

# Transformations en chimie organique - Aspect microscopique

## A- Polarisation d'une liaison

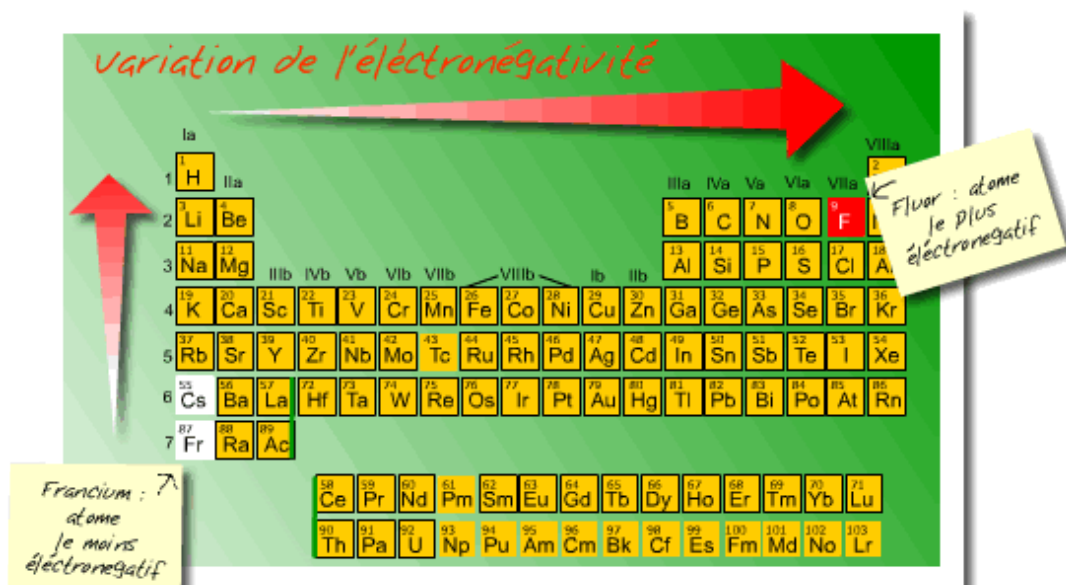
### 1- Électronégativité d'un élément chimique

Dans les solides moléculaires, les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Lorsque les deux atomes sont identiques, la paire d'électrons formant la liaison est répartie de manière symétrique entre les deux atomes. Cependant, certains atomes ont plus ou moins tendance à attirer les électrons de la liaison covalente à eux: on dit que ces atomes sont plus électro-négatifs.

L'électronégativité est une grandeur relative qui traduit l'aptitude d'un atome A à attirer les électrons (nuage électronique) de la liaison covalente le liant à un atome B.

L'échelle d'électronégativité la plus employée est celle de Pauling. L'échelle de Pauling est une méthode largement utilisée pour ordonner les éléments selon leur électronégativité. Le prix Nobel Linus Pauling a développé cette échelle en 1932.

L. Pauling a calculé l'électronégativité des différents atomes. Le tableau ci-dessous montre la variation de l'électronégativité des atomes qui augmentent de gauche à droite dans les périodes et de bas en haut dans les familles. L'atome le plus électro-négatif est donc l'atome de Fluor (4,0) et les atomes les moins électro-négatifs sont les atomes Césium et Francium (0,7). Les valeurs des autres éléments se situent entre les deux.



On peut utiliser des tableaux périodiques en ligne pour déterminer comment varie l'électronégativité d'un élément chimique en fonction de sa place dans le tableau périodique:

<http://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/electronegativite-pauling>

H 2,2																		He
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98		Ne
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16		Ar
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96		Kr
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 2,1	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66		Xe 2,6
Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2	At 2,2		Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus		Uuo

L'électronégativité d'un élément chimique dans la classification périodique varie de la manière suivante:

- Sur une ligne, de gauche à droite, l'électronégativité augmente.
- Sur une colonne l'électronégativité diminue de haut en bas

## 2- Polarisation d'une liaison

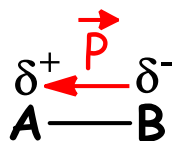
Soit 2 atomes A et B, liés par une liaison covalente, tel que l'électronégativité de A soit inférieure à celle de B. Le doublet d'électron n'est pas localisé entre les deux atomes mais il est plus fortement attiré par l'atome de plus forte électronégativité, l'atome B.

On attribue à l'atome A une charge partielle positive  $\delta^+$  (en Coulomb de symbole C) et à l'atome B une charge partielle négative  $\delta^-$  opposée à  $\delta^+$  et de même valeur absolue.

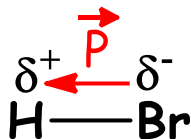
La liaison covalente est alors appelée liaison covalente polarisée. Elle est notée:



**Remarque:** 2 charges électriques, égales en valeur absolue et de signes opposés, constituent un dipôle électrique caractérisé par un moment dipolaire  $\vec{P}$ . Le moment dipolaire a pour direction la droite passant par les centres des atomes. Il est orienté de la charge partielle négative vers la charge partielle positive.



Considérons par exemple la molécule de bromure d'hydrogène HBr. D'après l'échelle de Pauling, l'électronégativité du brome est 2,8 et celle de l'hydrogène est 2,1. Le brome, plus électronégatif que l'hydrogène, attire plus les électrons, il va donc porter une charge partielle négative  $\delta^-$ , celle de l'hydrogène  $\delta^+$  sera positive. Le moment dipolaire sera orienté du brome vers l'hydrogène.



## B- Site donneur ou accepteur de doublet d'électrons

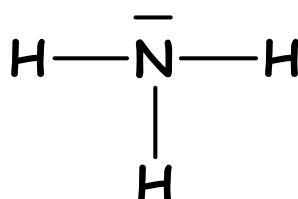
### 1- Représentation de Lewis d'une molécule

Au sein de la molécule on distingue 2 types de doublet d'électrons:

- Le doublet liant constitué de deux électrons mis en commun dans une liaison covalente.
- Le doublet non liant formé de deux électrons de la couche externe des atomes. Les doublets non liants ne participent pas aux liaisons entre atomes.

La représentation de Lewis permet de représenter les doublets liants et non liants d'une molécule. Les doublets liants se représentent par un trait entre les symboles des atomes et les doublets non liants se représentent par un trait à côté du symbole de cet atome.

Par exemple, la molécule d'ammoniaque de formule brute  $\text{NH}_3$  à la représentation de Lewis suivante:



Elle comporte 3 liaisons covalentes, donc 3 doublets liants et un doublet non liant sur l'atome d'azote.

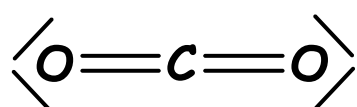
Chaque atome d'hydrogène possède 2 électrons; la règle du duet est respectée.

L'atome d'azote possède 3 doublets liants et un doublet non liant, il possède donc 8 électrons; la règle de l'octet est respectée.

Pour établir la représentation de Lewis d'une molécule, telle que le dioxyde de carbone  $CO_2$ , on procèdera méthodiquement de la manière suivante.

- Ecrire le nom et la formule brute de la molécule.  
Dioxyde de carbone:  $CO_2$
- Ecrire la configuration électronique de chaque atome.  
 $C: (K)^2(L)^4$      $O: (K)^2(L)^6$
- En déduire le nombre  $n_e$  d'électrons sur la couche externe des atomes mis en jeu.  
 $n_e(C)=4$      $n_e(O)=6$
- En déduire le nombre  $n_l$  de liaisons covalentes que doit établir l'atome pour acquérir une structure en octet ou en duet.  
 $n_l(C)=8-4=4$      $n_l(O)=8-6=2$
- Calculer le nombre total  $n_t$  d'électrons externes de la molécule et en déduire le nombre  $n_d$  de doublets externes.  
 $n_t=(1 \times 4)+(2 \times 6)=16$      $n_d=16/2=8$
- Répartir les doublets de la molécule en doublets liants et non liants en respectant les règles du duet et de l'octet.

Représentation de Lewis de la molécule  $CO_2$ .



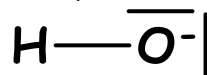
## 2- Site donneur d'électrons

Un site donneur de doublet d'électrons est un lieu d'une espèce chimique présentant un excès de charges négatives.

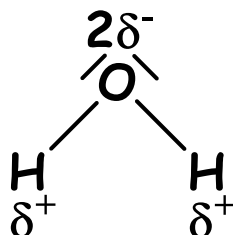
Quelques exemples de sites donneurs:

- Un atome présentant une charge partielle négative  $\delta^-$ .
- Une liaison multiple (double, triple, ...).
- Un anion.

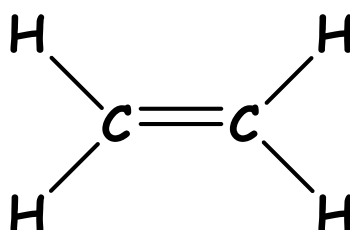
Le site donneur d'électrons de l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  est l'atome d'oxygène:



Le site donneur d'électrons dans la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  est l'atome d'oxygène:



Le site donneur de doublet d'électron dans l'éthène  $\text{C}_2\text{H}_4$  est la double liaison:



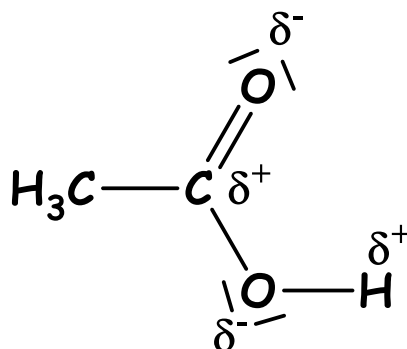
### 3- Site accepteur de doublet d'électrons

Un site accepteur de doublet d'électrons est un lieu d'une espèce chimique présentant un défaut de charges négatives.

Quelques exemples de sites accepteurs:

- Un atome présentant une charge partielle positive  $\delta^+$ .
- Un cation

Dans la molécule d'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ , il y a 2 sites accepteurs d'électrons le carbone fonctionnel et l'hydrogène lié à l'atome d'oxygène:

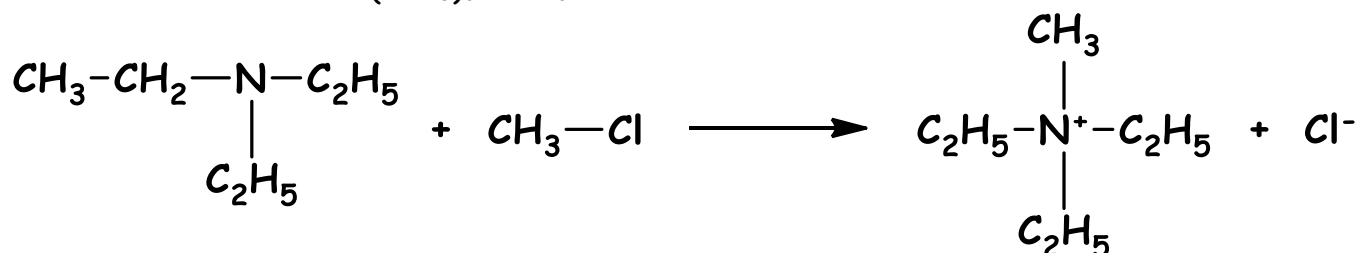


## C- Etude de quelques mécanismes réactionnels

### 1- Alkylation des amines

Au cours d'une étape d'un mécanisme réactionnel les mouvements des doublets d'électrons traduisent la formation et la rupture de liaisons chimiques. Ces mouvements sont représentés par des flèches.

Par exemple, la réaction entre la N,N-diéthylethylamine et le chlorométhane qui donne un ion chlorure et le cation  $(C_2H_5)_3N^+CH_3$  s'écrit:



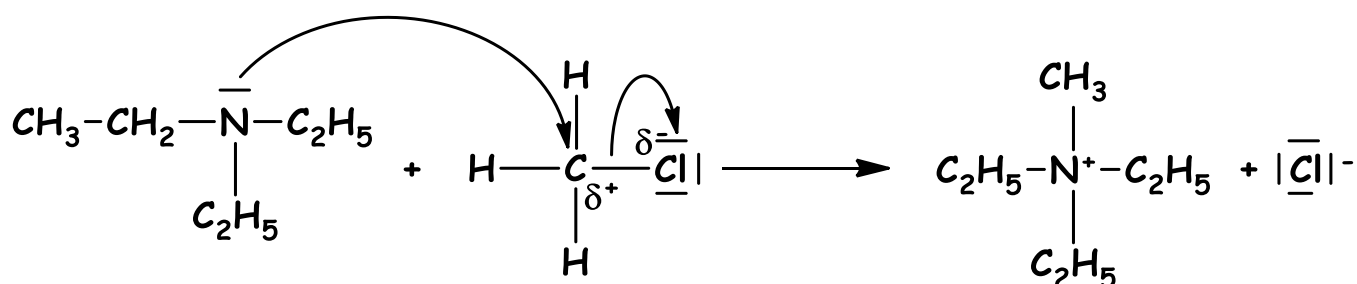
Dans ce mécanisme l'atome d'azote possède un site donneur d'électron du fait de son doublet non liant.

Le carbone est moins électronégatif que l'atome de chlore auquel il est lié. Par conséquent il constitue un site accepteur de doublet d'électron.

La réaction qui se produit résulte de l'interaction entre le site donneur et accepteur d'électron.

On représente une flèche orientée du doublet non liant vers le site accepteur. Cette flèche permet de comprendre la formation de la liaison covalente entre l'atome d'azote et le groupement méthyl. Le chlore s'approprie le doublet d'électron et se transforme en ion chlorure.

En utilisant la représentation de Lewis des molécules et la flèche représentative de l'interaction entre le site donneur et accepteur on aura le schéma réactionnel ci-dessous.

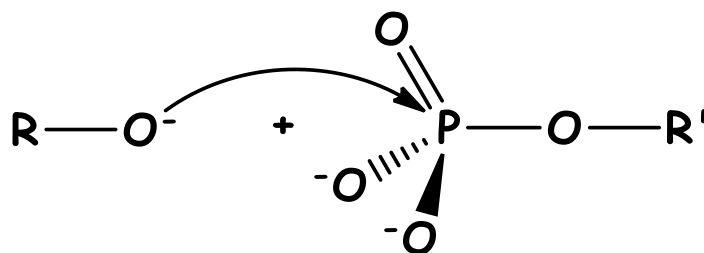


## 2- Mécanisme réactionnel de substitution

On considère le mécanisme de substitution suivant.

On pourra se poser les questions suivantes:

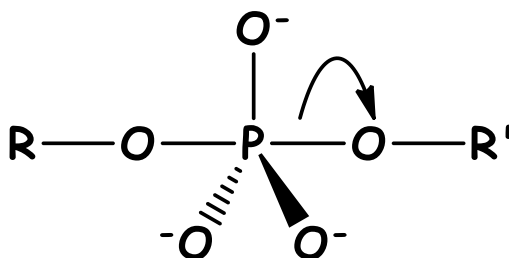
- Quel est le site accepteur quel est le site donneur?
- Pourquoi appelle-t-on ce type de réaction une substitution?



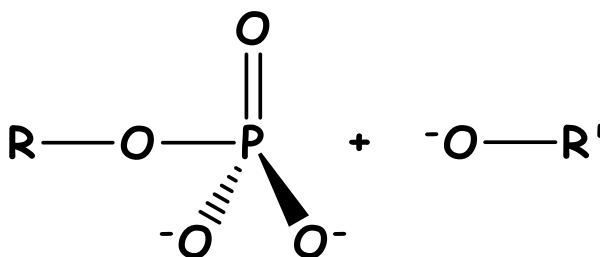
L'oxygène de l'ion éthanoate est un site donneur d'électron.

Le phosphore P est un site accepteur car il est moins électronégatif que les atomes d'oxygène auquel il est lié.

Il porte donc une charge partielle  $\delta^+$ . Une simple liaison va s'établir P et O.



Dans une seconde étape le groupement  $-\text{OR}'$  va arracher le doublet d'électron qui le lie au phosphore.



C'est une réaction de substitution au cours de laquelle le groupe  $\text{RO}^-$  se substitue au groupe  $-\text{OR}'$ .

### 3- Définition du mécanisme réactionnel

Une réaction chimique peut se décomposer, à l'échelle microscopique, en plusieurs réactions chimiques. L'ensemble de ces réactions est appelé le mécanisme réactionnel.

A chaque étape du mécanisme réactionnel correspond des mouvements de doublets d'électrons traduisant la formation ou la rupture de liaisons.

Un mouvement de doublet d'électron est représenté par une flèche courbe reliant le site donneur d'électron vers le site accepteur.

