



U.F.R. BIOMEDICALE
PCEM 1

Médecine Paris Descartes

Atomistique et liaison chimique :

II- La liaison chimique

II- Assemblage des atomes: la liaison chimique

II.1- Modèle de Lewis

II.1-1 Origine de la liaison covalente

II.1-2 Description du modèle de Lewis

- a) Liaison covalente
- b) Liaison simple; règle de l'octet; théorie VSEPR
- c) Liaison multiple
- d) Liaison covalente délocalisée
- e) Formes limites
- f) Limites de l'approche de Lewis

II.2 – Notions d'orbitales moléculaires (OM)

II.2.1 Généralités

II.2.2 Molécules diatomiques

- a) H_2 , H_2^+ , He_2 , He_2^+
- b) HF
- c) Liaison covalente et liaison ionique
- d) Orbitales π et π^* : cas du dioxygène (O_2)

II.2.3 Molécules polyatomiques

- a) Hybridation des OA sp , sp^2 , sp^3**
- b) Liaisons σ , π , e^- non liants**
- c) Molécules conjuguées; résonance**
- d) Benzène et molécules aromatiques**

II.3 – Polarisation des liaisons

II.3.1 Degré d'oxydation do

II.3.2 Moment dipolaire μ

II.3.3 Effet inductif I

II.3.4 Effet mésomère M

II.3.5 Effet électronique global

II.3.6 Applications des effets électroniques

- a) Réactivité en chimie organique**
- b) Stabilité des carbocations**
- c) Comparaison de pK_a**

II–Assemblage des atomes: la liaison chimique

But : comprendre - la **réactivité** (formation / rupture de liaison)

H_2 , CH_4 , C_6H_6 existent mais pas He_2

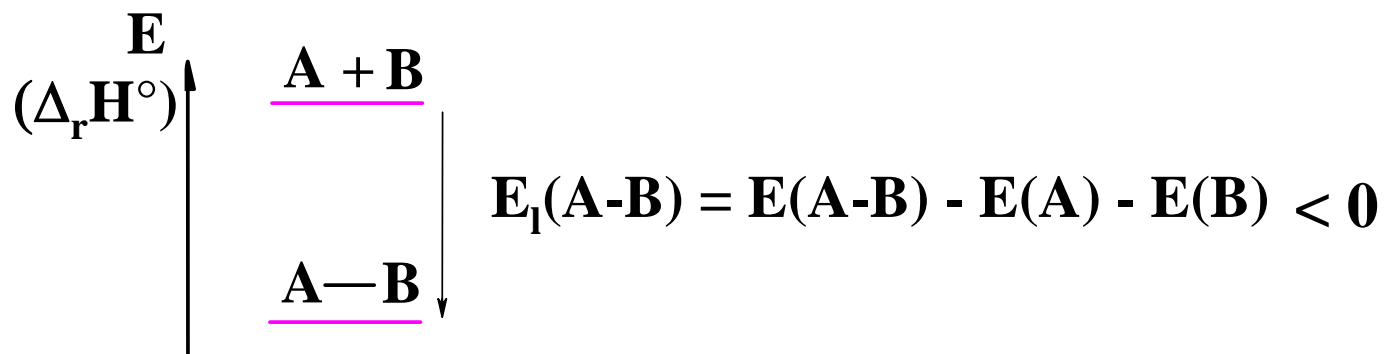
- la **géométrie** des molécules

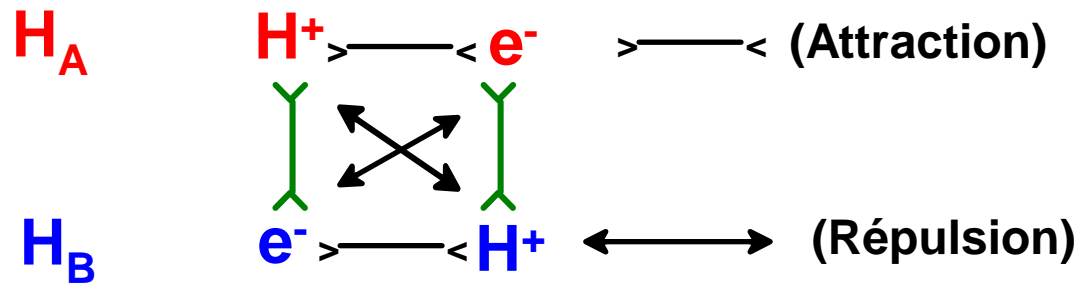
CH_4 tétraédrique (autour de C), C_6H_6 plane

II.1 – Modèle de Lewis

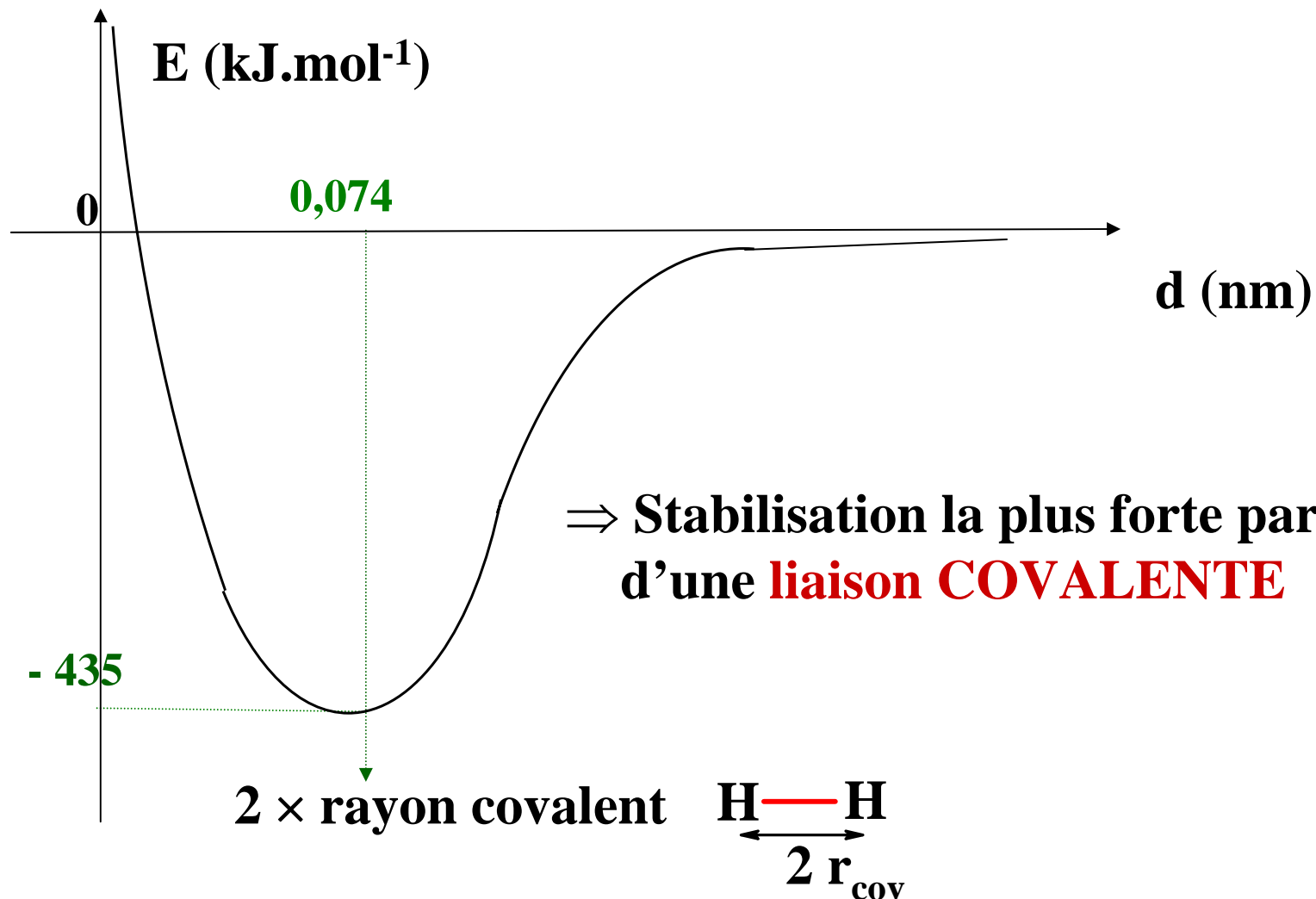
II.1.1 Origine de la liaison covalente

Une liaison est possible si elle permet d'abaisser l'énergie du système





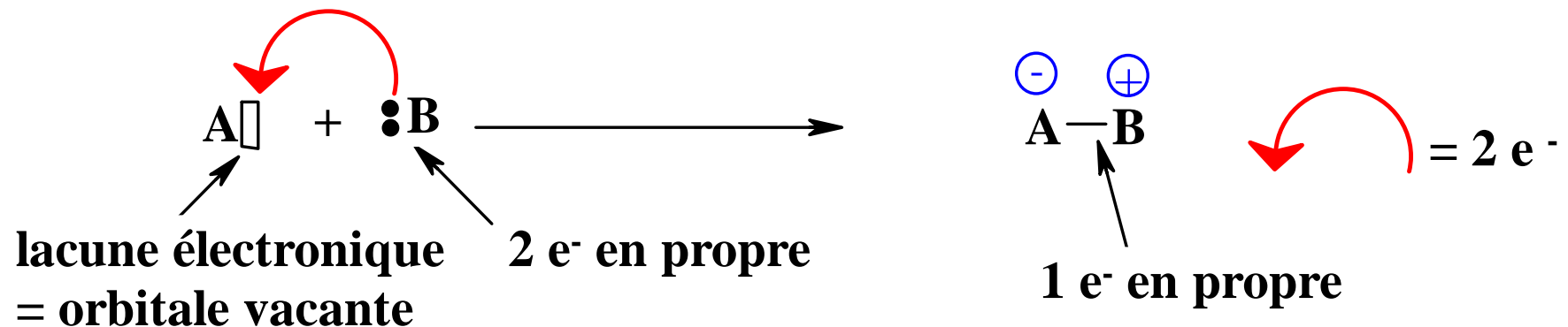
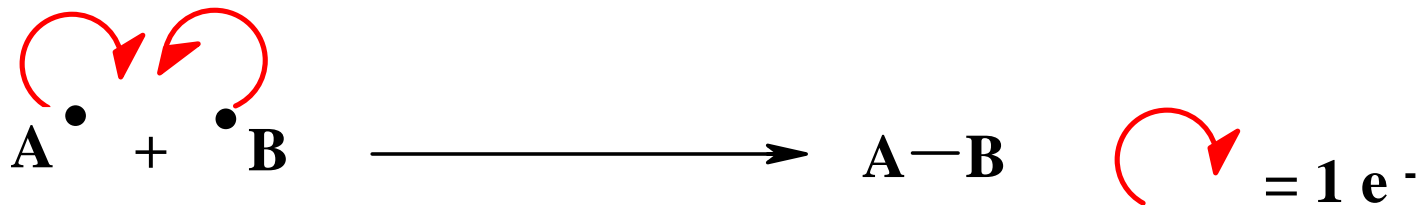
$$E_{\text{potentielle}} = \Sigma \text{ interactions}$$



II.1.2 Description du modèle de Lewis

a) Liaison covalente

- Mise en commun d'une **paire d'e⁻** (de valence)
- Origine du doublet de liaison:



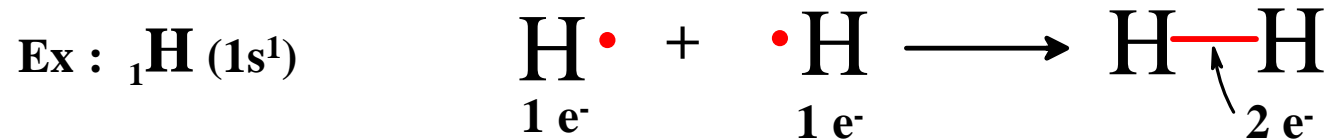
B •• : donneur d'un doublet d'e⁻ ; BASE DE LEWIS

□ A : accepteur d'un doublet d'e⁻ ; ACIDE DE LEWIS

b) Liaison simple; règle de l'octet; théorie VSEPR

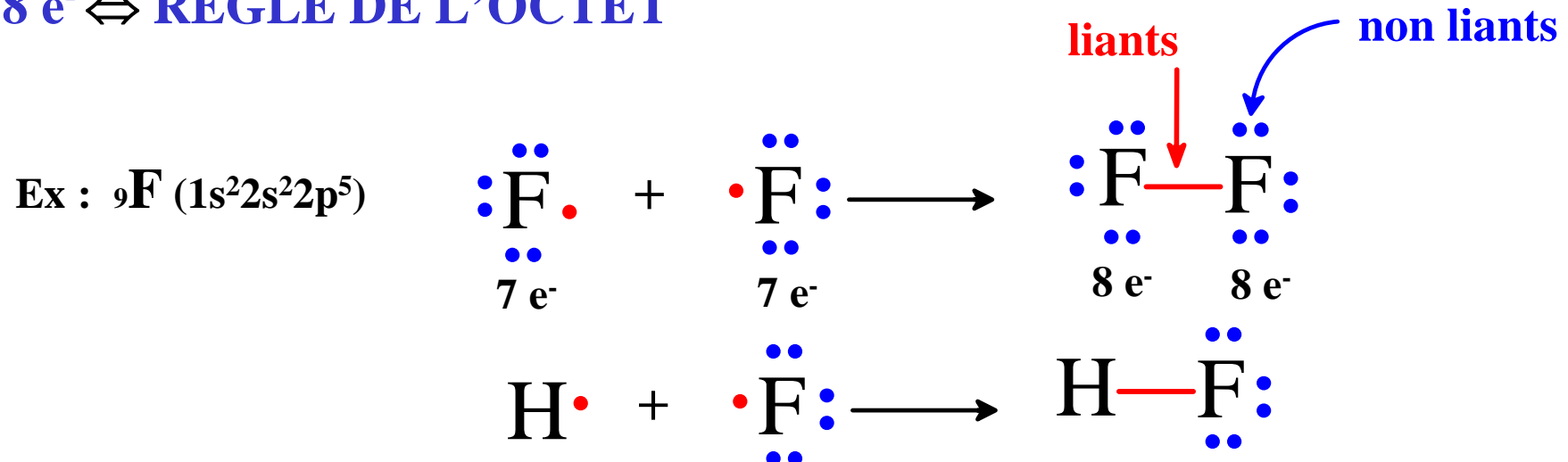
➤ *Pour H :*

atteint la configuration électronique de He ($1s^2$) \Leftrightarrow couche de valence saturée \Rightarrow 1 liaison covalente



➤ *Pour un élément de la 2^{ème} période (C,N,O,F) :*

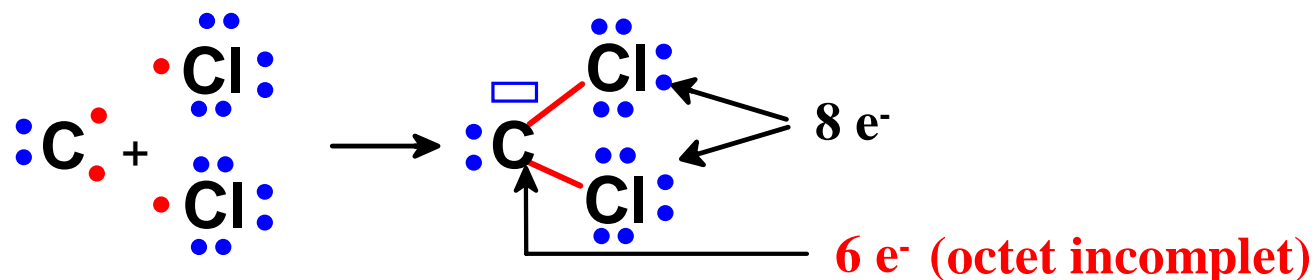
atteint la configuration électronique du Ne ($2s^2 2p^6$) \Leftrightarrow formation de liaisons covalentes de manière à saturer la couche de valence avec $8\text{ e}^- \Leftrightarrow$ **REGLE DE L'OCTET**



Ex de CCl_2

$\text{C} (1s^2 2s^2 2p^2)$; $\text{Cl} ([\text{Ne}] 3s^2 3p^5)$
 4 e^- de valence 7 e^- de valence

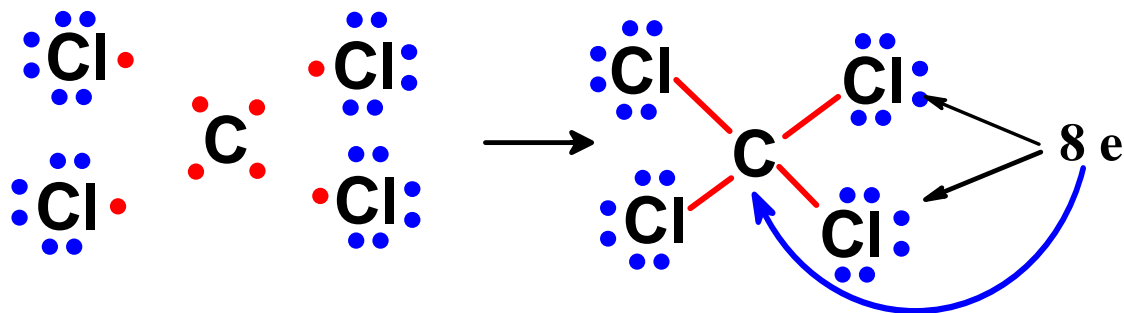
dichlorocarbène



(intermédiaire réactionnel très réactif)

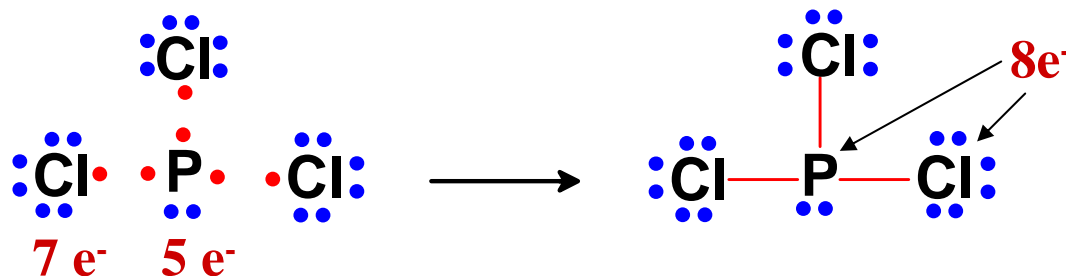
Ex de CCl_4

4 e^- de valence de C participent à la formation de 4 liaisons covalentes



➤ Pour un élément de la 3^{ème} période (P, S par ex) : la règle de l'octet est une tendance

Ex de PCl_3



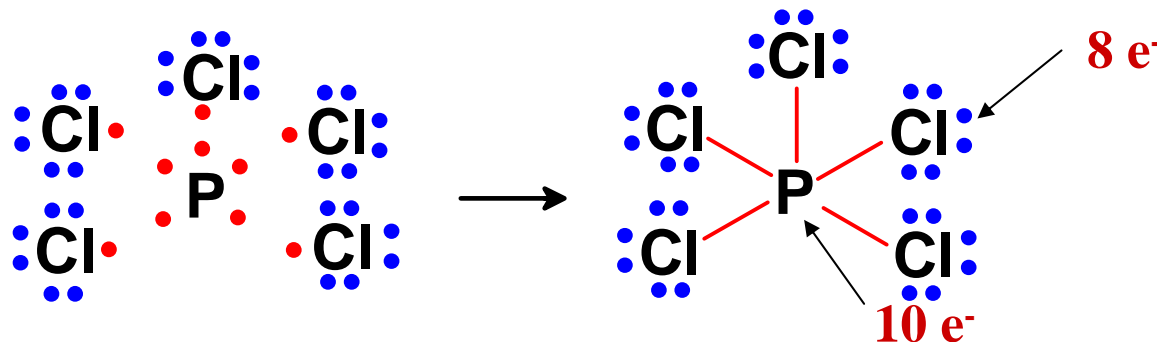
Rem :

Possibilité de participation des orbitales 3d (vides)



Couche de valence avec **plus de 8 e⁻**

Ex de PCl_5



un maximum de liaisons dans un édifice \Rightarrow stabilisation
3^{ème} période : 18 e⁻ possibles , mais en fait 12 e⁻ maximum

➤ Pour un élément de la 4^{ème} période : tendance à une couche de valence à 18 e⁻

Théorie V.S.E.P.R (GILLESPIE) \Rightarrow GEOMETRIE

Valence Shell Electron Pair Repulsion

(Blocs p et s pas d ni f)

Organisation spatiale des paires d'électrons liantes et non liantes de la couche de valence de manière à minimiser leur répulsion électrostatique.


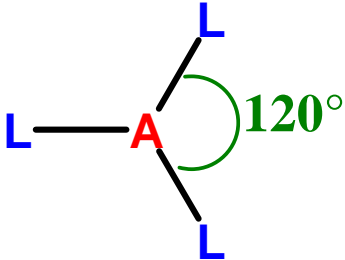
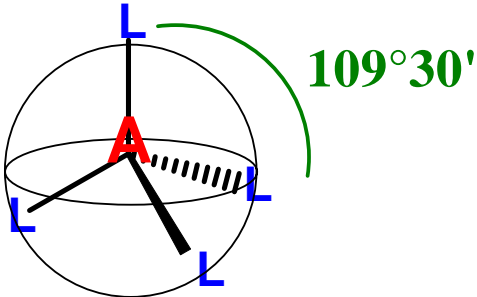
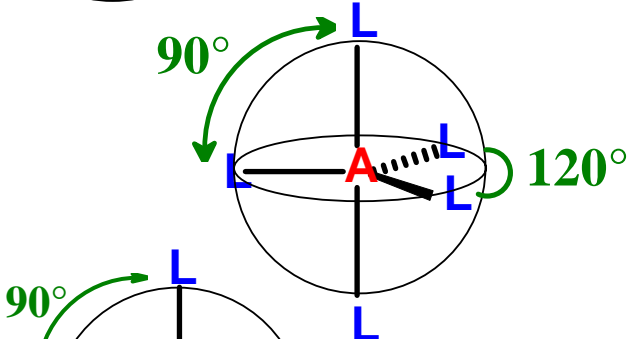
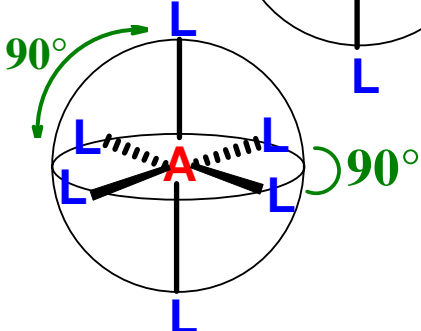
Pour un composé AL_nE_m

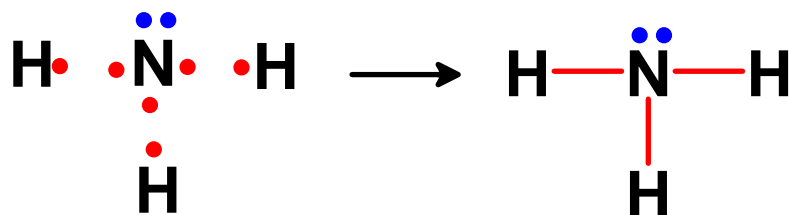
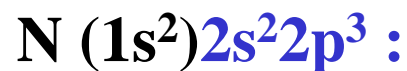
A : atome central

L : atome voisin (paire liante)

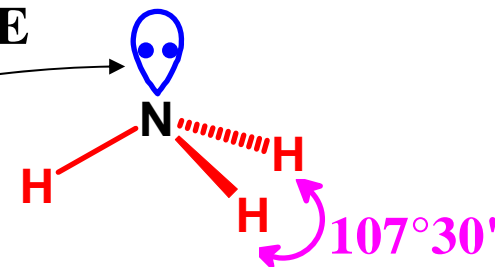
E : paire d'e⁻ non liante

A est placé au centre d'une sphère, L et E sont disposés sur la sphère en les éloignant au maximum \Rightarrow Géométrie = $f(n + m)$

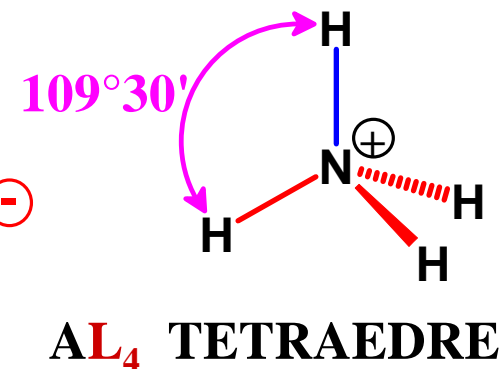
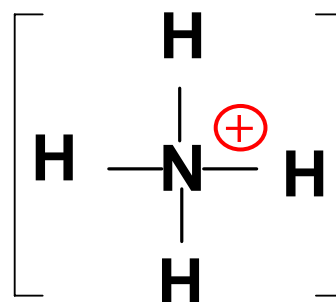
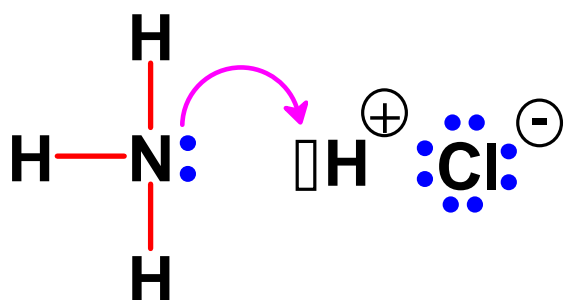
| n + m | géométrie |
|-------|--|
| 2 | <p>linéaire</p> <p>ex : BeH_2</p>  |
| 3 | <p>trigonale plane</p> <p>ex : BF_3</p>  |
| 4 | <p>tétraédrique</p> <p>ex : CCl_4</p>  |
| 5 | <p>bipyramide trigonale</p> <p>ex : PCl_5</p>  |
| 6 | <p>octaédrique</p> <p>ex : SF_6</p>  |



AL₃E₁ TETRAEDRE



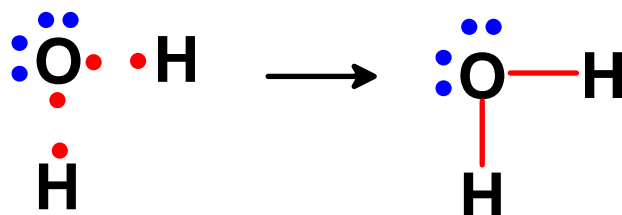
Doublet non liant plus « volumineux » que doublet liant



Une charge positive est portée « formellement » par N qui n'a plus que 4 e⁻ de valence. NH₄⁺ est isoélectronique avec CH₄

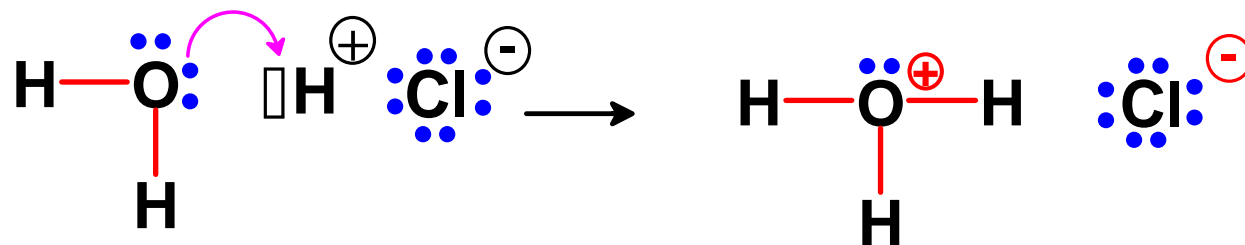
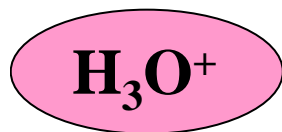
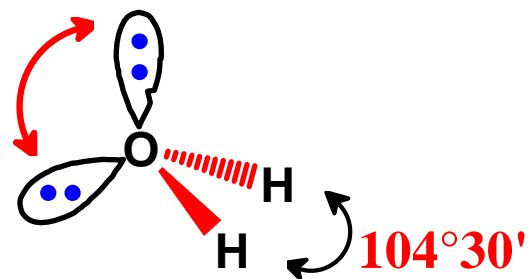


O (1s²)2s²2p⁴ :

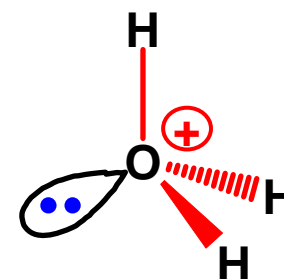


AL₂E₂ TETRAEDRE

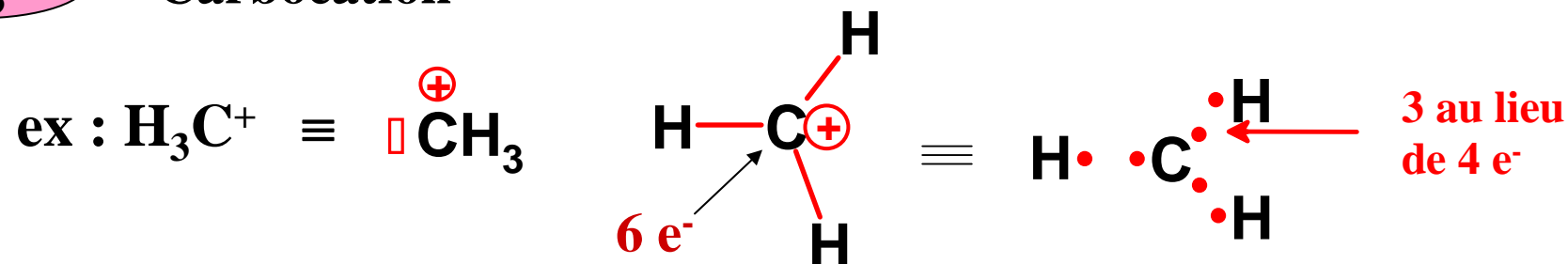
**Doublet non liant plus
« volumineux » que doublet liant**



AL₃E₁ TETRAEDRE

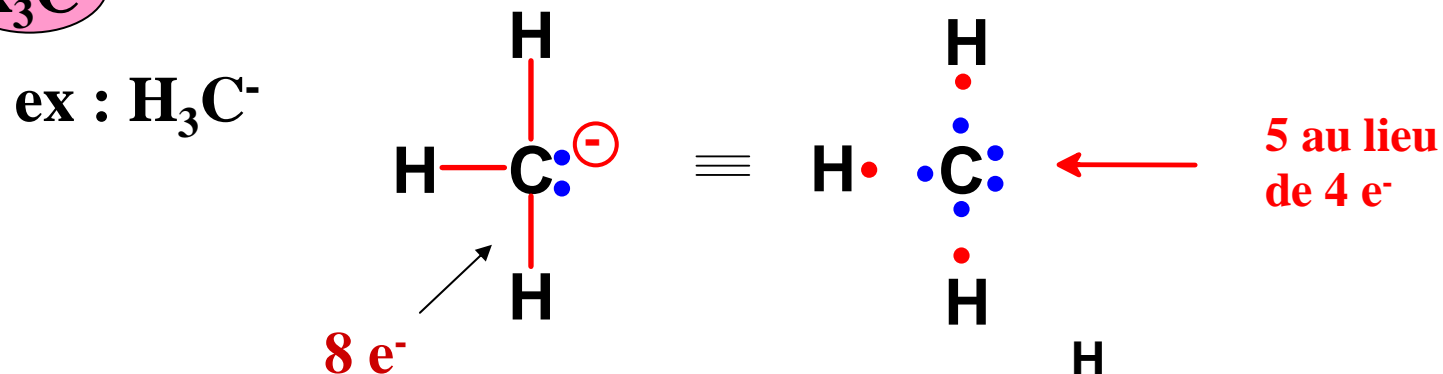


R_3C^+ Carbocation

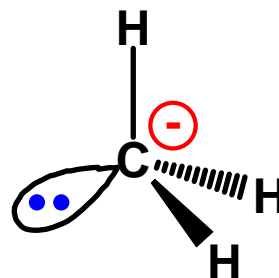


$AL_3 \Rightarrow$ TRIGONALE PLANE, avec des angles de valence de 120°

R_3C^- Carbanion



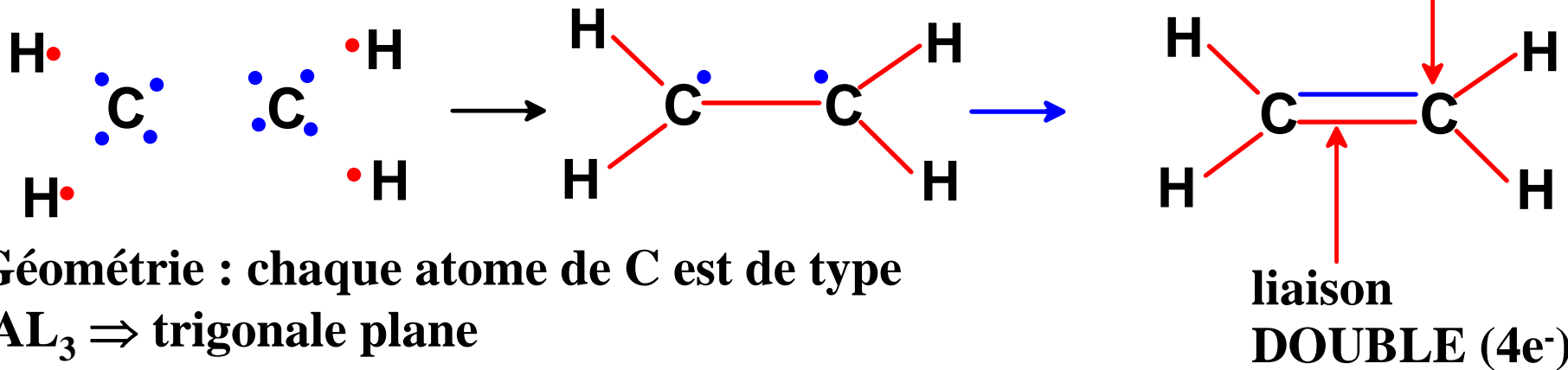
$AL_3E_1 \Rightarrow$ TETRAEDRIQUE :



c) Liaison multiple



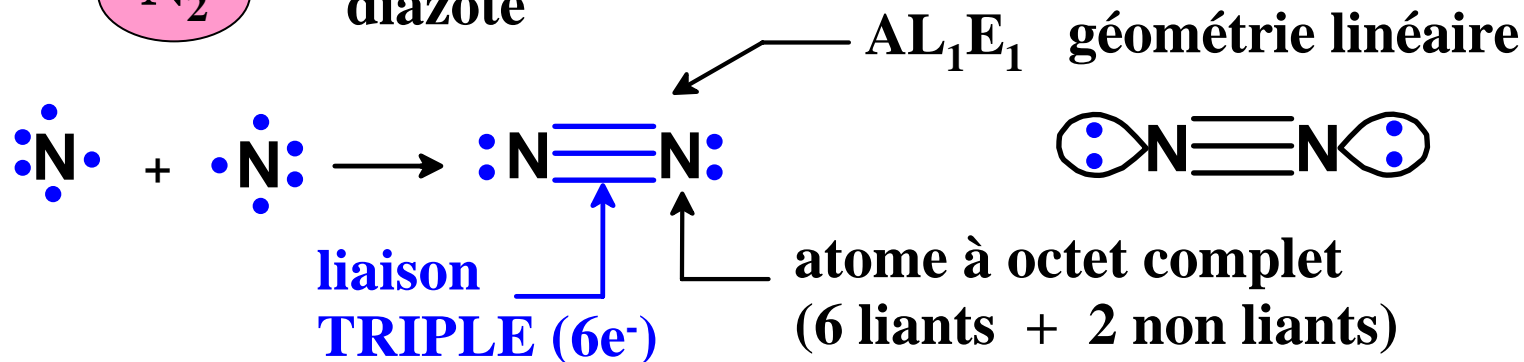
éthylène



Rem : le 2^{ème} atome de C compte comme **1** atome voisin pour l'autre atome de C, **quelque soit la multiplicité de la liaison.**

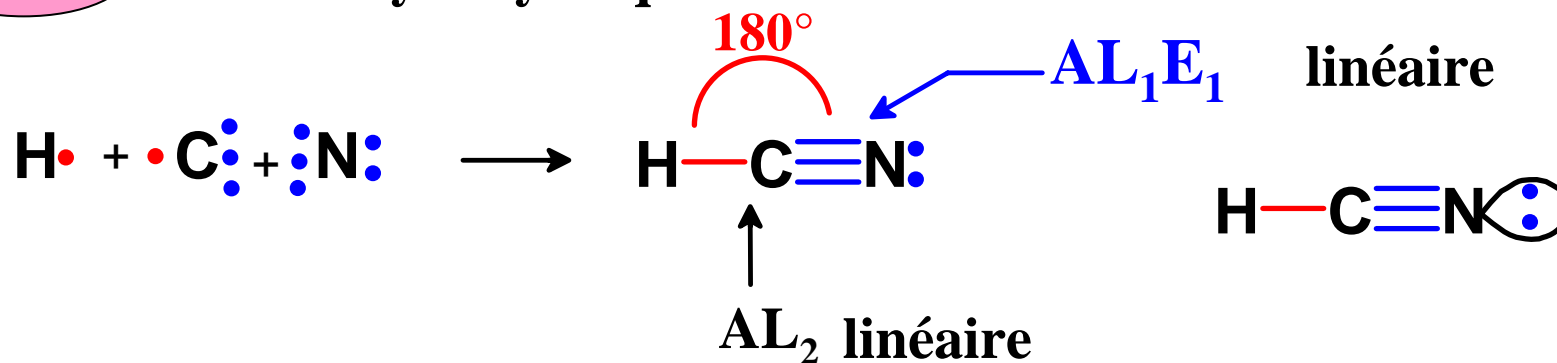


diazote

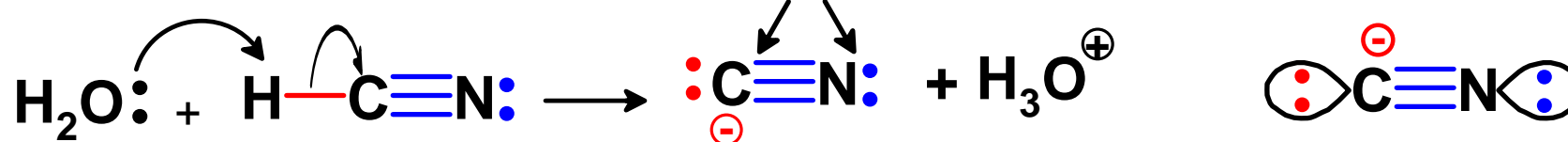


HCN

acide cyanhydrique

 **$\cdot\text{CN}$**

ion cyanure

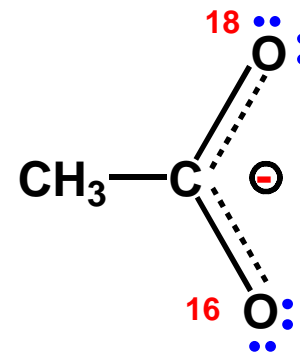
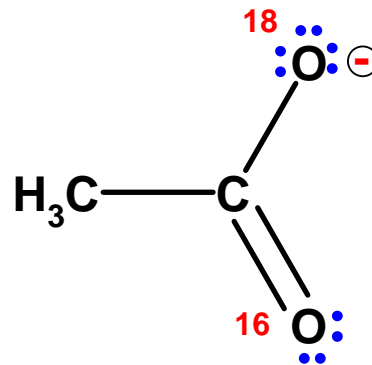
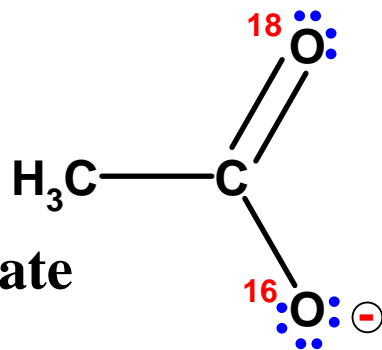


Rem : plus les liaisons sont multiples, plus elles sont solides et courtes

| Ex : | $\text{C}-\text{C}$ | $\text{C}=\text{C}$ | $\text{C}\equiv\text{C}$ |
|--|---------------------|----------------------|--------------------------|
| d (nm) | 0,154 | 0,134 | 0,120 |
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) | - 347 | - 615 | - 811 |
| | | $\neq -2 \times 347$ | $\neq -3 \times 347$ |

d) Liaison covalente délocalisée

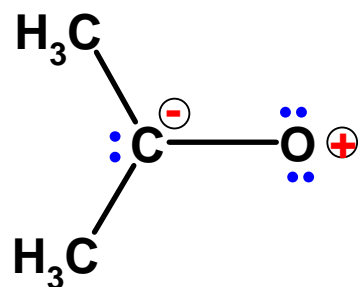
ion carboxylate



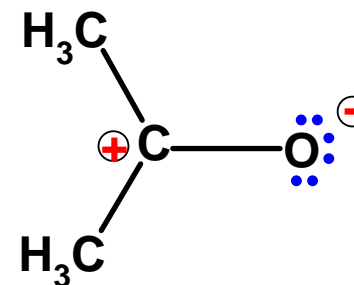
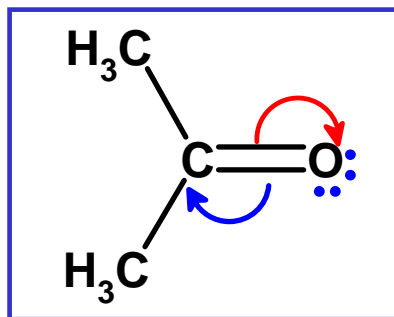
***Expérimentalement**, les longueurs des deux liaisons CO sont identiques et comprises entre celle d'une liaison simple et celle d'une double. on ne peut pas localiser la double liaison!*

⇒ L'écriture d'une seule forme de Lewis ne rend pas compte de la réalité moléculaire!

e) Formes limites

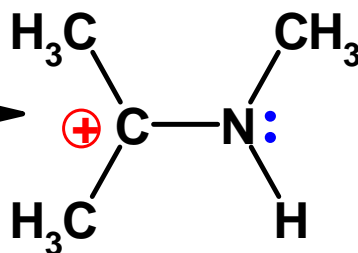
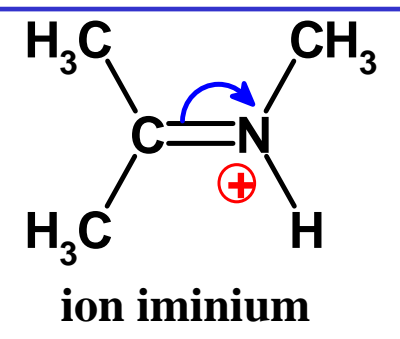
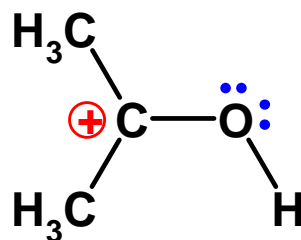
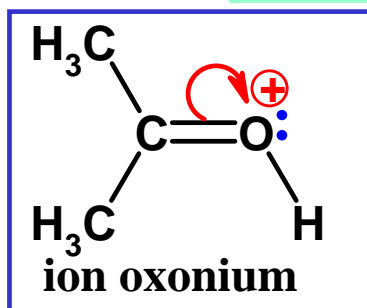


Mauvaise forme limite



Bonne forme limite

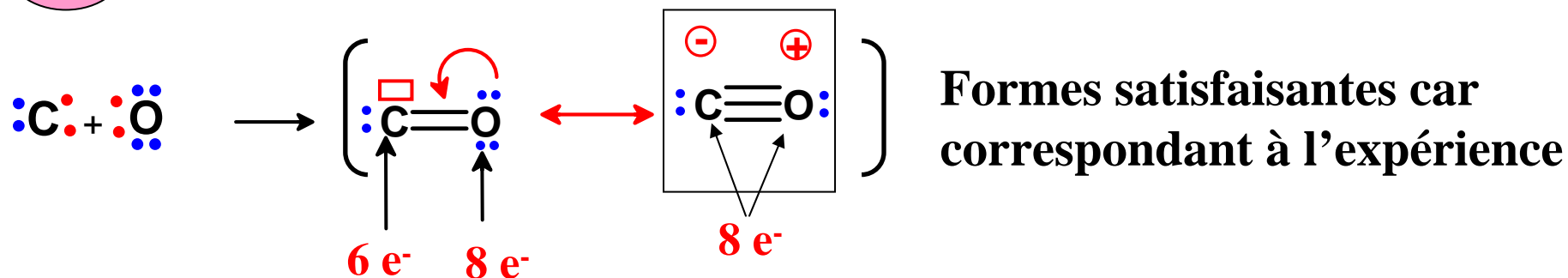
Les formes limites traduisent la polarisation des liaisons



Ces formes traduisent une forte polarisation des liaisons CO et CN
mais :

La forme limite la plus représentative correspond au maximum de liaisons π .

CO monoxyde de carbone

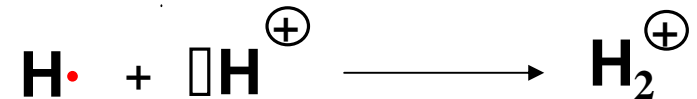


Les deux formes limites permettent d'expliquer la réactivité de CO

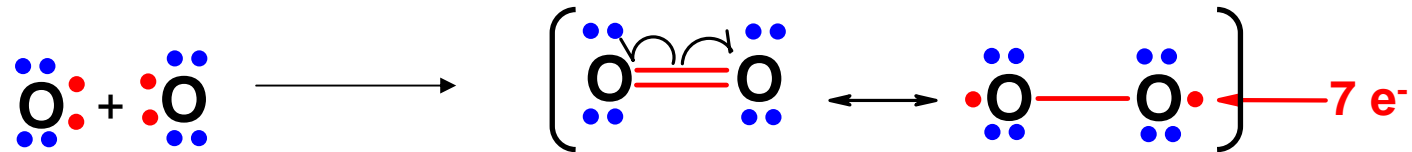
Les formes limites avec un maximum d'atomes à octet ont une forte contribution dans la représentation de la molécule

f) Limites de l'approche de Lewis

→ N'explique pas l'existence de H_2^+ (système à 1 e^-)



→ Ne décrit pas correctement certaines molécules : ex O_2



Faits expérimentaux:

- Substance paramagnétique (possède 2 e^- célibataires)
- d_{OO} est en accord avec une liaison double

Aucune des 2 représentations ne permet de décrire les 2 données expérimentales à la fois!

→ Pas d'information sur les niveaux d'énergie

→ Pas d'information sur les orbitales contenant les e^- de la liaison

II.2 – Notions d'orbitales moléculaires (OM)

II.2.1 Généralités

ATOME:
e⁻ décrit par
OA \Leftrightarrow **Energie**

MOLECULE:
e⁻ décrit par
OM \Leftrightarrow **Energie**

Schrödinger pour les systèmes à 1e⁻ (**H**, **H₂⁺**) puis extrapolation pour les **atomes** / **molécules** polyélectroniques

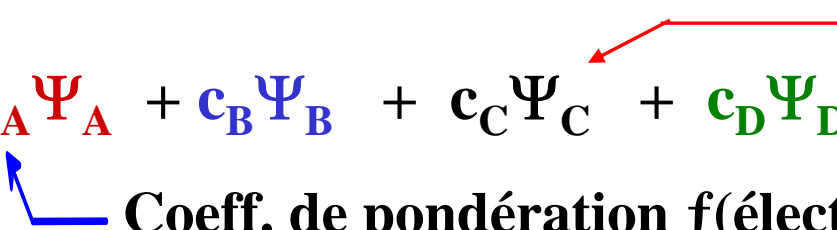
OM : - **région** de l'espace définissant une zone de **probabilité** de trouver l'e⁻ de **95%**

+ **signe** de la fonction d'onde associée à l'OM

\Leftrightarrow **combinaison linéaire d'OA de valence des atomes constitutifs**

Ex : pour une molécule **A-B-C-D**

$$\Psi_{\text{mol}} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B + c_C \Psi_C + c_D \Psi_D$$



OA de l'atome C

Coeff. de pondération f(électronégativité de A)

➤ **Combinaison de n OA $\Rightarrow n$ OM $\Leftrightarrow n$ niveaux d'énergie**

Ex : combinaison d'une O.A. de chacun des 4 atomes A, B, C, D

$\Rightarrow 4$ OM : Ψ_{M1} , Ψ_{M2} , Ψ_{M3} et Ψ_{M4}

$\Rightarrow 4$ niveaux d'énergie : $E(\Psi_{M1})$, $E(\Psi_{M2})$, $E(\Psi_{M3})$ et $E(\Psi_{M4})$

➤ **Seules sont combinées les O.A. de valence qui :**

- ont même symétrie

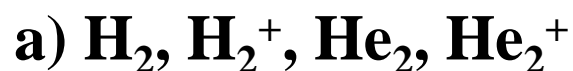
- sont d'énergie voisine : $E(\Psi_A) \cong E(\Psi_B)$

➤ **Une OM existe même si elle est vide d'e⁻**

➤ **Une OM ne peut contenir au plus que 2 e⁻ de spin anti-parallèles**

II.2.2 Molécules diatomiques

Dans une molécule **A-B** les e^- de la liaison sont soumis aux champs des deux noyaux A^+ et B^+



$A = B = H$ (ou He) \Rightarrow homodinucéaire

Combinaison linéaire de $1s_A$ et $1s_B \Rightarrow 2$ O.M. Ψ_1 et Ψ_2

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sigma_{1s} = \Psi_1 = 1s_A + 1s_B & \rightarrow \text{interaction en phase des OA } 1s \\ \sigma_{1s}^* = \Psi_2 = 1s_A - 1s_B & \rightarrow \text{interaction en opposition de phase des OA } 1s \end{array} \right.$$

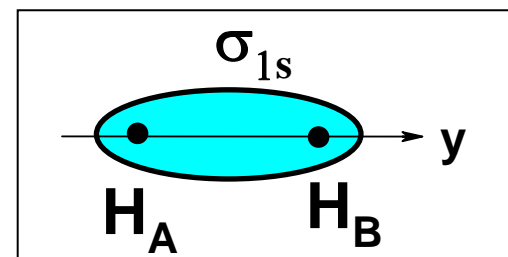
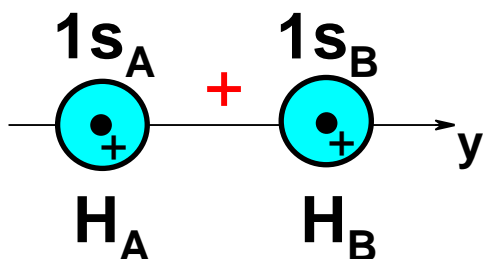
➤ Orbitale σ_{1s} : $\sigma_{1s} = 1s_A + 1s_B$:

$$\sigma_{1s}^2 = (1s_A + 1s_B)^2 \propto |1s_A|^2 + |1s_B|^2 + \underbrace{2|1s_A| \cdot |1s_B|}_{\text{Densité de probabilité de présence entre } H_A^+ \text{ et } H_B^+}$$

Densité de probabilité
de présence

Densité de probabilité
de présence **autour** de H_A^+

Densité de probabilité de
présence **entre** H_A^+ et H_B^+ ,
due à l'attraction de cet e^-
par H_A^+ et H_B^+ .

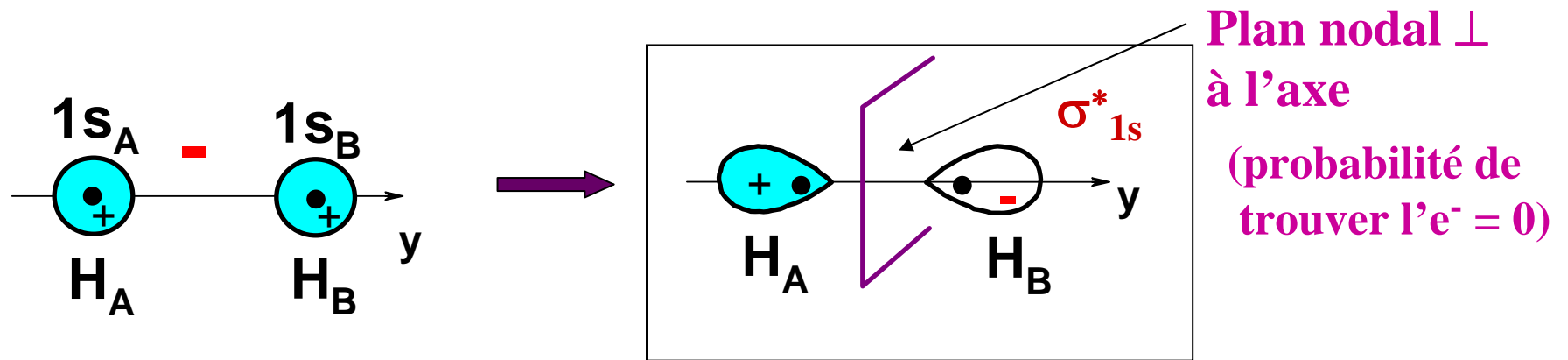


Recouvrement **AXIAL**
(LONGITUDINAL)

- Symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire \Rightarrow OM σ
- Forte probabilité de présence entre les noyaux le long de l'axe \Rightarrow OM liante
- $E_\sigma < E_{1s}$

➤ Orbitale σ_{1s}^* : $\sigma_{1s}^* = 1s_A - 1s_B$

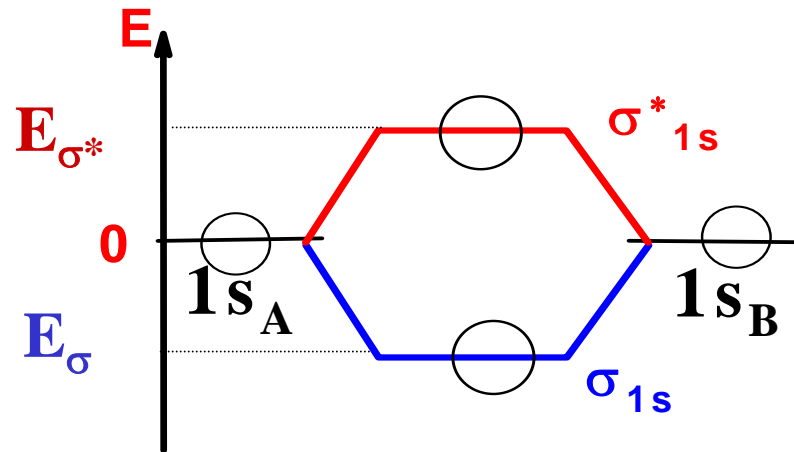
$$(\sigma_{1s}^*)^2 = (1s_A - 1s_B)^2 = |1s_A|^2 + |1s_B|^2 - 2|1s_A| \cdot |1s_B|$$



Recouvrement **AXIAL**
(**LONGITUDINAL**)

- Symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire \Rightarrow OM de type σ
- Probabilité de présence entre les noyaux quasi nulle \Rightarrow OM antiliante *
- Forte probabilité de présence à l'extérieur de l'espace internucléaire
- $E_{\sigma^*} > E_{1s}$

➤ Diagramme énergétique



$$E_{\sigma^*} \cong -E_\sigma$$

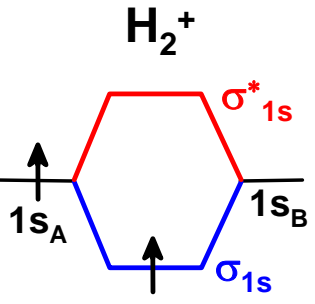
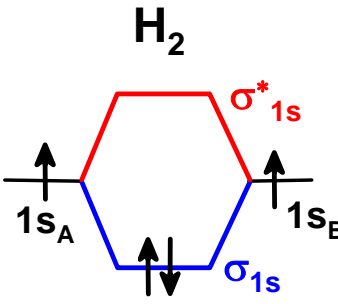
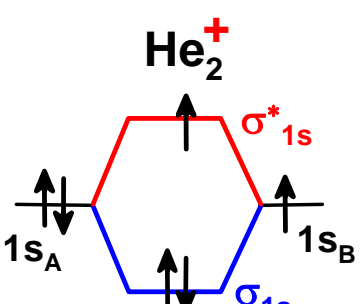
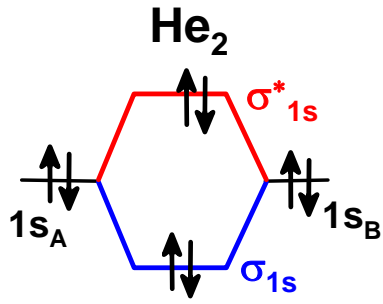
(molécules diatomiques homonucléaires)

⇒ Configuration électronique

- par énergie croissante
- principe de Pauli : au plus $2e^-$ de spin anti-parallèles par OM
- règle de Hund : si plusieurs OM de même énergie

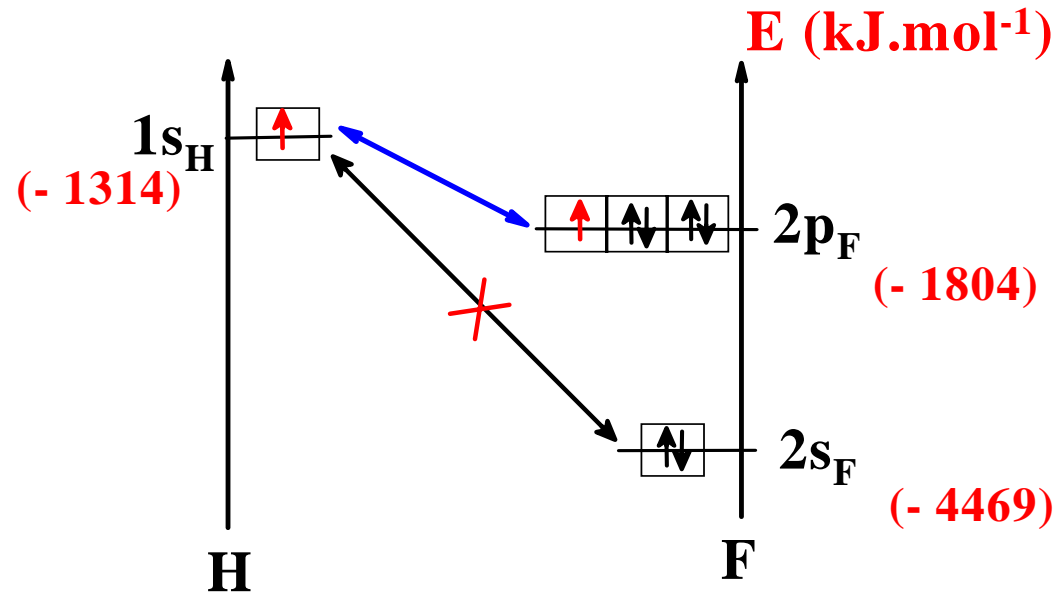
$$\text{Ordre (indice) de liaison} = (\text{Nb d}'e^- \text{ liants} - \text{Nb d}'e^- \text{ antiliants}) / 2$$

$$\text{Indice de liaison} = 1 \Leftrightarrow 2 e^- \text{ liants}$$

| | | | | |
|---|--|---|--|--|
| |  |  |  |  |
| config. électronique | $\sigma_{1s}^1 \sigma_{1s}^{*0}$ | $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*0}$ | $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*1}$ | $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$ |
| ordre de liaison | 0,5 | 1 | 0,5 | 0 |
| d_{A-B} (nm) | 0,106 | 0,074 | 0,108 | pas de liaison |
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) | - 255 | - 435 | - 297 | pas de liaison |

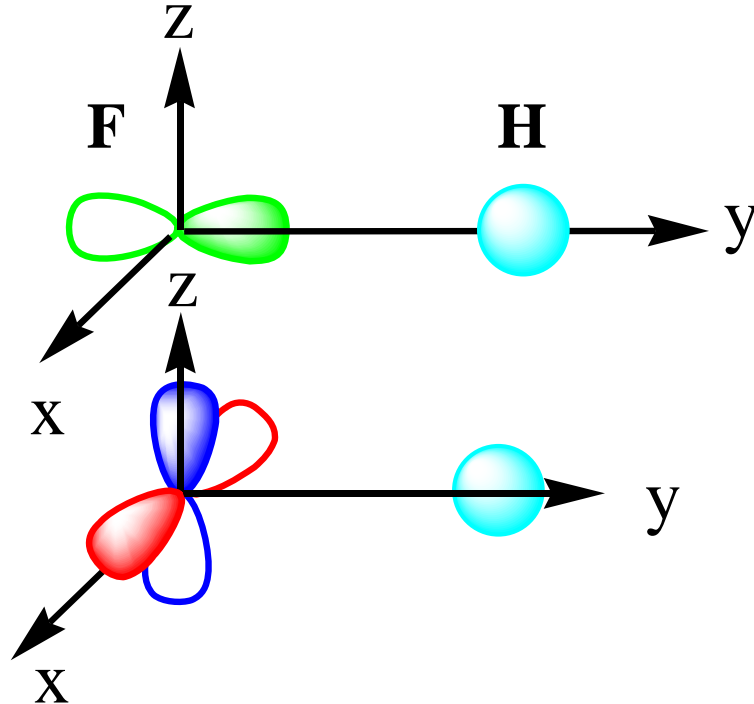
⇒ Edifice \exists si l'ordre de liaison > 0
 ⇒ + l'ordre de liaison est grand,
 + d_{A-B} est faible et + la liaison est forte

b) HF (hétérodinucléaire)



Condition énergétique :

$$1s_{\text{H}} \Leftrightarrow 2p_{\text{F}}$$



Condition de symétrie :

recouvrement axial entre

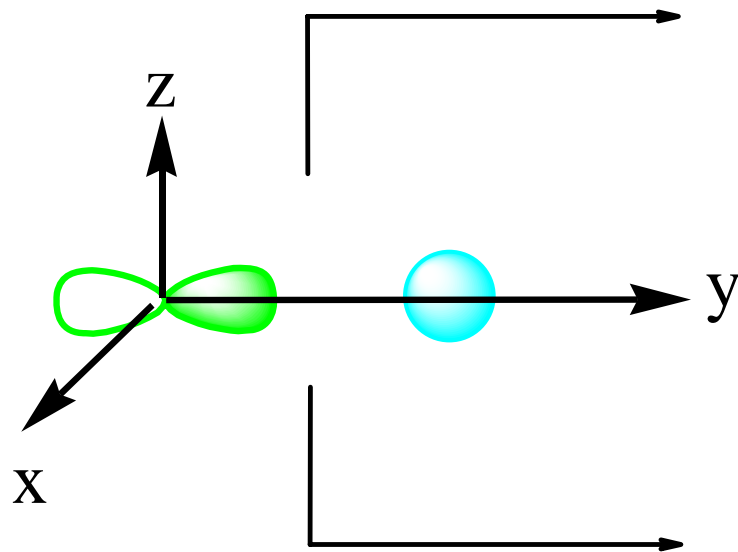
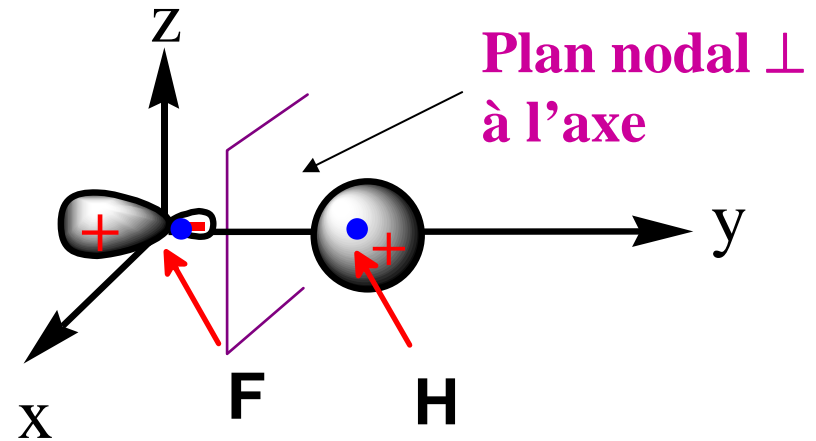
$2p_y(\text{F})$ et $1s_{\text{H}}$

Mauvaise symétrie entre

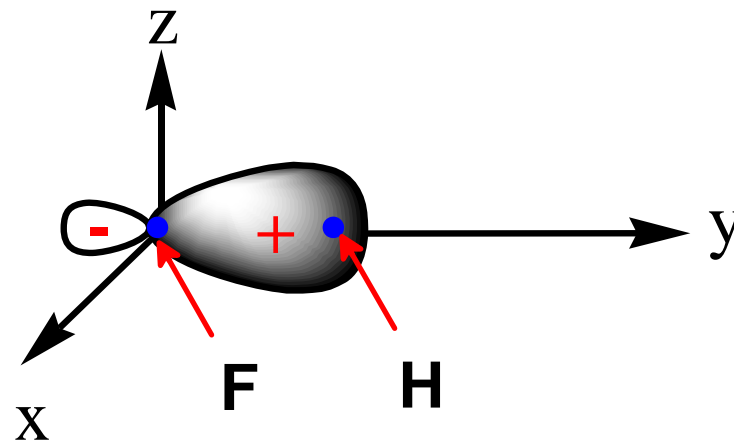
$2p_x(\text{F})$ ou $2p_z(\text{F})$ et $1s_{\text{H}}$

Recouvrement $2p_{y(F)}$ et $1s_H$:

$$\sigma^* = 1s_H - \lambda^* 2p_{yF} \quad (\lambda^* < 1)$$

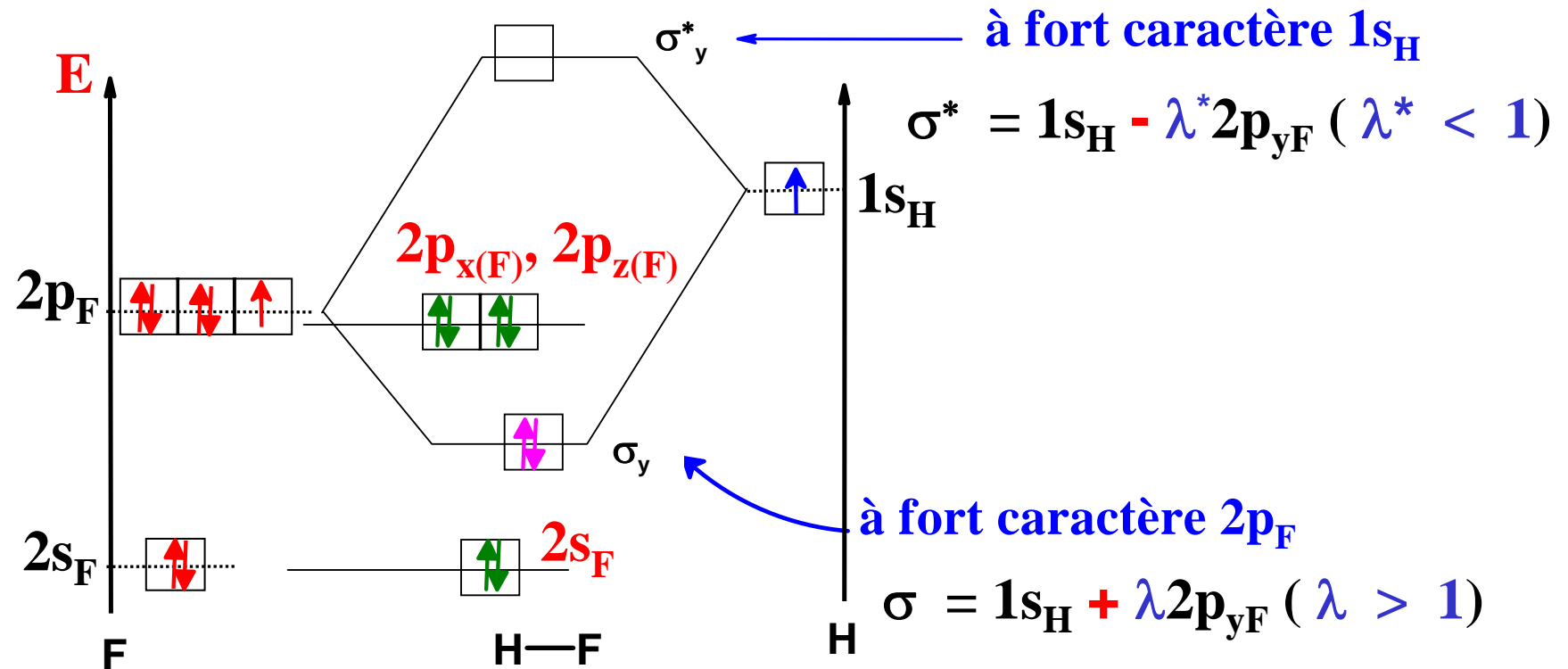


Recouvrement **AXIAL**



$$\sigma = 1s_H + \lambda 2p_{yF} \quad (\lambda > 1)$$

➤ Diagramme énergétique et configuration électronique



7 + 1 e^- à placer selon Hund et Pauli

⇒ **3 doublets d' e^- non liant**

⇒ ordre de liaison = **(2 - 0) / 2 = 1**

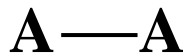
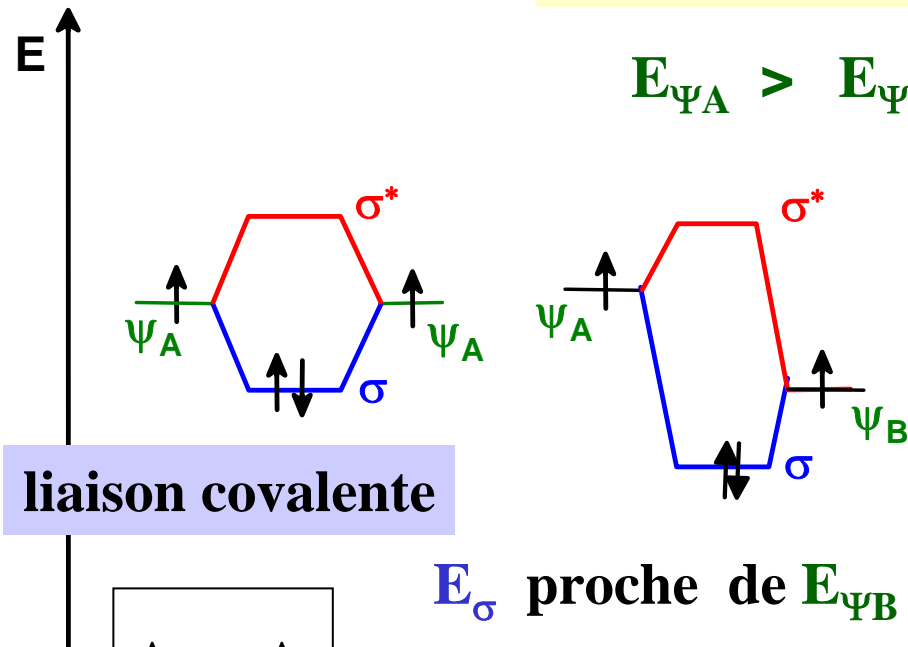
liaison σ plus développée vers F, liaison polarisée

c) Liaison covalente et liaison ionique

Composé A-B : $\sigma = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$ et $\sigma^* = c_A^* \Psi_A - c_B^* \Psi_B$

EN(B) > EN(A)

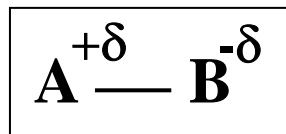
$E_{\Psi_A} > E_{\Psi_B}$



E_{σ} proche de E_{Ψ_B}

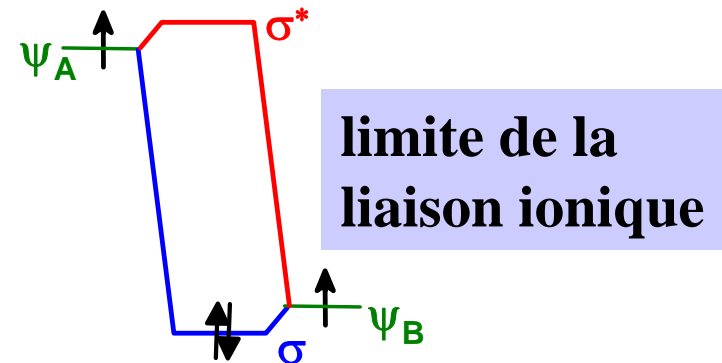
E_{σ^*} proche de E_{Ψ_A}

liaison covalente polarisée

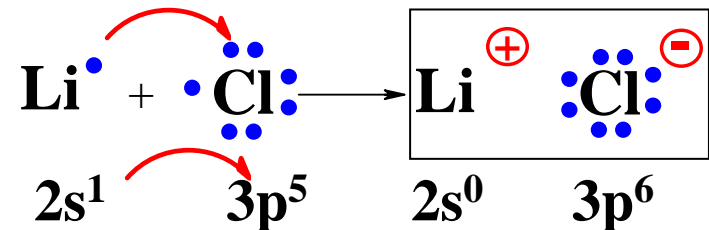


EN(B) >> EN(A)

$E_{\Psi_A} >> E_{\Psi_B}$



$\sigma \cong \Psi_B$ $\sigma^* \cong \Psi_A$



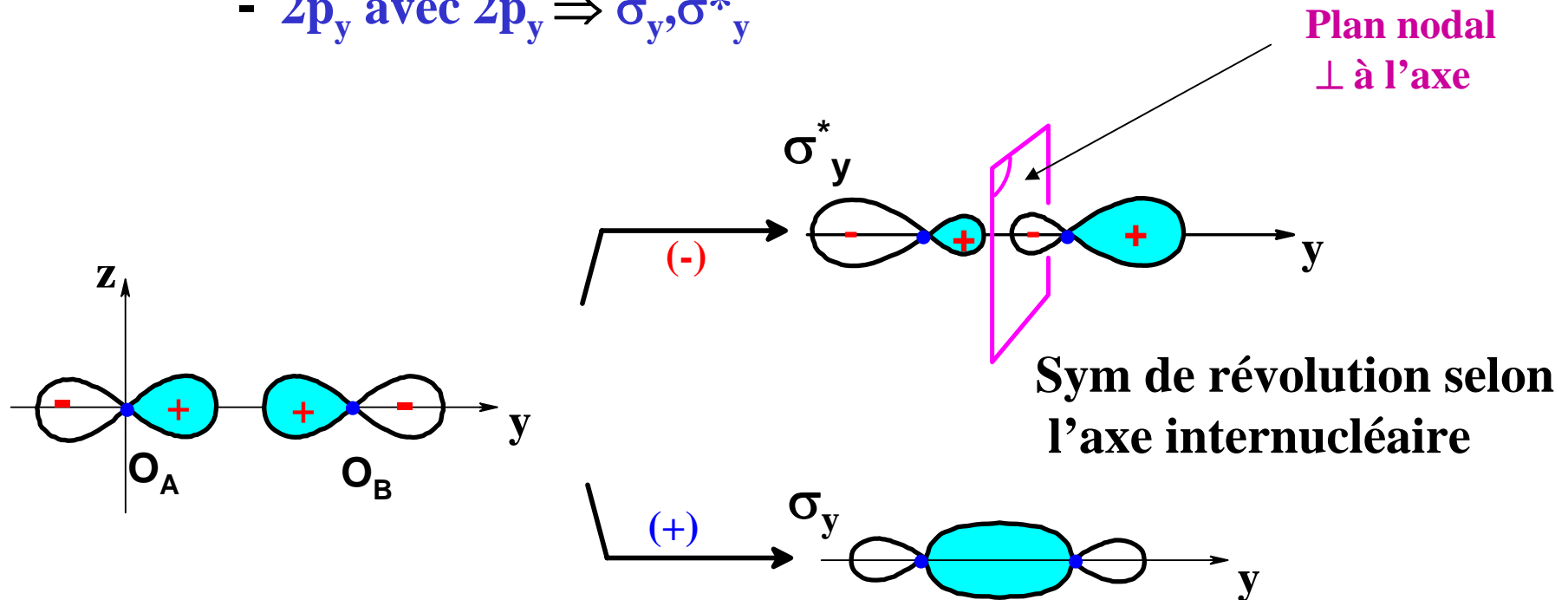
EN(Li) = 1,0 EN(Cl) = 3,0

d) Orbitales π et π^* : cas du dioxygène (O_2)

Lewis : liaison double ou simple avec $2e^-$ célibataires ?

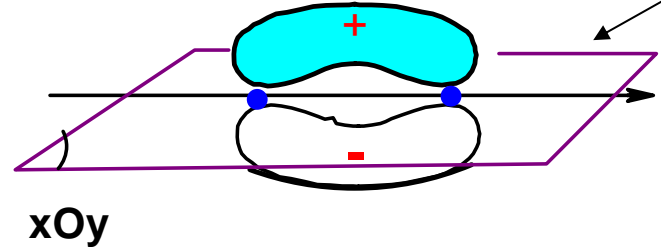
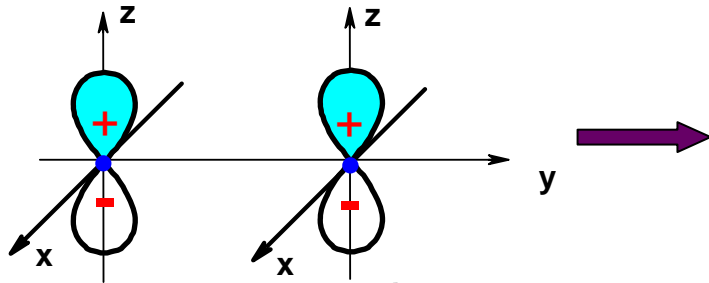
Recouvrements possibles ?

- axial :
- $2s$ avec $2s \Rightarrow \sigma_s, \sigma_s^*$
 - $2p_y$ avec $2p_y \Rightarrow \sigma_y, \sigma_y^*$



Reste 2 OA ($2p_x$ et $2p_z$) pour chaque atome !

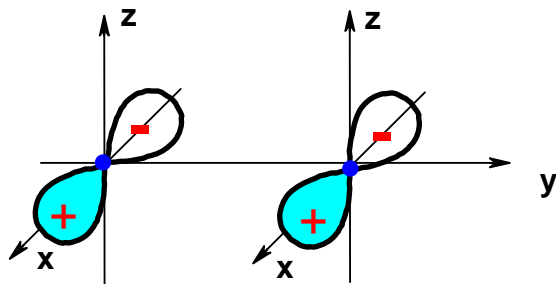
➤ Orbitales π



Plan nodal
contenant l'axe
internucléaire

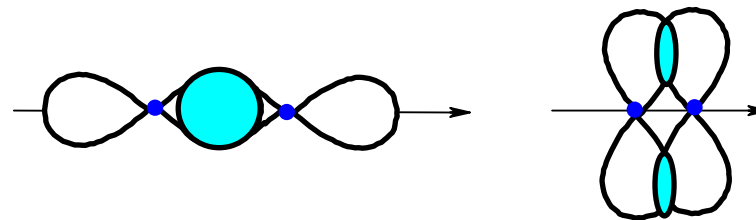
Recouvrement
LATERAL

- probabilité de présence nulle le long de l'axe \Rightarrow OM π
- probabilité de présence forte entre les noyaux \Rightarrow OM liante
- $E_{\pi} < E_{2p}$

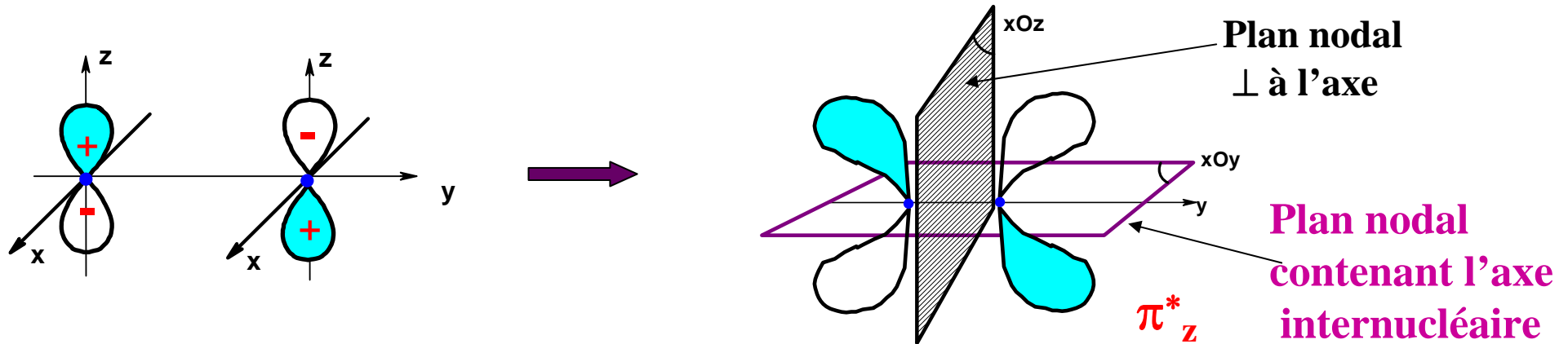


Même recouvrement
entre les $2p_x$ dans le
plan xOy $\Rightarrow \pi_x$

Recouvrement moins efficace
pour π que pour $\sigma \Rightarrow$ moins de
densité électronique

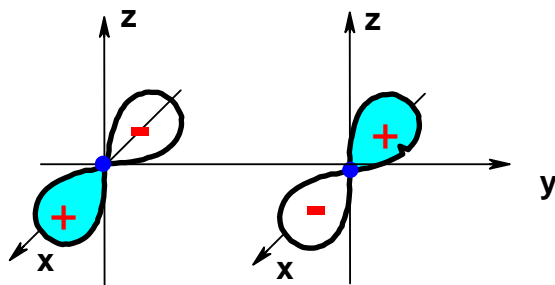


➤ Orbitales π^*

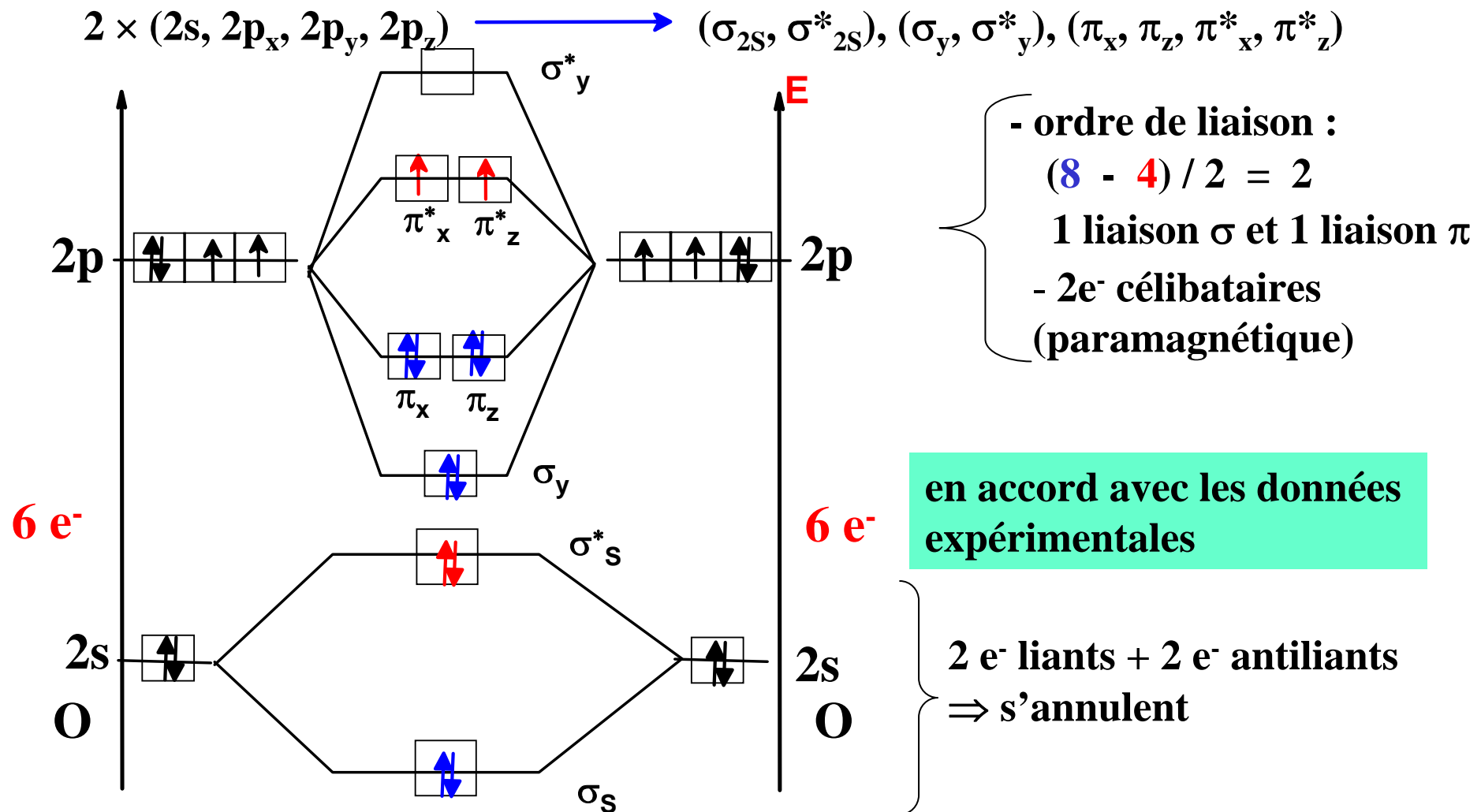


Recouvrement
LATERAL

- probabilité de présence nulle le long de l'axe \Rightarrow OM π
- probabilité de présence quasi-nulle entre les noyaux \Rightarrow OM antiliante
- $E_{\pi^*} > E_{2p}$



Même recouvrement entre les $2p_x$ dans le plan $xOy \Rightarrow \pi^*_x$



$$\Rightarrow (\sigma_s)^2, (\sigma_s^*)^2, (\sigma_y)^2, (\pi_x)^2, (\pi_z)^2, (\pi_x^*)^1, (\pi_z^*)^1, (\sigma_y^*)^0$$

Recouvrement latéral moins efficace que recouvrement longitudinal
 \Rightarrow liaison π moins forte que σ et σ^* plus énergétique que π^*

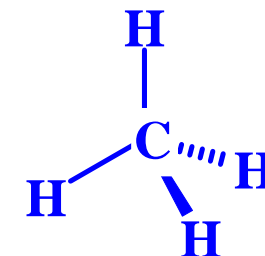
II.2.3 Molécules polyatomiques

a) Hybridation des OA sp , sp^2 , sp^3

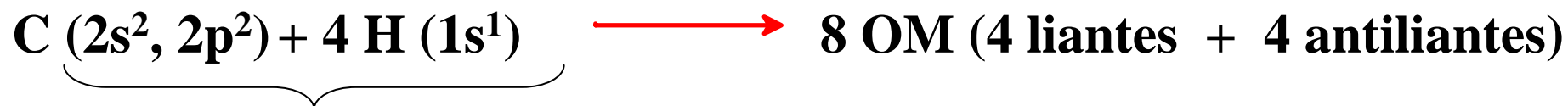
Ex. CH_4 :

Expérimentalement : CH_4

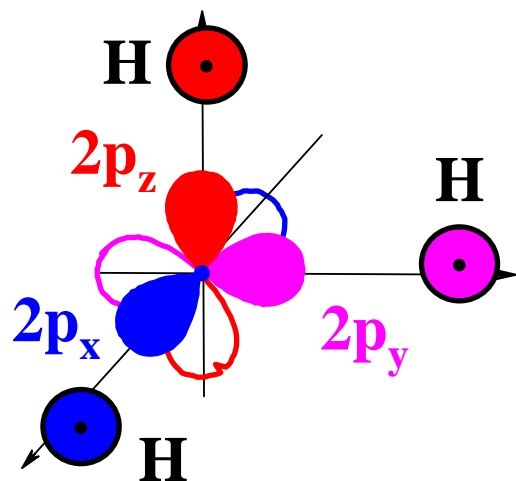
- 4 liaisons C-H identiques (distance et énergie)
- géométrie tétraédrique



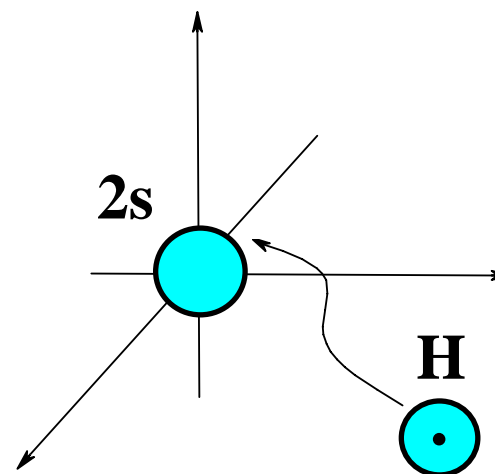
\Rightarrow Combinaison linéaire de n OA de valence $\rightarrow n$ OM de valence



8 OA de valence, 8 e^- de valence



➤ 3 liaisons σ_{CH} équivalentes \perp
issues du recouvrement axial
entre 1s(H) et 2p(C)



➤ 1 liaison σ_{CH} non orientée
issue du recouvrement axial
entre 1s(H) et 2s(C)

Pas en accord avec l'expérience

⇒ Solution : « **Arranger** » les OA du C en vue d'un recouvrement efficace selon les 4 sommets du tétraèdre

⇒ **HYBRIDATION : combinaison linéaire des OA de valence**

4 liaisons identiques

⇒ 4 OM liantes + 4 OM antiliantes

⇒ 8 OA à considérer : - 4 OA 1s(H)

- 4 OA hybrides pour C

bonne orientation
(celle des liaisons CH)

de même énergie
(pour obtenir des liaisons
CH équivalentes)

Généralisation;

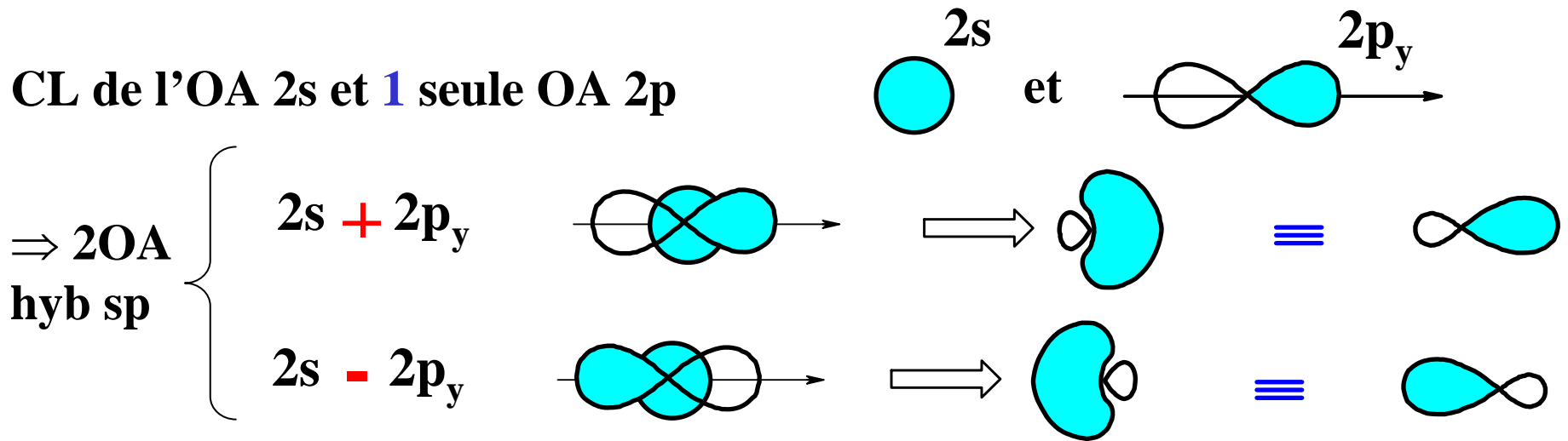
C.L. de **n OA** de valence \Rightarrow **n OA hybrides équivalentes**

Volumes de haute probabilité
de présence des e^-

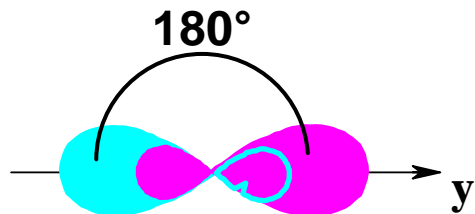
Pour les molécules organiques à base de : H, C, N, O

- **H** = une seule O.A. **1s** (**pas d'hybridation**)
- **C, N et O** : seules les OA **2s et 2p** seront concernées par l'hybridation (de type sp , sp^2 , sp^3)

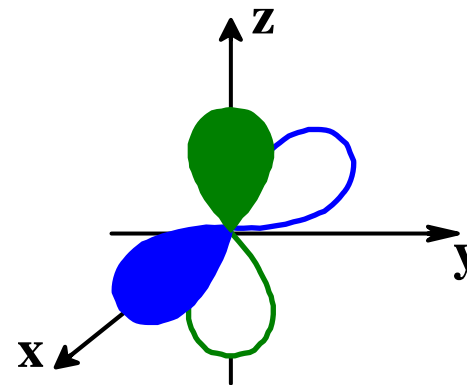
Hybridation sp



Atome hybridé sp :



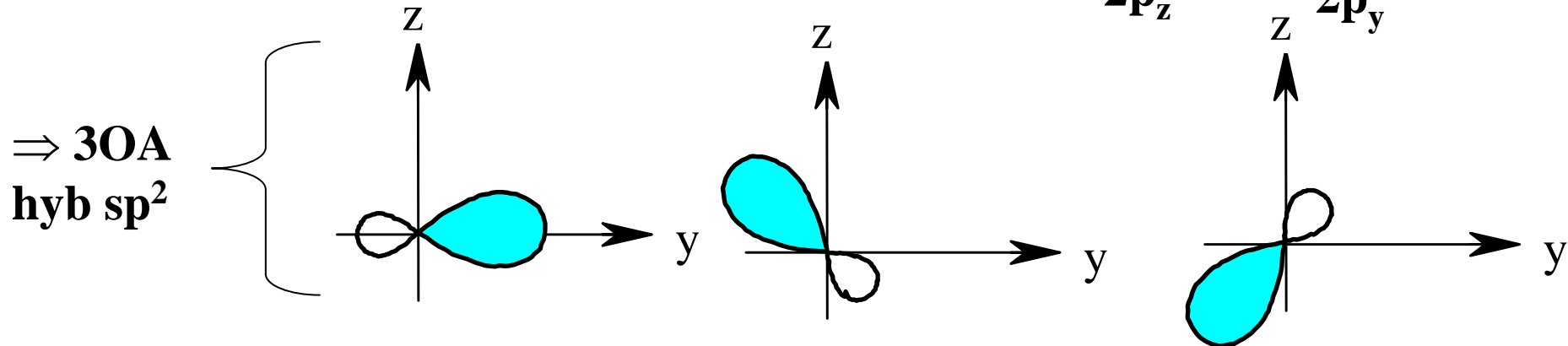
2 OA hybrides **sp**
(de même énergie)



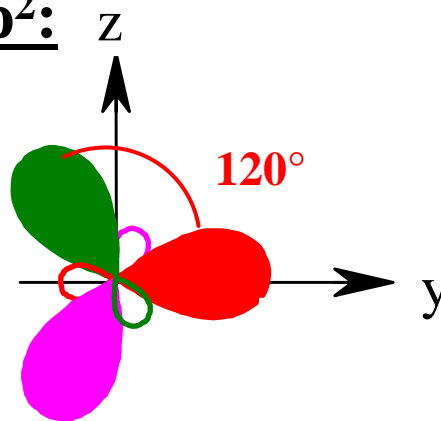
il reste 2 OA p_x et p_z
« intactes » \perp aux OA sp

Hybridation sp^2

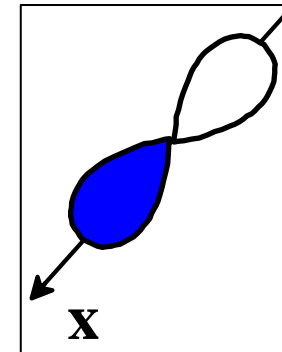
CL de l'OA 2s et de 2 OA 2p



Atome hybridé sp^2 :



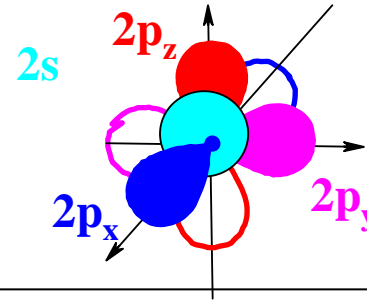
3 OA hybrides sp^2
(de même énergie)



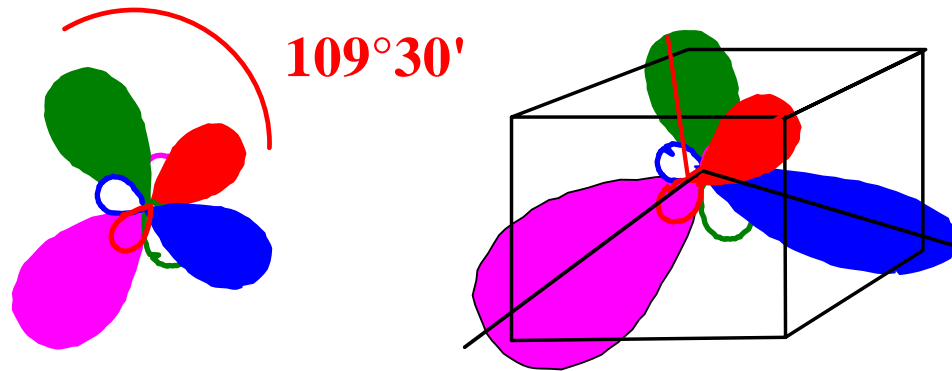
il reste 1 OA p_x
« intacte » \perp aux OA sp^2

Hybridation sp^3

CL de l'OA $2s$ et des 3 OA $2p$



Atome hybridé sp^3 :

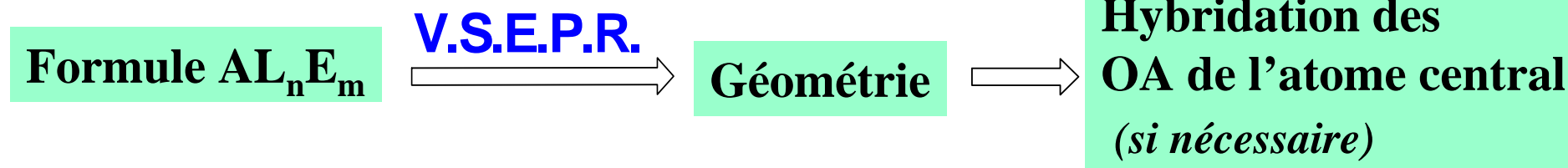


4 OA hybrides sp^3
(de même énergie)

il ne reste pas d'OA
« intacte »

Les orbitales atomiques hybrides sont un artifice qui facilite le traitement mathématique de leurs combinaisons linéaires. En aucun cas elles ne représentent la réalité !

b) Liaisons σ , π et e^- non liants



$$n + m = 2$$

linéaire

sp

$$n + m = 3$$

trigonale plane

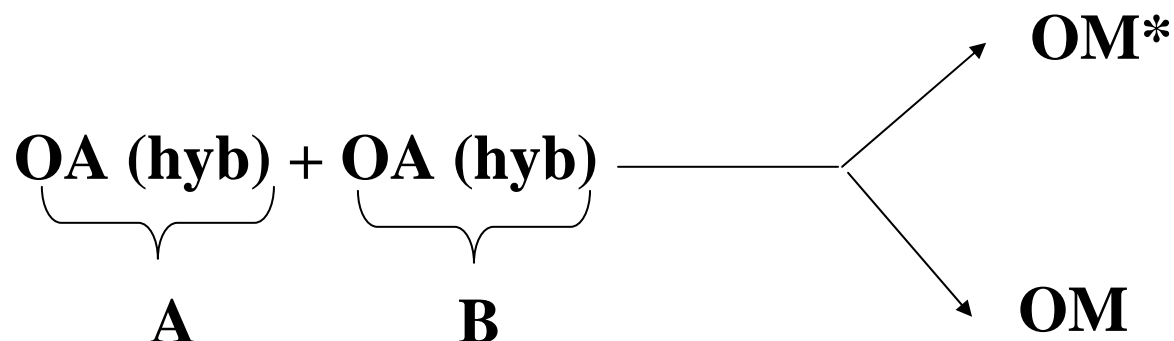
sp^2

$$n + m = 4$$

tétraédrique

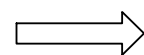
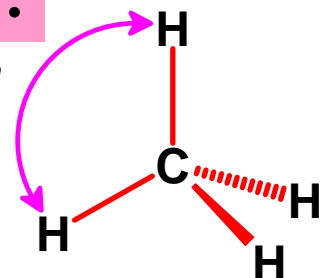
sp^3

Formation d'OM entre 2 atomes pris deux à deux, par recouvrement maximal des OA concernées.



Puis remplissage des OM par énergie croissante

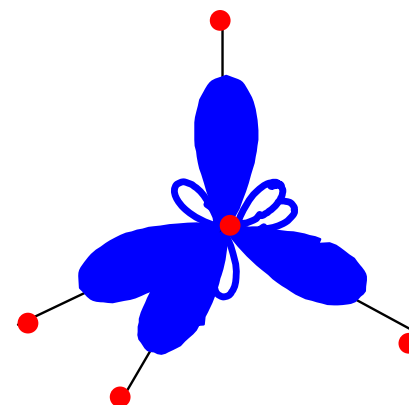
➤ Hybridation sp^3 :



Hybridation sp^3

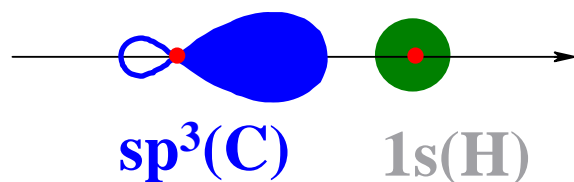


Hybridation

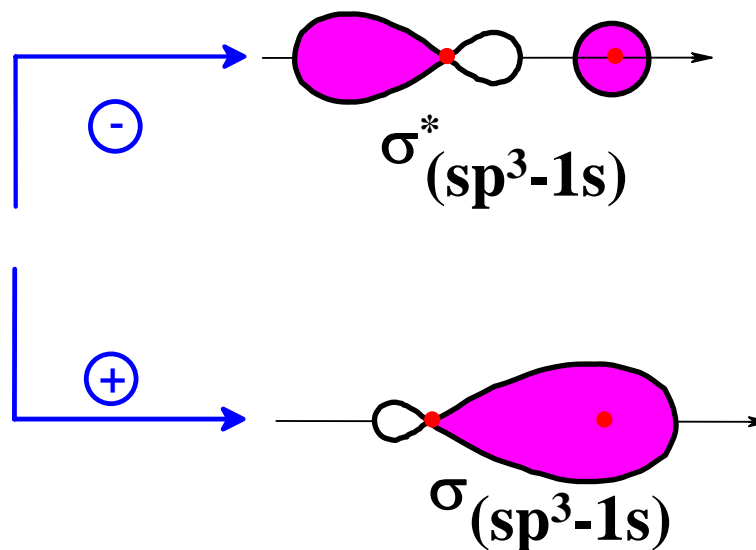


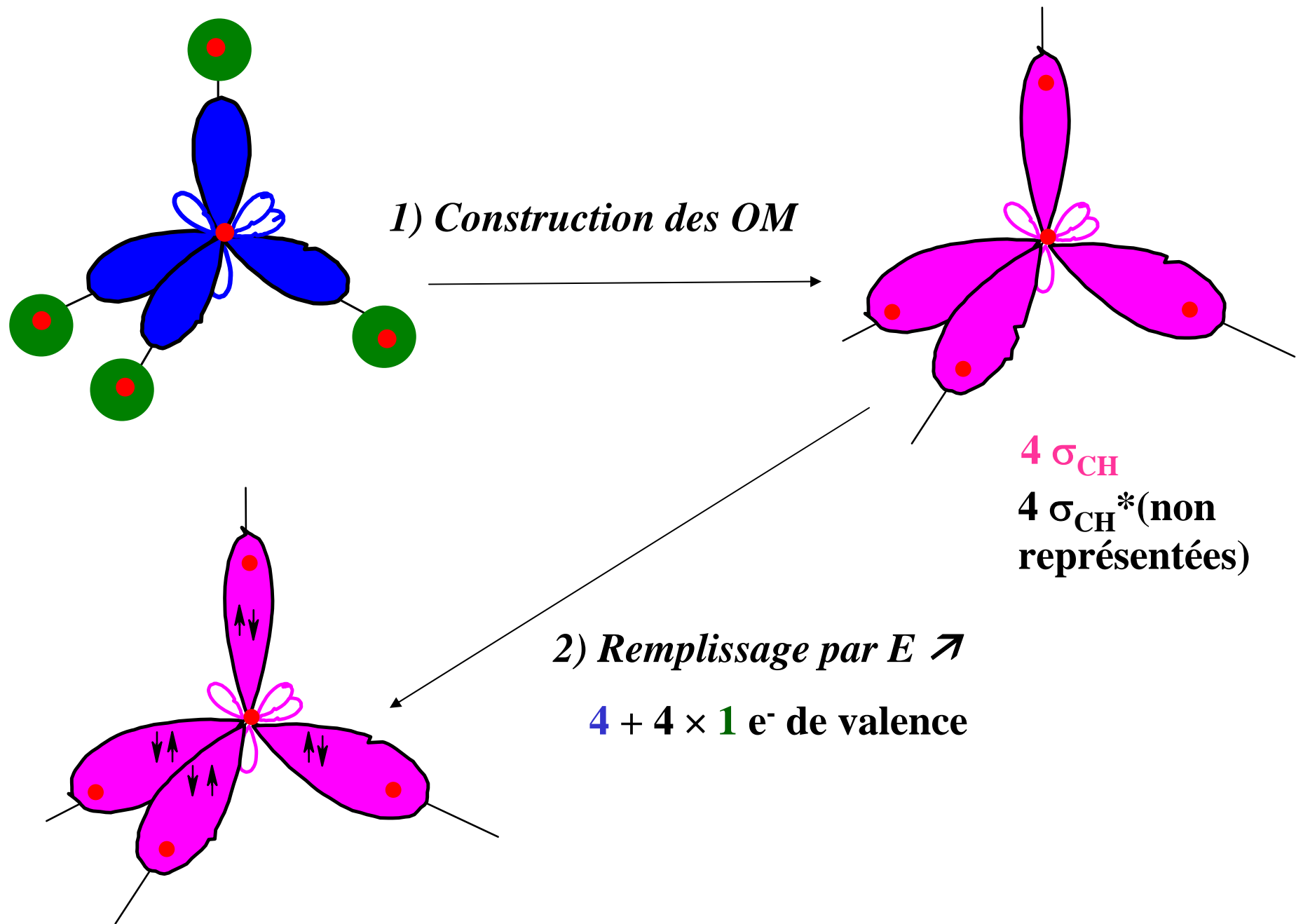
4 OA hyb sp^3 (identiques)

Puis formation des OM

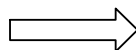
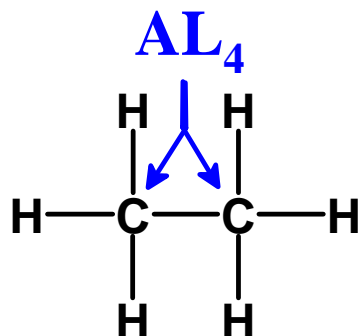


Recouvrement AXIAL

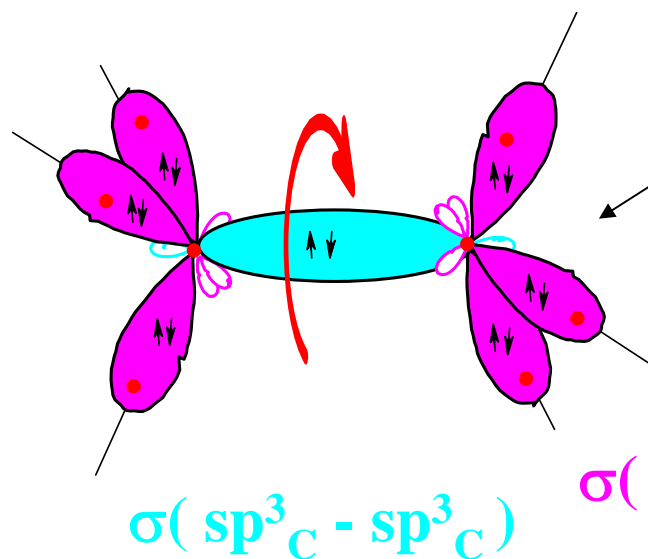
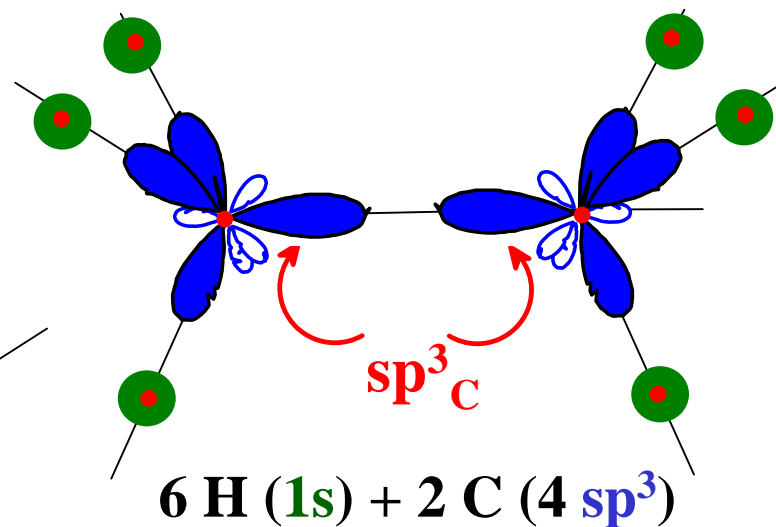




C₂H₆
(éthane)



hybridation sp³



1) Construction des OM

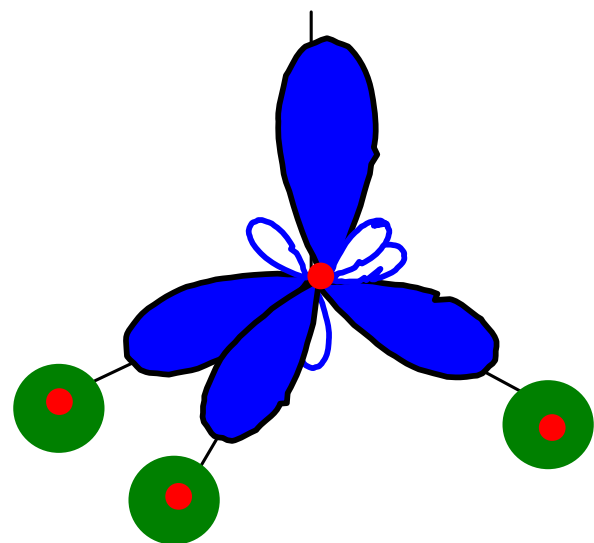
2) Remplissage par E ↗

2 × 4 + 6 × 1 e⁻ de valence



Quelle
OM ?

107°30'



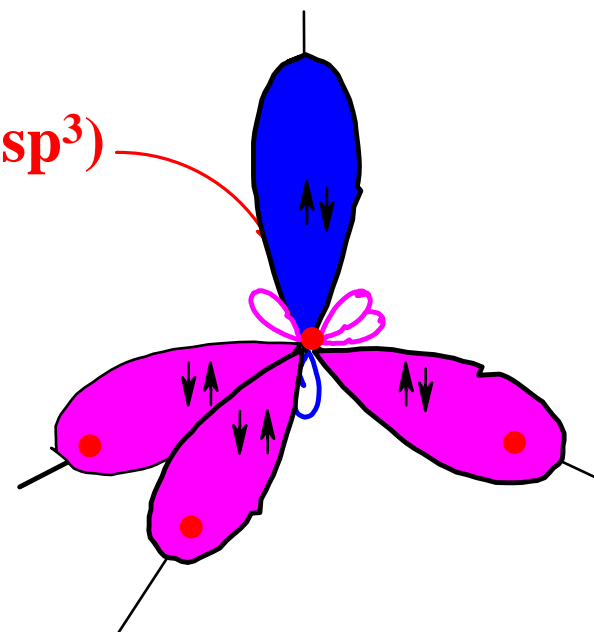
3 H (1s) + N (sp³)

1) Construction des OM

2) Remplissage par E ↗

5 + 3 × 1 e⁻ de valence

OM (sp³)



3 OM σ (liantes)

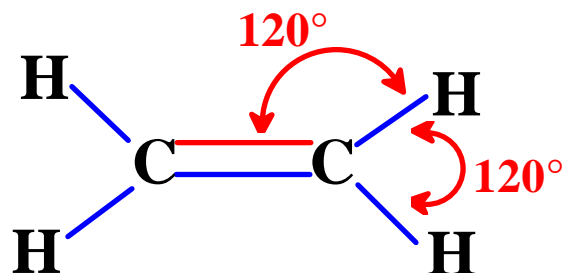
1 OM sp³ (non liante)

3 OM σ* (antiliantes)

non représentées

➤ Hybridation sp^2 :

C_2H_4 (éthylène) \Rightarrow AL_3 trigonale plane \Rightarrow hybridation sp^2

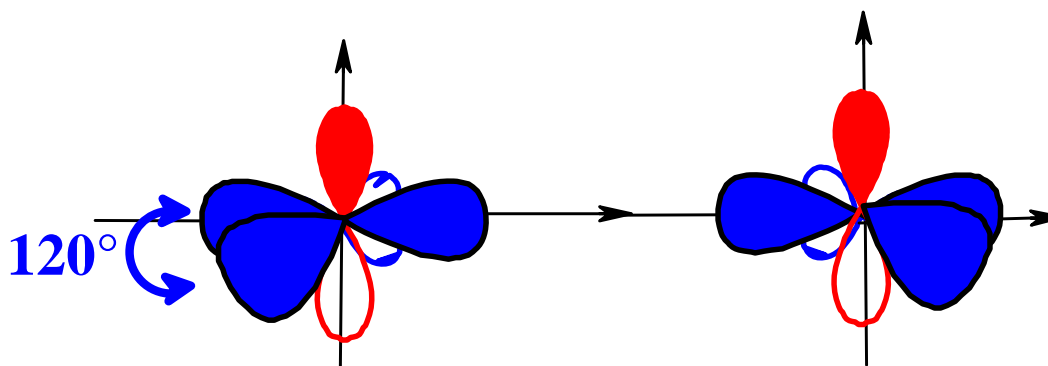


2 OA (pures) $p_z \Rightarrow$
Recouvrement latéral
entre elles

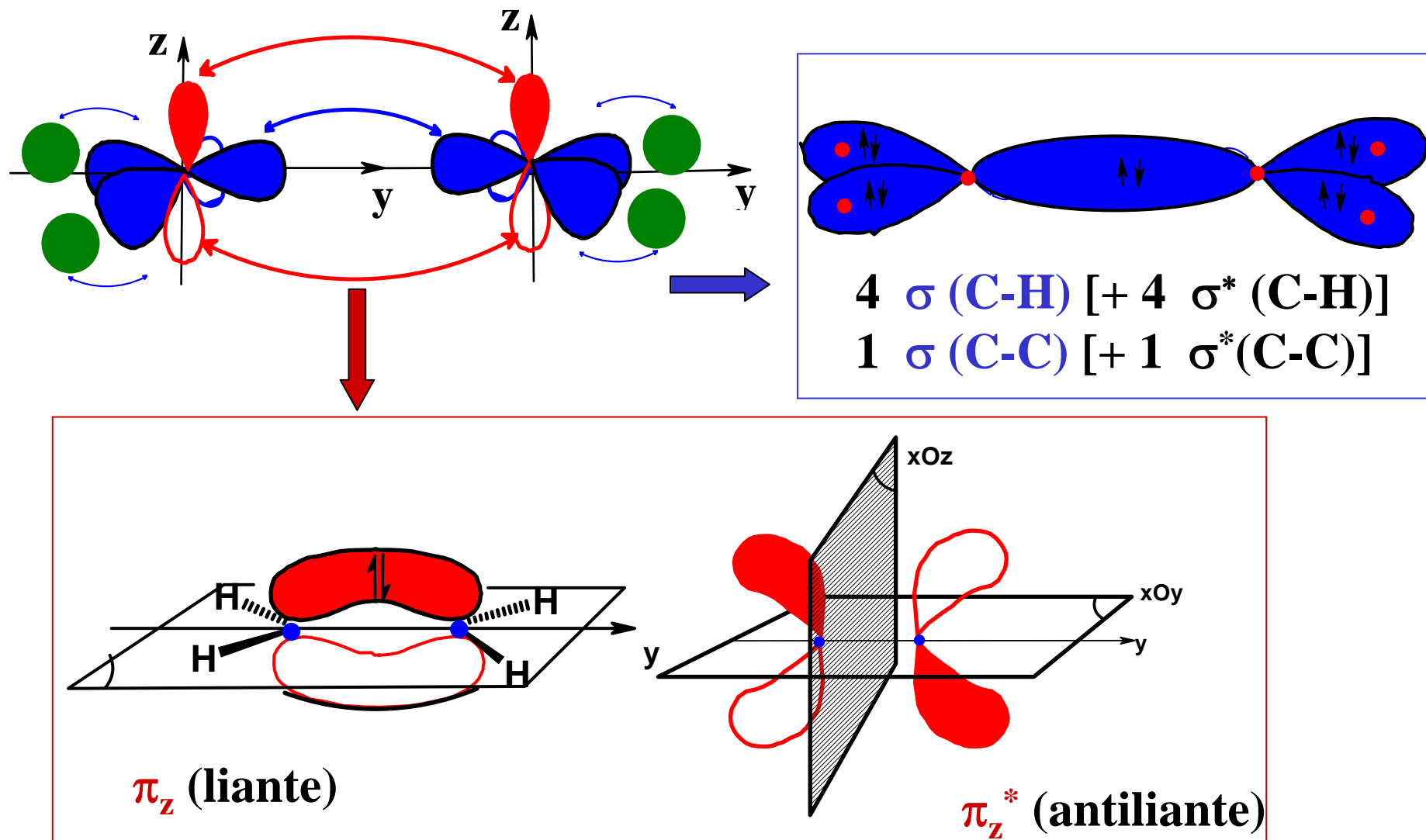
Expérimentalement :

$$d_{(C=C)} = 0,135 \text{ nm} < d_{(C-C)} = 0,154 \text{ nm}$$

$$\Delta_f H^\circ_{C=C} = -719 \text{ kJ.mol}^{-1} < \Delta_f H^\circ_{C-C}$$



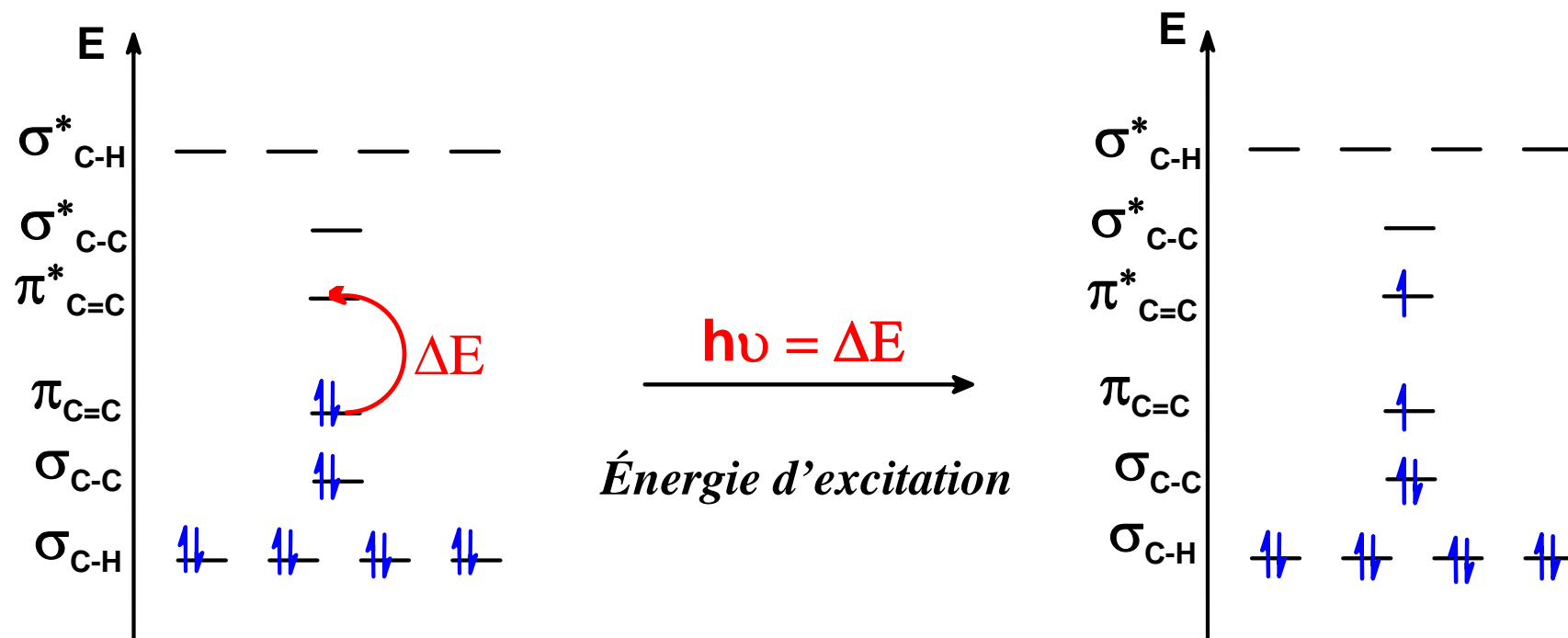
3 OA hybrides $sp^2 \Rightarrow$
recouvrement axial avec les
 $1s(H)$ ou sp^2 du 2nd C



Construction des OM, puis remplissage par E \nearrow avec $2 \times 4 + 4 \times 1 e^-$

Verrouillage de la rotation autour de la liaison carbone-carbone

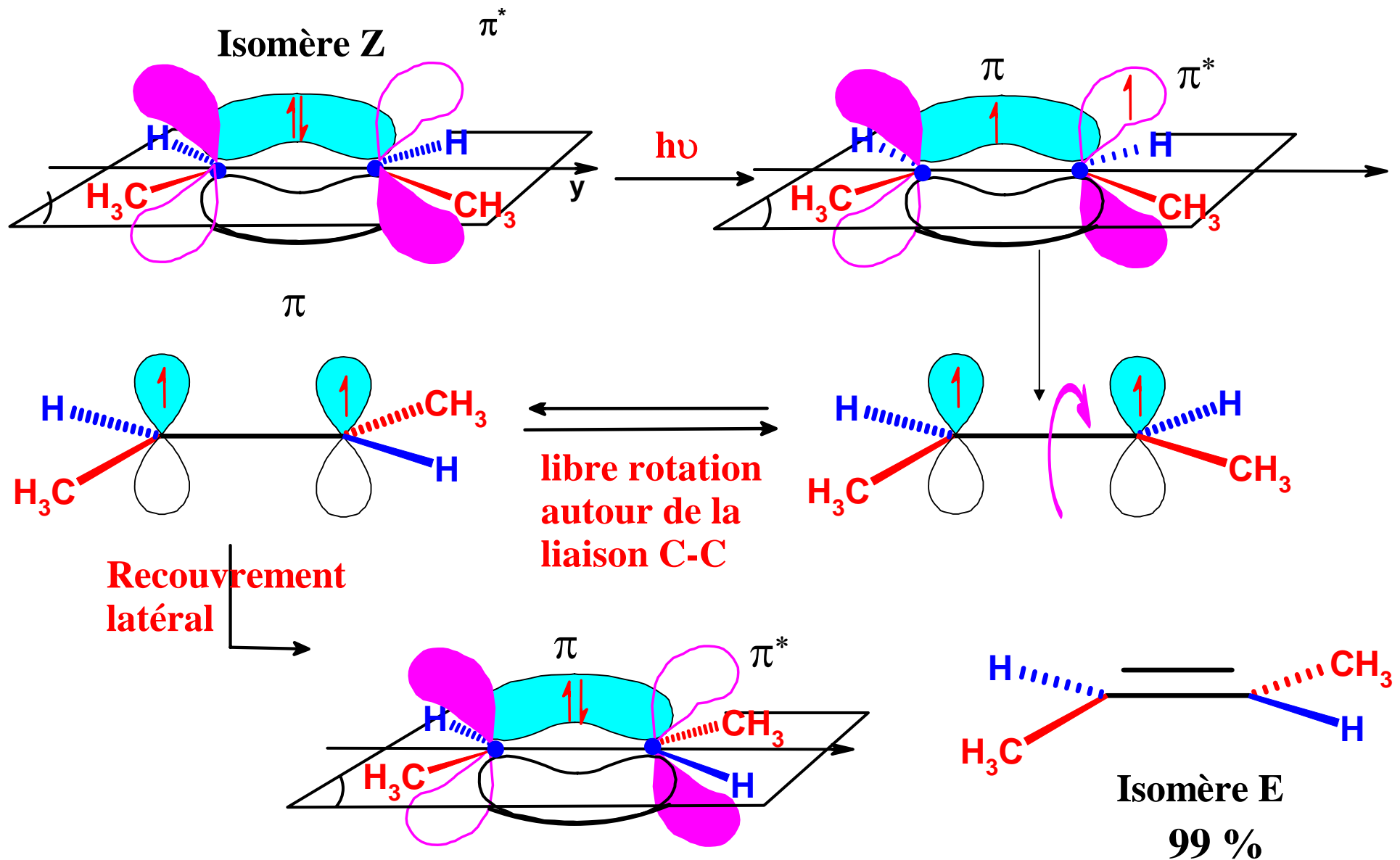
Configuration électronique de l'éthylène



Ordre de liaison (C/C) :
 $(4 - 0) / 2 = 2$

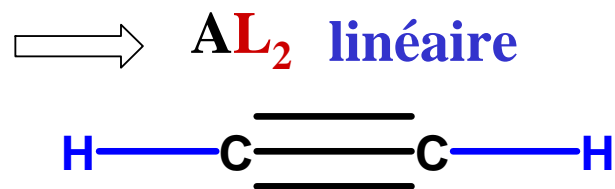
Ordre de liaison (C/C) :
 $(3 - 1) / 2 = 1$

➤ Isomérisation photochimique d'une double liaison

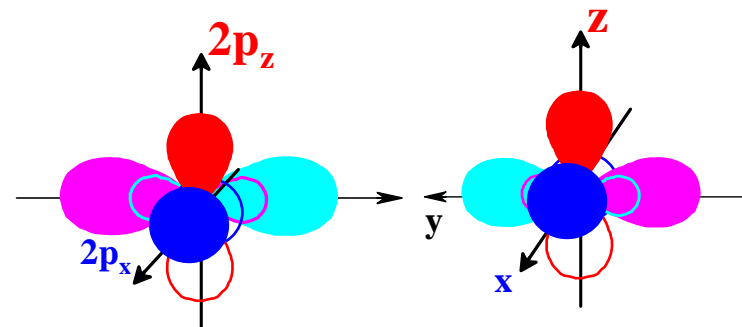


➤ Hybridation sp :

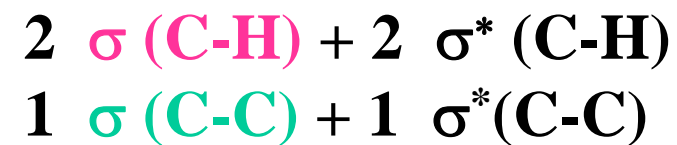
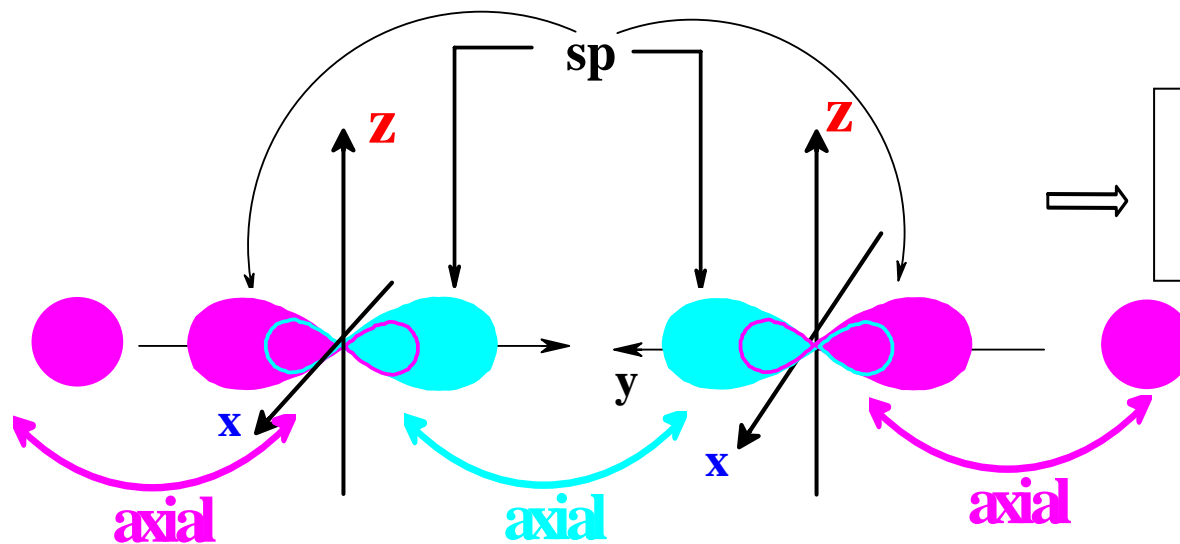
C_2H_2
(acétylène)

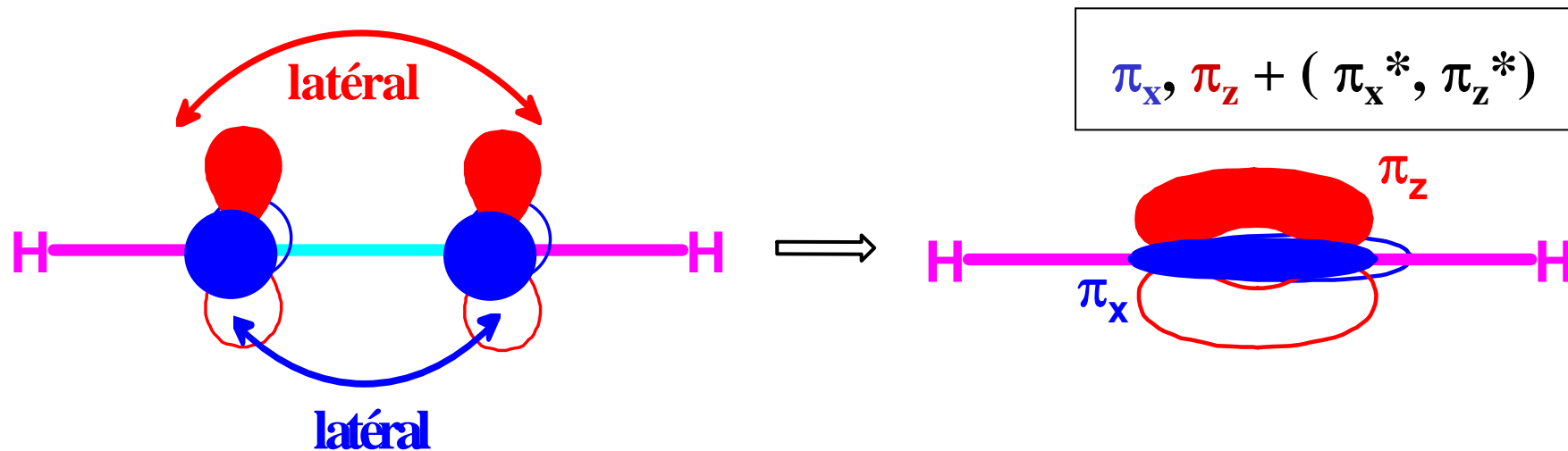


hybridation sp

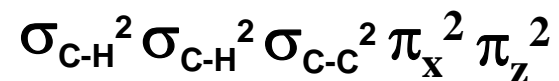


1) Construction des OM



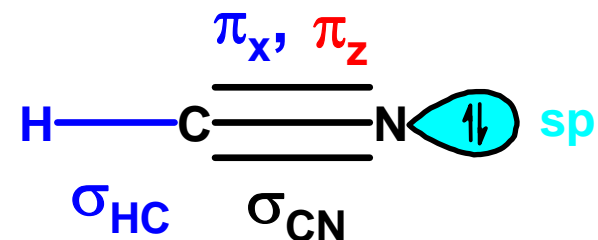


2) Remplissage par E \nearrow avec $2 \times 4 + 2 \times 1 e^-$

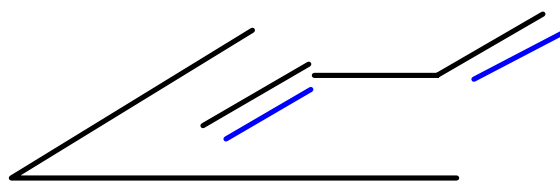


HCN

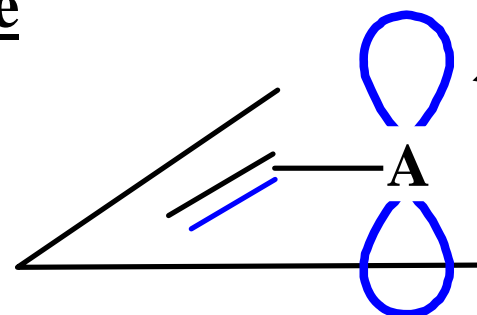
C (AL_2 hybridation sp)
N (AL_1E_1 hybridation sp)



c) Molécules conjuguées; résonance



Alternance $\pi \sigma \pi$



Alternance $\pi \sigma p$

vide
1 e⁻
2 e⁻

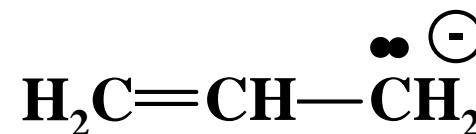
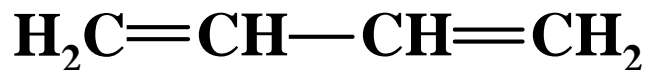
MOLECULES CONJUGUEES

Squelette σ : plan (atomes hybridés sp^2 ou sp)

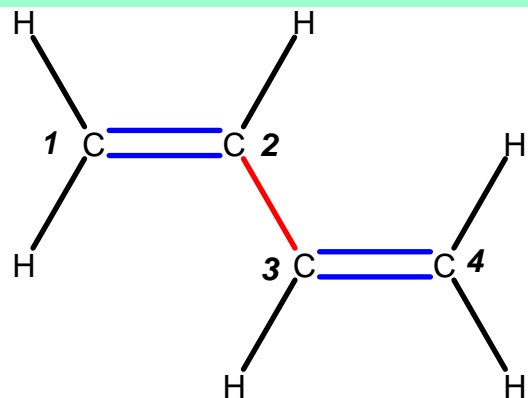
Système π : - ensemble des e⁻ π ou p en **interaction latérale** \Rightarrow e⁻ décrits par des OM délocalisées sur l'ensemble de la molécule

- \perp au squelette σ

Ex :



Exemple : buta-1,3-diène



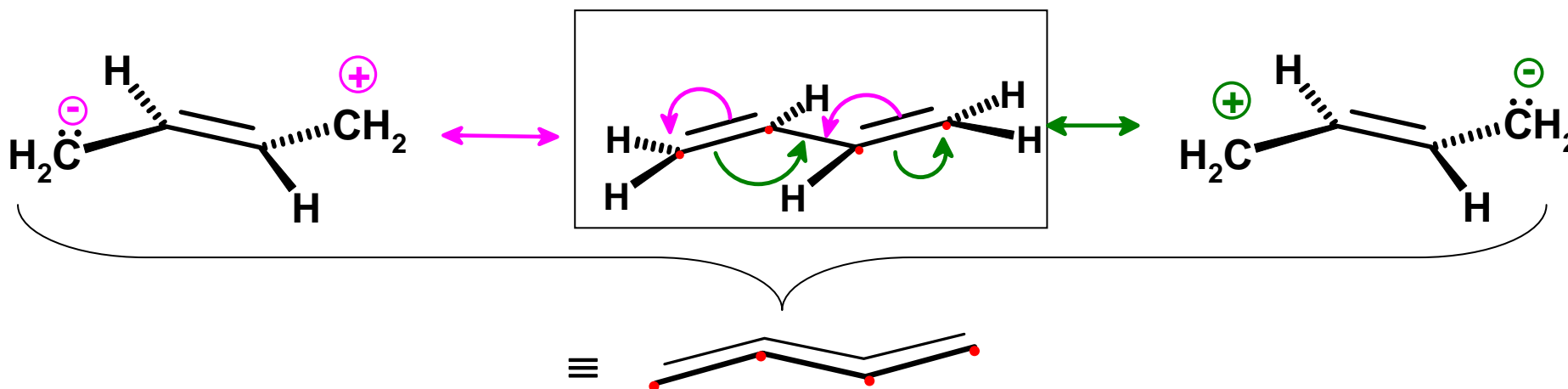
* Tous les atomes se trouvent dans le même plan

* Angles de valence = 120°

* $C=C < C_2-C_3 < C_{sp^3}-C_{sp^3}$
 $0,134 \quad 0,148 \quad 0,155 \text{ nm}$

* Les 4 C sont de type $AL_3 \Rightarrow$ hybridés sp^2

1^{ère} approche du système π : OM localisées + résonance

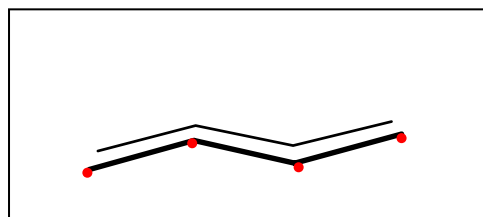
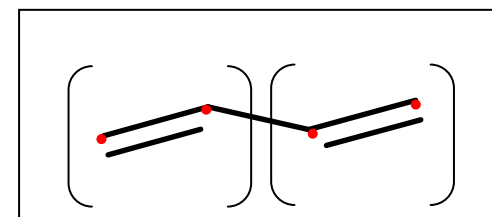
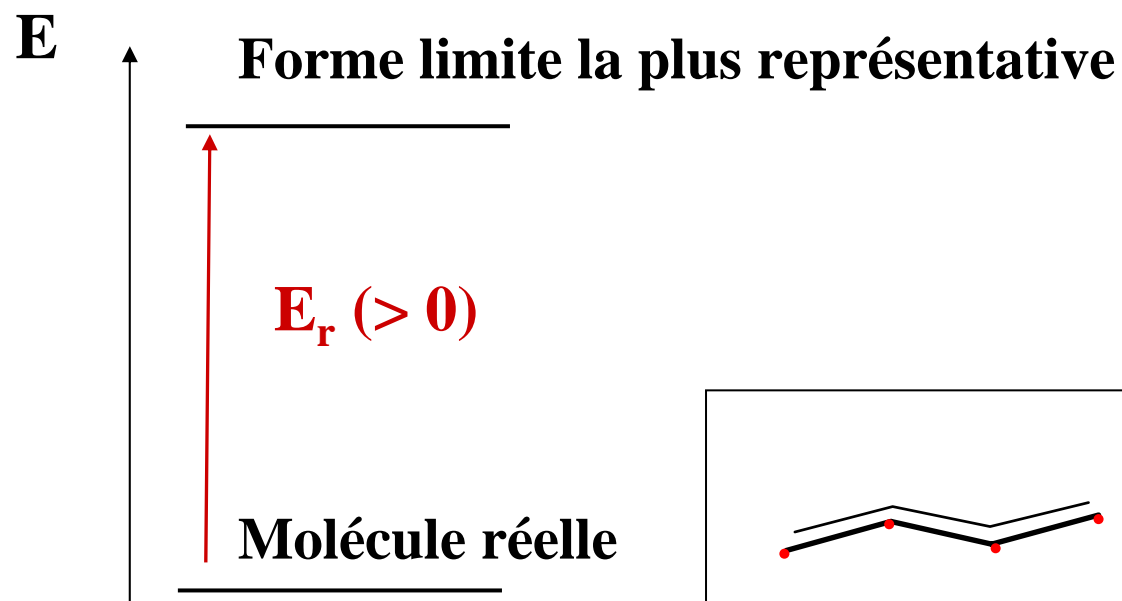


- Les deux atomes de C en bout de chaîne sont équivalents
- Molécule réelle : ensemble des formes limites, la seconde étant plus représentative (maximum de liaisons π)

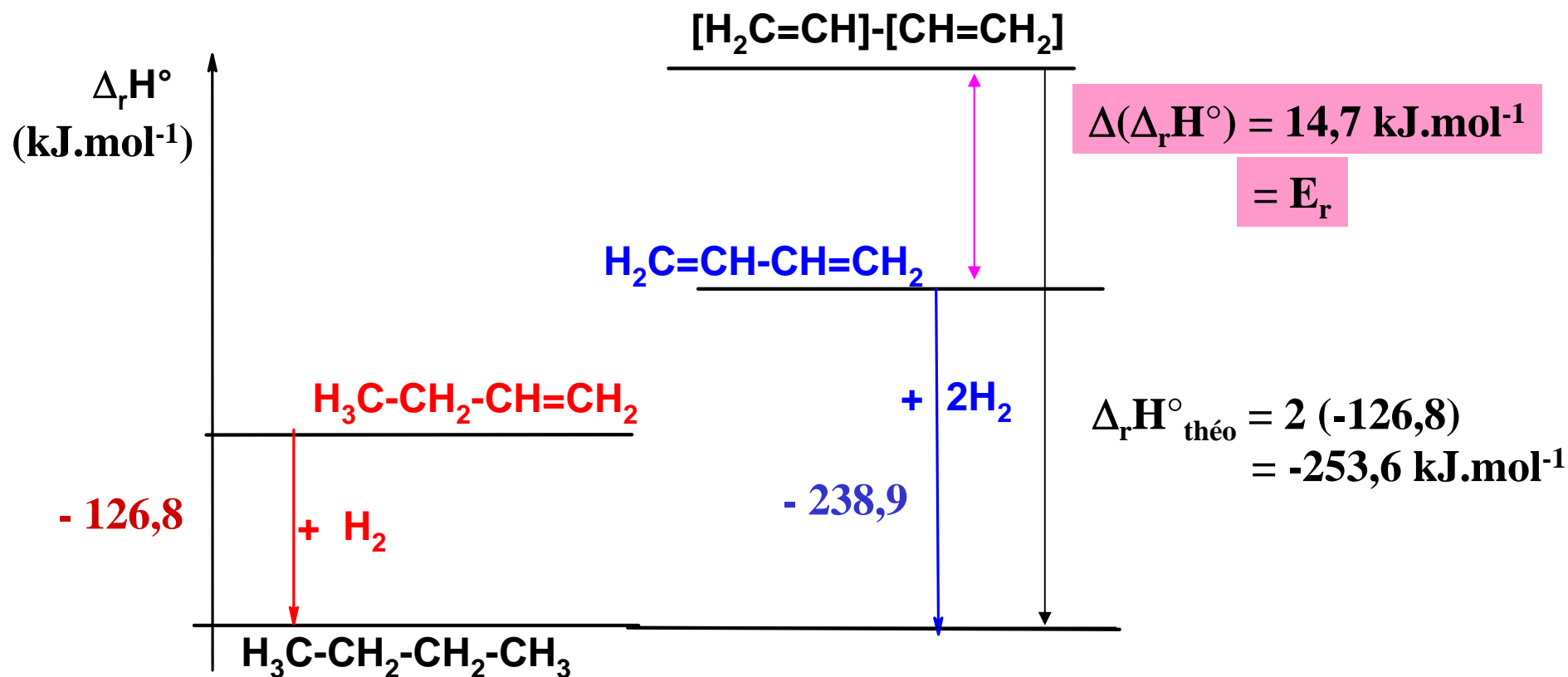
Conséquence de la délocalisation des e⁻ : stabilisation de l'édifice ⇒ énergie de résonance

$$E_r = E (\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2) - E (\dots \longleftrightarrow \dots \longleftrightarrow \dots)$$

$$= 14,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

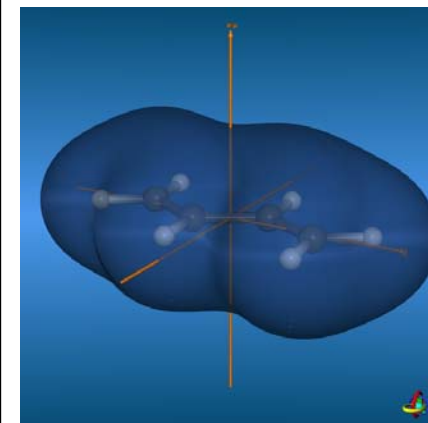
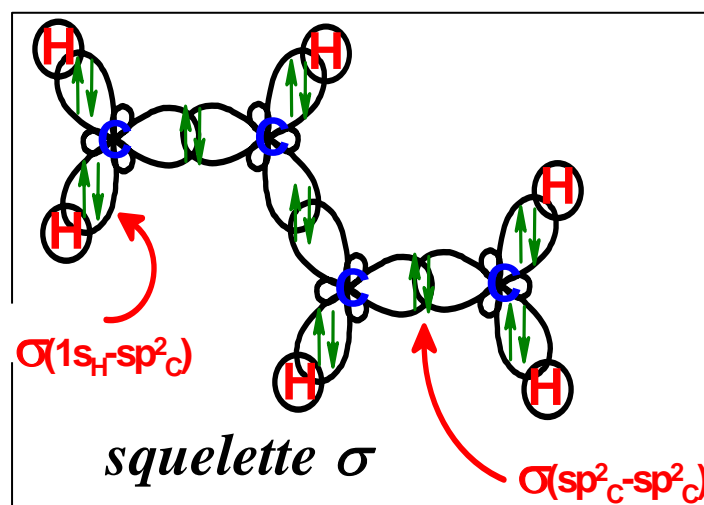
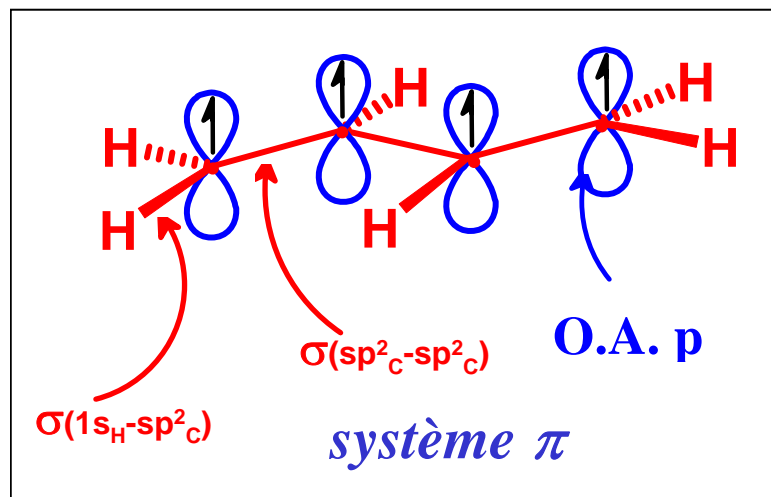
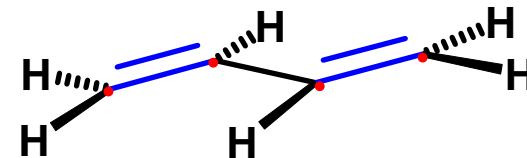


Les énergies de résonance peuvent être évaluées à partir d'enthalpies d'hydrogénation (accessibles expérimentalement)

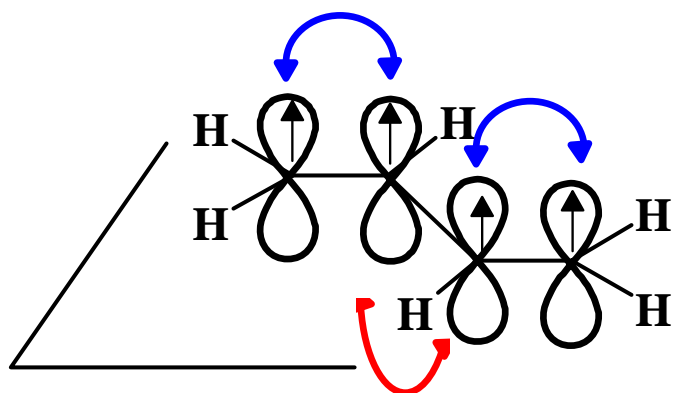


Rem : $E_r \cong$ **dizaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** pour une stabilisation uniquement due à la résonance

2^{ème} approche du système π : **OM délocalisées**
squelette σ = atomes C (sp^2) et H (1S)



*Densité
électronique*

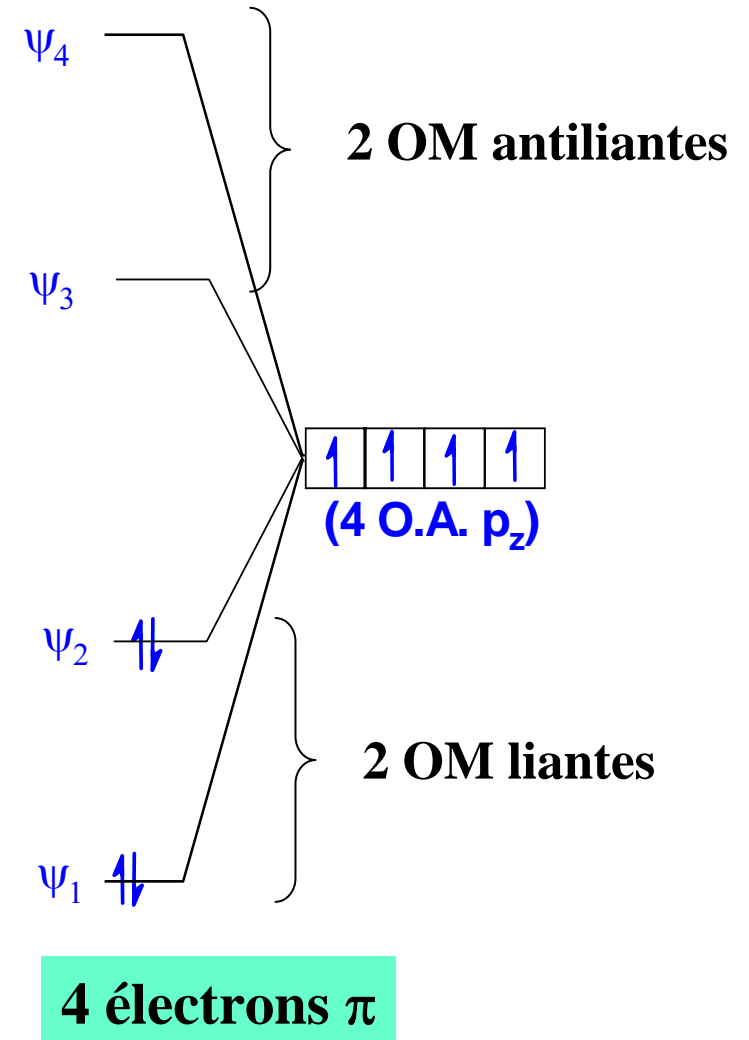
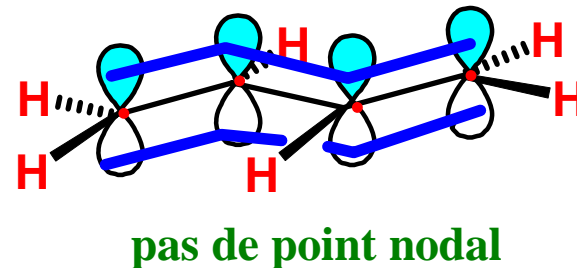
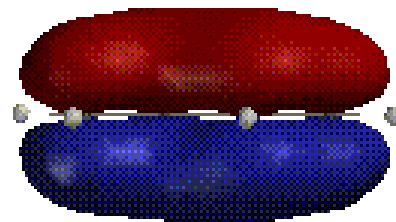
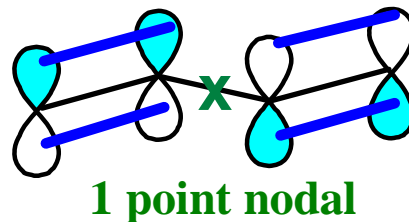
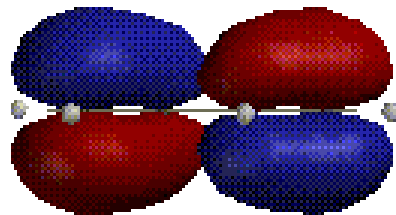
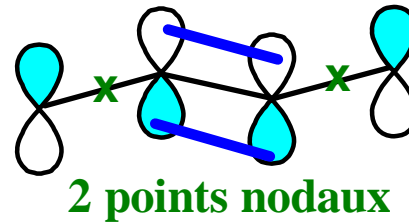
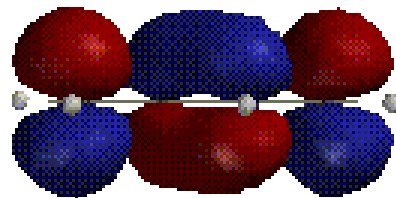
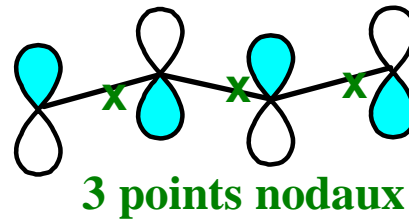
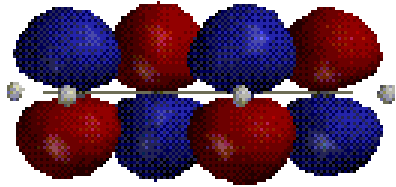
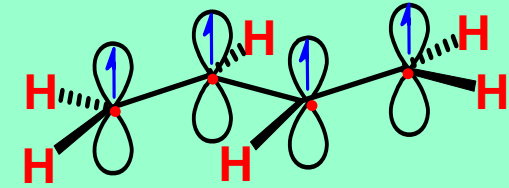


\Rightarrow **OM du système π délocalisées**
 sur l'ensemble de la molécule

\Rightarrow Gain de stabilité \cong **énergie de résonance**
 (= de délocalisation)

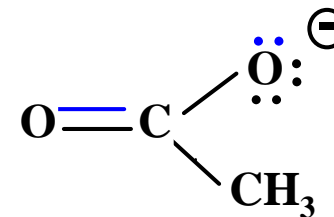
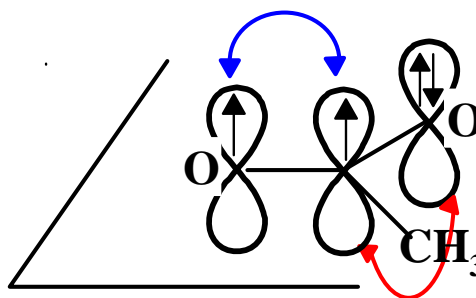
\Rightarrow **Interactions latérales** supplémentaires dues à la conjugaison

OM délocalisées occupées par les électrons π = combinaison linéaire des 4 OA p :



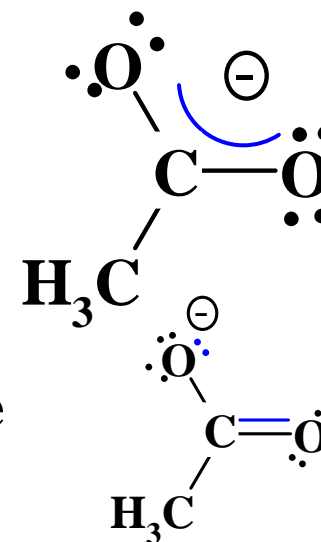
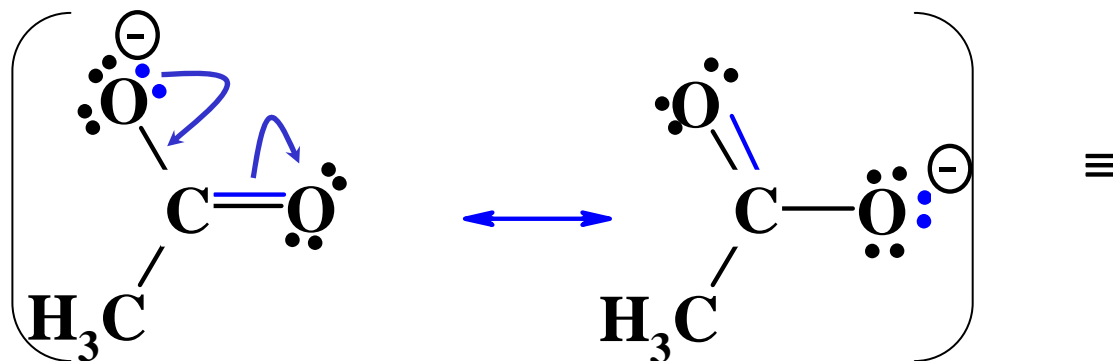
* l'ion acétate

OM délocalisées



OM localisées + résonance

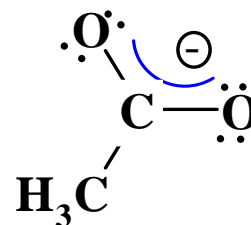
Interaction latérale supplémentaire



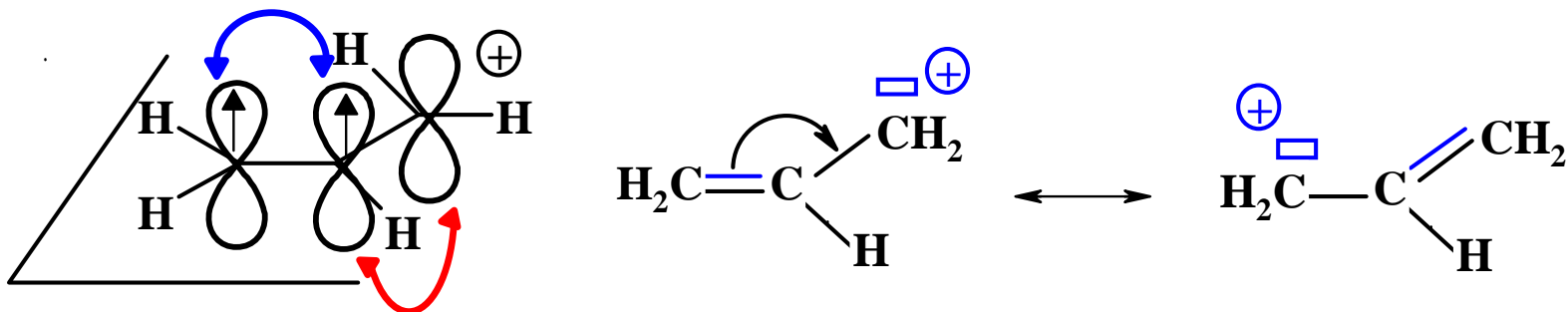
E ↑ Forme limite la plus représentative

E_r

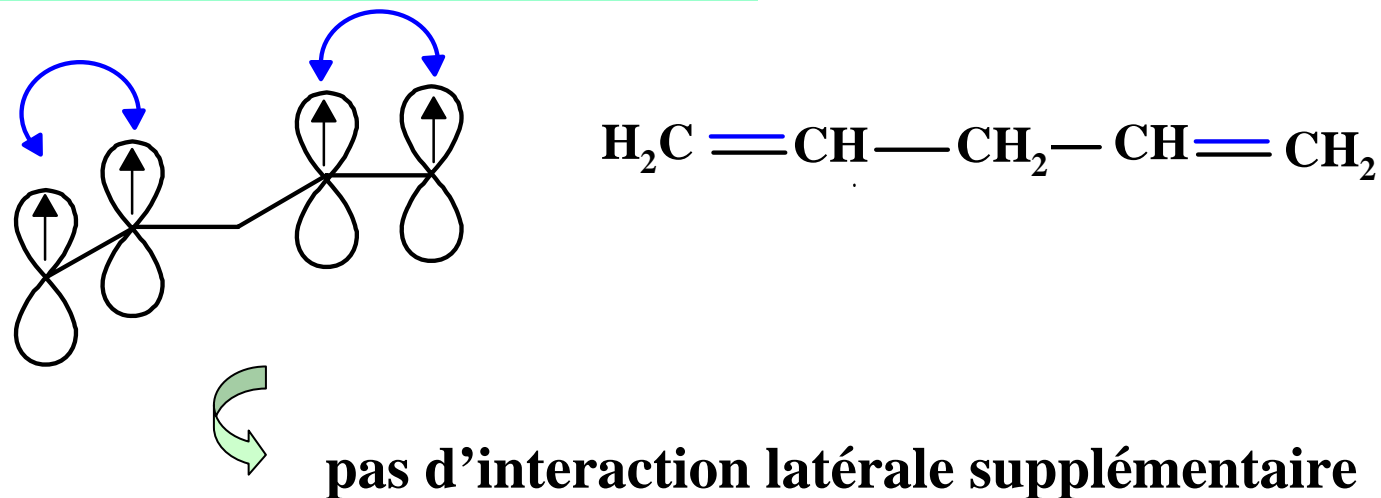
Molécule réelle



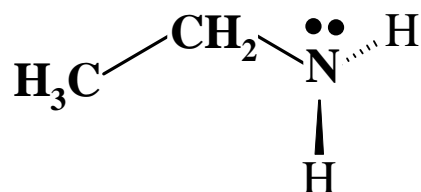
* carbocation allylique



* le penta-1,4-diène n'est pas conjugué

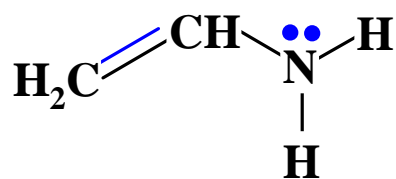


*



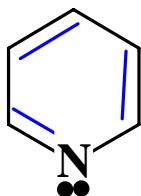
→ Molécule **non conjuguée**, géométrie AL_3E_1
 ⇒ **hybridation sp^3** pour l'azote

*



→ Molécule **conjuguée**, plane ⇒ **hybridation sp^2** pour l'azote, le doublet étant dans une orbitale $p \perp$ au squelette σ

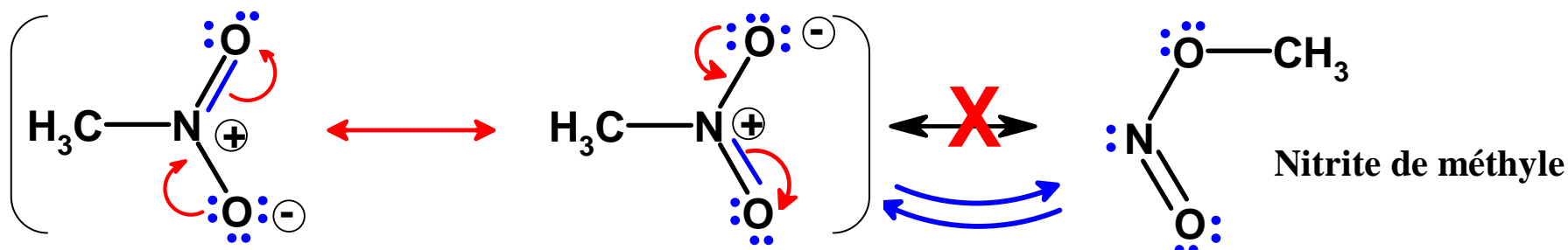
*



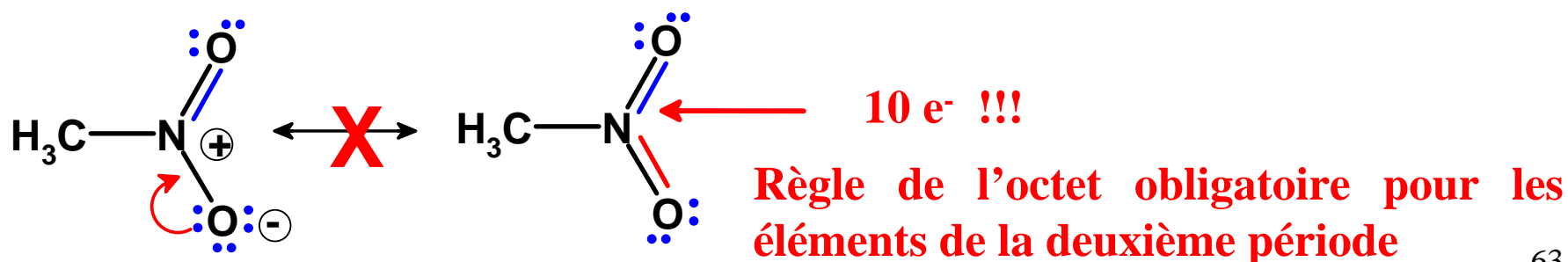
→ Molécule **conjuguée**, plane ⇒ **hybridation sp^2** pour l'azote, le doublet ne participant pas à la délocalisation car il est dans une **OM sp^2** appartenant au squelette σ

Règles de la mésomérie (résonance)

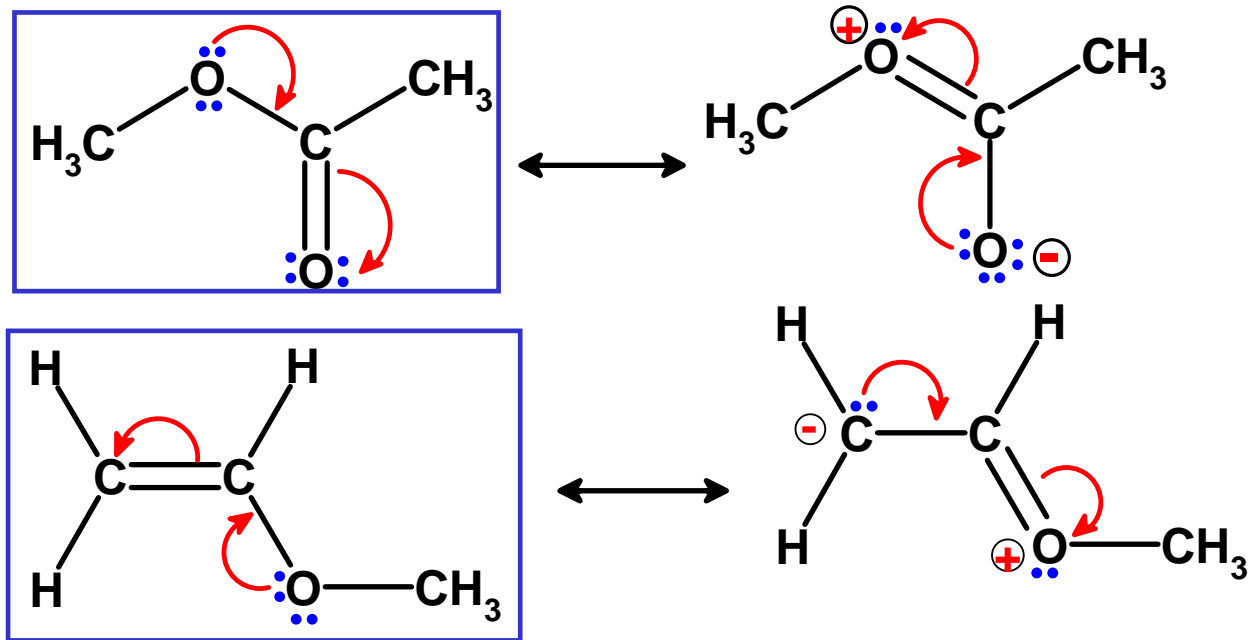
- La délocalisation des e^- π et p (résonance) se traduit dans le formalisme de Lewis par **l'écriture de différentes formes mésomères**.
- Chaque forme mésomère **représente** la même molécule, leur **contribution** à la description de la structure réelle n'est **pas toujours équivalente**.
 - **Position des atomes inchangée**
 - **Répartition électronique différente des e^- π et / ou p**



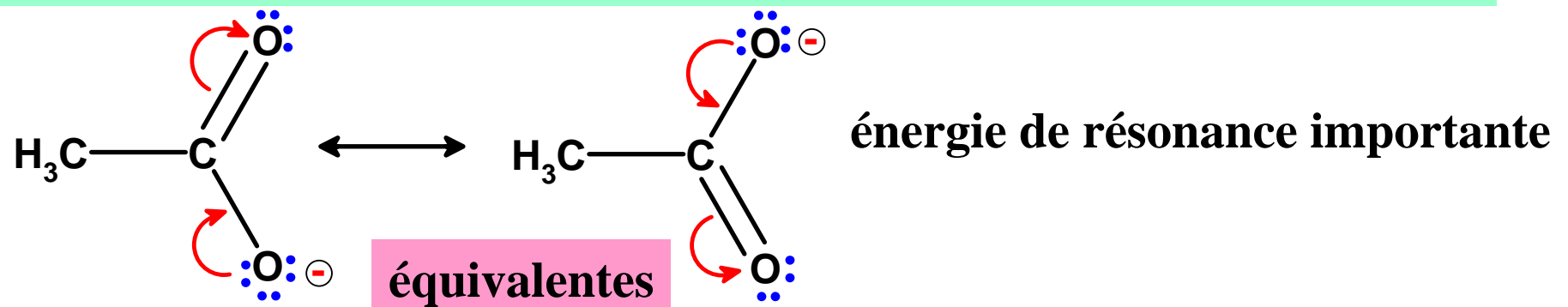
– **Seules les structures de Lewis « correctes » sont permises**



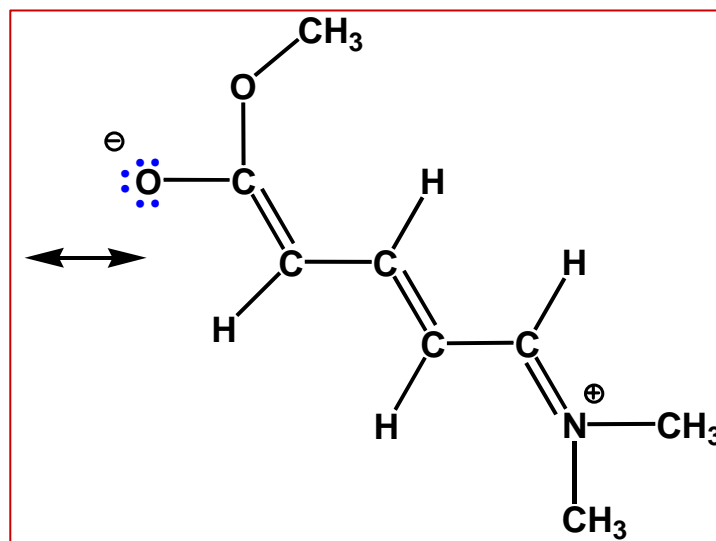
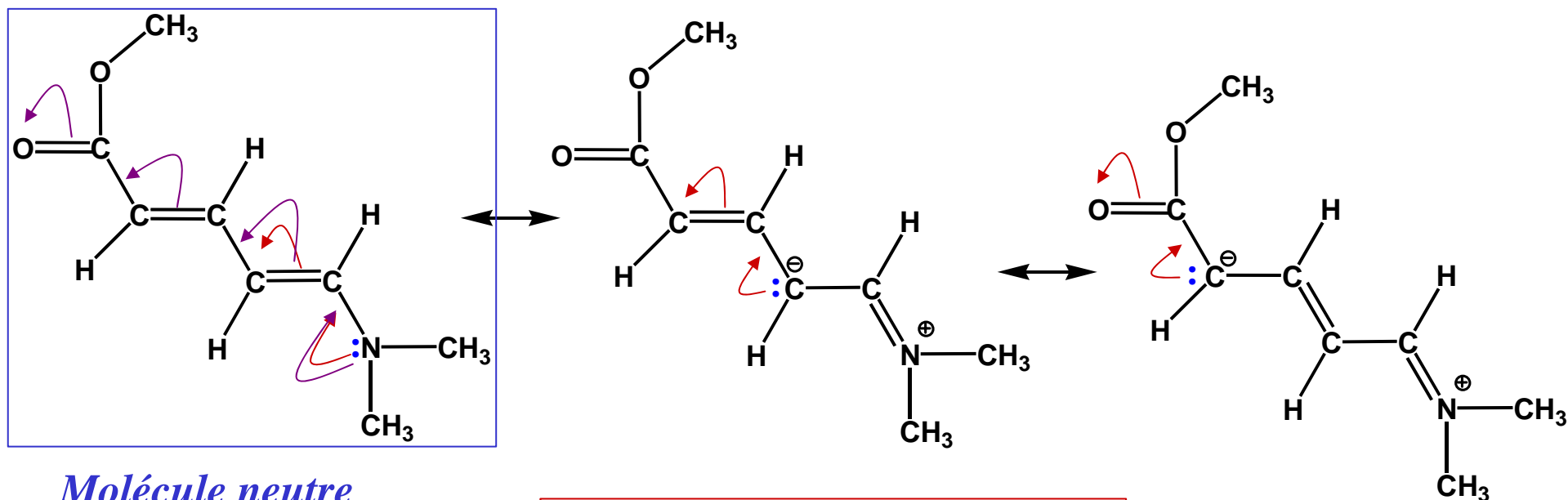
1 – Les formes neutres sont plus représentatives que les formes à séparation de charge



2 – Des formes mésomères équivalentes traduisent une stabilité accrue

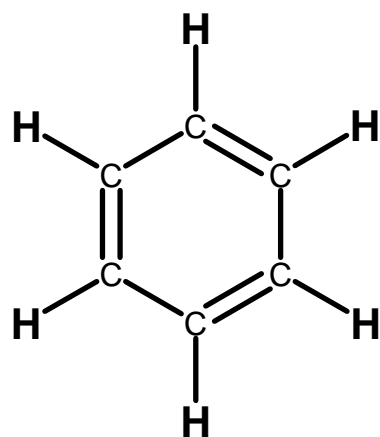


3 – La forme mésomère la plus représentative d'une molécule est celle qui correspond à la plus grande délocalisation d'un doublet et donc qui traduit le mieux la stabilisation par résonance:



Forme mésomère traduisant le mieux la grande délocalisation de la densité électronique

d) Benzène et molécules aromatiques



* Molécule plane = les 12 atomes dans le même plan

* 6 liaisons CC identiques $d_{CC} = 0,139 \text{ nm}$

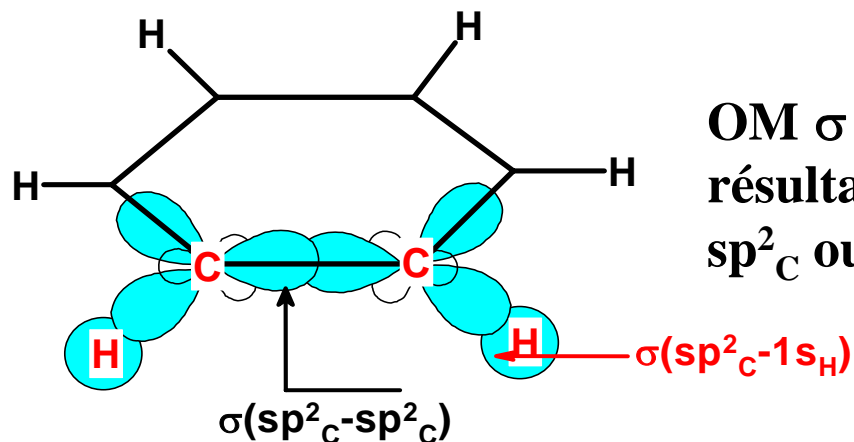
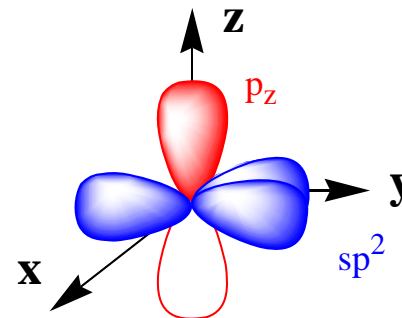
$$d_{C=C} < d_{CC(\text{benzène})} < d_{C-C} \\ (0,134 < 0,139 < 0,154 \text{ nm})$$

* Angles de valence = $120^\circ \Rightarrow \text{C}(sp^2)$

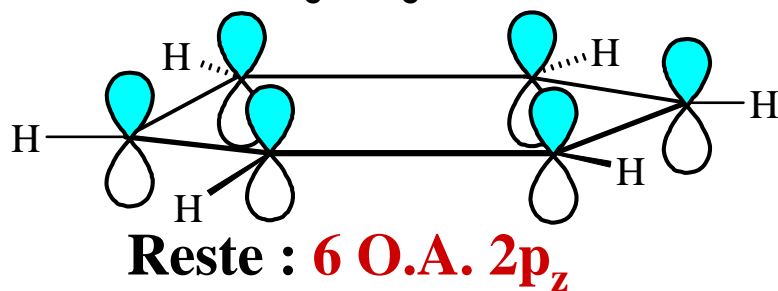
Cette seule représentation de Lewis ne reflète pas toutes ces caractéristiques

i) Description par des O.M. délocalisées :

Chaque atome de C (AL_3) est hybridé sp^2 :
4 e^- dans la couche de valence

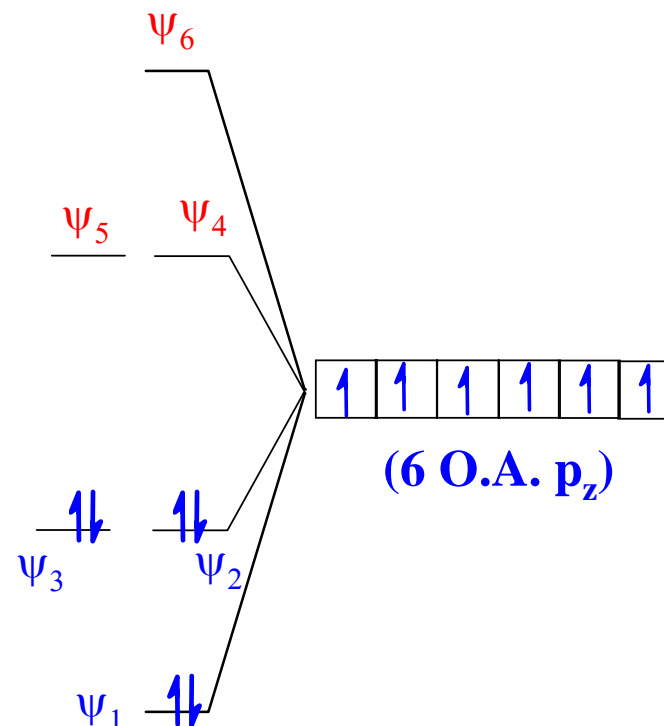


OM σ localisées entre les atomes concernés
résultant d'interaction axiale entre 2 OA
 sp^2_C ou 1 OA sp^2_C et $1s_H$

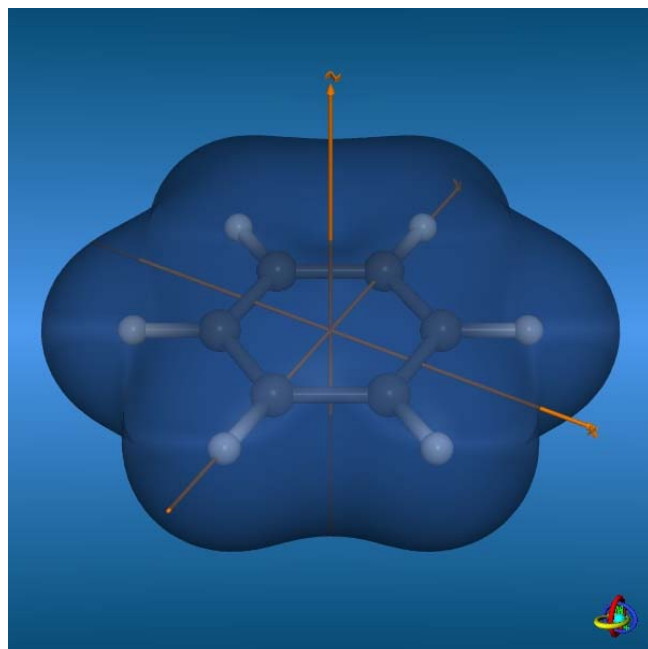


↓ C.L.

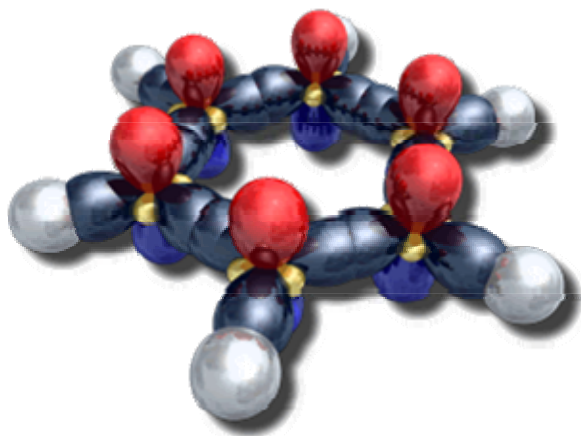
3 OM liantes + 3 OM antiliantes
DELOCALISEES sur les 6 atomes
de carbone



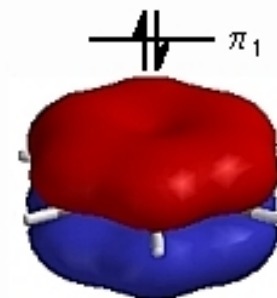
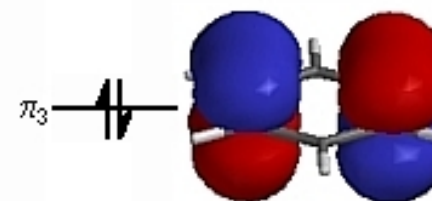
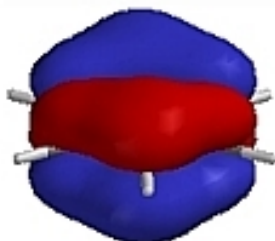
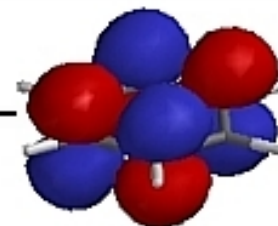
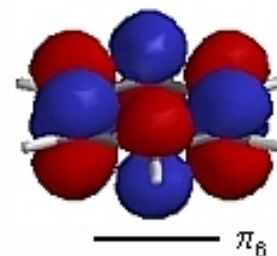
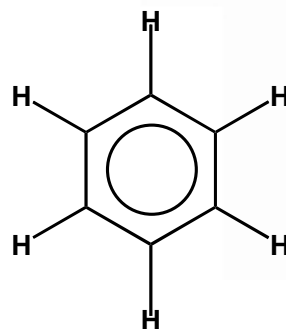
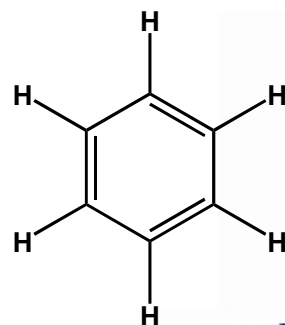
BENZENE



Densité électronique

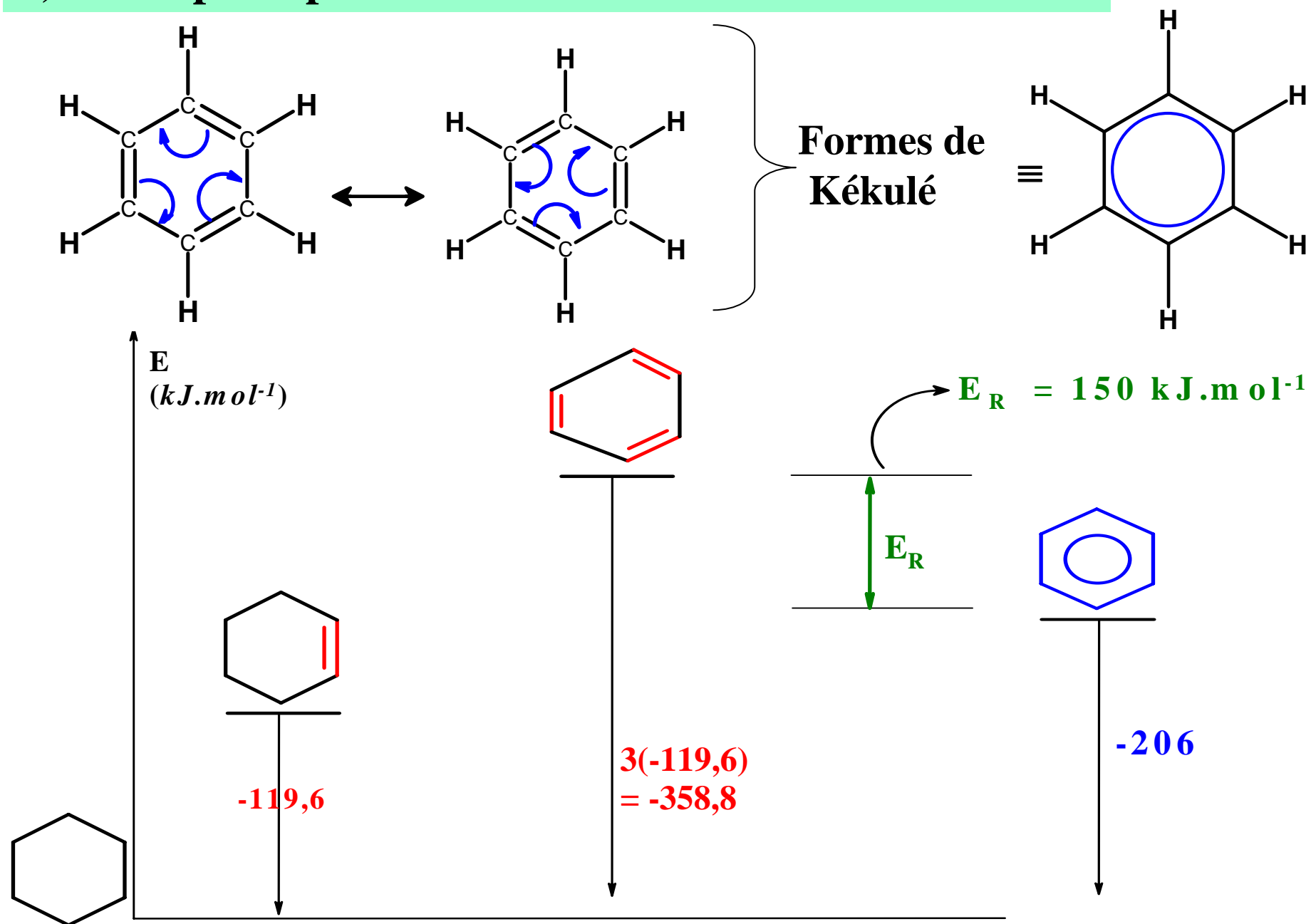


Orbitales atomiques



Orbitales moléculaires

ii) Description par des O.M. π localisées + mésomérie :



E_R trop importante pour ne résulter que de la conjugaison

\Rightarrow Aromaticité

Règle de Hückel

Un composé (molécule ou ion) est aromatique s'il présente :

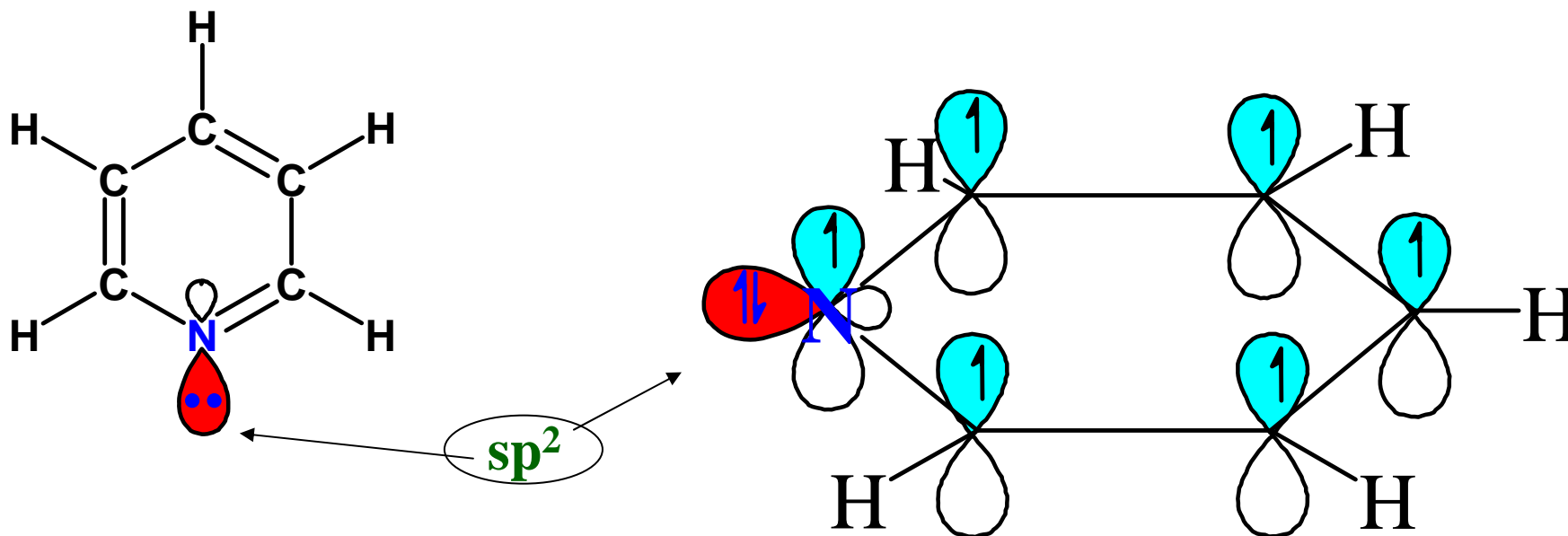
- * un (mono)cycle
 - * un squelette σ plan
 - * un système conjugué comportant $(4n + 2) e^-$ avec $n = 0, 1, 2 \dots$
- délocalisables \equiv recouvrement des orbitales π et p sans discontinuité

Propriétés des composés aromatiques

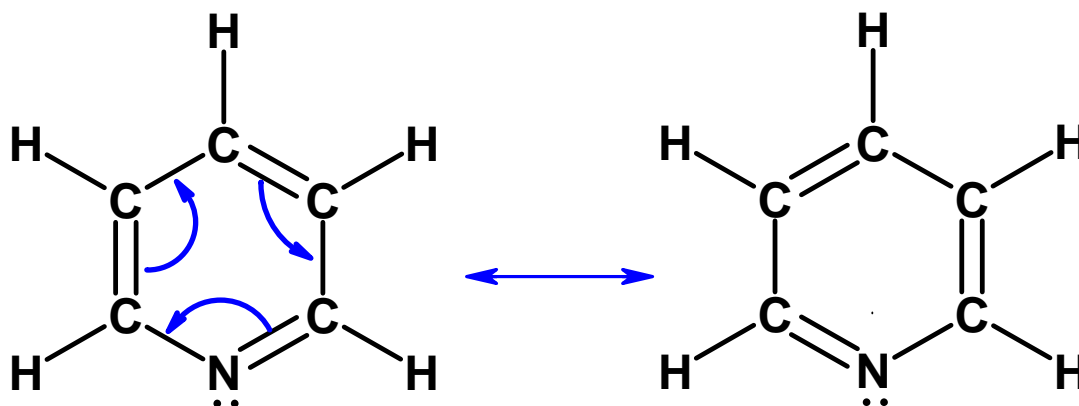
- * Energie de résonance importante (souvent de l'ordre de la centaine de kJ.mol^{-1}) \Rightarrow grande stabilité
- * Relativement faible réactivité chimique

Exemples : HETEROAROMATIQUES

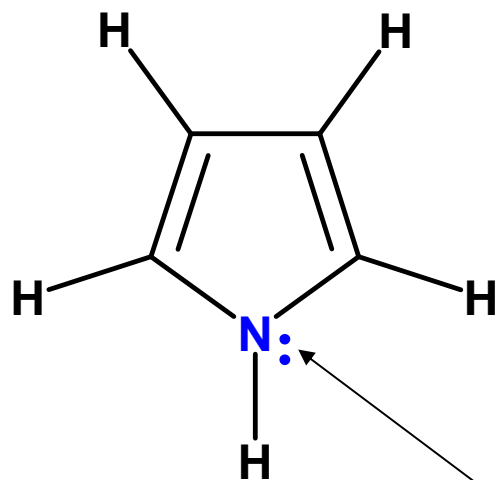
1 - Pyridine



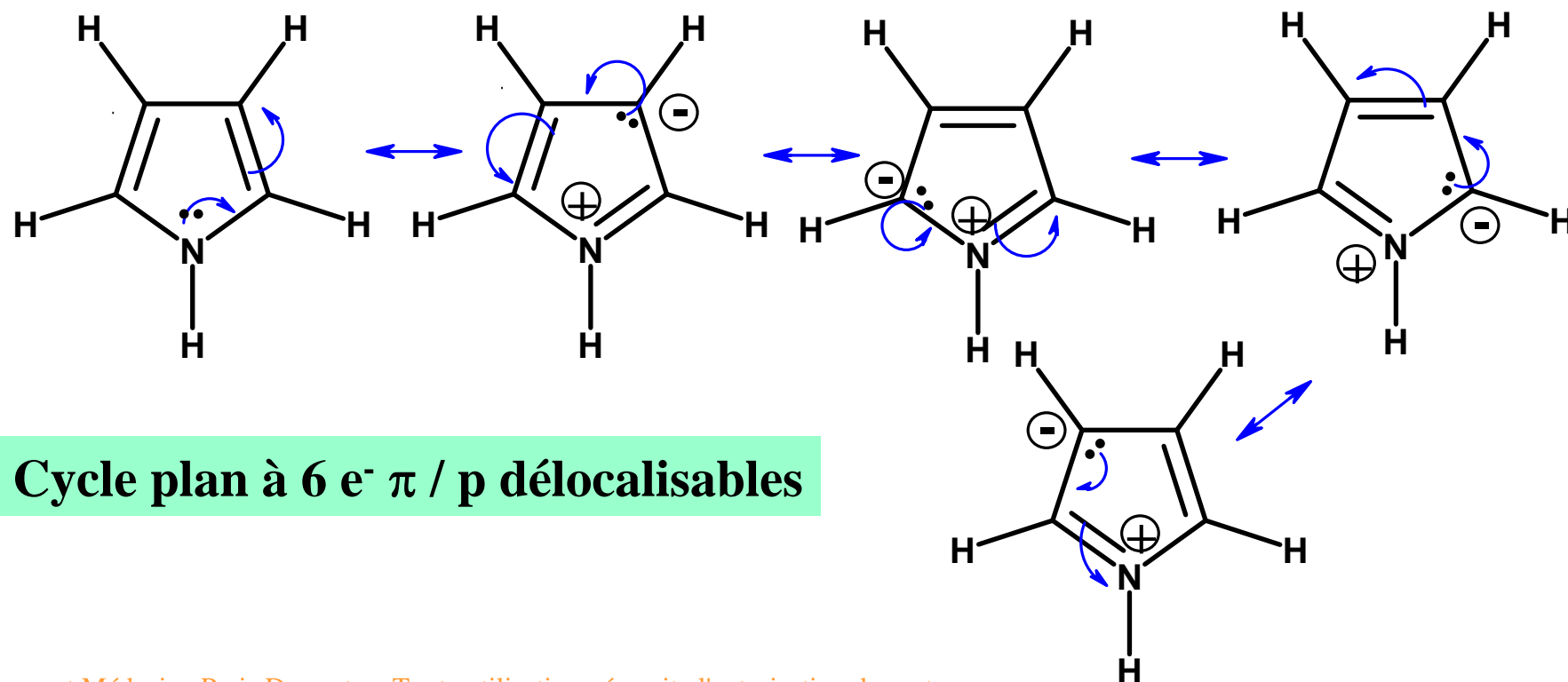
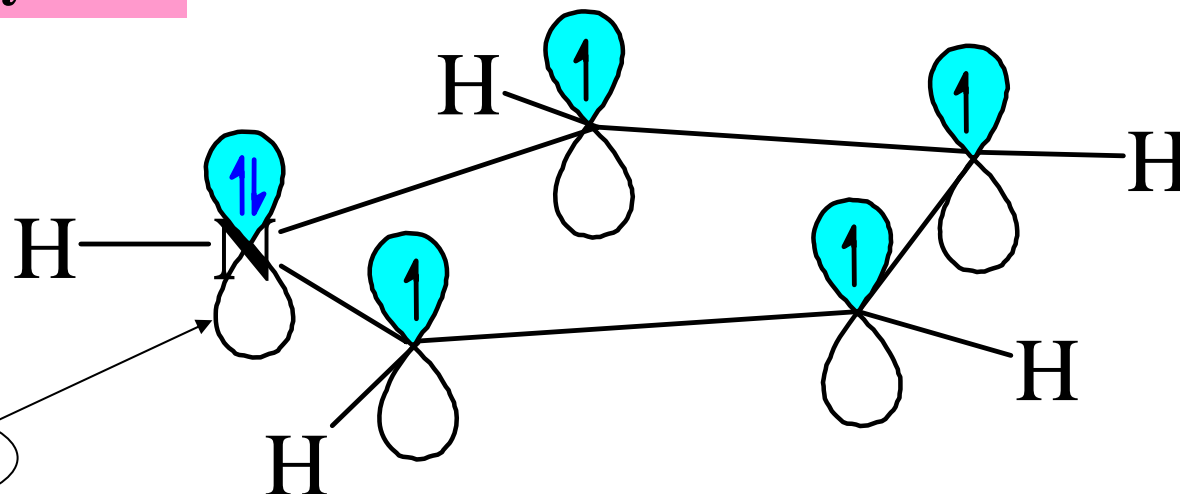
Cycle plan à 6 e^- π délocalisables



2 - Pyrrole

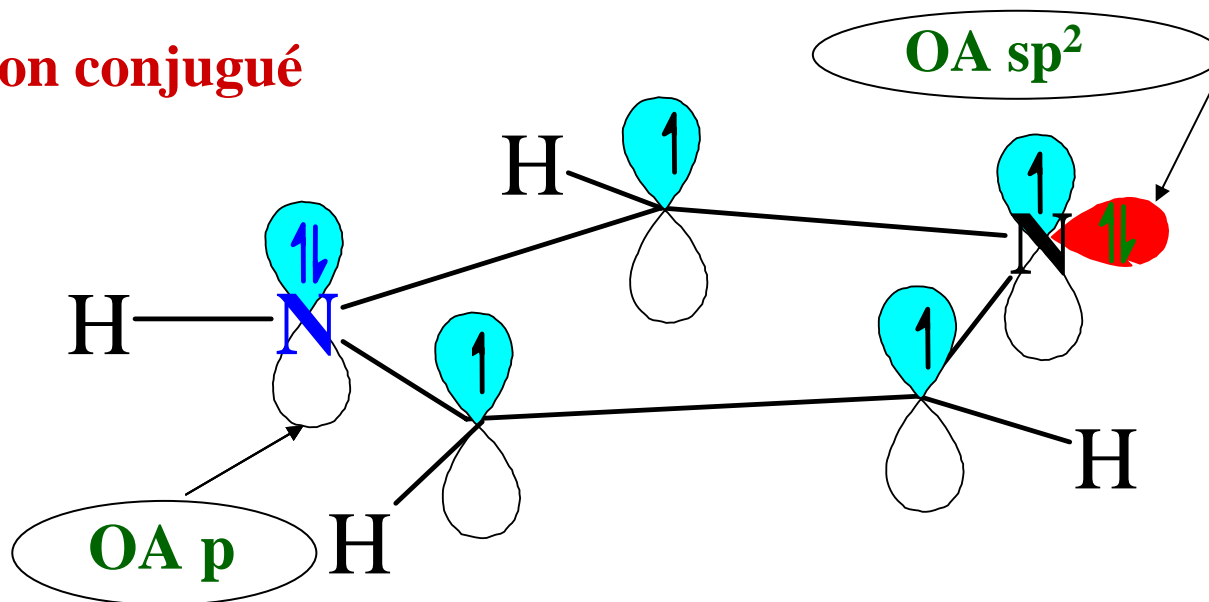
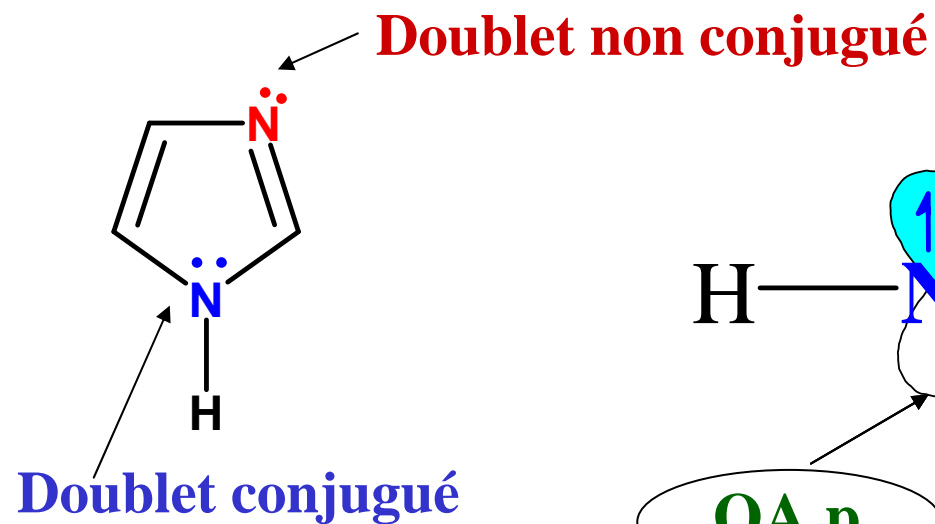


OA p

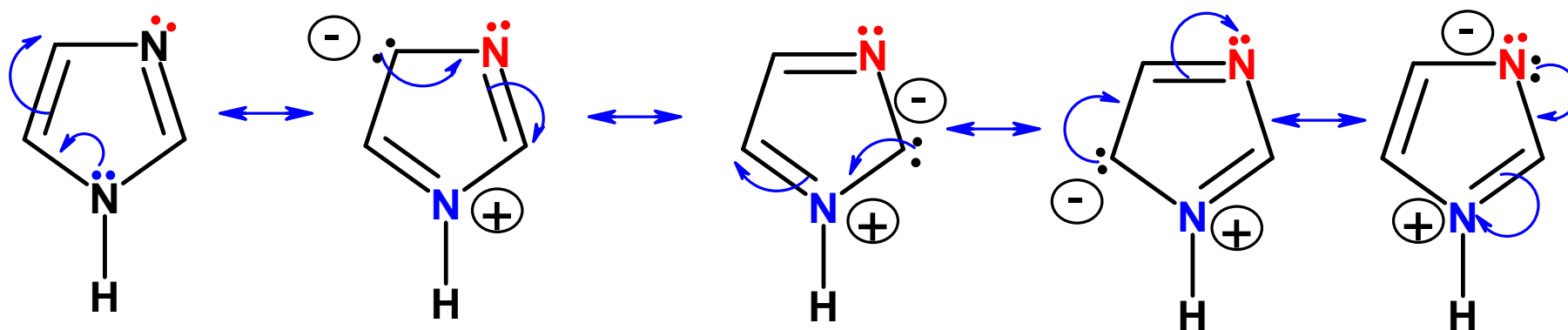


Cycle plan à 6 e⁻ π / p délocalisables

3 - Imidazole

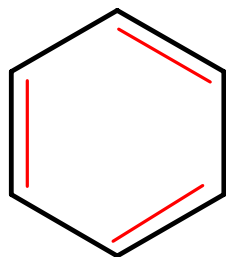


Cycle plan à 6 e^- π / p délocalisables

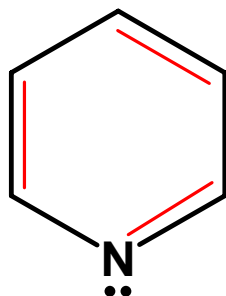


COMPOSES AROMATIQUES (*Energie de résonance en kJ.mol⁻¹*)

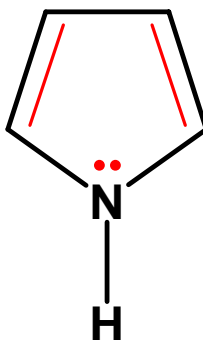
n = 1



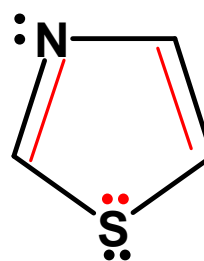
BENZENE
(150)



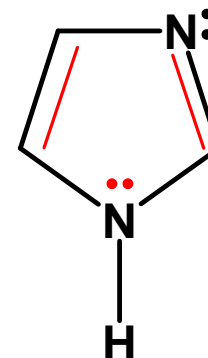
PYRIDINE



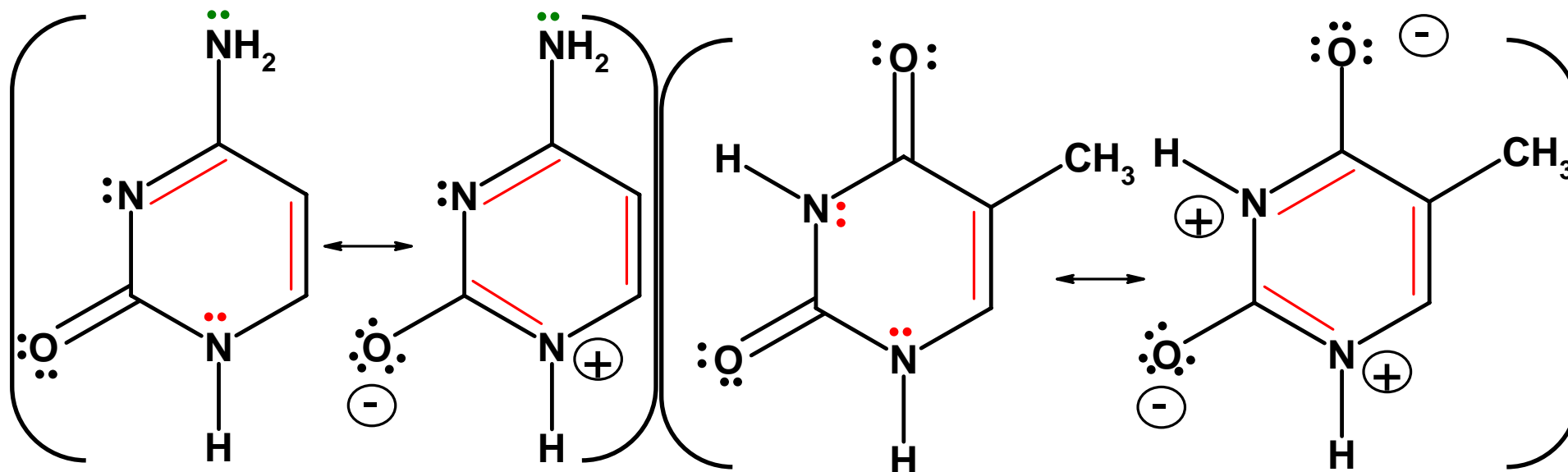
PYRROLE



THIAZOLE



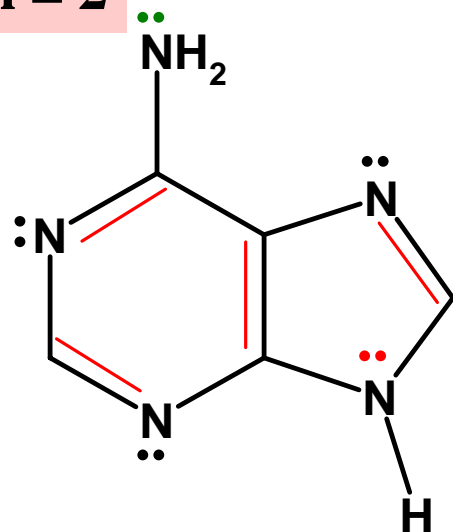
IMIDAZOLE



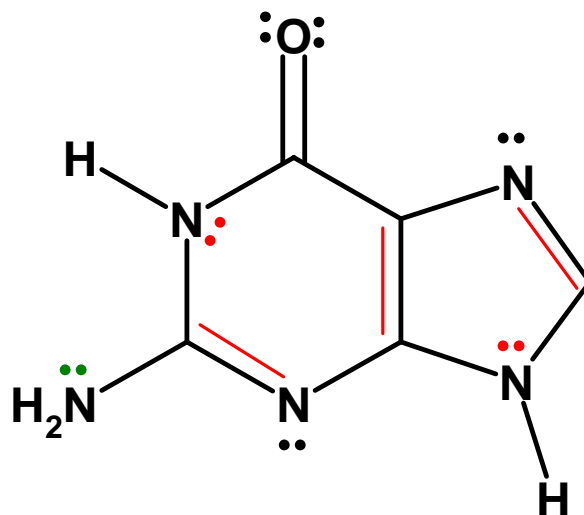
CYTOSINE (171)

THYMINE (154)

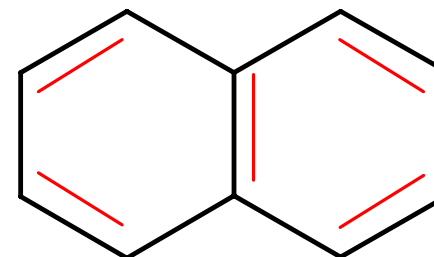
n = 2



ADENINE
(292)

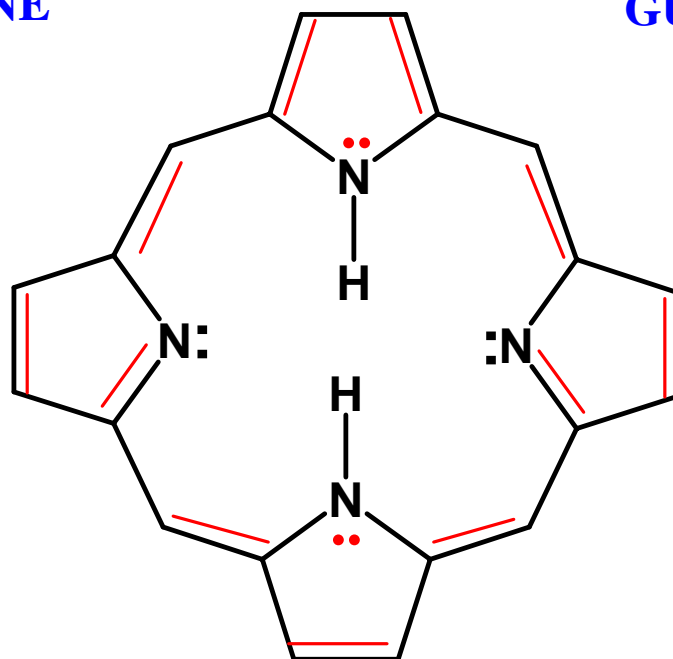


GUANINE
(288)



NAPHTALENE
(255)

n = 6

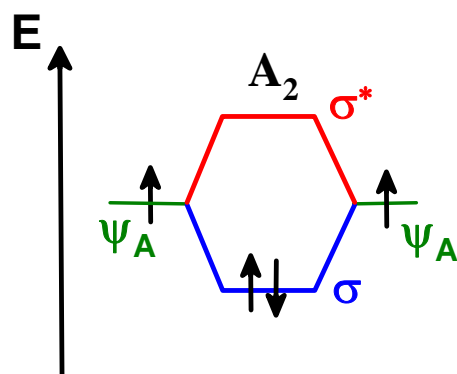


PORPHYRINE
 $26 e^- \pi$

II.3 – Polarisation des liaisons

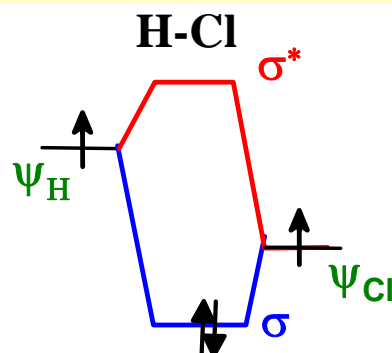
Résulte d'une différence d'électronégativité entre 2 atomes liés

liaison covalente
non polarisée

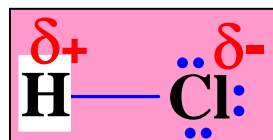


liaison covalente
polarisée (ex H-Cl)

$EN(Cl) > EN(H)$



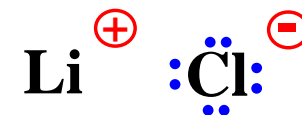
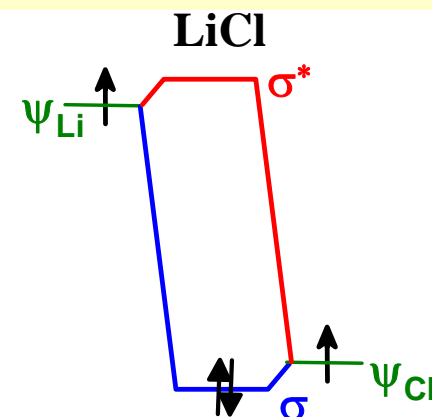
e^- « plus proches »
de Cl que de H



Caractère ionique partiel ($0 < \delta < 1$)

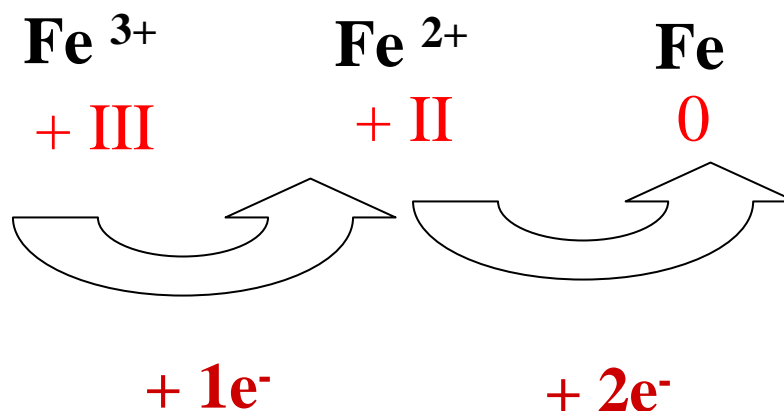
cas limite:
liaison ionique
(ex LiCl)

$EN(Cl) \gg EN(Li)$



II.3.1 Degré d'oxydation do

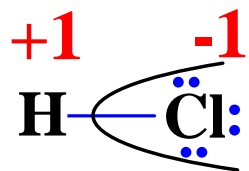
Atomes et ions : entier relatif représentant la **charge réelle** portée



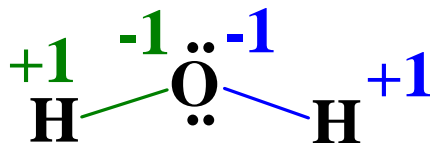
Edifices moléculaires : entier relatif représentant la **charge fictive** portée par un atome dans l'édifice

On compare les EN des atomes de chaque liaison (une double étant considérée comme 2 simples), on attribue un do partiel de -1 à l'atome le plus électronégatif de la liaison et de +1 à celui le moins électronégatif.

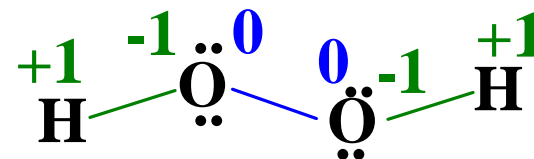
Le do de l'atome est la somme de ses do partiels



$$\Rightarrow \text{do}(\text{H}) = \text{I} \\ \text{do}(\text{Cl}) = -\text{I}$$



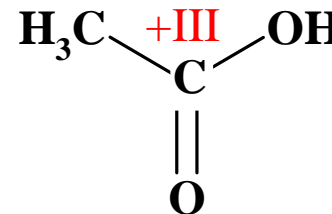
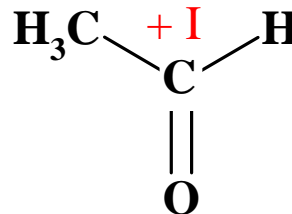
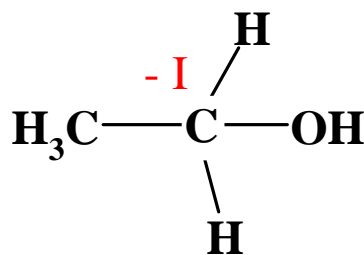
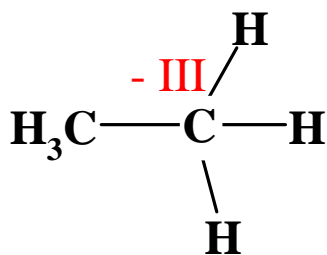
$$\Rightarrow \text{do}(\text{H}) = \text{I} \\ \text{do}(\text{O}) = -1 -1 = -\text{II}$$



$$\Rightarrow \text{do}(\text{H}) = \text{I} \\ \text{do}(\text{O}) = -1 -0 = -\text{I}$$

Rem : la somme des do des atomes est égale à la charge globale de l'édifice

Degré d'oxydation du carbone pour quelques molécules organiques :



$$\text{EN}(\text{H}) = 2,1$$

$$-2e^-$$

$$-2e^-$$

$$-2e^-$$

$$\text{EN}(\text{C}) = 2,5$$

II.3.2 Moment dipolaire μ

• Polarité d'une liaison covalente

Différence d'électronégativité entre atomes liés

\Rightarrow Déformation du nuage électronique de liaison

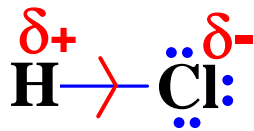
\Rightarrow **Moment dipolaire électrique permanent** $\vec{\mu}$

Ex :



molécule **apolaire**

$\mu = 0$



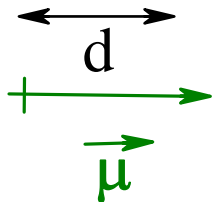
liaison **polarisée**



\Rightarrow direction: celle de la **liaison**

sens : de $+\delta e$ vers $-\delta e$ (pour chimistes)

norme : $\mu = \delta e \times d$



C.m peu adaptée

\Rightarrow **Debye D**

$\Rightarrow 1D = 3,33.10^{-30}$ C.m

$0 < \delta < 1$

$1,6.10^{-19}C$

(Caractère ionique)

Rem : liaison ionique = cas limite où $\delta = 1$



Ex : la série des halogénures d'hydrogène

| | $\mu \text{ (D)}$ |
|------------------------------|-------------------|
| $\text{H}-\ddot{\text{F}}:$ | 1,82 |
| $\text{H}-\ddot{\text{Cl}}:$ | 1,04 |
| $\text{H}-\ddot{\text{Br}}:$ | 0,79 |
| $\text{H}-\ddot{\text{I}}:$ | 0,38 |

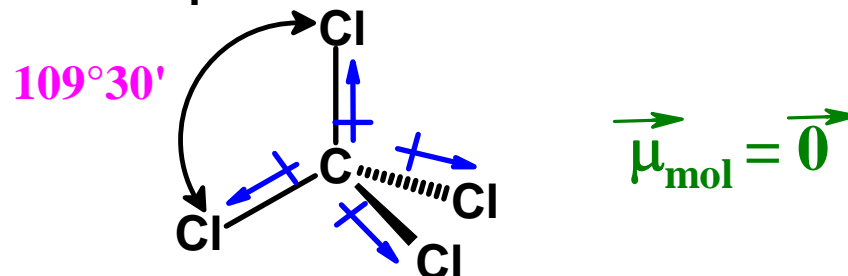
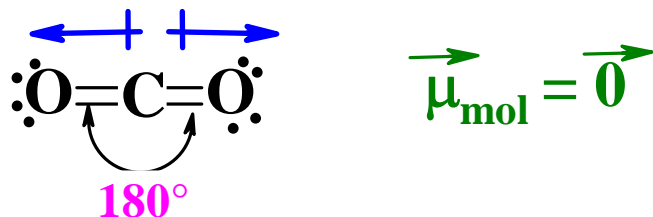
$\mu \searrow$ quand l'halogène est moins électronégatif

• Polarité d'une molécule

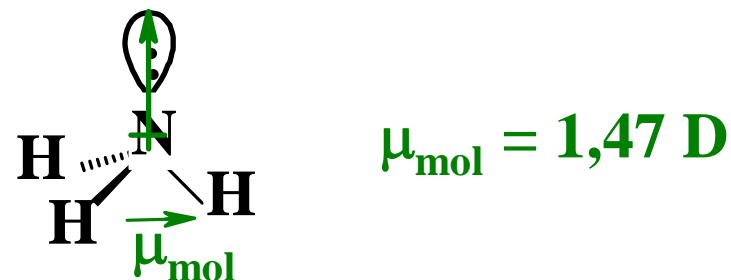
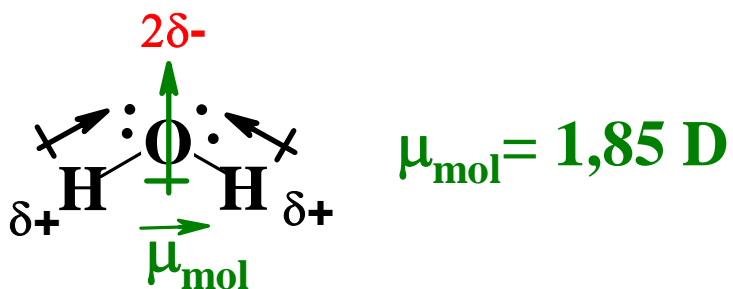
$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} = \sum \vec{\mu}_{\text{liaison}}$$

Il faut tenir compte de la structure spatiale de l'édifice

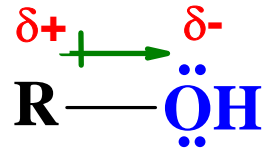
Ex de molécules apolaires



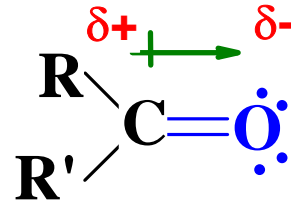
Ex de molécules polaires



- Polarité d'un groupement au sein d'une molécule

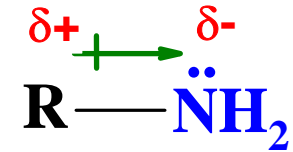


alcool



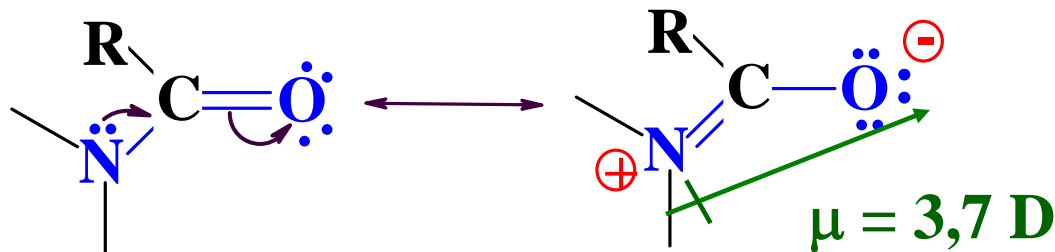
aldéhyde
cétone

$$\mu = 2,7 \text{ D}$$



amine

$$\mu = 1,2 \text{ D}$$



amide

particulièrement élevé

$$\mu = 3,7 \text{ D}$$

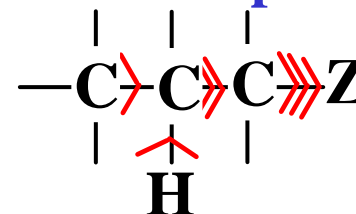
II.3.3 Effet inductif : I

→ Effet de **polarisation des liaisons σ** par un atome ou groupe d'atomes (noté Z)

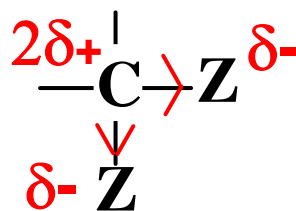
→ Symbolisé par la pointe d'une **flèche orientée vers l'atome le + électronégatif**



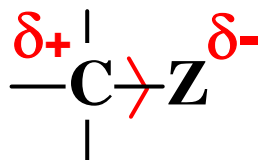
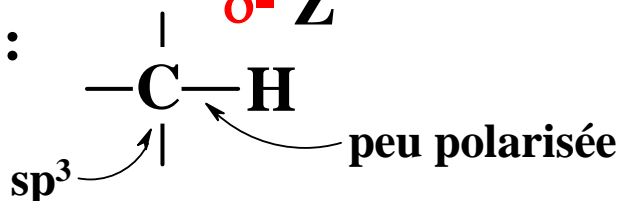
→ Se **transmet** de proche en proche, mais **s'atténue rapidement** (amorti au delà de 3 liaisons)



→ S'**additionne**

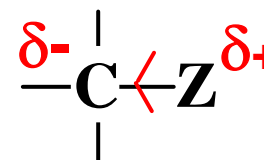


→ Référence :



Inductif attracteur -I

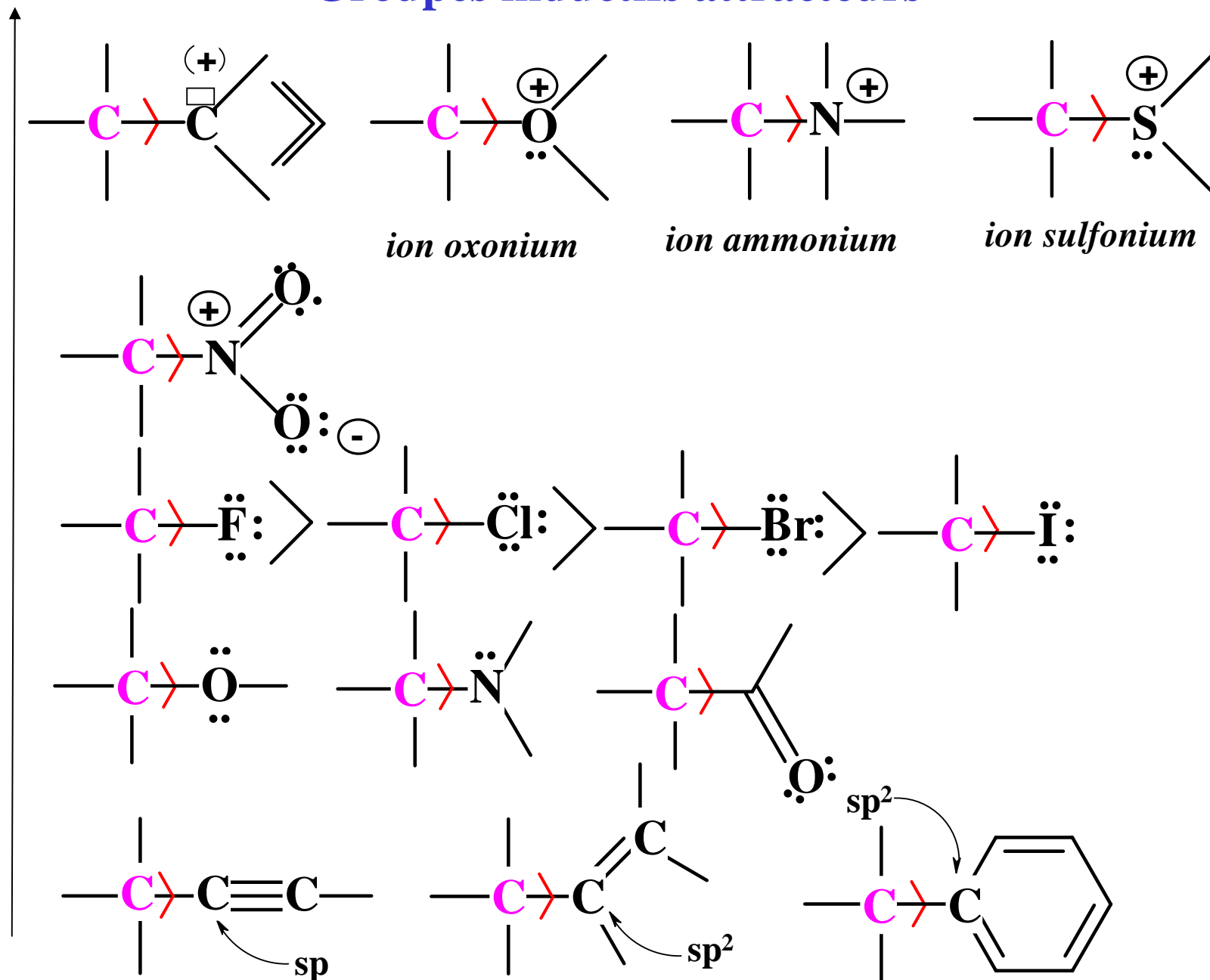
$\text{EN(Z)} > \text{EN(C)}$



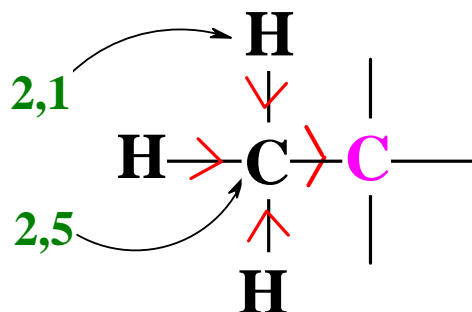
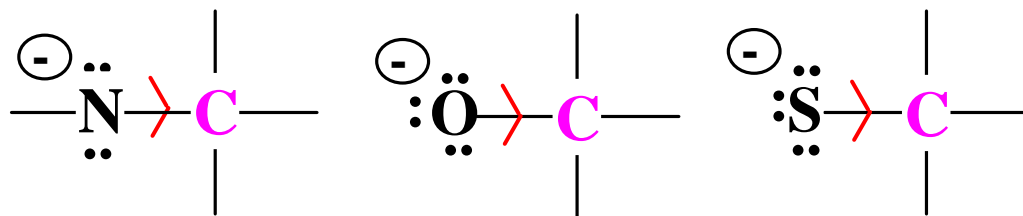
Inductif donneur +I

$\text{EN(Z)} < \text{EN(C)}$

Groupes inductifs attracteurs

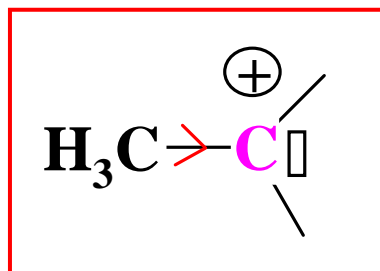


Groupes inductifs donneurs



∀ le groupe alkyle faiblement donneur

Effet plus important dans le cas d'une déficience électronique :

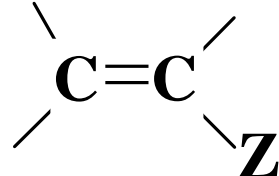


II.3.4 Effet mésomère : M

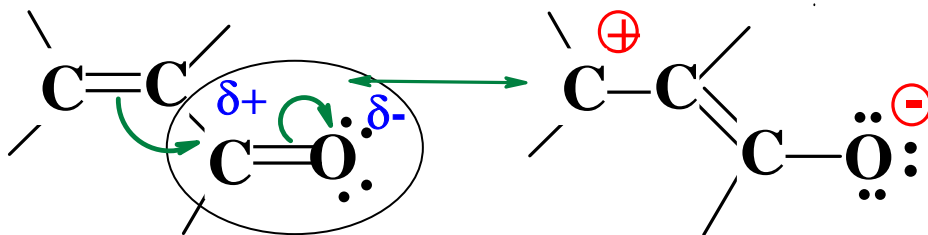
→ Effet de **polarisation d'un système π** par un atome ou groupe d'atomes \Rightarrow Nécessairement systèmes CONJUGUES

→ Symbolisé par une **flèche de déplacement d'un doublet d' e^-** 

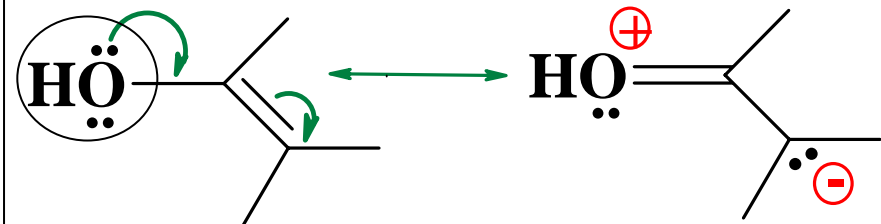
→ Peut se transmettre à l'ensemble d'une molécule

→ Se réfère à 

→ 2 types d'effet mésomère imposant le sens de la polarisation



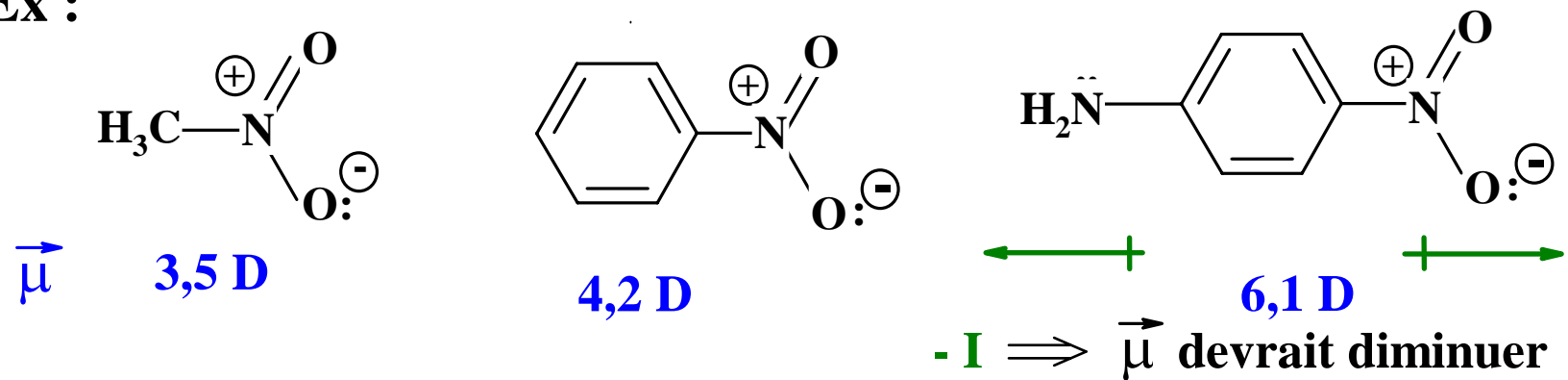
Mésomère accepteur -M



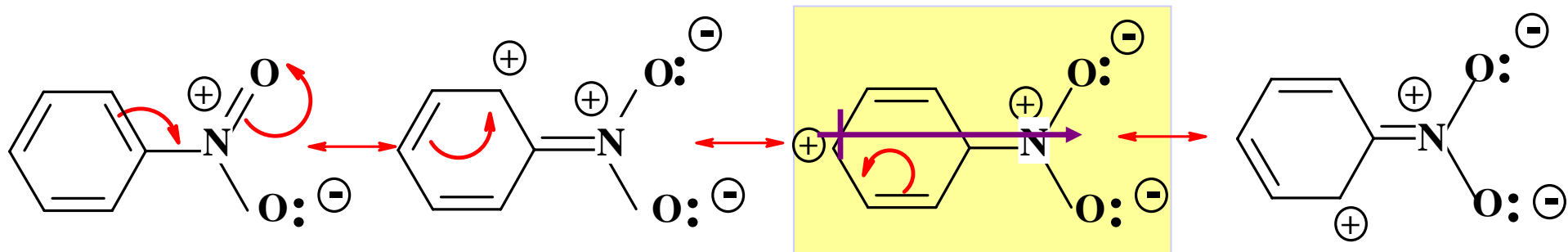
énol

Mésomère donneur +M

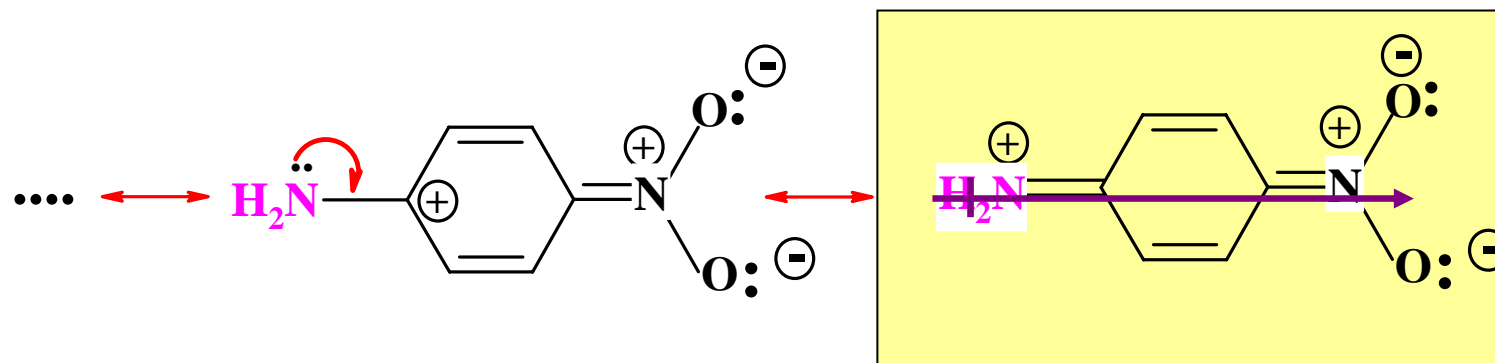
Ex :



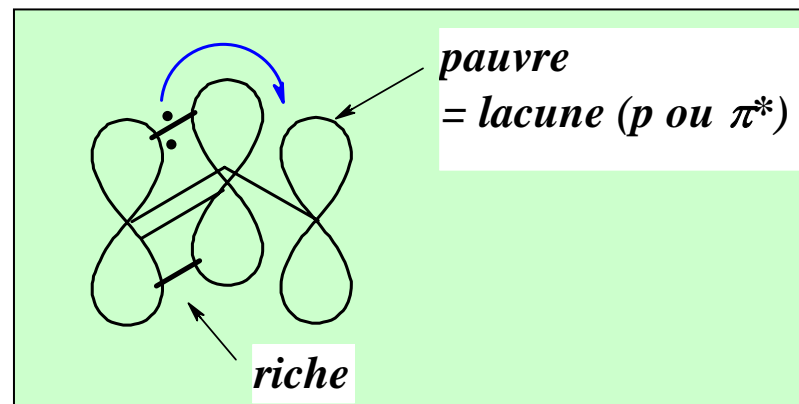
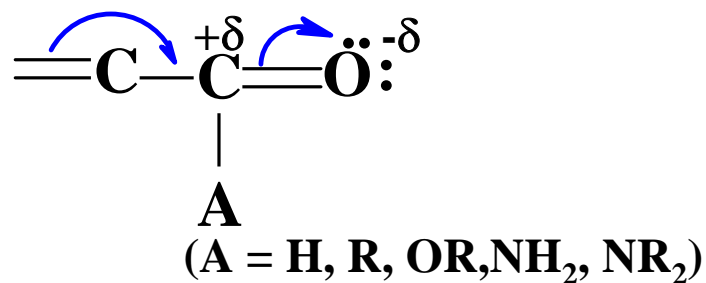
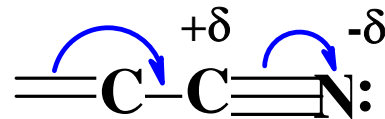
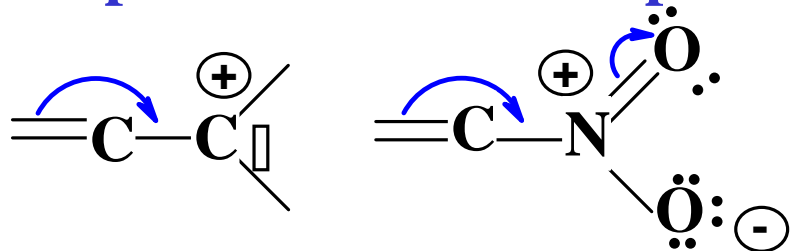
Effet mésomère – M du groupement NO_2



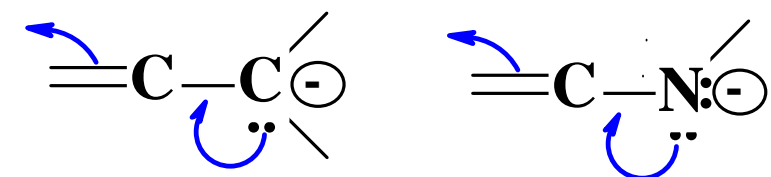
Effet mésomère – M du groupement NO_2 et + M pour le groupement NH_2



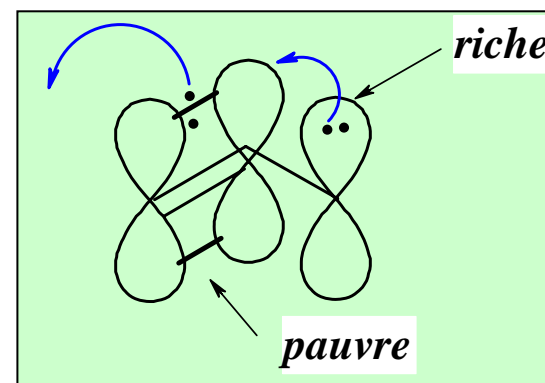
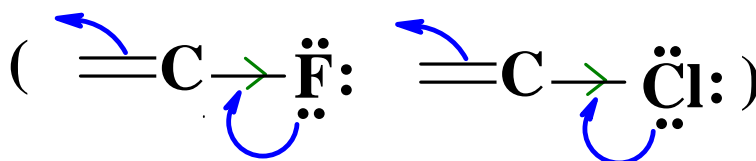
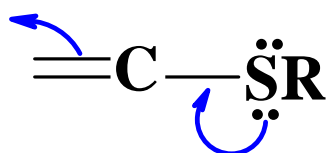
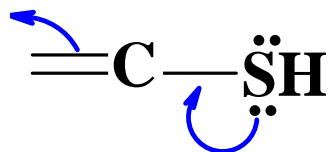
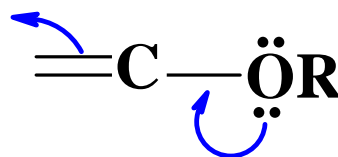
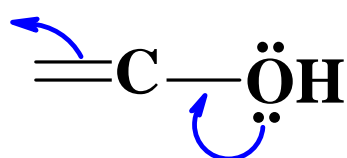
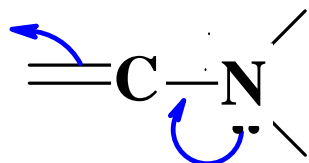
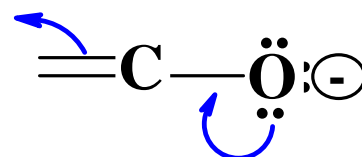
Groupes mésomères accepteurs



Groupes mésomères donneurs



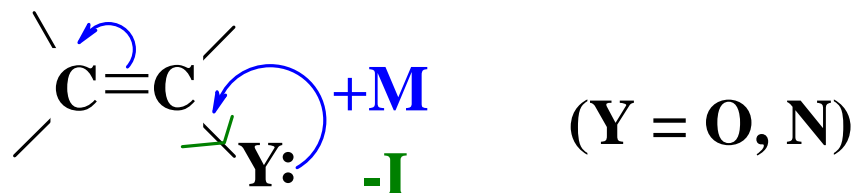
$\text{M} > \text{I}$



II.3.5 Effet électronique global

→ Résultante des effets **I** et **M**

→ Généralement l'effet **M** l'emporte ($e^- \pi$ plus mobiles que les $e^- \sigma$) sur l'effet **I**

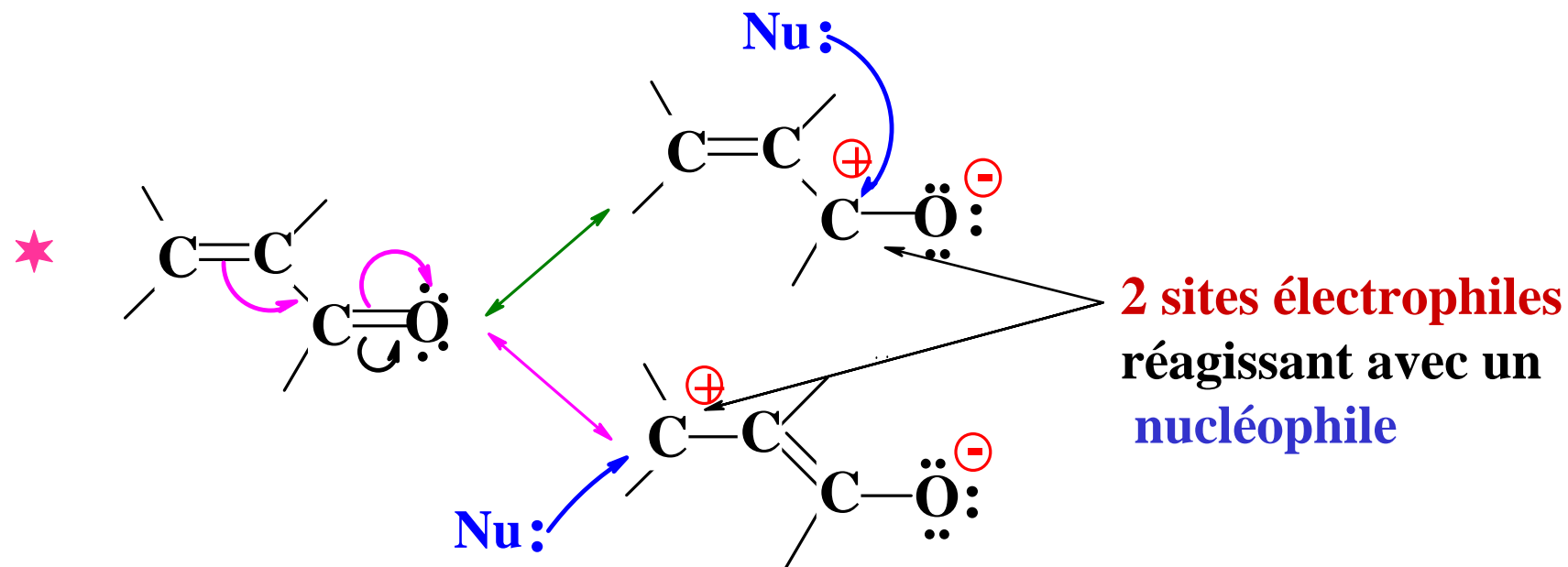


→ Effet **I** : courte distance; effet **M** : longue distance

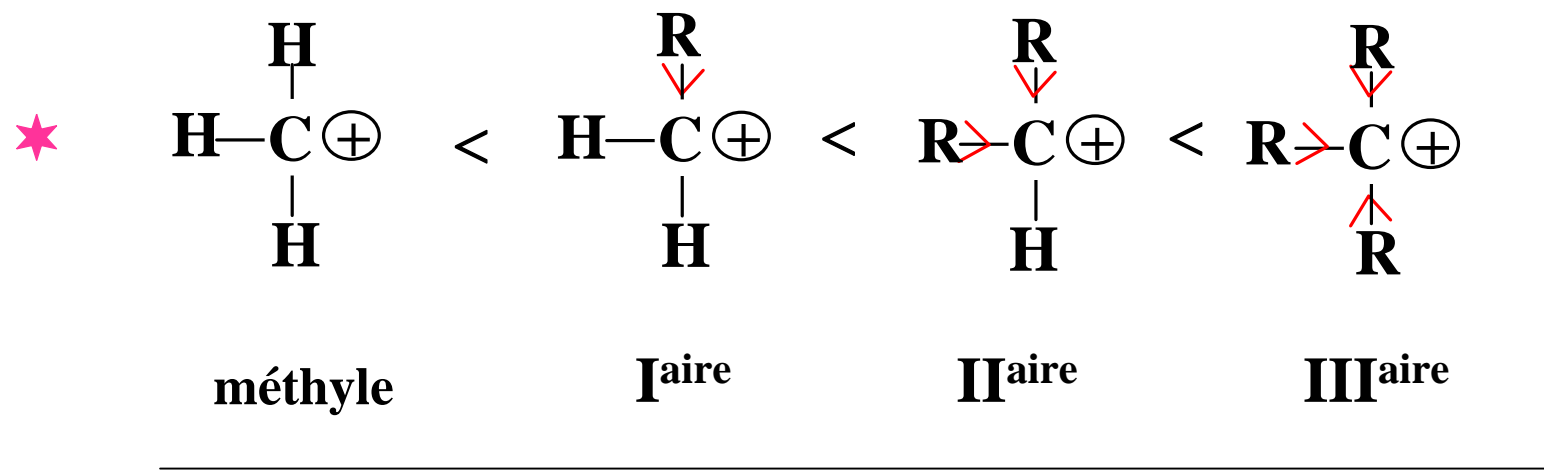
→ Pour un **halogène** l'effet **-I** l'emporte sur l'effet **+M**

II.3.6 Applications des effets électroniques

a) Réactivité en chimie organique

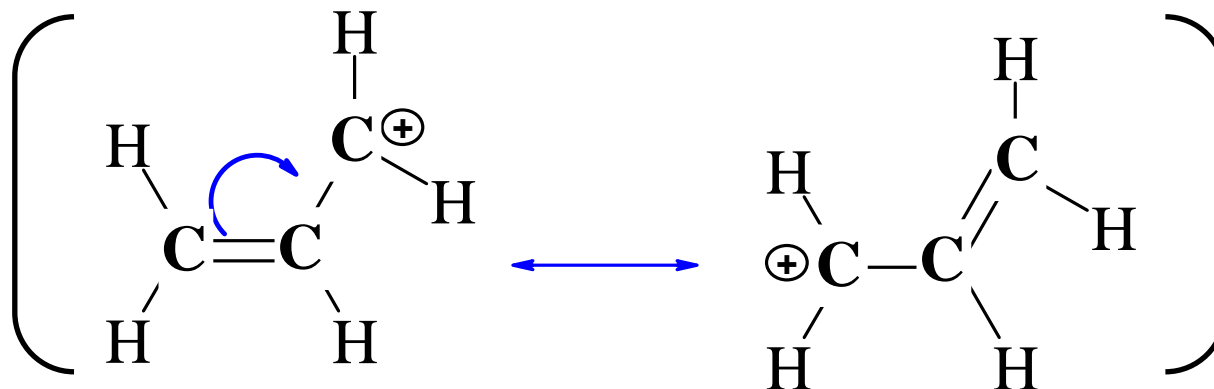


b) Stabilité des carbocations



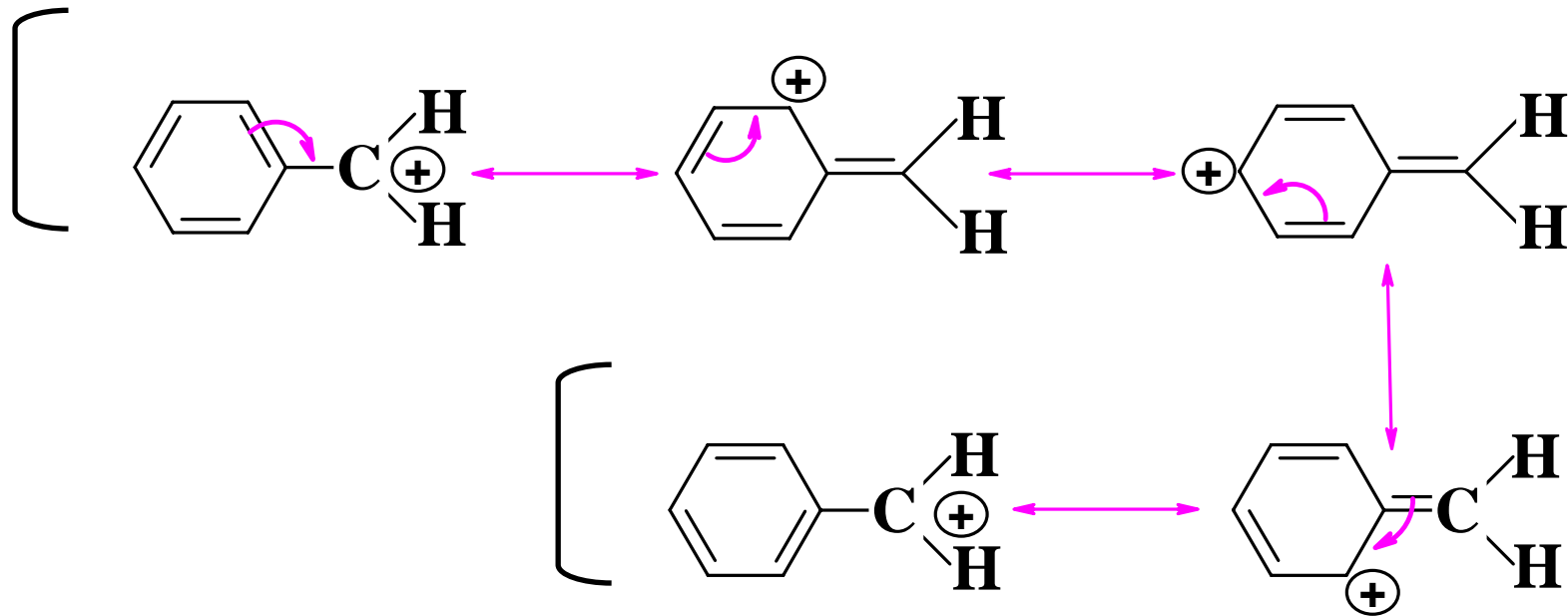
Stabilité ↗ par effet + **I additif** des groupements alkyles

★ Les carbocations conjugués sont stabilisés par **effet mésomère**

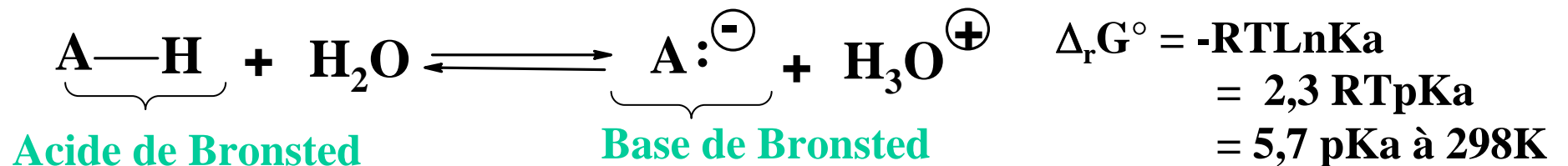


Carbocation **allylique** : 2 formes limites équivalentes

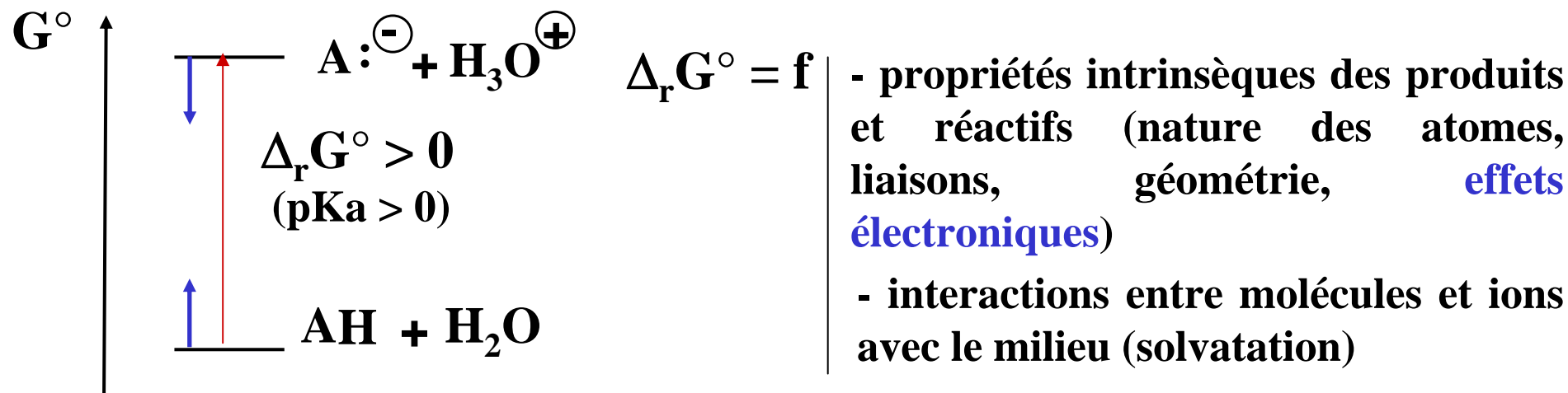
Carbocation benzylique



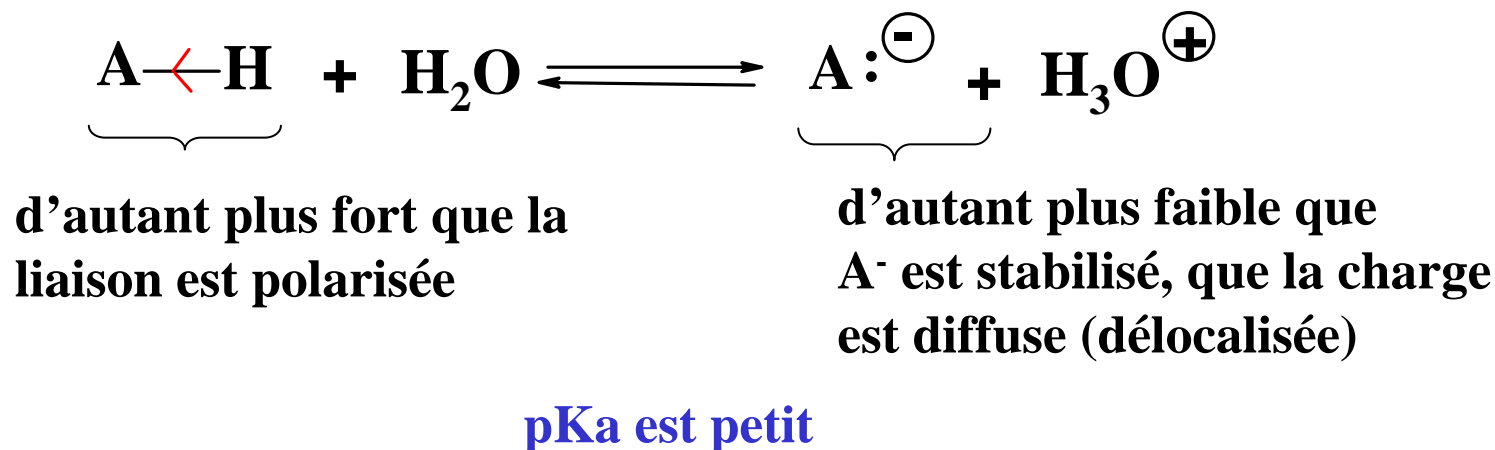
c) Comparaison de pKa



Pour un acide faible AH :



En particulier



⇒ Groupements électroattracteurs sur A

Ex 1 : comparaison des pKa de RH, ROH, RCO₂H

$$\text{pKa (RH / R}^{\ominus}\text{) = 40}$$

$$\text{pKa (ROH / RO}^{\ominus}\text{) = 16-19}$$

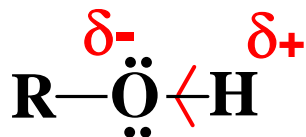
$$\text{pKa (RCO}_2\text{H / RCO}_2^{\ominus}\text{) = 4-5}$$

• R-H ⇒ liaison quasiment pas polarisée, pas d'effet électronique

↑
Chaîne alkyle (ex : CH₃)

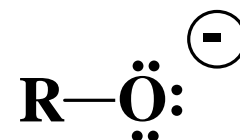
AH très faible, A⁻ très fort
⇒ pKa très élevé

• ROH / RO⁻



liaison O-H polarisée

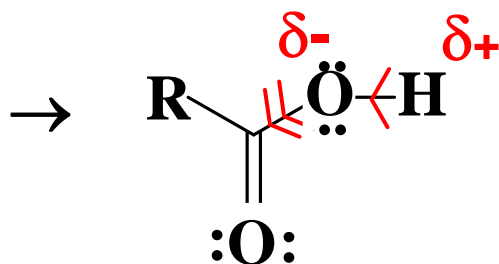
pas d'effet mésomère



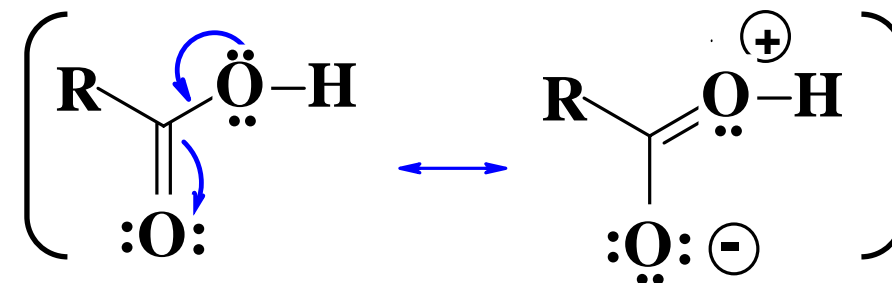
pas d'effet mésomère



liaison O-H polarisée

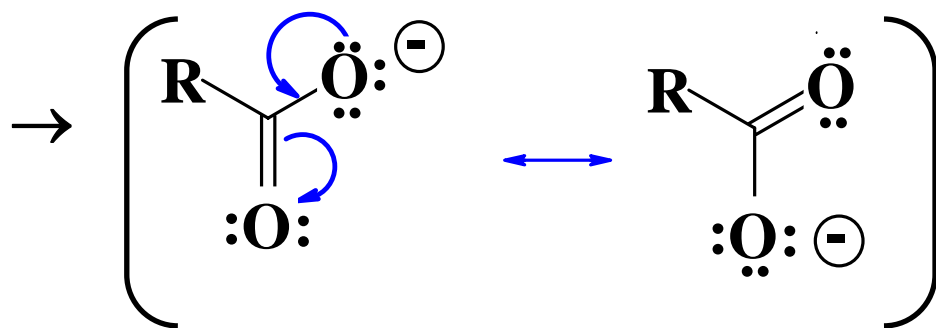


effet $-I$ du $\text{C}=\text{O}$ renforce cette polarisation intrinsèque



effet mésomère $-M$ du $\text{C}=\text{O}$ faible car forme limite peu contributive

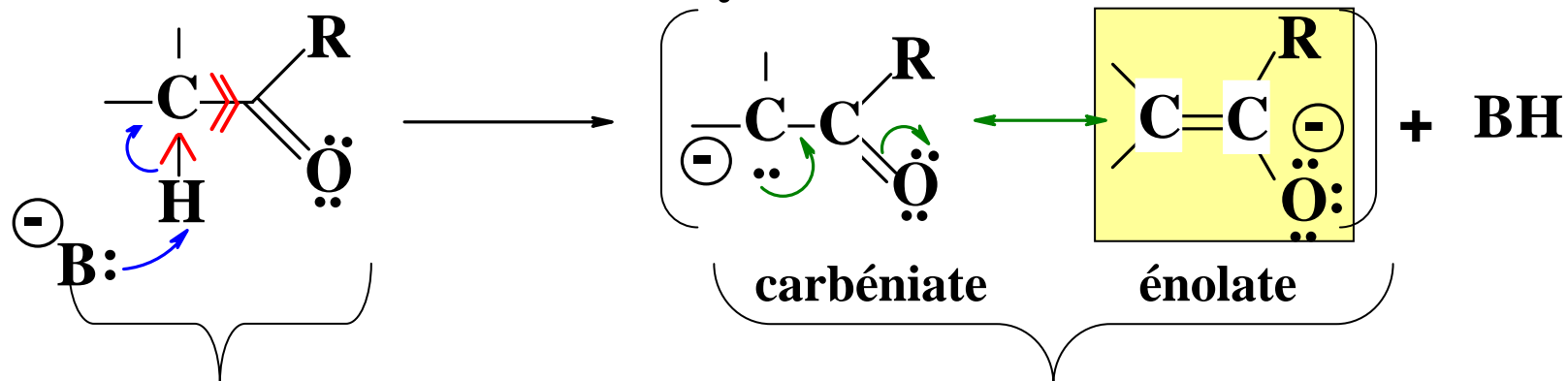
⇒ Acide déstabilisé, pK_a faible



2 formes limites équivalentes \Leftrightarrow énergie de résonance forte

⇒ Base fortement stabilisée, pK_a faible

Ex 2 : carbanion en α d'un carbonyle



liaison C-H polarisée (effet $-I$ du C=O)

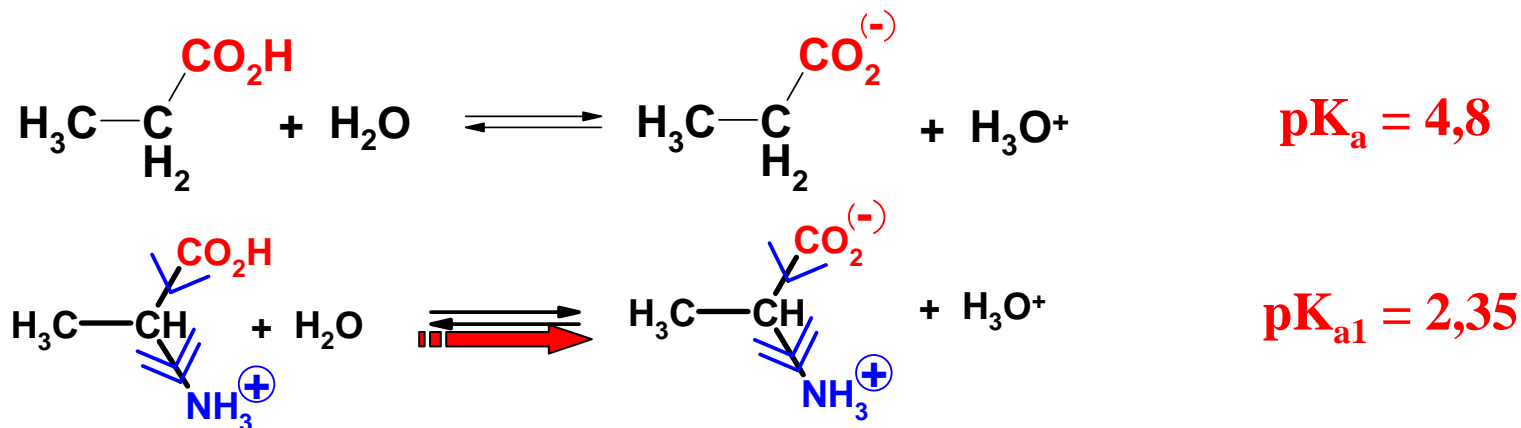
$$\text{pK}_a (\text{RH} / \text{R}^-) = 40$$

forte stabilisation par effet mésomère $-M$ du C=O \Rightarrow stabilisation de la base

$$\text{pK}_a \left(\text{R-CO-CH}_3 / \text{R-CO-}\overset{\ominus}{\text{CH}_2} \right) = 19 - 20$$

cétone

Ex 3 : pK_{a1} des acides α -aminés



NH_3^+ polarise la liaison O-H \Rightarrow il déstabilise la forme acide