

## Déplacements d'électrons en chimie organique

### I Electronégativité des éléments

Les éléments chimiques ont une affinité (ou une aversion) pour les électrons plus ou moins importante.

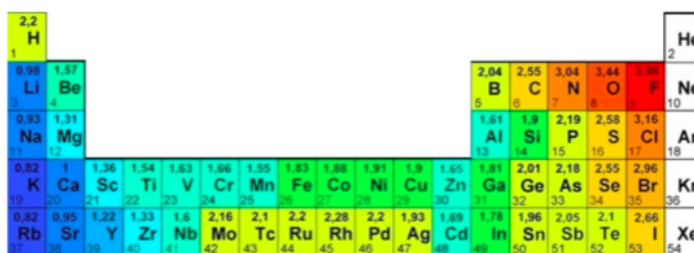
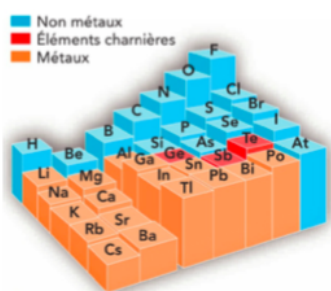
- affinité : les éléments assez riches en électrons sur leur dernière couche (à droite dans la classification) ont tendance à en conquérir : ils sont plutôt "**électrophiles**".
- aversion : les éléments plutôt pauvres en électrons sur leur couche externe (à gauche dans la classification) ont tendance à les perdre : ils sont plutôt "**électrophobes**".

#### Définition

L'**électronégativité** est une grandeur sans unité permettant d'évaluer l'affinité d'un élément pour les électrons.

#### Propriété

- Plus l'électronégativité est grande, plus l'élément attire les électrons à lui.
- L'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut de la classification.



### II Polarisation d'une liaison

Pour respecter la règle de stabilité des éléments, deux atomes peuvent mettre un **doublet d'électrons en commun** : c'est la **liaison de covalence**.

Mais ce partage n'est pas toujours équitable : un atome de la liaison peut **s'accaparer** davantage les électrons. La liaison est dite **polarisée**.

### Définition

Une liaison est **polarisée** quand que la différence d'**électronégativité** entre les deux atomes est comprise entre 0,3 et 2,0. Au delà , la liaison covalente est rompue au profit d'une liaison ionique.

### Propriété

Dans une liaison de covalence polarisée, l'atome le plus électronégatif porte une charge électrique partielle  $\delta^-$  et l'atome le moins électronégatif une charge partielle  $\delta^+$ .

Exemples :

- liaisons apolaires :
  - liaisons entre deux atomes identiques :  $\text{H}-\text{H}$  ;  $\text{Cl}-\text{Cl}$  ;  $\text{O}=\text{O}$  ;  $\text{N}\equiv\text{N}$  ;
  - faible différence d'électronégativité :  $\text{B}-\text{H}$  ;  $\text{C}=\text{S}$  ;  $\text{P}-\text{H}$  ;
- liaisons polarisées :  $\overset{\delta^-}{\text{C}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$  ;  $\overset{\delta^+}{\text{C}}-\overset{\delta^-}{\text{Cl}}$  ;  $\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$  ;  $\overset{\delta^-}{\text{O}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$  ;
- liaisons ioniques :  $\text{NaCl}$  ;  $\text{CaCl}_2$  ...



## Sites donneurs ou accepteurs de doublet d'électrons

### Définition

Un site **donneur d'un doublet d'électrons** peut être **doublet non liant** ou un doublet d'une **liaison multiple**.

Exemples :

- ion chlorure :  $|\underline{\text{Cl}}|^\ominus$
- ion hydroxyde :  $\text{H}-\underline{\text{O}}|^\ominus$
- éthylène :  $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$
- une amine :  $\text{R}-\underline{\text{N}}\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$

En représentation de Lewis d'un anion, la charge **entière** portée par l'atome négatif est signalée par  $\ominus$ .

#### Définition

Un site **accepteur d'un doublet d'électrons** peut être un **la charge positive entière  $\oplus$  d'un cation** ou **la charge positive partielle d'une liaison polarisée**.

Exemples :

- ion hydrogène :  $\text{H}^\oplus$
- ion oxonium :  $\begin{array}{c} \text{H}^\oplus \\ | \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
- ion ammonium :  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{N}^\oplus-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
- liaison polarisée :  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}^\delta+ - \text{Br}^\delta- \\ | \\ \text{H} \end{array}$

En représentation de Lewis d'un cation, la charge **entière** portée par l'atome positif est signalée par  $\oplus$ .

Ici, le site accepteur est l'atome de carbone.

## IV Notion de mécanisme réactionnel

#### Définition

On appelle **mécanisme réactionnel** la suite d'étapes montrant les interactions entre les sites donneurs et les sites accepteurs de doublets ainsi que les liaisons rompues puis formées.

Lorsque deux entités chimiques se rencontrent (via l'agitation thermique), les charges (éventuelles) de l'une sont attirées par les charges (éventuelles) de l'autre et de signe opposé.

Cela peut engendrer des ruptures de liaisons et formation de nouvelles.

#### Définition

Les "**attaques**" des sites accepteurs de doublets par les sites donneurs sont représentées par des **flèches** partant du **site donneur vers le site accepteur**.

#### Propriété

Une attaque peut engendrer d'autres déplacements de doublets d'électrons.

