

## Partie Comprendre : Lois et modèles

### CHAP 12-COURS Transformations en chimie organique : Aspect microscopique

**Objectifs :** Comment expliquer à l'échelle microscopique les modifications de structure qui se produisent lors d'une réaction en chimie organique ?

- Déterminer la polarisation de liaisons
- Identifier un site donneur ou accepteur de doublet d'électrons
- Etudier les interactions entre sites donneur et accepteur de doublet d'électrons

## 1. Electronégativité et polarisation de liaison

### 1.1 Electronégativité

L'**électronégativité** est une grandeur sans ..... qui traduit la tendance d'un atome à ..... à lui les électrons de la liaison dans laquelle il est engagé.

Parmi les différentes échelles d'électronégativité, la plus couramment utilisée par les chimistes est l'échelle de .....

H 2,2								He
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0		Ne
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2		Ar

Fig. 1 Valeurs de l'électronégativité des éléments des trois premières lignes de la classification périodique dans l'échelle de Pauling.

L'électronégativité des atomes évolue selon la position des éléments chimiques dans la classification périodique :

- elle augmente .....le long d'une ligne (période);
- elle augmente .....le long d'une colonne (famille).

Exemple : Le ..... (d'électronégativité égale à 4,0) est le plus électronégatif de la classification périodique.

Le ..... (d'électronégativité égale à 2,6) se situe « au milieu » de l'échelle d'électronégativité : aucun autre élément ne peut avoir avec lui une très grande différence d'électronégativité.

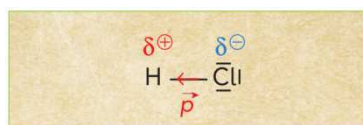
### 1.2 Polarisation d'une liaison

La liaison covalente entre deux atomes A et B est **polarisée** (ou **polaire**) lorsqu'elle relie deux atomes ayant une différence d'électronégativité moyenne à forte, c'est-à-dire comprise entre 0,3 et .....

Le doublet d'électrons mis en commun n'est alors pas réparti de manière symétrique entre les deux atomes. L'atome le plus électronégatif A porte un ..... de charge négative, noté  $\delta^-$  (delta -). L'atome le moins électronégatif B porte un ..... de charge négative, noté  $\delta^+$  (delta +) (Fig. 2)

Les charges  $\delta^+$  et  $\delta^-$  ne sont pas des charges « entières » : ce sont des charges « ..... », c'est-à-dire des fractions de la charge électrique élémentaire e ( $e = 1,6 \times 10^{-19}$  C).

Exemple de **liaison covalente polarisée** :



Doc. 3 Le moment dipolaire caractérisant la liaison polarisée est colinéaire à la liaison et orienté de l'atome chargé négativement vers l'atome chargé positivement.

a	$\delta^-$ A — B $\delta^+$
b	
Liaison	Différence d'électronégativité
$\delta^+ \text{C} - \text{O} \delta^-$	0,8
$\delta^- \text{N} - \text{H} \delta^+$	0,8
$\delta^- \text{H} - \text{C} \delta^+$	1,0
$\delta^- \text{O} - \text{H} \delta^+$	1,2

Fig. 2 a) Représentation d'une liaison polarisée. b) Exemples de liaisons polarisées.

Remarque : Les liaisons C—H sont considérées comme ..... car la différence d'électronégativité entre les atomes de carbone et d'hydrogène est faible.

## 2. Sites donneurs ou accepteurs de doublet d'électrons

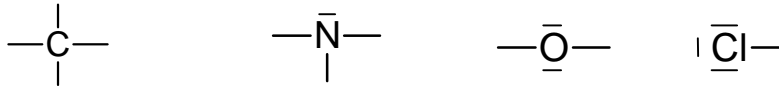
### 2.1 Représentation de Lewis

Dans la représentation de Lewis d'une espèce chimique, tous les doublets liants et non liants des atomes sont représentés. Les atomes usuels vérifient la règle du duet ou de l'octet, en s'entourant d'un ou de quatre doublets d'électrons.

Lorsque l'atome ne porte pas de charge, la répartition des doublets liants et non liants autour de cet atome est donnée dans le tableau de la figure 4.

Atome	H	C	N	O	Cl
Nombre de doublets liants	1	4	3	2	1
Nombre de doublets non liants	0	0	1	2	3

Fig. 4 Nombre de doublets de quelques atomes usuels.



Lorsque l'atome porte une charge, cette répartition est différente (Fig. 5) :

- un atome qui perd un doublet liant et gagne un doublet non liant porte une charge entière négative, symbolisée par - ;
- un atome qui perd un doublet non liant et gagne un doublet liant porte une charge entière positive, symbolisée par + ;
- les atomes C et H peuvent perdre un doublet liant (ils ne vérifient donc plus la règle de l'octet et du duet). Ils portent alors une charge + .

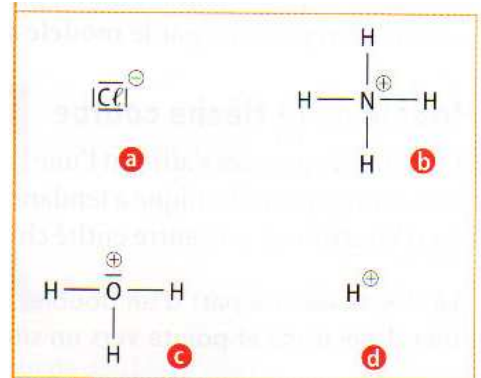
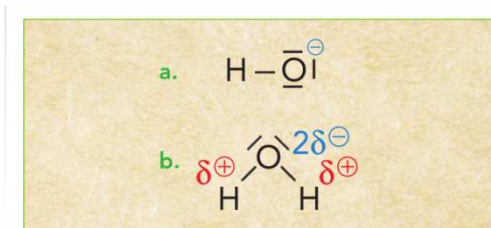


Fig. 5 Représentations de Lewis des ions a) chlorure ; b) ammonium ; c) oxonium ; d) hydrogène.

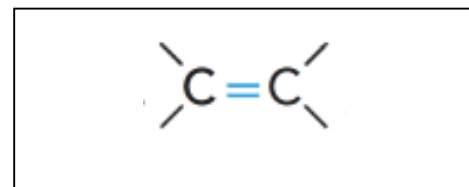
### 2.2 Site donneur de doublet d'électrons

Un site de forte densité électronique est susceptible de donner un de ses doublets d'électrons et constitue un site donneur de doublet d'électrons.

Un atome porteur d'une charge électrique ..... ou possédant un doublet ..... ou un doublet ..... entre deux atomes constitue un **site donneur de doublet d'électrons**.

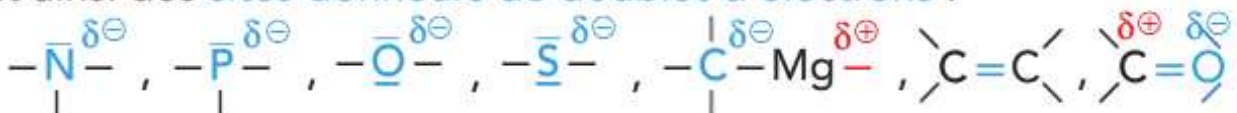


Doc. 5 L'atome d'oxygène est un site donneur de doublet d'électrons dans l'ion hydroxyde (a) et dans la molécule d'eau (b).



Dans l'éthène  $H_2C=CH_2$ , la double liaison, site riche en électrons est un site donneur de doublet d'électrons.

Sont ainsi des sites donneurs de doublet d'électrons :



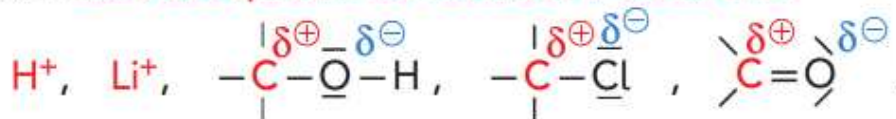
Un site donneur de doublet d'électron est appelé .....

## 2.3 Site accepteur de doublet d'électrons

Un site de faible densité électronique est susceptible ..... un doublet d'électrons et constitue un site accepteur de doublet d'électrons.

Un atome porteur d'une charge électrique ..... constitue un **site accepteur de doublet d'électrons**.

Sont ainsi des **sites accepteurs de doublet d'électrons** :



Un site accepteur de doublet d'électron est appelé .....

## 3. Mécanisme réactionnel et mouvement des doublets d'électrons

### 3.1 Etape d'un mécanisme réactionnel

L'écriture des équations de réactions de substitution, d'addition ou d'élimination permet de décrire l'évolution des systèmes chimiques à l'échelle macroscopique. A l'échelle microscopique, le passage des réactifs aux produits peut nécessiter plusieurs étapes.

Un **mécanisme réactionnel** décrit le déroulement, à l'échelle ....., de chaque étape d'une transformation chimique, en particulier la nature des liaisons .....et....., et l'ordre dans lequel se font ses formations et ses ruptures.

Lors de chaque étape du mécanisme réactionnel, la formation et/ou la rupture de liaisons sont la conséquence du ..... d'un ou de plusieurs doublet(s) d'électrons. Ce déplacement est représenté par le **modèle de la flèche** .....

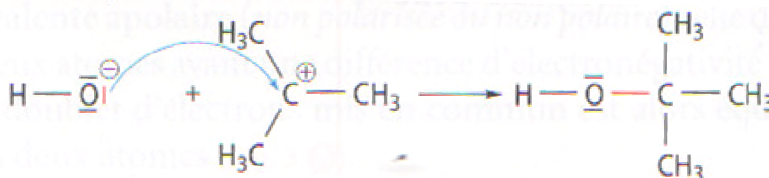
### 3.2 Représentation du transfert de doublet d'électrons

Des charges opposées s'attirant, un site .....d'électrons à tendance à réagir avec un site ..... d'électrons.

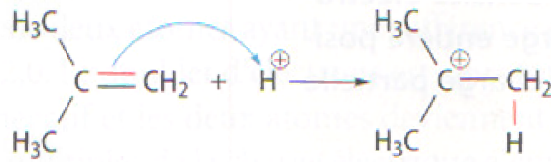
Chaque déplacement de doublet d'électrons est représenté par une **flèche courbe** qui part d'un site ..... de doublets d'électrons et pointe vers un site .....de doublet d'électrons.

**Exemples :**

- Dans l'étape ci-dessous, la flèche part du doublet non liant de l'atome d'oxygène (site ..... ) et pointe vers l'atome de carbone chargé positivement (site ..... ) ; il y a formation d'une liaison O—C :



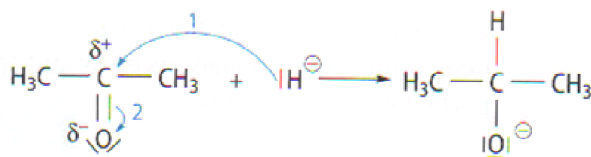
- Dans l'étape ci-dessous, la flèche courbe part du doublet liant entre les deux atomes de carbone (site ..... ) et pointe vers l'atome d'hydrogène chargé positivement (site ..... ) ; il y a donc simultanément rupture d'une liaison C—C et formation d'une liaison C—H :



L'arrivée d'une flèche sur un atome déclenche souvent le ..... d'une autre flèche afin d'éviter l'apparition de charges défavorables sur cet atome et pour que celui-ci respecte au mieux la règle de .....

**Exemple :**

- Dans l'étape ci-dessous, la flèche courbe 1 part du doublet non liant de l'ion hydrure  $\text{H}^-$  (site ..... ) et pointe vers l'atome de carbone porteur d'une charge partielle positive (site ..... ). Il y a formation d'une liaison C-H, qui déclenche simultanément le déplacement du doublet liant entre C et O vers l'atome d'oxygène. Ce déplacement est représenté par la flèche courbe 2.



Remarque: lors d'une étape de dissociation à l'intérieur d'une molécule, la flèche courbe ..... un site donneur et un site accepteur, mais traduit juste la rupture d'une liaison.

**Exemple :**

- Dans l'étape ci-dessous, la flèche courbe part du doublet liant entre les atomes de carbone et de brome et pointe vers l'atome de brome; il y a rupture d'une liaison C-Br.

