

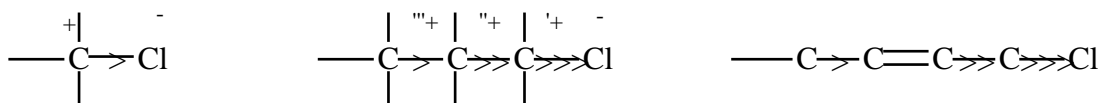
EFFETS ÉLECTRONIQUES

1. Effet inductif

La liaison covalente entre deux atomes d'électronégativité différente est polarisée : l'atome le plus électronégatif attire le doublet de la liaison. Le moment dipolaire du dipôle ainsi formé est d'autant plus grand que la différence d'électronégativité est grande.

Cette polarisation modifie les propriétés des chaînes carbonées : c'est l'effet inductif (ou inducteur).

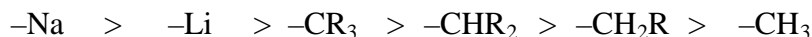
Cet effet inductif peut se transmettre le long de 3 liaisons en diminuant d'intensité. Il est intégralement transmis par une liaison. De plus, cet effet est additif.



Groupements inductif attracteur (par rapport au C) :



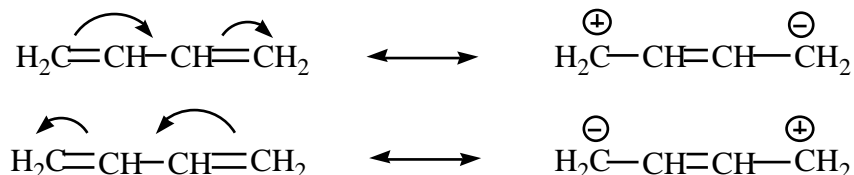
Groupements inductif donneur (par rapport au C) :



2. Effet mésomère

Quand 2 doublets (électrons ou doublet libre p) ne sont séparés que par une seule simple liaison, il y a conjugaison. Ce phénomène modifie les propriétés de la molécule : c'est l'effet mésomère. Ce phénomène existe aussi entre un doublet et une lacune électronique ou un e⁻ célibataire (radical).

Ex :



Chaque liaison a un caractère partiel de double liaison. Ces formes sont appelées formes limites de résonance ou formes mésomères. Les formes limites doivent toujours respecter la règle de l'octet.

Importance des formes limites : sont majoritaires, les formes limites :

- qui font apparaître le maximum de doubles liaisons,
- dont la localisation des charges est en accord avec l'électronégativité,
- non chargées par rapport à celles qui portent des charges contraires.

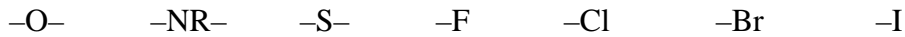
La différence d'énergie dans la molécule entre le calcul théorique de H_f^0 de la forme limite la plus stable et l'expérience est appelée énergie de résonance. Cette énergie de résonance E_R est d'autant plus forte qu'il y a de formes limites, et la molécule est d'autant plus stable que E_R est élevée.

En présence de deux effets inductif et mésomère contraires, l'effet mésomère l'emporte presque toujours sur l'effet inductif (sauf pour un halogène porté par un cycle aromatique).

Groupements mésomère attracteur :



Groupements mésomère donneur :

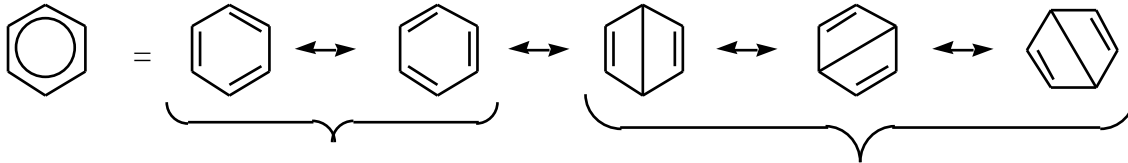


2.1. Aromaticité

Règle empirique de Hückel :

Une molécule est aromatique si :

- elle est monocyclique,
- elle est polyénique conjuguée,
- elle est plane,
- le nombre d'e⁻ délocalisés est 4n + 2 (n entier).



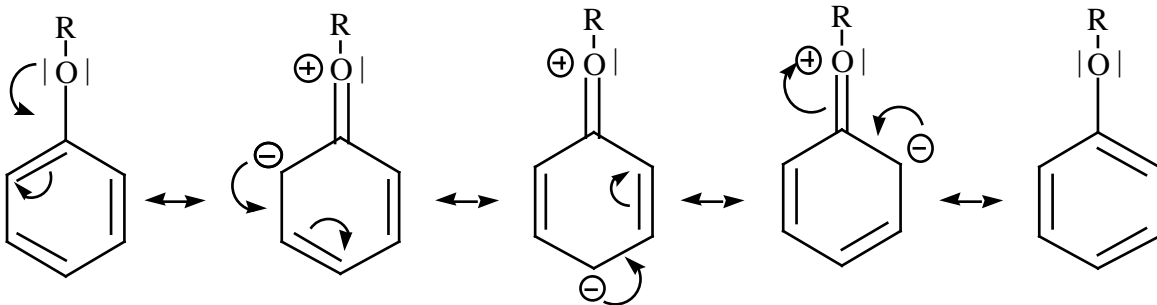
benzène

formes limites de Kékulé

formes limites de Dewar

Dans le cas de molécules polycycliques, on ne compte que les e⁻ périphériques délocalisés.

Influence des effets électroniques sur le benzène monosubstitué : Un groupement mésomère donneur fait apparaître des charges négatives sur les sites ortho et para du cycle benzénique.

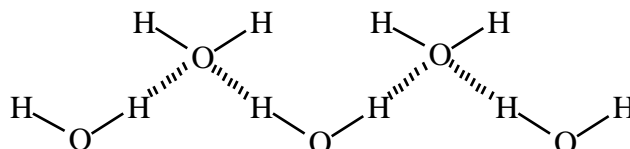


3. Interactions moléculaires

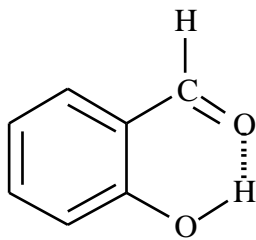
3.1. Liaison hydrogène

La liaison hydrogène existe entre l'atome H (très petit) porté par un atome très électronégatif (O, N) et un atome de petite taille et possédant un doublet libre (O, N, F). C'est une liaison faible (énergie de liaison : 10 à 40 kJ.mol⁻¹ par rapport aux liaisons covalentes : 100 à 1000 kJ.mol⁻¹)

Les liaisons H intermoléculaires expliquent la température d'ébullition anormalement élevée de l'eau :



Les liaisons H intramoléculaires sont responsable des phénomènes de chélation et influent sur l'acidité des groupements.



3.2. Liaisons de Van Der Waals

Ce sont des forces très faibles ($0,1$ à 1 kJ.mol^{-1}) et à courte portée résultant de l'interaction entre deux moments dipolaires instantanés. Pratiquement, ces interactions n'interviennent donc qu'entre des chaînes hydrocarbonées.