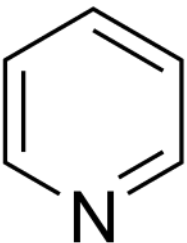
- L'atome d'azote porte un doublet non-liant libre, on a donc un enchaînement  $n$ - $\sigma$ - $\pi$  en plus du reste de la molécule qui fait des enchaînements  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ , l'entièreté de la molécule participe donc à l'hybride de résonance.

En réalité on parle d'orbitales, mais pour le concours il n'y aura pas de pièges. Si vous voulez plus d'explications sur les orbitales, go poser la question sur le forum.

On dit qu'un doublet non liant est libre lorsque l'atome sur lequel il est ne fait pas déjà de liaison  $\pi$ .

**Important :** s'il y a un enchaînement  $n$ - $\pi$  le DNL n'est **pas** délocalisé !

## Exemple :

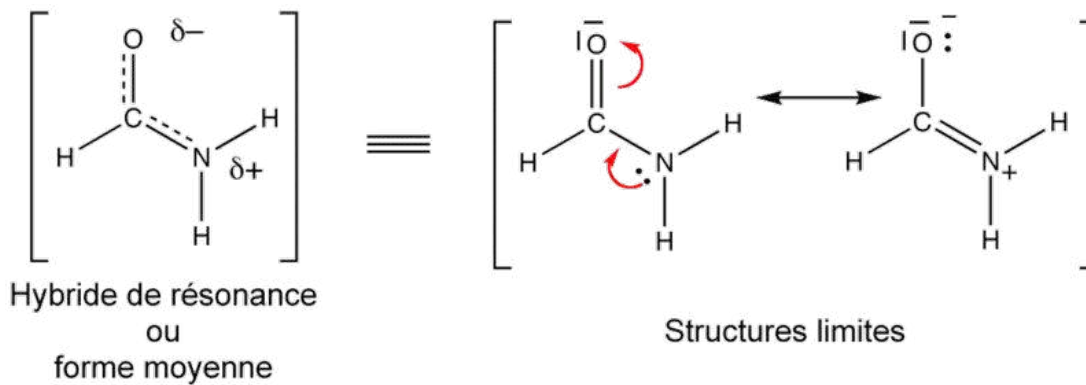


- Ici, l'atome d'azote ne va pas délocaliser son doublet non-liant. Toutes les doubles liaisons seront conjuguées, mais pas le doublet non liant. (L'orbitale  $\pi$  est déjà occupée par les électrons de la double liaison donc le DNL sera dans une orbitale  $\sigma$  et sera localisée dans le plan)

Si vous ne comprenez pas c'est pas grave, retenir juste que **si on a  $n$ - $\pi$ , le DNL n'est jamais délocalisé.**

Il peut y avoir des enchaînements très longs de groupes comme ça, il faut donc bien repérer quelle est la forme de l'hybride de résonance et où il s'arrête. S'il y a deux liaisons  $\sigma$  qui se suivent vous pouvez tout de suite arrêter de chercher, l'effet mésomère ne va pas au-delà. Pour savoir si un déplacement d'électrons est possible ou non, on vérifie si après le déplacement l'atome respecte toujours la règle de l'octet.

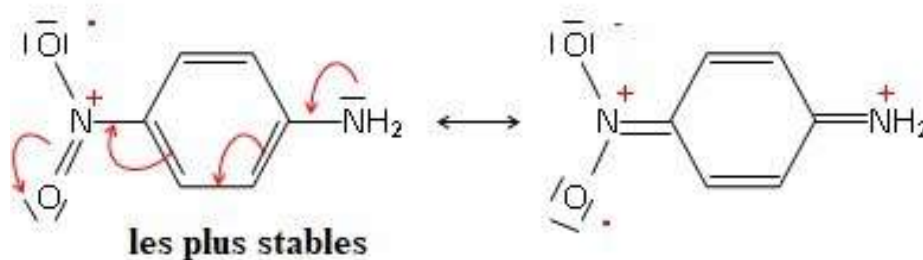
On peut donc écrire des **formes limites**. Les **formes limites** ne sont pas la molécule réelle mais une **représentation** des charges **maximales** que la molécule peut avoir par déplacement d'électrons. La forme réelle de la molécule sera celle la plus **stable**, et donc une moyenne de toutes les formes. On la dessinera avec des **pointillés** à la place des liaisons simples et doubles :



- Pour représenter l'ensemble des formes possibles de la molécule, on va les écrire entre **crochets**, chaque forme séparée par des doubles flèches et on représente le déplacement des électrons avec des petites flèches courbées.

On parle d'effet mésomère **attracteur** (M-) ou **donneur** (M+) en fonction de l'effet du groupe sur le reste de la molécule.

Exemple :



**Le groupe NO<sub>2</sub> est un groupe qui a un effet mésomère attracteur (M-).**

Un effet **mésomère** sera toujours **plus intense** qu'un effet inductif.

Les longueurs des liaisons :

- 1,54Å pour une liaison  $\sigma$
- 1,34Å pour un liaisons  $\pi$

**RAPPEL** : 1Å = 0,1nm

Lorsqu'il y a un effet **mésomère**, on arrive à une forme **intermédiaire** globale entre liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  dans laquelle les électrons changent de position. Les longueurs de liaisons deviennent donc :

- 1,37Å pour les  $\sigma$
- 1,46Å pour les  $\pi$ .

## Interactions

Les **effets électroniques** au sein d'une molécule, en plus d'avoir un impact sur la réactivité, induisent la création d'**interactions moléculaires** qu'on appelle aussi **liaisons non covalentes** avec d'autres molécules. Ces interactions vont entraîner des conséquences très importantes sur la **structure** de la matière notamment en biologie avec la formation de protéines. Ce sont elles qui vont entraîner le **rapprochement** de plusieurs molécules entre elles ou le **repliement** des protéines. Ces interactions vont être de **faible énergie** par rapport aux liaisons covalentes. Il existe **4** types d'interactions moléculaires :

- Interaction électrostatique
- Liaison hydrogène
- Interaction de Van der Waals
- Interaction hydrophobes

### Interaction électrostatique

Ce sont des interactions qui peuvent avoir lieu entre des atomes **chargés** ou possédant des **charges partielles**. Ces attractions vont avoir lieu donc entre charges opposées. En premier, entre deux charges formelles :

- Comme on a deux charges opposées 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**  $d$ , de la constante diélectrique du solvant ( $\epsilon$ ) et de la charge  $q$ . La nature de cette liaison sera donc fortement **dépendante de son environnement**.

*Exemple :*



Il peut également y avoir une interaction électrostatique entre une charge formelle et un **dipôle permanent**.

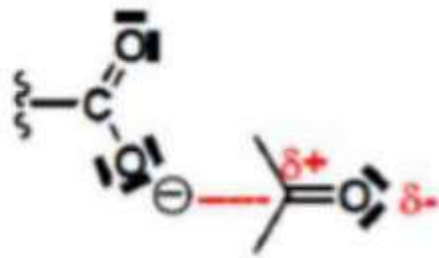
- *Qu'est ce qu'un dipôle permanent ?* C'est simplement une liaison polarisée.

*Par exemple,* une liaison C = O est polarisée. C'est un dipôle permanent.

On va donc pouvoir faire une liaison électrostatique entre une charge partielle et une charge formelle opposée.

Cette interaction est **plus faible** que l'interaction entre deux charges formelles.

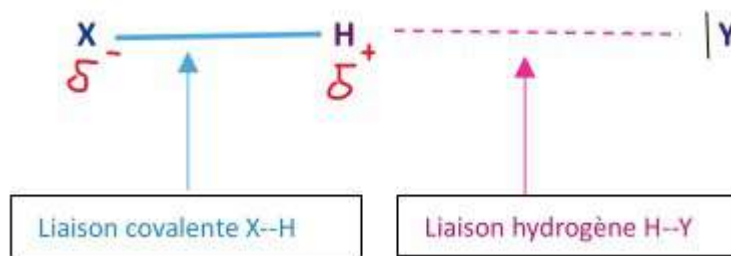
Exemple :



## Liaison hydrogène

Il s'agit d'un cas particulier d'**interaction dipôle-dipôle**. Elle se produit lorsqu'un atome **d'hydrogène** lié à un atome **très électronégatif** ( $F > O > N > Cl$ ) interagit avec le **doublet non-liant** d'un autre atome. Il faut que le DNL soit **accessible** spatialement pour que la liaison se fasse.

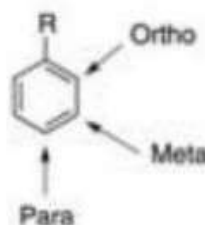
Il s'agit de la plus **forte** des liaisons intermoléculaires ou non covalente avec une énergie comprise entre 5 et 30 kJ/mol contrairement aux autres qui se situent en dessous de 5. Ces liaisons hydrogènes vont être très importantes pour la structuration de la matière.



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. On va retrouver ce type de liaison surtout dans l'eau.

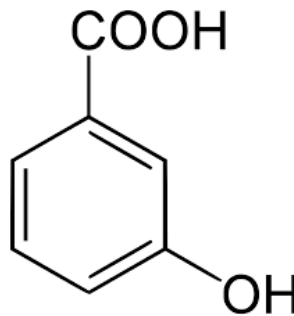
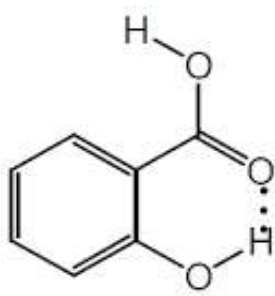
Les liaisons hydrogènes peuvent **intermoléculaires** (entre les molécules) mais aussi **intramoléculaires** (dans la molécule) ce qui va entraîner des conséquences physico-chimiques importantes.

Exemple :



Ici on a de l'acide salicylique. Les flèches indiquent les positions possibles du groupement alcool et le nom de l'isomère qui en découle.

Il a deux isomères de position possible :



- ➔ **Isomère Ortho:** les 2 substituants sont liés à des carbones qui se suivent dans le cycle. On a formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire.
- ➔ **Isomère Méta :** pas de liaison hydrogène intramoléculaire possible car les 2 substituants sont liés à deux carbones du cycle qui sont séparés par 1 carbone intermédiaire. Il peut toujours y avoir des liaisons intermoléculaires.

Ces différences de liaisons vont entraîner des modifications des propriétés de la molécule :

- **L'isomère ortho** ne va pas faire de liaisons hydrogènes intermoléculaires (ou peu), ce qui va affaiblir la cohésion des molécules entre-elles. La température de fusion de cet isomère est donc de  $-7^{\circ}\text{C}$ . Il sera liquide à température ambiante.
- **L'isomère meta** va faire plus de liaisons hydrogènes, la cohésion des molécules sera plus forte, sa température de fusion sera de  $106^{\circ}\text{C}$ . Il sera solide à température ambiante.

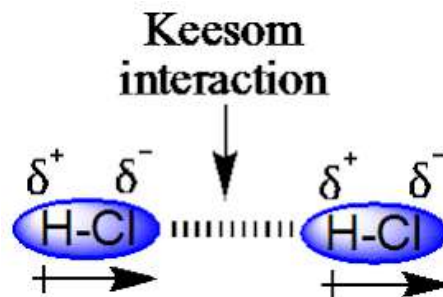
## Interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals participent aussi à la structure 3D des molécules. Elles résultent de la **déformation du nuage électronique** des molécules sous l'influence d'un champ électrique créé par une charge ou un dipôle voisin. Il existe en tout 3 types d'interaction de Van der Waals :

- Dipôle permanent-dipôle permanent : interaction de Keesom.
- Dipôle permanent-dipôle induit : interaction de Debye.
- Dipôle instantané-dipôle instantané : interaction de London.

## Interaction de keesom (dipole-dipole)

C'est tout simplement une interaction entre les charges partielles opposées des liaisons polarisées. Une charge  $\delta^+$  va attirer une charge  $\delta^-$  et les molécules vont **s'organiser dans l'espace** pour permettre cette interaction.



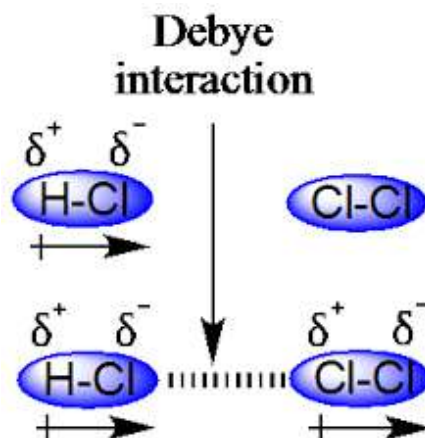
*Et là, vous allez me dire : Mais c'est une liaison hydrogène ça ! Et vous avez raison !*

La liaison hydrogène est le cas le plus courant d'interaction dipôle-dipôle. On en parle ici parce qu'il peut y avoir d'autres atomes impliqués dans cette interaction et pas seulement de l'hydrogène.

## Interaction de Deybe (dipôle permanent-dipôle induit)

Elles sont aussi appelées « forces d'induction ». Ce qu'il va se passer c'est qu'une molécule **polaire**, en s'approchant d'une molécule **apolaire**, va changer la forme du nuage d'électrons de la molécule apolaire (en attirant les électrons d'un côté par exemple).

La molécule apolaire va donc devenir un **dipôle induit**. C'est à dire que la molécule ne présente **pas** de moment dipolaire, cependant, en présence d'une molécule polaire, elle va avoir une **répartition des charges différente**.

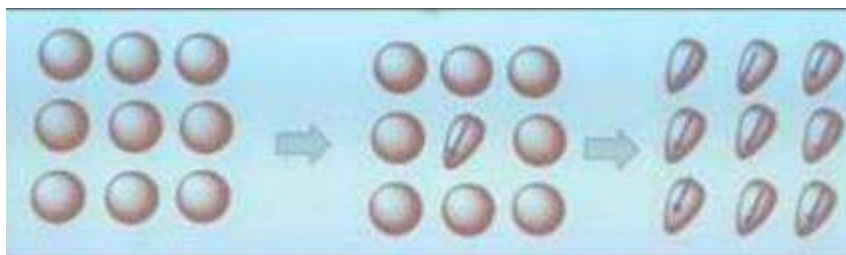


On parle de **polarisabilité** (= Possibilité de modifier la répartition des électrons au sein de la molécule. Un nuage électronique va parfois être sensible à un champs électrique externe. On dit que ce nuage électronique est polarisable. On aura alors une **déformation** du nuage et donc un moment dipolaire.).

## Interaction de London (dipôle instantané-dipôle instantané)

Elles sont aussi appelées « forces de dispersion ». Les interactions de London apparaissent **spontanément** dans une matière faite de molécules apolaires.

*Comment ça se fait ?* En fait, la position des électrons n'est pas fixe, mais **probable**. C'est à dire que lorsqu'on parle d'électrons, ils ont une **probabilité** de se situer à un endroit, mais ils **bougent** tout le temps. On a constamment des modifications du nuage d'électrons. Parfois, les électrons vont se retrouver en plus grande partie à un endroit de la molécule, créant une **polarité transitoire**. C'est ce qu'on appelle un **dipôle instantané**. Ce dipôle instantané va ensuite influencer les molécules d'à côté, les polarisant également. On va alors avoir une **structuration** de la matière basée sur ces interactions entre dipôles instantanés.



→ Ainsi dans un liquide, grâce à ces 3 forces, les molécules vont pouvoir interagir en permanence entre-elles et l'énergie potentielle d'interaction sera la **combinaison** de toutes ces forces. On aura un ensemble de paramètres, Keesom, Debye et London, pour former un **réseau d'interactions**.

Cet ensemble varie en fonction du diamètre à la puissance 7 et donc du rayon à la puissance 6. Cet effet-là est donc très sensible à la **distance** et se perd très rapidement. Ce sont donc des interactions à **très courte portée** (0,3 à 0,8nm). Les molécules doivent être très proches pour avoir lieu.

## Interaction Hydrophobe

On parle en réalité d'un « effet » hydrophobe qui permet aux molécules apolaires de minimiser le contact avec l'eau.

*C'est un effet qui tire son explication dans l'arrangement des molécules plutôt qu'une véritable attraction.*

Les interactions hydrophobes sont des forces **d'attraction**. Ce n'est **jamais** une force de répulsion. Ainsi, l'hydrophobie signifie que les molécules de même nature se rassemblent pour éviter le contact avec l'eau.

Cette interaction va intervenir dans le **repliement 3D** des protéines et autres grosses molécules ou dans le **regroupement** des grands groupes de molécules comme dans les membranes plasmiques.

*Petite info insolite du prof : Si vous voulez relever l'arôme du whisky il faut rajouter de l'eau...*

*Pourquoi ? En ajoutant de l'eau on va avoir une fine couche d'eau à la surface. Celle-ci va permettre aux molécules qui expriment l'odeur du whisky de remonter et de se retrouver en surface en fonction des interactions hydrophobes et donc d'exalter les arômes du whisky.*

*« Évidemment je ne vous pousse pas à boire »*

## Les solvants

Ces solvants ne sont « surtout pas à boire » ! On peut les classer dans différentes catégories en fonction de leur polarité et de leurs interactions :

Solvant polaire	Protique	Donneurs de liaisons hydrogènes : H <sub>2</sub> O, MeOH, EtOH, CH <sub>3</sub> COOH Une molécule polaire protique sera soluble dans un solvant polaire protique (formation de liaisons hydrogènes)
	Aprotique	Accepteurs de liaisons hydrogènes : Acétone, CHCl <sub>3</sub> , THF Une molécule polaire aprotique sera soluble dans un solvant polaire aprotique
Solvant apolaire	-	CCl <sub>4</sub> , Cyclohexane Une molécule apolaire sera soluble dans un solvant apolaire

Pour savoir si un solvant est **protique** ou non c'est simple : il suffit de vérifier s'il possède un **groupement OH** (ou COOH, n'importe quel groupement qui possède un H lié avec un O). Si c'est le cas il est **protique**, il peut donner des liaisons hydrogènes.

On retient également, une molécule sera soluble dans un solvant qui possède les **mêmes** propriétés qu'elle (polaire protique avec polaire protique etc). *Qui se ressemble s'assemble !*

*Pensez à vérifier à quoi ressemble votre solvant pour mieux comprendre comment ça marche et quelles sont ses propriétés. (petite recherche Google avec le nom du solvant)*

Pour terminer, on rappelle que l'eau est un **très bon solvant** pour les molécules **polaires** (comme les sels) grâce aux liaisons hydrogènes qu'elle fait. Ainsi, les **interactions stabilisantes** entre l'eau et le composé ionique ou polaire induit un phénomène de **solvatation des ions** en solution. L'eau est capable de **dissocier** les molécules d'un réseau cristallin. Plus l'ion chargé est **petit**, plus il sera solvaté **facilement**.

## Conclusion :

Tout ceci vous prépare à la réactivité puisque cela permet de comprendre quels sont les **sites réactifs** de la molécule. Les électrons délocalisés vont pouvoir influencer la stabilité et la charge de la molécule. On va avoir des sites **riches** et **pauvres** en électrons qui vont plus ou moins attirer d'autres espèces chimiques et donc déclencher des réactions chimiques dans les bonnes conditions.

Si vous comprenez bien, vous allez pouvoir facilement visualiser les mécanismes réactionnels et les sites réactifs des molécules. Vous pourrez alors prévoir le produit final, les intermédiaires réactionnels possibles, le sens de la réaction mais aussi si la réaction est possible ou non. *Mais ça, c'est un autre cours ;)*