

**Animation**

1. [tableau périodique avec les propriétés des éléments ainsi que leur valeur d'électronégativité.](#)
2. [logiciel Chem sketch:](#) permet de dessiner des molécules et de les voir en 3D
3. [mécanisme réactionnel de substitution](#)

**Table des matières**

Introduction

*I) polarisation d'une liaison*

- 1) électronégativité d'un élément chimique
- 2) polarisation d'une liaison

*II) site donneur ou accepteur de doublet d'électrons*

- 1) représentation de Lewis d'une molécule  
Comment établir la représentation de Lewis d'une molécule ?
- 2) site donneur d'électrons
- 3) site accepteur de doublet d'électrons

*III) étude de quelques mécanismes réactionnels*

- 1) alkylation des amines
- 2) mécanisme réactionnel de substitution
- 3) définition du mécanisme réactionnel

Programme officiel

**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**

**1) électronégativité d'un élément chimique**

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

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

L'échelle d'électronégativité la plus employée est celle de **Pauling**. Cliquer sur [l'animation suivante](#) et déterminer comment varie l'électronégativité d'un élément chimique en fonction de sa place dans le tableau périodique.

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

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

Tableau d'électronégativité (source Wikipédia)

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

**Exemple:** sur l'échelle de Pauling, le fluor (F), l'élément le plus électronégatif, à une électronégativité de 4. Le Francium (Fr), l'élément le moins électronégatif, à une électronégativité de 0,7

**2) polarisation d'une liaison**

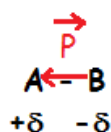
Soit 2 atomes A et B, liés par une liaison covalente, tel que l'électronégativité de A soit inférieure à celle de B. Le doublet d'électron n'est pas localisé entre les deux atomes mais il est plus fortement attiré par l'atome de plus forte électronégativité, l'atome B!

On attribue à l'atome B une charge partielle négative  $\delta^-$  (en coulomb symbole C) et à l'atome A une charge partielle positive  $\delta^+$  opposée à  $\delta^-$  mais de valeur absolue égale:  $\delta^+ = -\delta^-$

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

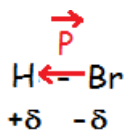


**Remarque :** 2 charges électriques, égales en valeur absolue et de signes opposés, **constituent un dipôle électrique caractérisé par un moment dipolaire  $\vec{P}$** . Le moment dipolaire a pour direction la droite passant par les centres des atomes. Il est orienté de la charge partielle négative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



**Exemple:** A l'aide du tableau périodique dessiner la molécule de bromure d'hydrogène HBr et la position des charges partielles. Dessiner également le moment dipolaire  $\vec{P}$ .

Sur l'échelle de Pauli, l'électronégativité du brome est 2,8, celle de l'hydrogène est 2,1. Le brome attire plus les électrons, il va porter une charge partielle négative, celle de l'hydrogène sera positive. Le moment dipolaire sera orienté du brome vers l'hydrogène.



## II) site donneur ou accepteur de doublet d'électrons

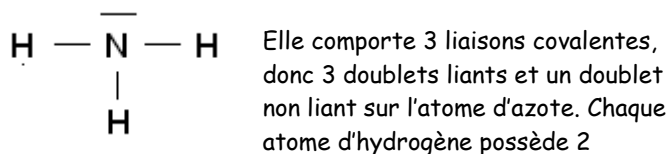
### 1) représentation de Lewis d'une molécule

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

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

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

**Exemple :** la molécule d'ammoniaque de formule brute  $\text{NH}_3$  à pour représentation de Lewis :



électrons ; la règle du duet est respectée

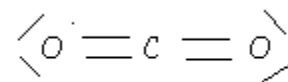
L'atome d'azote possède 3 doublets liants et un doublet non liant, il possède donc 8 électrons ; la règle de l'octet est respectée.

### 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 : $\text{CO}_2$
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	Représentation de Lewis de

la molécule en doublets liants et non liants en respectant les règles du duet et de l'octet.

la molécule  $\text{CO}_2$



### 2) site donneur de doublet d'électrons

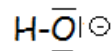
Un site donneur de doublet d'électrons est un lieu d'une espèce chimique présentant un **excès de charges négatives**.

Exemple de sites donneurs:

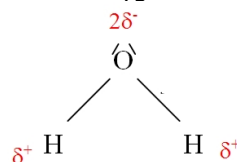
- un atome présentant une charge partielle négative  $\delta^-$
- une liaison multiple (double, triple ..)
- un anion

**Exemple :** 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.

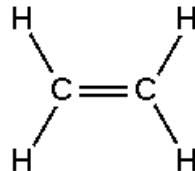
Le site donneur de doublet d'électron de l'ion  $\text{HO}^-$  est l'atome d'oxygène



Le site donneur d'électron dans la molécule d'eau est l'atome 'oxygène'



Le site donneur de doublet d'électron dans l'éthène est la double liaison:



### 3) site accepteur de doublet d'électrons

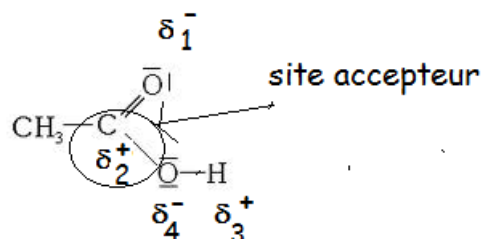
Un site accepteur de doublet d'électrons est un lieu d'une espèce chimique présentant un **défaut de charges négatives**.

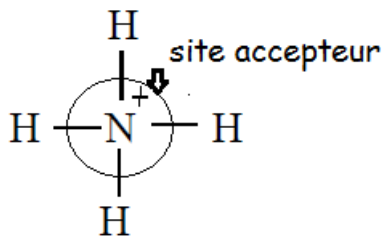
Exemple de sites accepteurs:

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

**Exemple :** donner la structure de Lewis de la molécule d'acide éthanoïque et du cation ammonium  $\text{NH}_4^+$  et indiquer les sites accepteurs de doublet d'électron.

Dans la molécule d'acide éthanoïque il y a 2 sites accepteurs d'électrons le carbone fonctionnel et l'hydrogène lié à l'atome d'oxygène



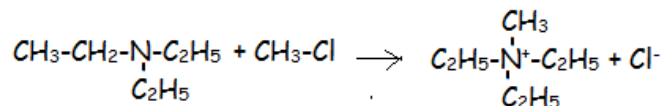


### III) étude de quelques mécanismes réactionnels

#### 1) alkylation des amines

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

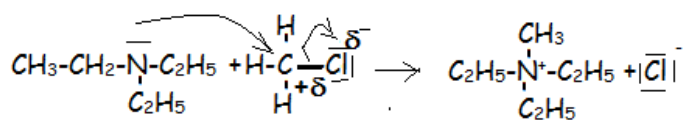
Ecrire la réaction entre la N,N-diéthylethylamine et le chlorométhane qui donne un ion chlorure et un cation  $(C_2H_5)_3N^+CH_3$



#### Explication du mécanisme réactionnel:

L'atome d'azote possède un site donneur d'électron du fait de son doublet non liant. Le carbone est moins électronégatif que l'atome de chlore auquel il est lié. Par conséquent il constitue un site accepteur de doublet d'électron. La réaction qui se produit résulte de l'interaction entre le site donneur et accepteur d'électron. On représente une flèche orientée du doublet non liant vers le site accepteur. Cette flèche permet de comprendre la formation de la liaison covalente entre l'atome d'azote et le groupement méthyl. Le chlore s'approprie le doublet d'électron et se transforme en ion chlorure.

Ecrire la réaction en utilisant la représentation de Lewis des molécules et la flèche représentative de l'interaction entre le site donneur et accepteur.

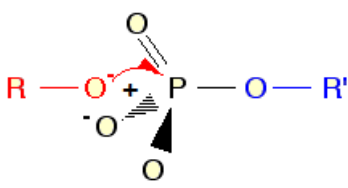


#### 2) mécanisme réactionnel de substitution

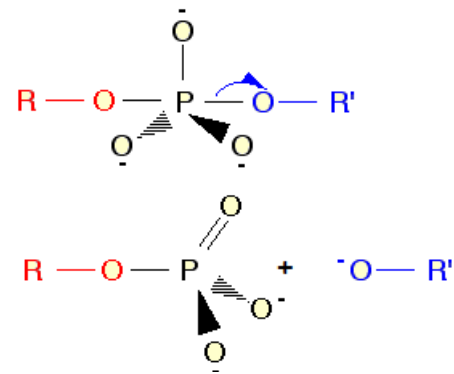
Clique sur l'animation suivante [mécanisme de substitution](#).

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

##### Étape 1



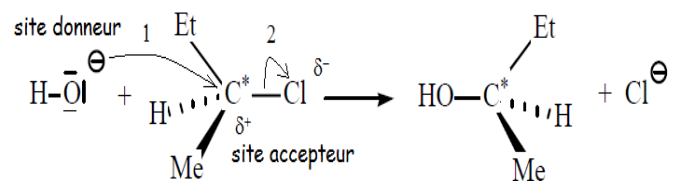
##### Étape 2



L'oxygène de l'ion éthanoate est un site donneur d'électron. Le phosphore P est un site accepteur car il est moins électronégatif que les atomes d'oxygène auquel il est lié. Il porte donc une charge partielle  $\delta^+$ . Une simple liaison va s'établir P et O. Dans une seconde étape le groupement -OR' va arracher le doublet d'électron qui le lie au phosphore. C'est une réaction de substitution au cours de laquelle le groupe  $RO^-$  se substitue au groupe -OR'.

#### 3) définition du mécanisme réactionnel

Une réaction chimique peut se décomposer, à l'échelle microscopique, en plusieurs réactions chimiques. L'ensemble de ces réactions est appelé le mécanisme réactionnel. A chaque étape du mécanisme réactionnel correspond des mouvements de doublets d'électrons traduisant la formation ou la rupture de liaisons. Un mouvement de doublet d'électrons est représenté par une flèche courbe reliant le site donneur d'électrons vers le site accepteur.



#### 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.	Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie). Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet

<p>- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs 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.</p>	<p>d'électrons. Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.</p>
---	---