



Électronégativité, Effets électroniques, Liaisons et Solvants

version tut' rentrée





Plan:

I – Electronégativité

1) Effets électroniques

- a) Effet inductif
- b) Effet mésomère

II – Les différentes interactions

1) Les interactions électrostatiques

- a) L'interaction charge-charge
- b) L'interaction charge-dipôle permanent

2) Les interactions de Van der Waals

3) Les liaisons hydrogène

4) Les interactions hydrophobes

III – Solvants





I. Électronégativité et polarisation des liaisons.

Tut'Rappel : Hormis les gaz nobles (qui sont stables du fait d'un environnement à 8 électrons -> règle de l'octet), les atomes seuls n'existent quasiment pas. En effet, les atomes vont se lier les uns aux autres par des liaisons qui sont une mise en commun de deux électrons de valence (dernière couche où il y a des électrons) entre deux atomes afin de gagner en stabilité. Les liaisons vont être la résultante d'un compromis entre les forces de répulsion et d'attraction.

1. Électronégativité

Définition :

Électronégativité : grandeur **sans unité** qui va mesurer l'**aptitude d'un noyau à attirer les électrons**.

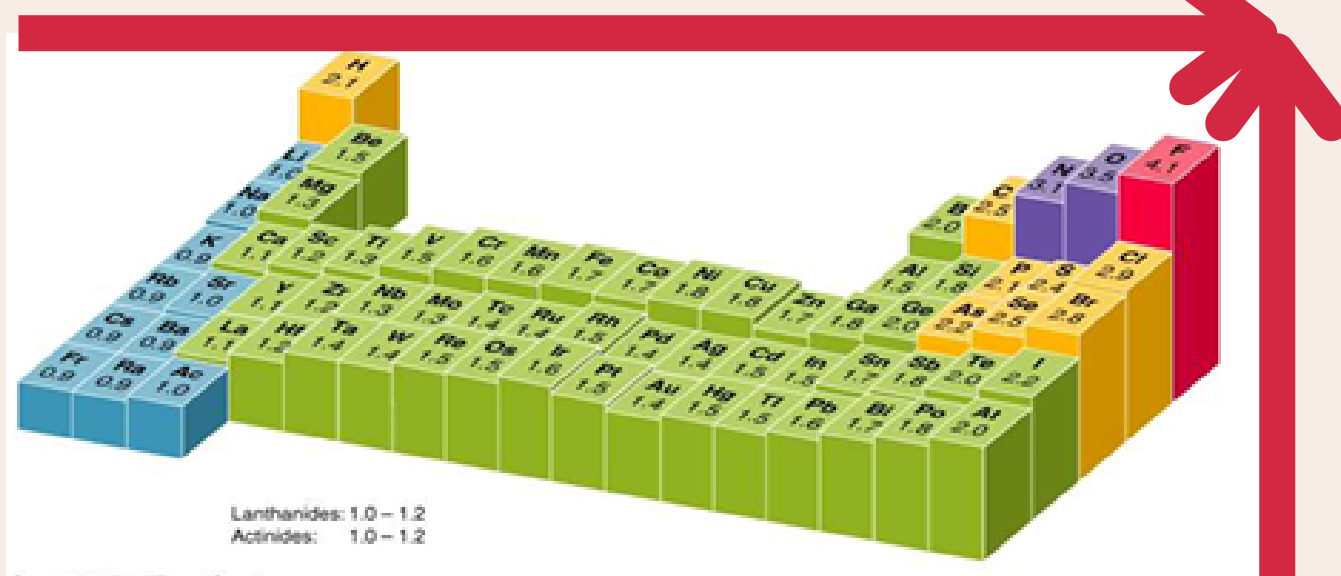
Il y a plusieurs façons de la caractériser et de la mesurer, mais le principe est toujours le même et l'électronégativité évolue toujours de la même façon :

- L'**échelle de Mulliken** basée sur l'**énergie d'ionisation** (=l'affinité électronique) c'est-à-dire combien il va falloir fournir d'énergie pour arracher un électron de la couche de valence, ce qui permet de caractériser la **force d'attraction**.
- L'**échelle de Pauling**, qui est basée sur l'**énergie de dissociation** des liaisons. (les deux échelles reviennent in fine à la même chose)

Ces échelles vont donner une valeur d'électronégativité à chaque élément du tableau périodique. Même si les valeurs absolues peuvent varier les valeurs relatives entre les éléments restent les mêmes. Il est donc possible de classer les éléments en fonction de leur électronégativité pour se faire il faut suivre plusieurs règles :

- Dans **une même colonne** du tableau périodique l'**électronégativité décroît lorsque le numéro atomique (nombre de protons) croît**. En effet, plus on va avoir de protons (Z) plus on va avoir d'électrons (on se souvient il y a autant de protons que d'électrons), ainsi les derniers électrons seront très loin du noyau de l'atome, et donc la force d'attraction du noyau sera plus faible pour ces derniers.
- Dans **une même ligne** du tableau l'**électronégativité croît avec le numéro atomique (Z)** car la charge positive du noyau augmente avec le nombre de protons et va donc pouvoir attirer plus d'électrons.





L'électronégativité augmente d'en bas à gauche vers en haut à droite;

Les atomes les plus électronégatifs sont en haut à droite, en particulier le fluor qui est l'atome le plus électronégatif.

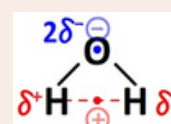
Mémo: **Fier ONCLe BrIS nous Chercha à l'Hôtel de Paris**
F>O>N>Cl>Br>I>S>C>H>P

Tous ces éléments ont donc tendance à attirer fortement les électrons par rapport aux autres du tableau périodique. A l'inverse de ces éléments, il existe les éléments électropositif en bas à gauche qui ont tendance à donner des électrons et former ainsi des cations (ions chargés positivement).

2. Polarisation

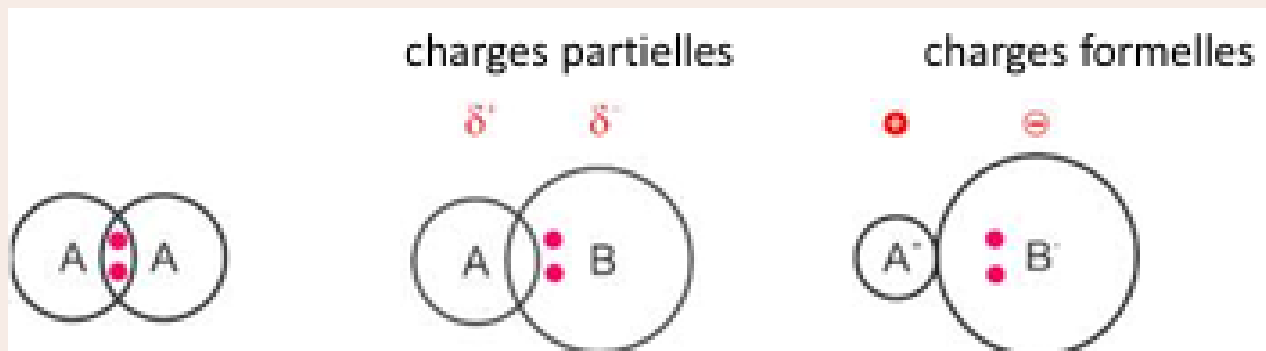
L'électronégativité influe sur les liaisons. Lorsque deux atomes ont la même électronégativité (dans le cas où la liaison se fait entre deux mêmes atomes), la liaison est **non polarisée et 100% covalente**. Tandis que si les deux atomes de la liaison ont une différence d'électronégativité, la liaison sera **polarisée**. On aura alors l'apparition de **charges partielles δ^+ (delta +) et δ^- (delta -)**. Les électrons seront donc plus près de l'atome le plus électronégatif, là où il y a la charge partielle δ^- . **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 δ^- au niveau du O et un δ^+ entre les deux H.





Dans le cas le plus extrême, il y a une telle différence d'électronégativité que l'**atome le plus électronégatif va récupérer TOUS les électrons de la liaison** et cette fois-ci on a l'apparition de **charge formelle avec un atome chargé positivement et l'autre négativement**. La liaison n'est plus considérée comme covalente mais comme une **liaison ionique**.



Avec les 2 derniers types de liaisons on a donc l'apparition de **sites déficitaires et excédentaires en électron au sein de la molécule**. On appelle ces sites respectivement des sites **nucléophiles** et **électrophiles**.

Il faut savoir que ces sites sont extrêmement importants pour la réactivité car les sites nucléophiles (riches en électrons) vont avoir tendance à attaquer les sites électrophiles (pauvres en électrons) ce qui va créer des nouvelles molécules vous reverrez tout cela quand on parlera de réactivité... (bébé mémo : électrophile= qui aime les électrons; nucléophile= qui aime les noyaux)

II. Effets électroniques

1. Effet inductif

L'effet inductif est dû à la **différence d'électronégativité au sein de la molécule**. Cette différence d'électronégativité sera à l'origine d'une **polarisation locale** qui se propagera le long des liaisons simples situées près de l'élément électronégatif.. L'effet inductif ne se propage **QUE le long de la liaison simple (σ)**.. Cependant, cet effet est de **courte portée** et l'intensité de l'effet inductif va diminuer très rapidement avec la distance (donc avec le nombre de liaisons). En effet, au bout de 3 à 4 liaisons l'effet inductif n'est plus ressenti. 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+**.

Les groupements ayant un effet inducteur attracteur (I-) sont :

- les halogènes
- les atomes avec une charge formelle +
- -OR
- Amine secondaire (NR₂)
- halogène (-X)
- soufre (-SR)
- Amine tertiaire (NR₃)
- nitro (-NO₂).

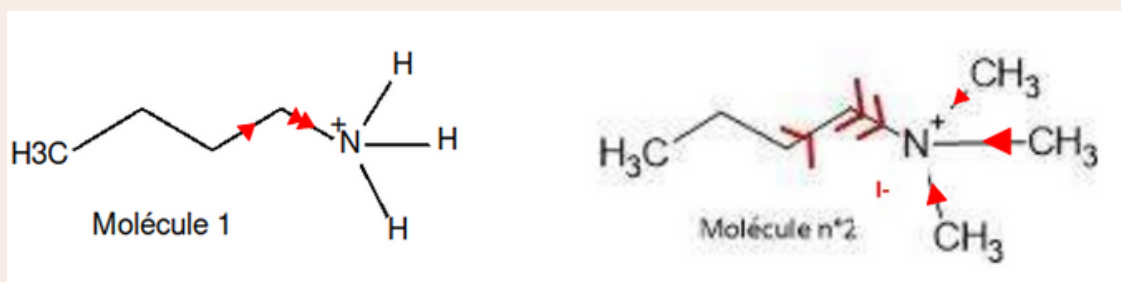




Les groupements ayant un effet donneur (I+) sont :

- les métaux alcalins (Na, Li,...)
- les alcalino terreux (colonnes 2 du tableau périodique (Mg))
- les groupes alkyles
- 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.**



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.

2. Mésonérie

Définition:

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**.

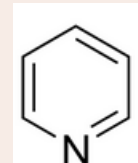
L'effet mésomère va permettre de **déplacer les électrons de liaisons en liaisons** tout au long de la molécule. Lorsqu'on parle d'effet mésomère, on parle d'une forme intermédiaire à un enchaînement de liaisons, appelée **hybride de résonance**. C'est **une circulation d'électrons entre les liaisons**. Cet hybride ne peut se former que lors d'**enchaînements spécifiques de liaisons ou système** :

- π - σ - π
- n - σ - π
- v - σ - π .

Avec σ qui est une **liaison simple** entre deux atomes, π qui est une **liaison double** entre deux atomes, n qui est un **doulet non liant** libre et v une **case vacante** (un défaut d'électrons ou lacune électrique).

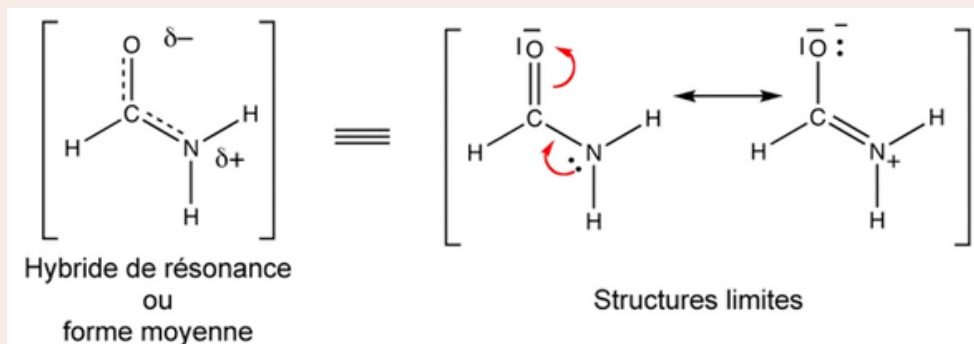
On dit qu'un **doulet non liant est libre** lorsque l'atome sur lequel il est **ne fait pas déjà de liaison π** .

Attention, s'il y a un enchaînement n - π le DNL n'est pas délocalisé !





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 dessinera l'hybride de résonance avec des **pointillés** à la place des électrons qui se déplacent :



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.

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

Tut'Help : Si vous regardez bien la mésomérie ça fonctionne un peu comme des dominos (ayez la vision ça m'aidait vraiment en P1).

II - LES DIFFÉRENTES INTERACTIONS

Les effets électroniques au sein d'une molécule peuvent induire 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**





1. Interactions électrostatiques

a. L'interaction charge-charge

Elle a lieu **entre une charge (+) et une charge (-)** (elles vont s'attirer). Cette force **d'attraction** va être proportionnelle à la **distance** et à la **constante diélectrique du milieu**. Par exemple entre un ion carboxylate COO^- et un ammonium NH_4^+ les charges opposées s'attirent, **l'énergie qui résulte de cette interaction dépend des charges et de la distance entre les charges**. C'est une énergie de **550 kJ.mol^{-1} dans le vide**, à peu près équivalente à une liaison covalente.

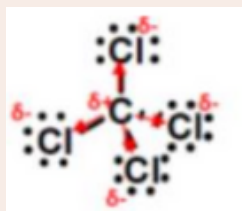
Dans l'eau, cette interaction sera plus faible, (car la constante diélectrique de l'eau est très forte).

La constante diélectrique de l'eau diminue très rapidement la force des interactions.

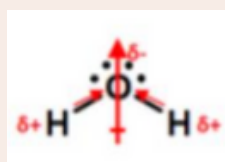
b. L'interaction charge-dipôle permanent

Un **dipôle permanent** est formé lorsque **deux atomes d'électronégativité différente vont induire une polarisation**. Dans la molécule de monoxyde de carbone (CO), le carbone sera appauvri en électrons et sera porteur d'une charge partielle δ^+ (delta plus) et l'oxygène sera enrichi en électrons et sera porteur d'une charge partielle δ^- (delta moins). Il est dit « dipôle permanent » car **l'électronégativité ne va pas varier** (il y aura toujours un moment dipolaire).

Il peut y avoir une interaction entre un dipôle permanent et une charge. L'énergie se mesure en **d^2** , l'interaction est **encore plus sensible à la distance qu'une interaction entre deux charges**, elle se fait à plus courte distance. La présence de ces moments dipolaires permet d'expliquer la polarité des molécules ou des liaisons. Dans cette molécule de CCl_4 (ci-dessous), **toutes les liaisons sont polarisées** en raison de la différence d'électronégativité entre le carbone et le chlore (halogène). Cependant **la molécule dans son ensemble n'est pas polarisée**, en raison de la somme de tous ces moments dipolaires : le **moment dipolaire global est nul**, cette molécule est **apolaire**.



Maintenant si on regarde la molécule d'eau H_2O , il y a une forte différence d'électronégativité donc la liaison O-H est très polarisée et la structure coudée de cette molécule fait que **les deux moments dipolaires ne s'annulent pas**. L'eau a un **moment dipolaire permanent μ** (en debye D), c'est une molécule **polaire** (solvant polaire).



C'est ainsi qu'on classe les solvants comme apolaire ou polaire.



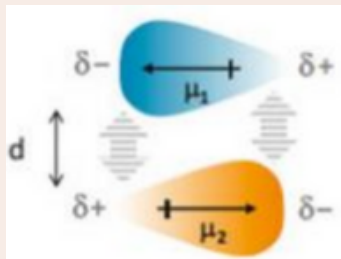
2. Liaisons de Van der Waals

Il existe **3 types d'interactions 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**

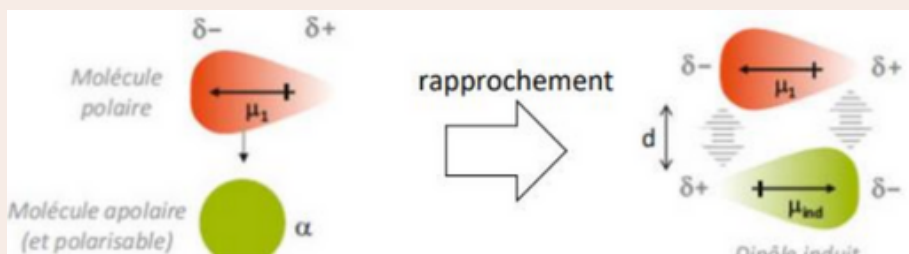
a. Interaction de Keesom (dipôle permanent-dipôle permanent)

Les interactions **dipôle permanent-dipôle permanent** dites de **Keesom** ou « **forces d'orientation** » se font entre deux dipôles permanents (molécules polaires). 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.



b. Interaction de Debye (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 permanent, cependant en présence d'une molécule polaire, elle va avoir une répartition des charges différente. On parle de **polarisabilité**.

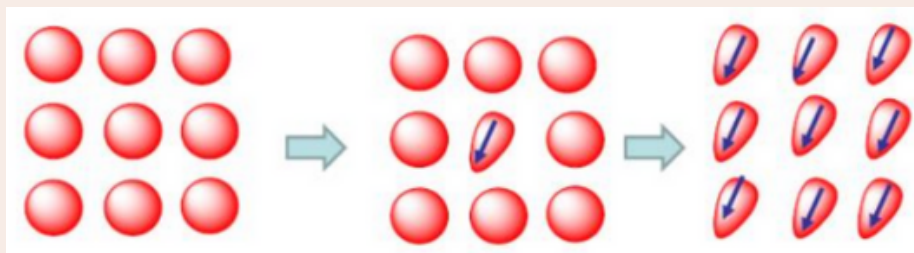




c. Interaction de London (dipôle instantané-dipôle instantané)

Elles sont aussi appelées « **forces de dispersion** ».

Les interactions de London apparaissent **spontanément** dans un matière faite de molécules **apolaires**. Il faut noter que 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 coté, les polarisant également. On va alors avoir une structuration de la matière basée sur ces interactions entre dipôles instantanés.



3. Liaisons hydrogènes

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. 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 (c'est pas mon cours si jamais vous ne comprenez pas cette notion regardez les cours de Charlotte ou de Bioch). On va retrouver ce type de liaison surtout dans l'eau. Les liaisons hydrogènes peuvent être **intermoléculaires** (entre les molécules) mais aussi être **intramoléculaires** (dans la molécule) ce qui va entraîner des conséquences physico-chimiques importantes.

4. Interactions hydrophobes

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.



III. Solvants

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

Tut'Help : Alors ce tableau est à connaître par cœur, c'est important les gars même si c'est chiant. En gros il faut retenir qu'il y a **3 types de solvants** :

- **polaire protique**
- **polaire aprotique**
- **apolaire**

On est bien d'accord que c'est un peu compliqué d'apprendre ça comme ça, je vais vous aider un peu à comprendre comment déterminer face à quel type de solvant on est.

Polaire et apolaire vous savez ce que ça veut dire maintenant. **Protique** signifie que notre molécule va **donner des liaisons hydrogène** alors que **aprotique** c'est l'inverse. Pour donner des liaisons hydrogènes, bah il faut des hydrogènes (c'est un peu compliqué sinon). Donc une molécule **polaire avec hydrogène=polaire protique**. Une molécule **polaire sans hydrogène= polaire aprotique**. Maintenant que vous avez compris, **petit mémo: le suffixe "a" de aprotique désigne un manque, ici les solvants aprotiques manquent d'hydrogènes.**

Une molécule sera soluble dans un solvant qui possède les mêmes propriétés qu'elle (soluté polaire protique dans solution polaire protique). **Qui se ressemble s'assemble !**

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 solvatoé facilement.



Il manque beaucoup d'infos dans ce cours, j'ai vraiment fait un gros tri. Restez à l'affût de la sortie de la fiche complète.

Dédi à mes supers co-tut, je suis beaucoup trop contente d'être tombée sur vous!

Dédi à Marine et ses petits messages avant chaque exam.

Dédi aux siestes.

Dédi à vos CTs, ils le méritent bien.

Dédi au mec de l'amphi 3 qui est venu dire merci et qui m'a dit tout avoir compris à mon cours.

Dédi à Asia, copines du collège aux études sup.

Dédi à mes merveilleux vieux.

Dédi spéciale à Antonin et sa bienveillance.

Dédi à Yoann que je ne m'attendais absolument pas à retrouver en amphi.

Dédi à Luc, je ne sais toujours pas si c'est un grand garçon ou s'il n'ose pas venir me voir.

Dédi à vous et à cette tut' rentrée éprouvante. Vous allez y arriver!