

Nous terminons ce chapitre avec la nouveauté du programme de Terminale : les mouvements de doublets lors des mécanismes réactionnels.

Compétences

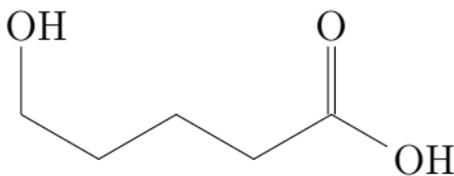
Voici la compétence que vous devez acquérir à l'issue de cette séance :

- Expliquer la formation ou la rupture de liaisons par un mouvement de doublets d'électrons ;
- Utiliser le modèle de la flèche courbe pour représenter le mouvement d'un doublet d'électrons.

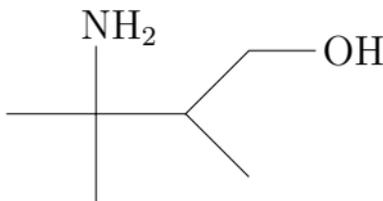
Correction des exercices de la séance 18.3

18.3 N° 3 p. 313 – Nom d'une molécule

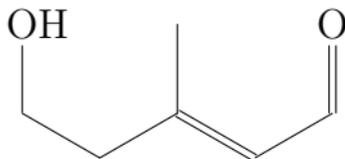
- a. Groupe hydroxyle $R-OH$ (fonction alcool) en position 5 et groupe carboxyle $R-COOH$ (fonction acide carboxylique) forcément en position 1.



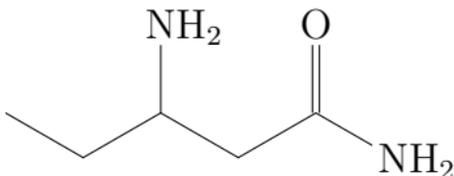
- b. Groupe amine primaire $R-NH_2$ (fonction amine) et groupe hydroxyle $R-OH$ (fonction alcool).



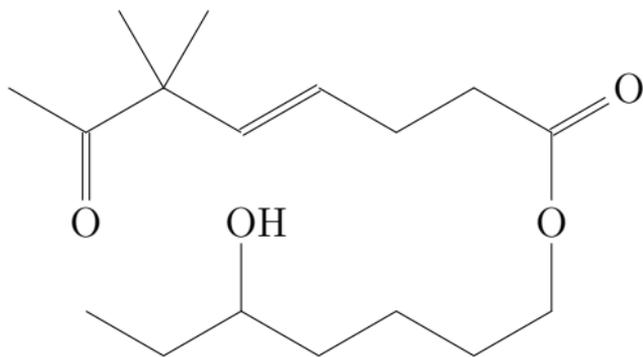
- c. Une double liaison en position 2 (un alcène), un groupe carbonyle CHO en position 1 (un aldéhyde, forcément en bout de chaîne position 1), et un groupe hydroxyle $R-OH$ en position 5 (un alcool).



- d. Un groupe amide primaire $CONH_2$ (un amide, forcément en bout de chaîne en position 1), et un groupe amine primaire $R-NH_2$ (une amine), en position 3.



- e. Un groupe ester $R-CO-O-R'$ (fonction ester) dont la chaîne principale R (terminaison -oate) comporte une chaîne à huit (préfixe octo-) atomes de carbone, deux substituants méthyles en position 6, une double liaison (terminaison -ène) en position 4, et un groupe carbonyle (préfixe oxo-) $C=O$ (fonction cétone) en position 7 ; quant à la chaîne secondaire R' (terminaison -yle), elle comporte sept (préfixe hept-) atomes de carbone, et un groupe hydroxyle (préfixe hydroxy-) $R-OH$ (fonction alcool) en position 5.



Remarque

Revoir le tableau 5 p. 306 du livre, pour les préfixes les plus courants.

18.4 N° 4 p. 313 – Modification d'une molécule

Modifications	Chaîne	Groupe
A → B	✓	✓
A → C	✓	✓
A → D	✓	
A → E	✓	✓
A → F	✓	
A → G	✓	✓

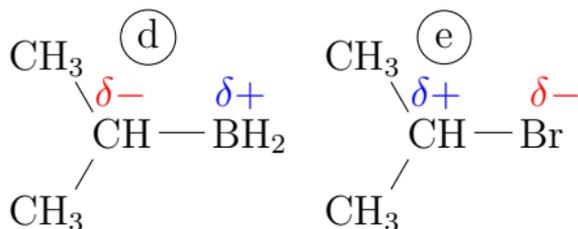
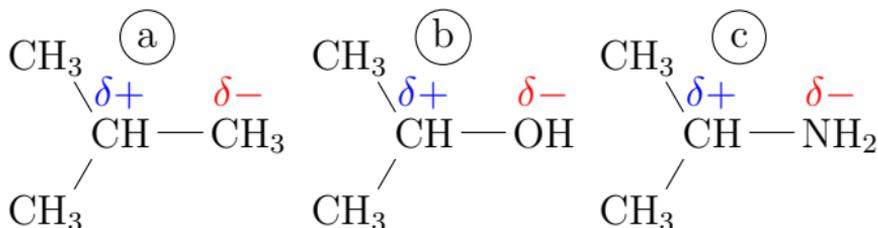
18.5 N° 6 p. 313 – Polarisation des liaisons

- a. La liaison C-C n'est pas polarisée. Les liaisons C-O, C-N, C-B et C-Br sont polarisées, car les différences d'électronégativité entre les deux atomes est supérieure à 0,3. Voir les figures 1 et 3 de la séance 18-3 pour les valeurs des électronégativités.

A—B	$\chi(A)$	$\chi(B)$	$ \Delta\chi $
C—O	2,6	3,4	0,8
C—N	2,6	3,0	0,4
C—B	2,6	2,0	0,4
C—Br	2,6	3,0	0,4

Aucune différence d'électronégativité ne dépasse 2,0, donc la liaison covalente peut se maintenir.

- b. La charge partielle positive $\delta+$ est portée par l'atome le moins électronégatif, et la charge partielle négative $\delta-$ par le plus électronégatif.



Remarque

Comme vu lors de l'étude des spectres RMN, un carbone substitué, c'est-à-dire portant des groupes méthyles CH_3 au lieu d'hydrogènes H, est légèrement dépeuplé en électron. Il porte donc une charge partielle positive $\delta+$, montrée dans le cas (a).

- c. Par définition, un site donneur de doublet d'électrons est un site de forte densité électronique, localisé sur un atome ou entre deux atomes ; ici, ce sont tous les

atomes porteurs de la charge partielle négative δ^- .
 À contrario, un site accepteur de doublet d'électrons est un site de faible densité électronique, ici tous les atomes porteurs d'une charge partielle positive δ^+ .

18.6 N° 8 p. 313 – Site donneur ou accepteur

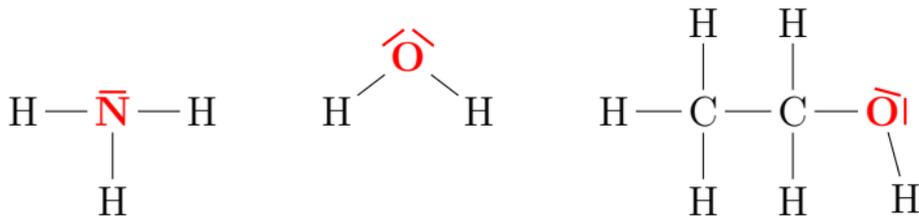
- a. Pour trouver le site donneur, il faut les électronégativités des éléments :

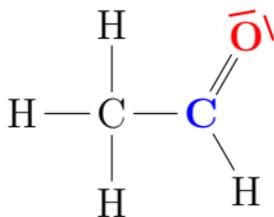
A—B	$\chi(A)$	$\chi(B)$	$ \Delta\chi $
N —H	3,0	2,2	0,8
O —H	3,4	2,2	1,2
C— O	2,6	3,4	0,8

Remarque

La liaison C—H est considérée comme apolaire.

Formules de Lewis : l'éventuel atome donneur de doublet est en rouge.





18.7 N° 22 p. 313 – Covalente ou ionique

- a. Une différence. L'abscisse est la différence d'électro-négativité entre les deux atomes de la liaison.
Les liaisons covalentes non polarisées sont en dessous de $\Delta\chi = 0,3$.
- b. Tableau des différences d'électronégativité :

A — B	$\chi(A)$	$\chi(B)$	$ \Delta\chi $
H — H	2,2	2,2	0
H — Cl	2,2	3,2	1,0
Na — Cl	0,9	3,2	2,3
Mg — O	1,3	3,4	2,1
Cs — F	0,8	4,0	3,2

On effectue alors une lecture graphique du pourcentage ionique pour chaque liaison.

A — B	% ionique
H — H	0 %
H — Cl	20 %
Na — Cl	90 %
Mg — O	80 %
Cs — F	90 %

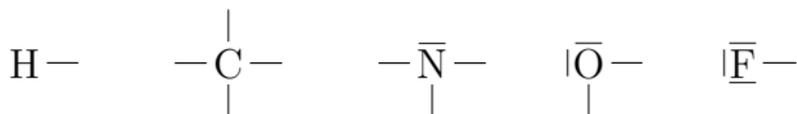
c. Les sites donneurs sont en rouge, les sites accepteurs en bleu.

10 Les mécanismes réactionnels

10.1 Le modèle de Lewis (rappel)

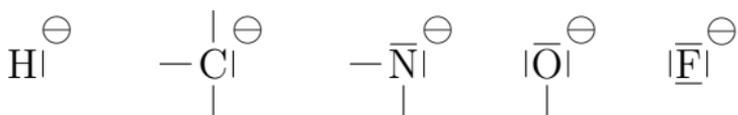
Dans la représentation de Lewis d'une espèce chimique, les atomes vérifient la règle du duet ou de l'octet en s'entourant d'un ou de quatre doublets.

Lorsque l'atome ne porte pas de charge, la répartition des doublets liants et non liants est :



Lorsque l'atome porte une charge, la répartition est différente :

- un atome qui perd un doublet liant et gagne un doublet non liant porte une charge entière négative, symbolisée par \ominus (un signe « moins » dans un cercle, pour ne pas confondre avec un doublet) :



- un atome qui perd un doublet non liant et gagne un doublet liant porte une charge entière positive, symbolisée par \oplus :

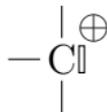


- les atomes C et H peuvent perdre un doublet liant (ils ne vérifient donc plus la règle de l'octet et du duet). Ils portent alors une charge \oplus :



Remarque

Pour insister sur le problème du non-respect de la règle de l'octet, les atomes peuvent être représentés avec leur lacune mise en évidence par un petit rectangle vide, apte à recevoir un doublet d'électrons :



- a. À vous : donnez la représentation de Lewis de l'ion chlorure Cl^- ; de l'ion ammonium NH_4^+ ; et de l'ion carbénium H_3C^+ .

10.2 Le modèle de la flèche courbe

En se basant sur des observations expérimentales, les chimistes élaborent un mécanisme réactionnel qui décrit dans le détail, et à l'échelle moléculaire, le déroulement de chaque étape d'une transformation chimique, en particulier la nature des liaisons formées et rompues, et l'ordre dans lequel se font ces formations et ces ruptures.

Définition

Un mécanisme réactionnel décrit le déroulement, à l'échelle moléculaire, de chaque étape d'une transformation chimique.

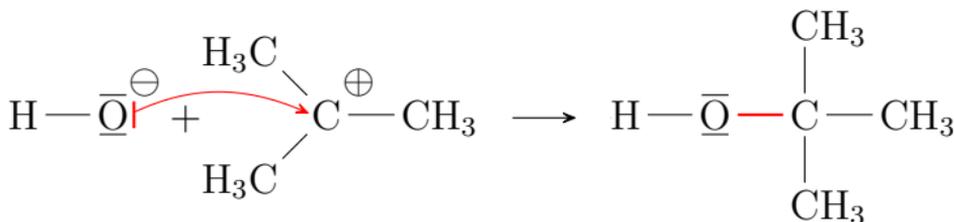
Lors de chaque étape, la formation ou la rupture de liaisons sont la conséquence du déplacement d'un ou plusieurs doublet(s) d'électrons, représenté par le modèle de la flèche courbe.

Définition

La flèche courbe part d'un doublet d'électrons liant ou non liant (site donneur) et pointe vers un site déficient en électrons (site acce

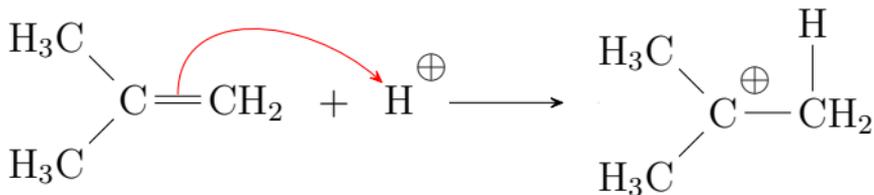
En effet, des charges opposées s'attirent l'une l'autre, donc un site donneur de doublet d'électrons a tendance à réagir avec un site accepteur de doublet d'électrons.

Exemple n° 1 Formation d'une liaison O—C



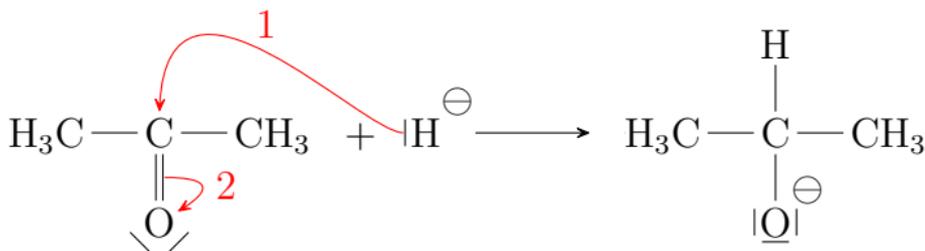
b. Expliquez les modifications qui ont lieu, en détaillant leurs causes.

Exemple n° 2 Rupture d'une liaison C—C et formation d'une liaison C—H



c. Expliquez les modifications qui ont lieu, en détaillant leurs causes.

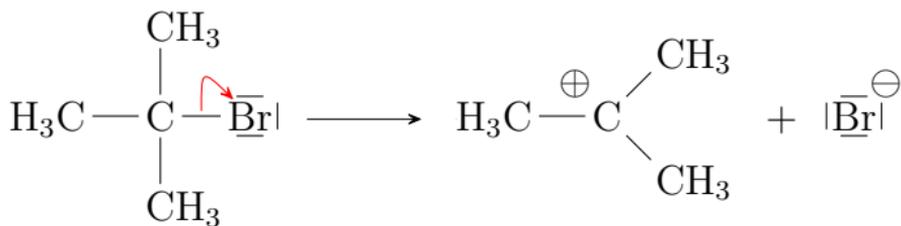
Exemple n° 3 L'arrivée d'une flèche sur un atome déclenche souvent le départ d'une autre flèche :



d. Expliquez les modifications qui sont montrées par la flèche courbe 1, en détaillant leurs causes.

e. Expliquez dans l'exemple 3 pourquoi l'arrivée de la flèche 1 sur l'atome de carbone déclenche le départ de la flèche 2.

Exemple n° 4 Lors de la rupture d'une liaison à l'intérieur d'une molécule, la flèche courbe ne relie pas forcément un site donneur et un site accepteur, mais traduit juste la rupture d'une liaison.



f. Expliquez les modifications qui ont lieu.

Remarque

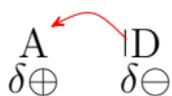
La flèche courbe correspond toujours au « basculement » d'un doublet. Les électrons ne peuvent pas « s'échapper », seuls ou même par paire ; pour rejoindre un autre atome, les doublets d'électrons basculent autour d'un atome, auquel ils restent « attachés ».

Dans tous les cas, comme indiqué dans la définition ci-dessus, une flèche courbe part toujours d'un doublet et aboutit

toujours sur un atome.

Définition

Un schéma réactionnel correct ne peut faire intervenir que trois mouvements de doublet

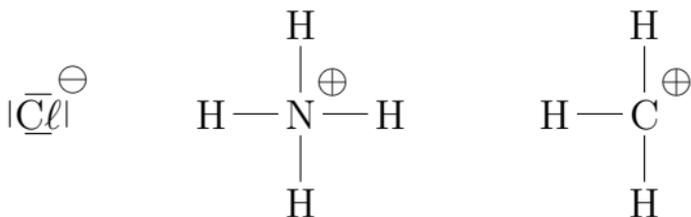


Méthode

Imprimez autant de fois que nécessaire les pages 12 à 15, afin de refaire les exemples sans consulter le corrigé.

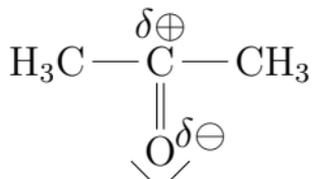
Réponses aux questions de la séance

- a. Formule de Lewis de l'ion chlorure Cl^- ; de l'ion ammonium NH_4^+ ; et de l'ion carbénium H_3C^+ :



- b. La flèche courbe part du doublet non liant de l'atome d'oxygène (site donneur) et pointe vers l'atome de carbone, chargé positivement (site accepteur); le doublet non liant de l'atome d'oxygène se transforme en doublet liant, il y a formation d'une liaison O—C.
- c. La flèche courbe part du doublet liant entre les deux atomes de carbone (la double liaison, site donneur) et pointe vers l'atome d'hydrogène chargé positivement (site accepteur); il y a donc simultanément rupture d'une liaison C—C (mais il va en rester une sur deux, pas d'inquiétude!) et formation d'une liaison C—H.
- d. La flèche courbe 1 part du doublet non liant de l'ion hydrure H^- (site donneur) et pointe vers l'atome de

carbone porteur d'une charge partielle positive (site accepteur) :



Il y a formation d'une liaison C—H, le doublet non liant de l'ion hydrure basculant pour former une liaison avec l'atome de carbone.

- e. Lors de l'arrivée de la flèche 1, le carbone récupère un doublet liant (le doublet non liant de l'ion H⁻ se transforme en doublet liant). Le carbone ne peut pas rester ainsi, car il ne respecte pas l'octet : il doit être entouré de quatre doublets. Par conséquent, il perd un doublet liant, qui se rabat sur l'oxygène.
- f. La flèche courbe part du doublet liant entre les atomes de carbone et de brome, et pointe vers l'atome de brome ; il y a rupture d'une liaison C—Br, l'atome de brome récupère le doublet pour lui seul et s'en va vers de nouvelles aventures.

Exercices du chapitre 18

18.8 N° 9 p. 313 – Transfert de doublet

18.9 N° 11 p. 313 – Mécanisme réactionnel

18.10 N° 23 p. 317 – Les composés du soufre

18.11 N° 27 p. 318 – Transfert de doublet