

Animation

- tableau périodique /valeur d'électronégativité selon Pauling.
- mécanisme réactionnel de substitution

Introduction: pour comprendre les différents types de réaction (élimination, substitution, addition), le chimiste organicien décompose les bilans macroscopiques en différentes étapes. Chaque étape décrit le déplacement des électrons et des atomes provoquant la formation ou la rupture des liaisons covalentes, qui donnent naissance aux produits de la réaction. L'ensemble de ces étapes microscopiques s'appelle un **mécanisme réactionnel**.

I) polarisation d'une liaison

I-1 électronégativité d'un élément chimique

Clique sur le lien [tableau périodique avec les propriétés des éléments ainsi que leur valeur d'électronégativité](#).

- 1) Comment varie l'électronégativité en fonction de la place de l'élément dans le tableau périodique ?
- 2) Quel est l'élément le moins électronégatif ? Le plus électronégatif ?

A remplir avec les mots : covalentes, augmente, électronégatifs, attirer, diminue

Dans les solides moléculaires, les atomes sont liés par des liaisons _____. 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 _____**. **L'électronégativité** est une grandeur relative qui traduit l'**aptitude d'un atome A** à _____ **les électrons** de la liaison covalente le liant à un atome B. **L'électronégativité** d'un élément chimique dans la classification périodique varie de la manière suivante:

- sur une ligne, de gauche à droite, l'électronégativité _____.
- sur une colonne l'électronégativité _____ de haut en bas

Tableau d'électronégativité selon Pauling (source Wikipédia)

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

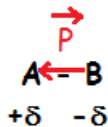
I-2 polarisation d'une liaison

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 B une charge partielle négative δ^- et à l'atome A une charge partielle positive δ^+ opposée à δ^- mais de valeur absolue égale: $\delta^+ = -\delta^-$
L'unité de charge électrique est le coulomb (symbole C).

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.



Exercice : A l'aide du tableau périodique dessiner la molécule de bromure d'hydrogène HBr et la position des charges partielles positives et négatives. Dessiner également le moment dipolaire \vec{P} . Mêmes questions pour la molécule d'eau.

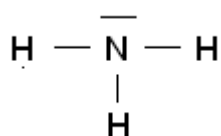
II) site donneur ou accepteur de doublet d'électrons

II-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 liant 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.



Exemple : représentation de Lewis de la molécule d'ammoniaque de formule brute NH_3 :

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.

Comment établir la représentation de Lewis d'une molécule ?

Méthode :	Exemple
1) Ecrire le nom et la formule brute de la molécule.	Dioxyde de carbone : CO_2
2) Ecrire la configuration électronique de chaque atome.	${}_6\text{C} : (\text{K})^2 (\text{L})^4$ ${}_8\text{O} : (\text{K})^2 (\text{L})^6$
3) En déduire le nombre n_e d'électrons sur la couche externe des atomes mis en jeu.	$n_e (\text{C}) = 4$ $n_e (\text{O}) = 6$
4) En déduire le nombre n_l de liaisons covalentes que doit établir l'atome pour acquérir une structure en octet ou en duet.	$n_l (\text{C}) = 8 - 4 = 4$ $n_l (\text{O}) = 8 - 6 = 2$
5) Calculer le nombre total n_t d'électrons externes de la molécule. En déduire le nombre n_d de doublets externes.	$n_t = (1 \times 4) + (2 \times 6) = 16$ $n_d = 16 / 2 = 8$
6) 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

Sinon il y a plus simple :

1) Ecrire le nom et la formule brute de la molécule.	Dioxyde de carbone : H_2O
2) Ecrire la configuration électronique de chaque atome.	${}_1\text{H} : (\text{K})^1$ ${}_8\text{O} : (\text{K})^2 (\text{L})^6$
3) En déduire le nombre n_e d'électrons sur la couche externe des atomes mis en jeu.	$n_e (\text{H}) = 1$ $n_e (\text{O}) = 6$
4) Pour les couches comprenant 8 électrons au maximum placer un électron dans chaque boîte puis un second s'il en reste. Deux électrons dans une boîte représente un doublet non liant. Un électron seul représente un électron célibataire qui va créer une liaison covalente avec un autre atome	oxygène : 6 électrons sur la couche externe qui vont donner 2 doublets non liants et 2 électrons célibataires qui vont effectuer 2 liaisons covalentes Hydrogène : 1 électron sur la couche externe, 1 électrons célibataires qui va effectuer 1 liaison covalente
6) Répartir les doublets de la molécule en doublets liants et non	Représentation de Lewis de la molécule H_2O :

liants en respectant les règles du duet et de l'octet.



Exercice

Nom de l'atome	structure électronique	représentation de Lewis	nombre de liaison covalente à réaliser
hydrogène (H) Z = 1			
chlore (Cl) Z = 17			
azote (N) Z = 7			
carbone (C) Z = 6			
oxygène (O) Z = 8			

Nom et symbole de la molécule	Représentation de Lewis de la molécule	Modèle éclaté de la molécule	Représentation de Cram de la molécule et nom de la structure géométrique
Dihydrogène H ₂			
Dichlore Cl ₂			
Chlorure d'hydrogène HCl			
Diazote N ₂			
Méthane CH ₄			
Ammoniac NH ₃			
Ethyne ou acétylène C ₂ H ₂			
Ethène ou éthylène C ₂ H ₄			

Ethane C ₂ H ₆			

II-2 site donneur de doublet d'électrons

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

Exemple de sites donneurs:

- un atome présentant une charge partielle négative δ^-
- une liaison multiple (double, triple ..)
- un anion

Exercice: donner la structure de Lewis de l'ion hydroxyde, de la molécule d'eau et de l'éthène et indiquer les sites donneur de doublet d'électron.

II-3 site accepteur de doublet d'électrons

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

Exemple de sites accepteurs:

- un atome présentant une charge partielle positive δ^+
- un cation

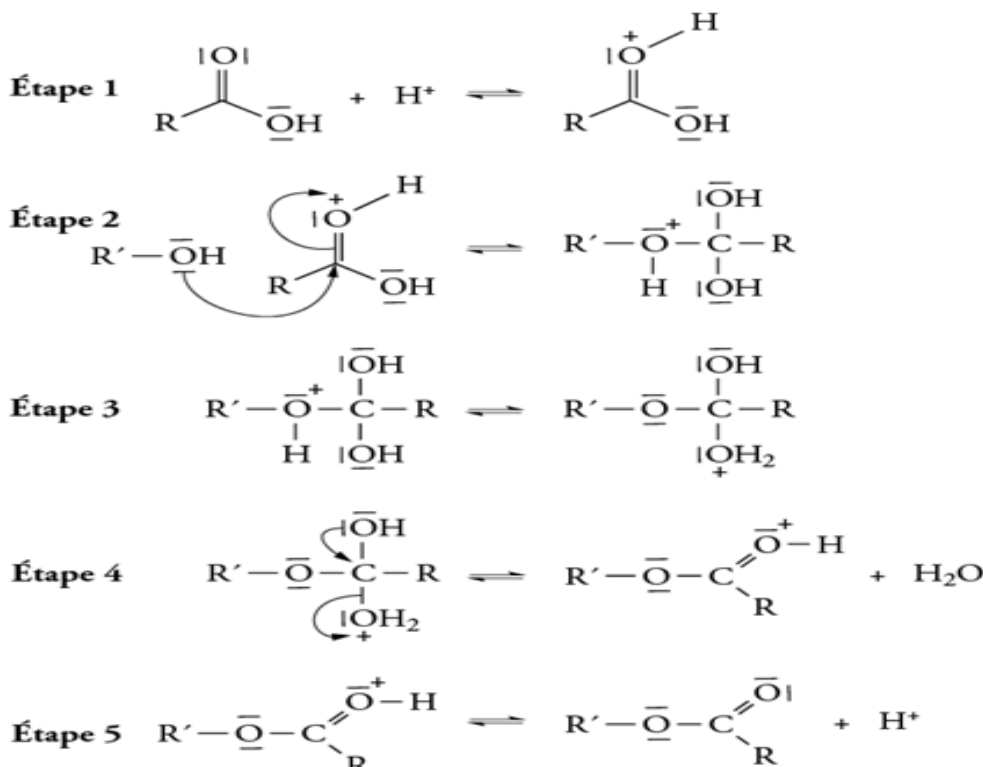
Exercice: donner la structure de Lewis de la molécule d'acide éthanóique et du cation ammonium NH₄⁺ et indiquer les sites accepteurs de doublet d'électron.

III) étude de quelques mécanismes réactionnels

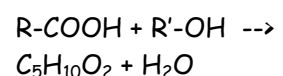
III-1 définition du mécanisme réactionnel

À l'échelle microscopique, une réaction chimique peut se décomposer en plusieurs réactions chimiques. L'ensemble de ces réactions est appelé le mécanisme réactionnel. À 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'électrons est représenté par une **flèche courbe** reliant le **site donneur** d'électrons vers le **site accepteur**.

III-2 exemple : réaction d'estérification



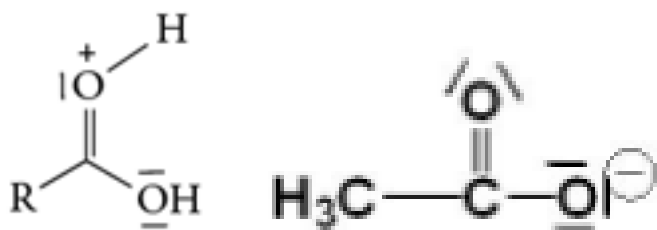
Le propanoate d'éthyle de formule brute C₅H₁₀O₂ peut être obtenu lors d'une réaction d'estérification entre un acide carboxylique et un alcool. L'équation chimique modélisant la transformation s'écrit :



1) Le mécanisme réactionnel modélisant la réaction de synthèse du propanoate d'éthyle comporte cinq étapes. Pour chaque étape, indiquer le ou les sites

donneurs et accepteurs (par une lettre D et A par exemple) puis dessiner les flèches du site donneur vers le site accepteur (lorsqu'elles ne sont pas représentées).

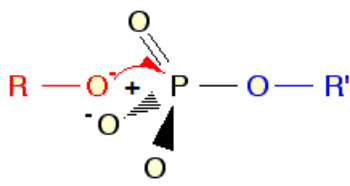
2) L'atome d'oxygène a pour structure électronique $(K)^2(L)^6$. Il a 6 électrons sur sa dernière couche. Lorsqu'il en a 7 au sein d'une molécule, une charge négative lui est associée. Lorsqu'il n'en a que 5 une charge positive lui est associée. Dans les exemples suivants, calculer le nombre d'électrons que possède, en propre, chaque atome d'oxygène ?



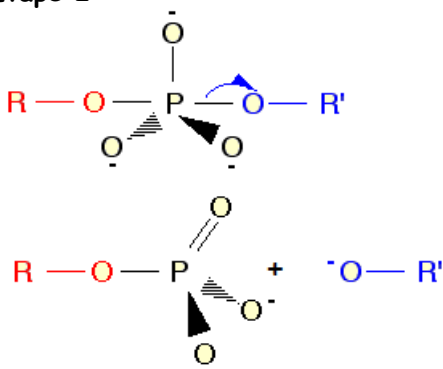
III-3 mécanisme réactionnel de substitution

Clique sur l'animation suivante [mécanisme de substitution](#). Quel est le site accepteur et le site donneur pour chacune des 2 étapes? Pourquoi appelle-t-on ce type de réaction une substitution?

Étape 1



Étape 2



Programme officiel

Comprendre

Lois et modèles

Comment exploite-t-on des phénomènes périodiques pour accéder à la mesure du temps ? En quoi le concept de temps joue-t-il un rôle essentiel dans la relativité ? Quels paramètres influencent l'évolution chimique ? Comment la structure des molécules permet-elle d'interpréter leurs propriétés ? Comment les réactions en chimie organique et celles par échange de proton participent-elles de la transformation de la matière ? Comment s'effectuent les transferts d'énergie à différentes échelles ? Comment se manifeste la réalité quantique, notamment pour la lumière ?

Transformation en chimie organique

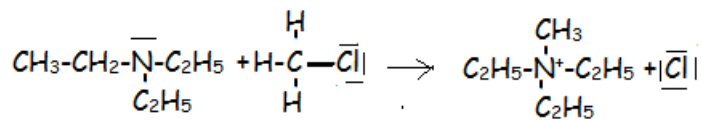
Notions et contenus	Compétences exigibles
Aspect microscopique : - Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons. - Interaction entre des sites donneurs et accepteurs	Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie). Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons. Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné,

de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.

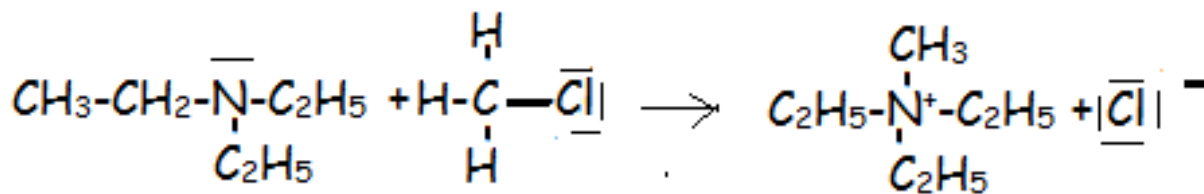
relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

Préparer le ds

- 1) Qu'est-ce que l'électronégativité ?
- 2) D'après le tableau du I-1 inscrire sur chaque atome de la liaison C-O les charges partielles positive et négative ainsi que le moment dipolaire \vec{p}
- 3) Etablir la représentation de Lewis de la molécule d'acide éthanóique. H : Z = 1 ; C : Z = 6 ; O : Z = 8
- 4) Qu'est-ce qu'un site accepteur d'électrons ? Donneur d'électrons ? Donner des exemples dans chacun des cas.
- 5) Qu'est-ce qu'un mécanisme réactionnel ?
- 6) Comment représente-t-on le mouvement des doublets d'électrons dans les étapes du mécanisme réactionnel ?
- 7) La réaction entre la N,N-diéthylethylamine et le chlorométhane donne un ion chlorure et un cation $(C_2H_5)_3N^+CH_3$



- 1) D'après les valeurs des électronégativités du carbone et du chlore indiquer la polarité de la liaison C-Cl
- 2) Indiquer le (les) site donneur et le (les) site accepteur intervenant dans l'équation chimique.
- 3) Représenter par une flèche le mouvement des doublets d'électrons.
- 4) Expliquer la présence de la charge + sur l'atome d'azote et celle de la charge - sur l'atome de chlore.



- 8) Indiquer par des flèches les mouvements des doublets d'électrons dans le mécanisme réactionnel suivant :

