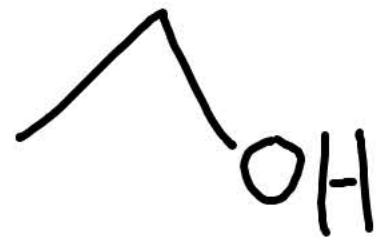
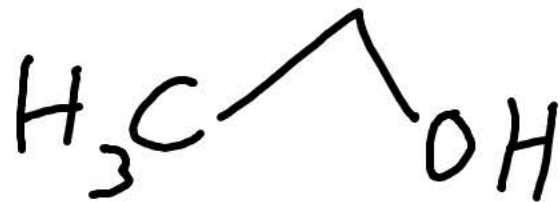
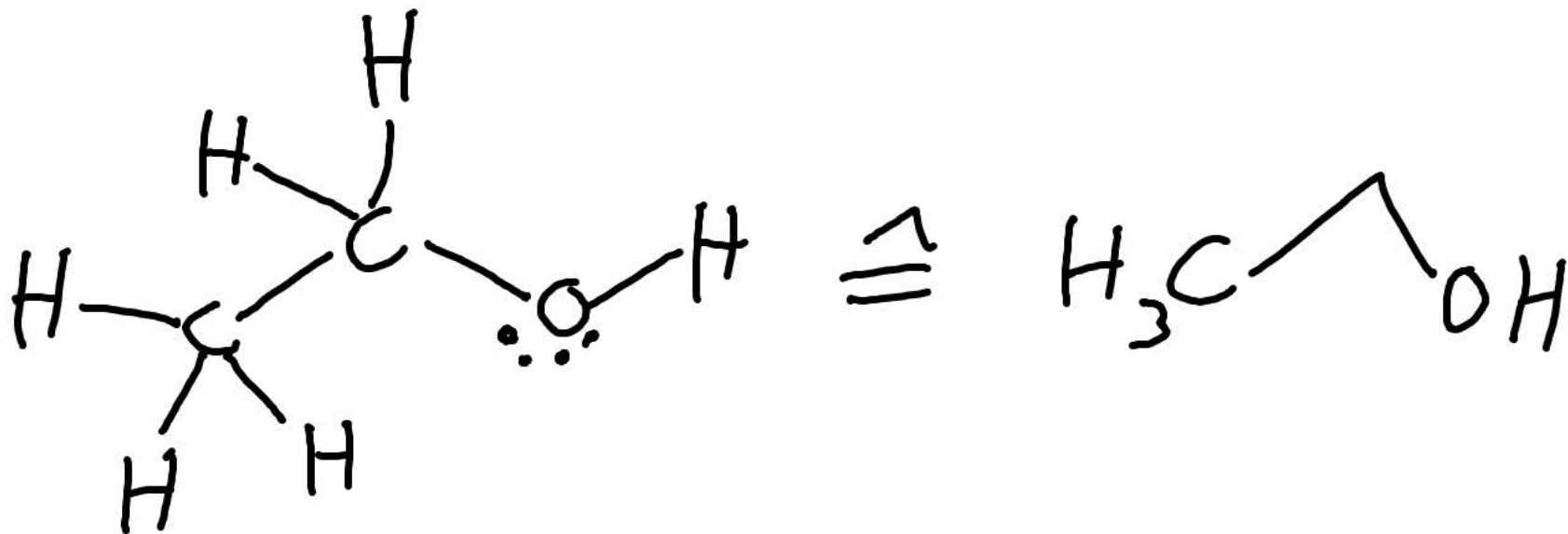
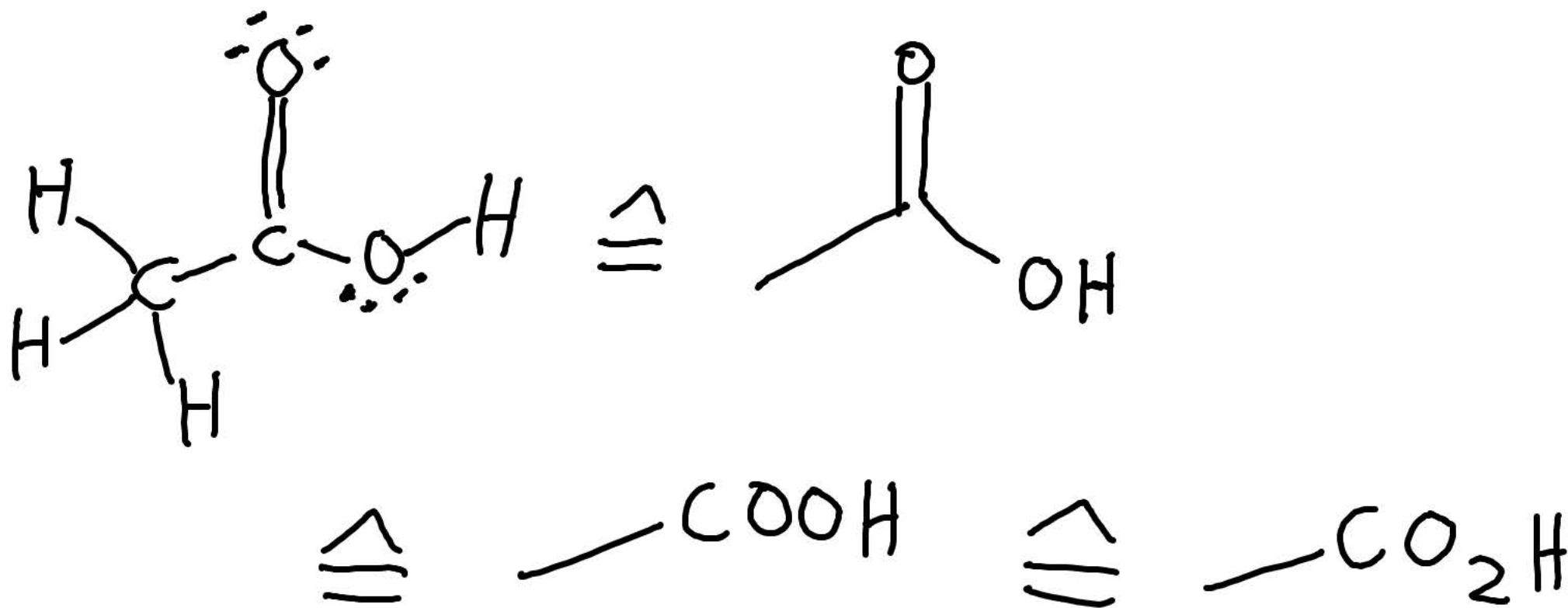


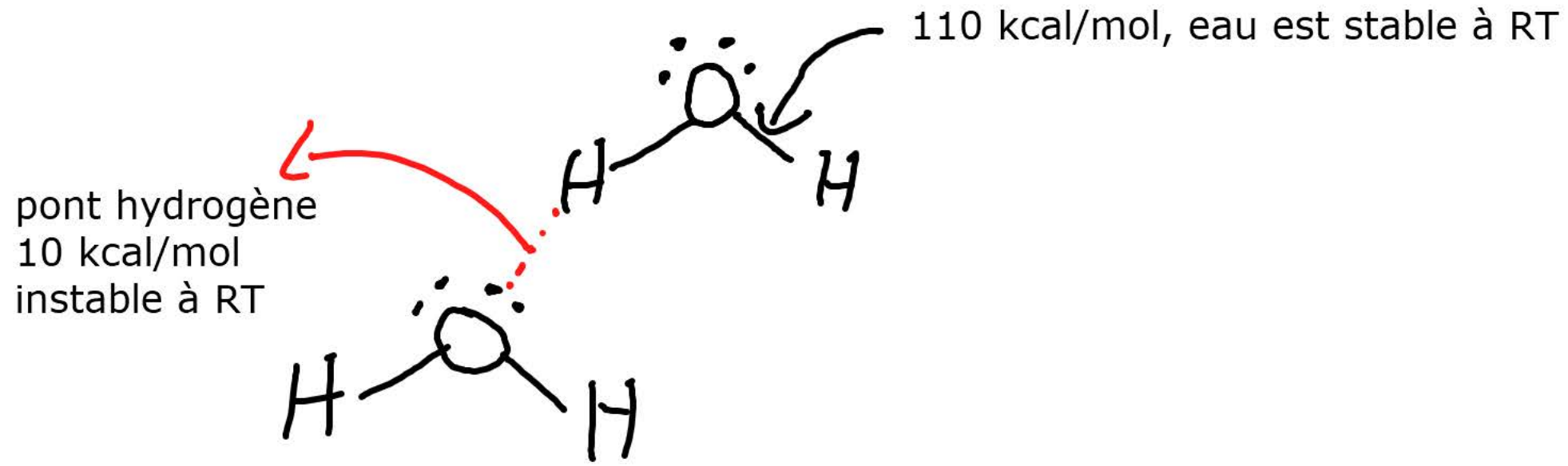
ethanol



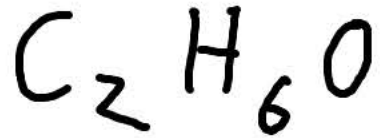
• acide acétique



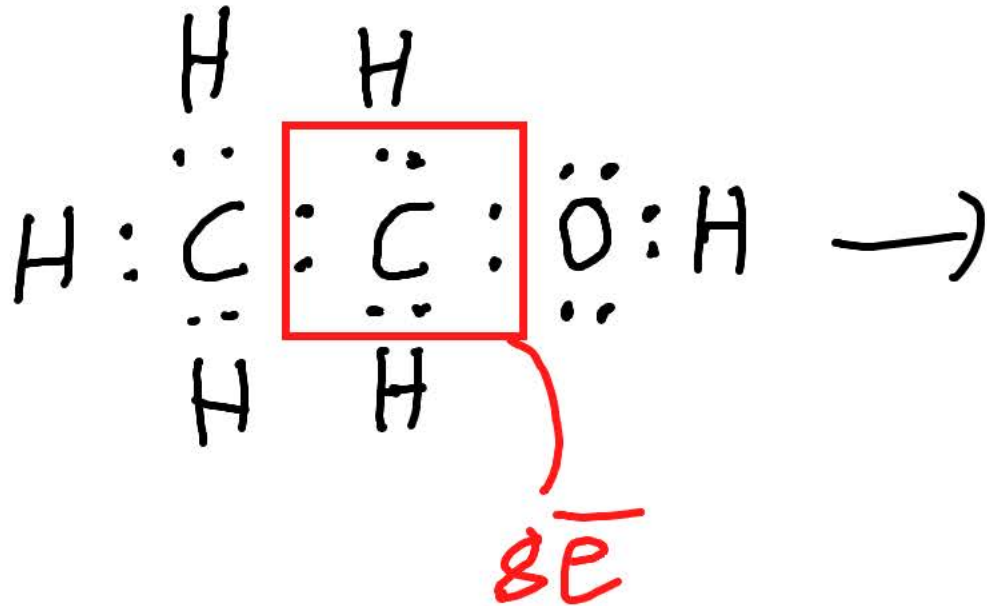
liaisons covalentes et ponts hydrogènes dans l'eau



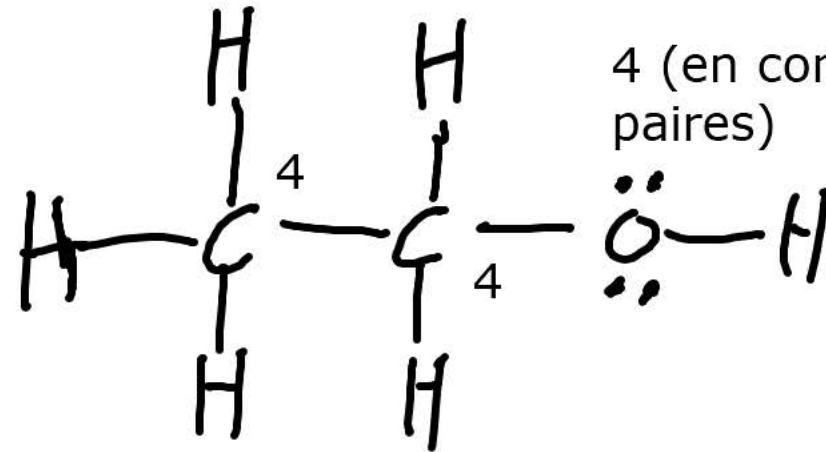
éthanol: de la formule brute à la structure

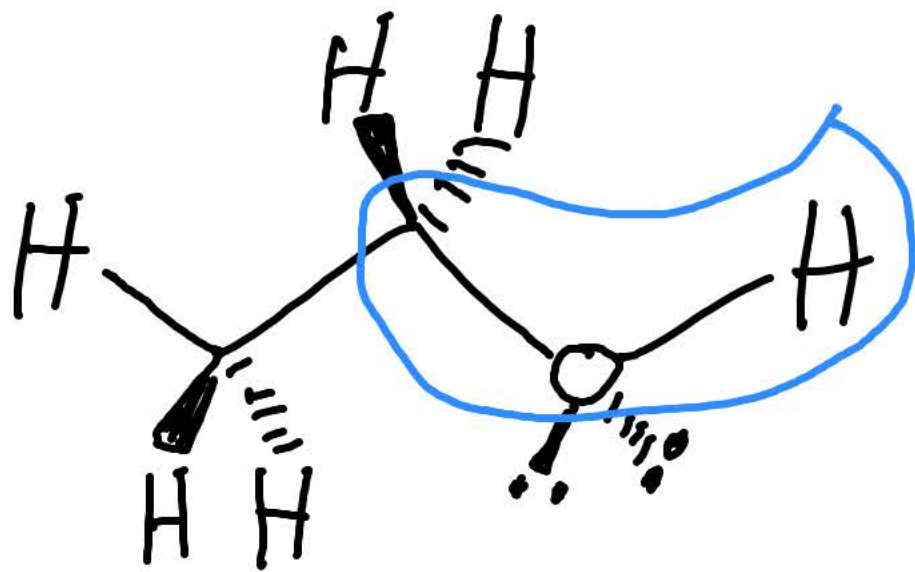


oxygène à 6 électrons
mais 4 sont en paires
donc 2 électrons de valence
libre



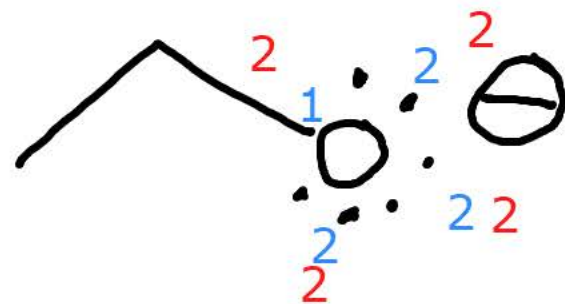
octet respecté





géométrie coudée

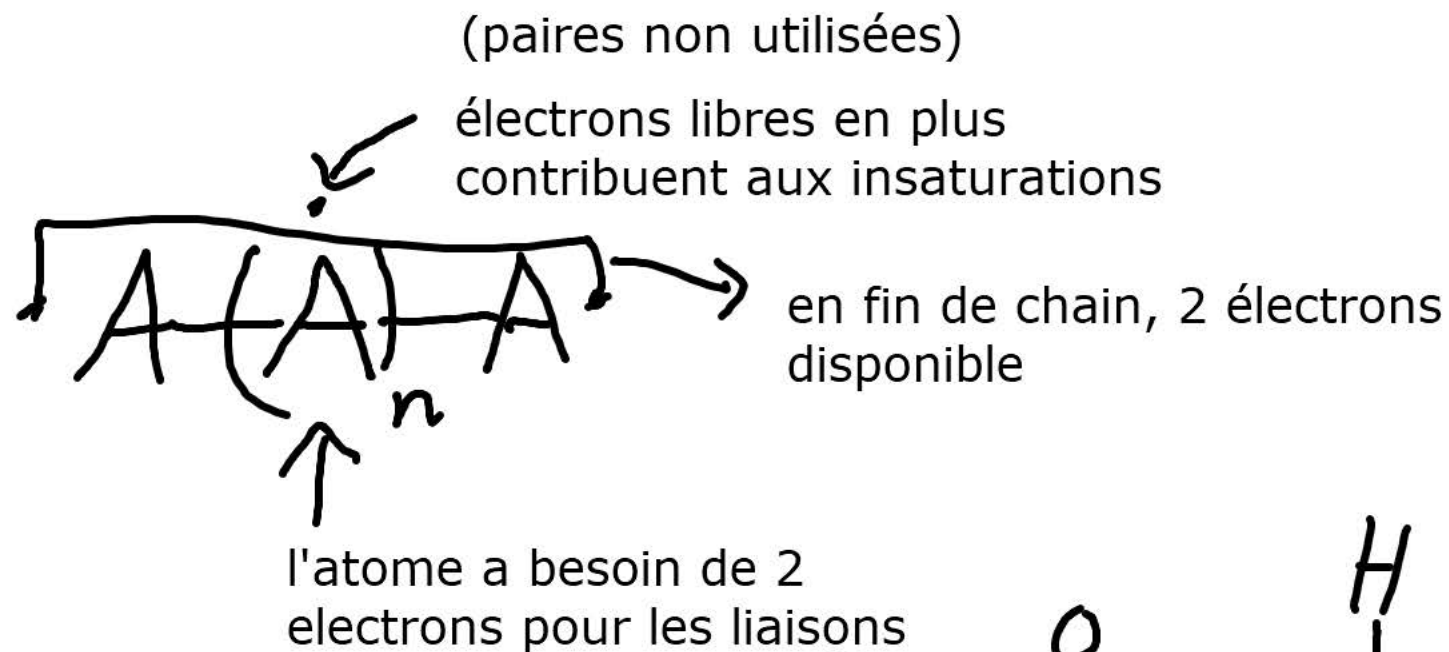
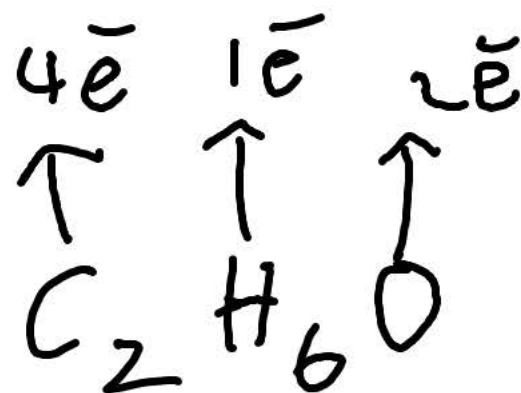
électrons sur atome
uniquement: charge formelle



7 électrons, un de plus que l'atome neutre:
charge négative

pour l'octet: on compte les électrons des liaisons: 8 électrons, OK

Il faut 2 électrons
pour une liaison: /2

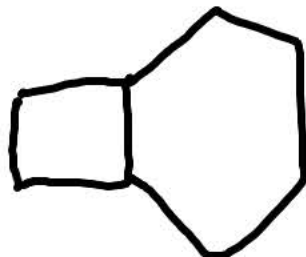


$$I = \frac{(2 + 2 \cdot \overset{\downarrow C}{2} + 0 \cdot \overset{\downarrow O}{1} - 6 \cdot \overset{\downarrow H}{1})}{2}$$

$$= 0$$



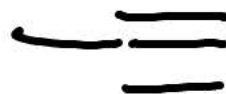
$$I = 1$$



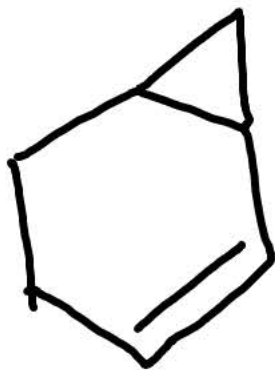
$$I = 2$$



$$I = 1$$

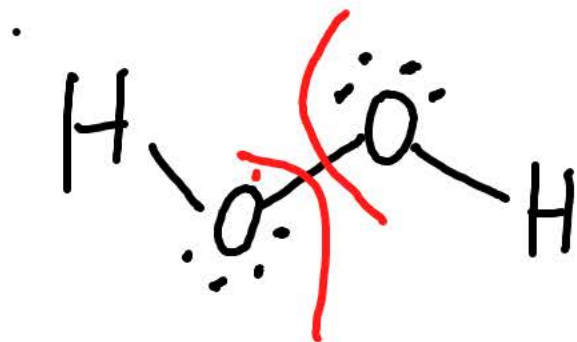


$$I = 2$$



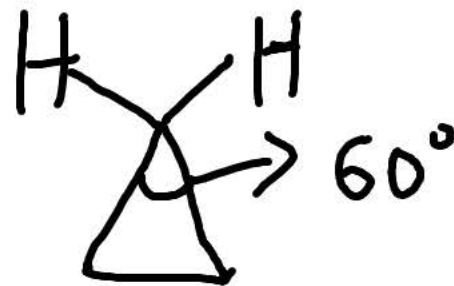
$$I = 3$$

cas 2: répulsion d'électrons



défavorable: peroxide

cas 3: petits cycles



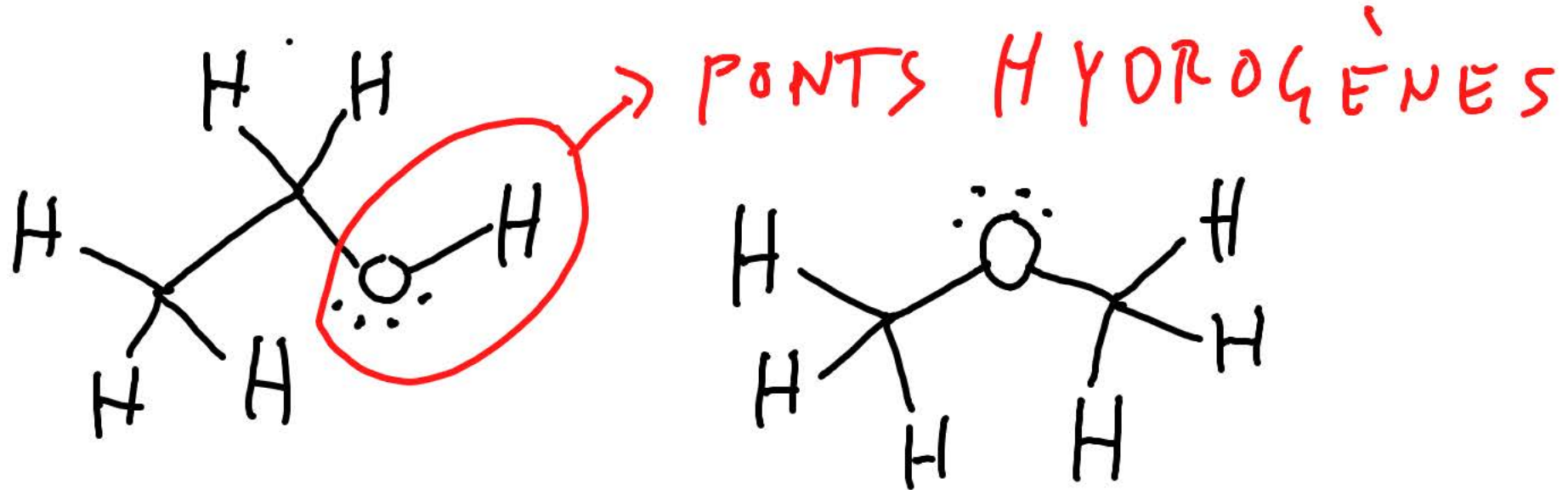
angle très défavorable,
molécule est moins stable



double liaisons (cas 4)



Isomères de constitution de l'éthanol: I = 0



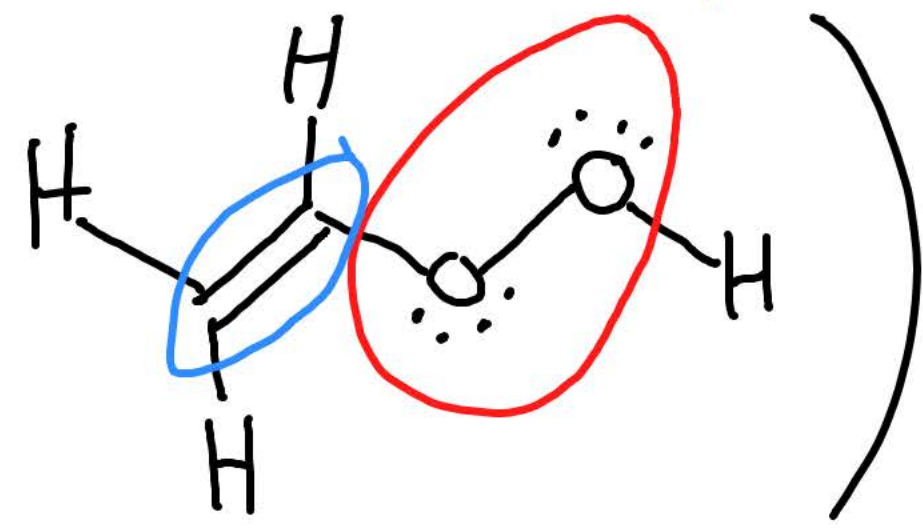
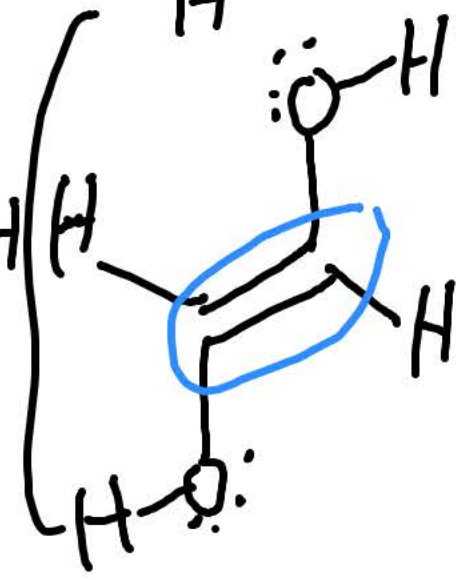
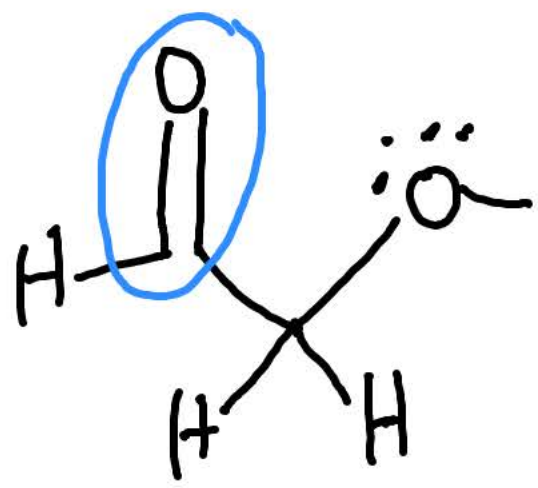
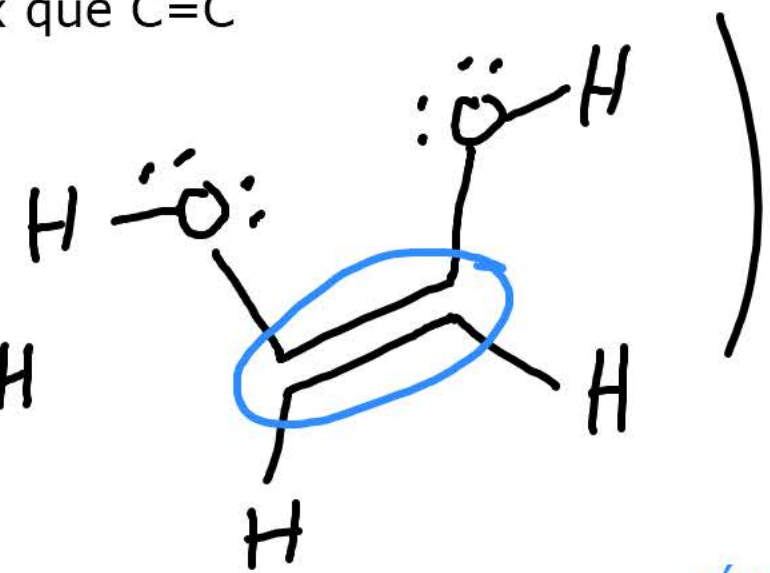
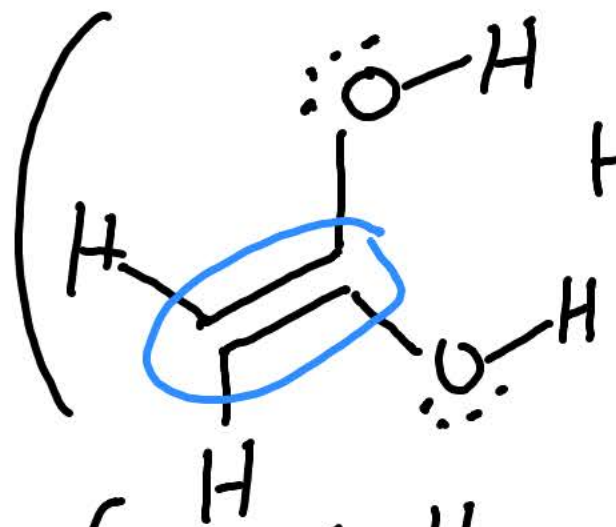
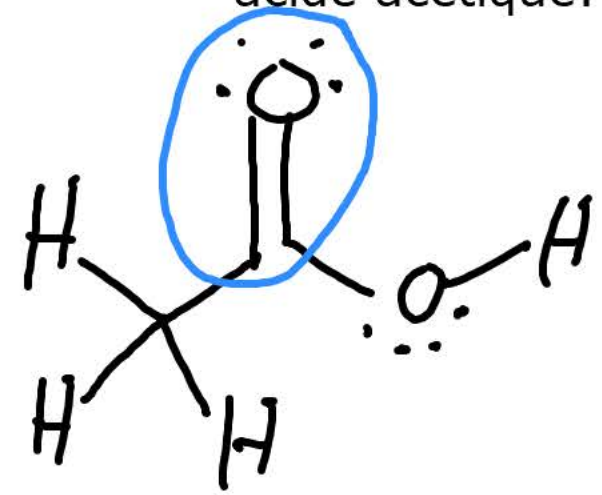
éthanol, $T_{eb} = 80\text{ °C}$

dimethyl ether, $T_{eb} = -24\text{ °C}$

2 isomère de stabilité comparable

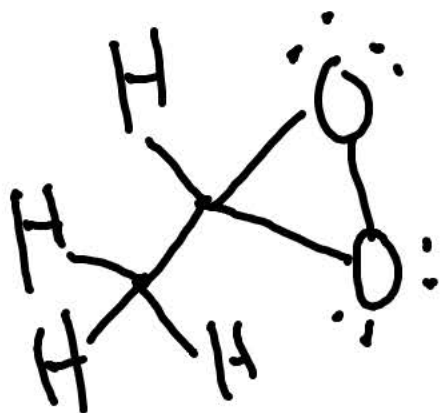
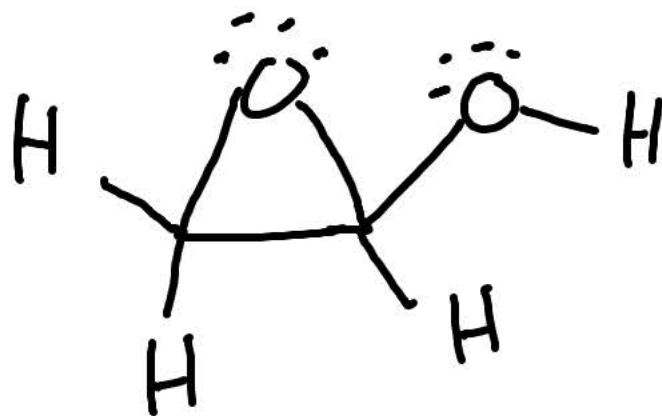
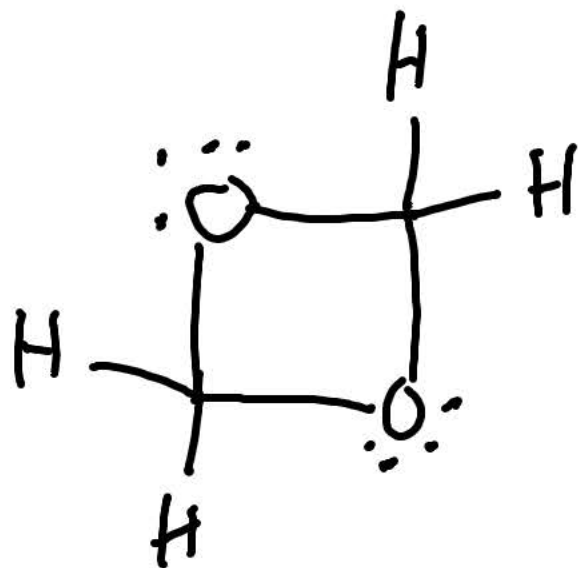
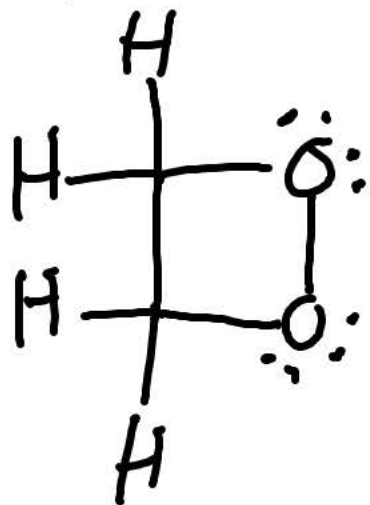
acide acétique: $I = 1$

$C=O$ mieux que $C=C$



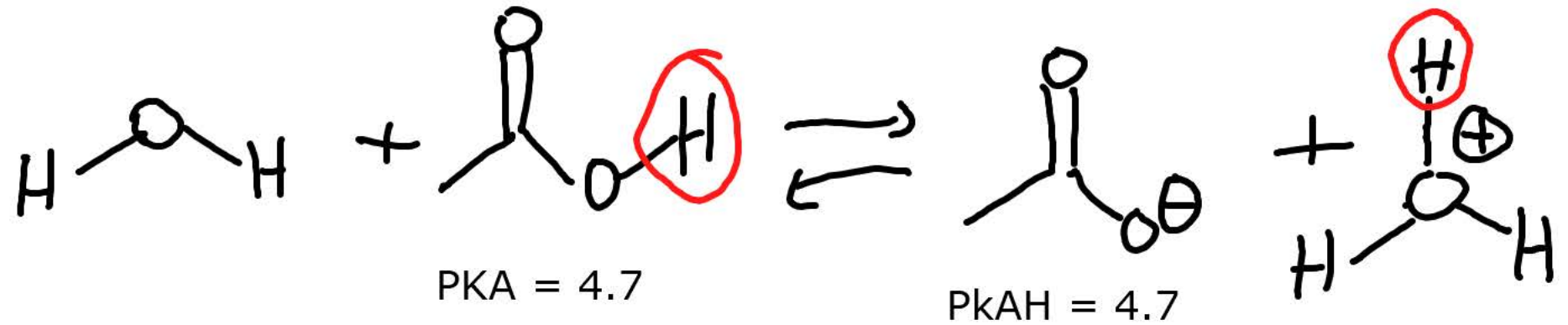
répulsion électrons

cycles



petits cycle à 3 ou 4: toutes
les structures sont instables!

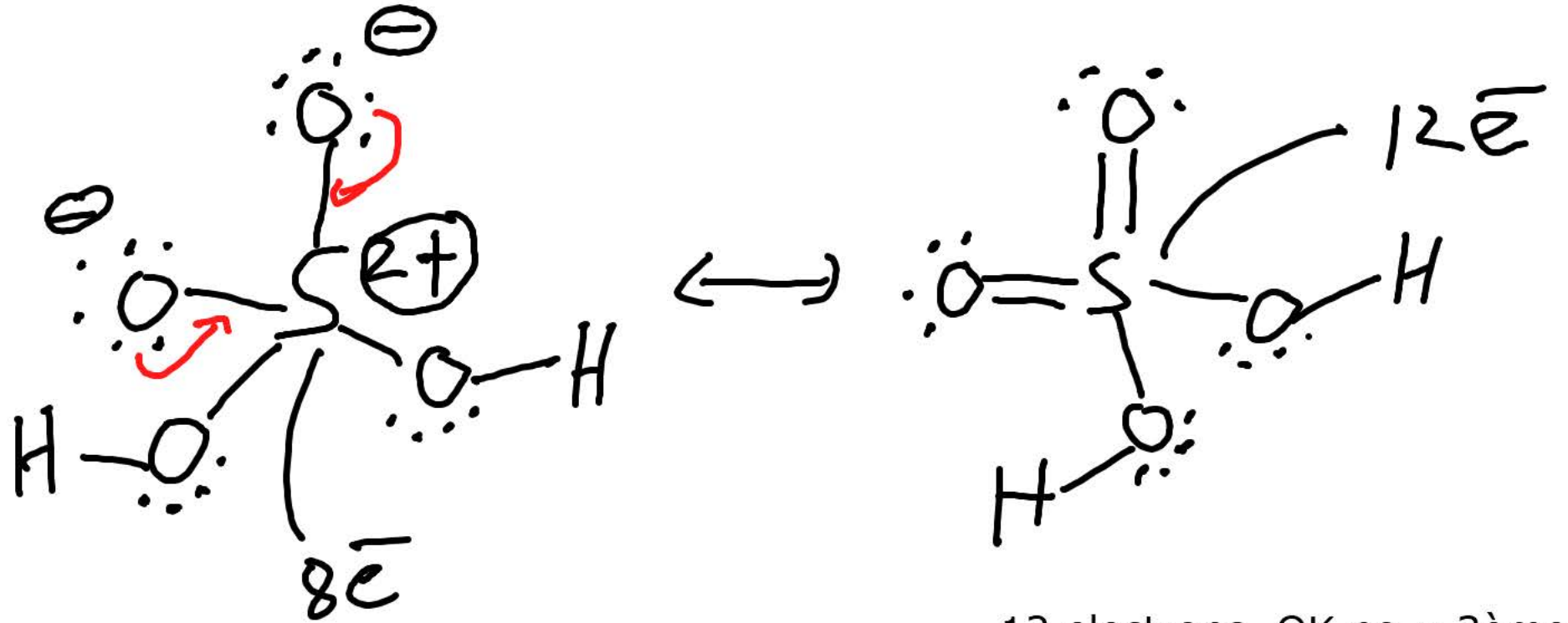
acide acétique dans l'eau



acidité du milieu: pH (concentration de H₃O⁺)

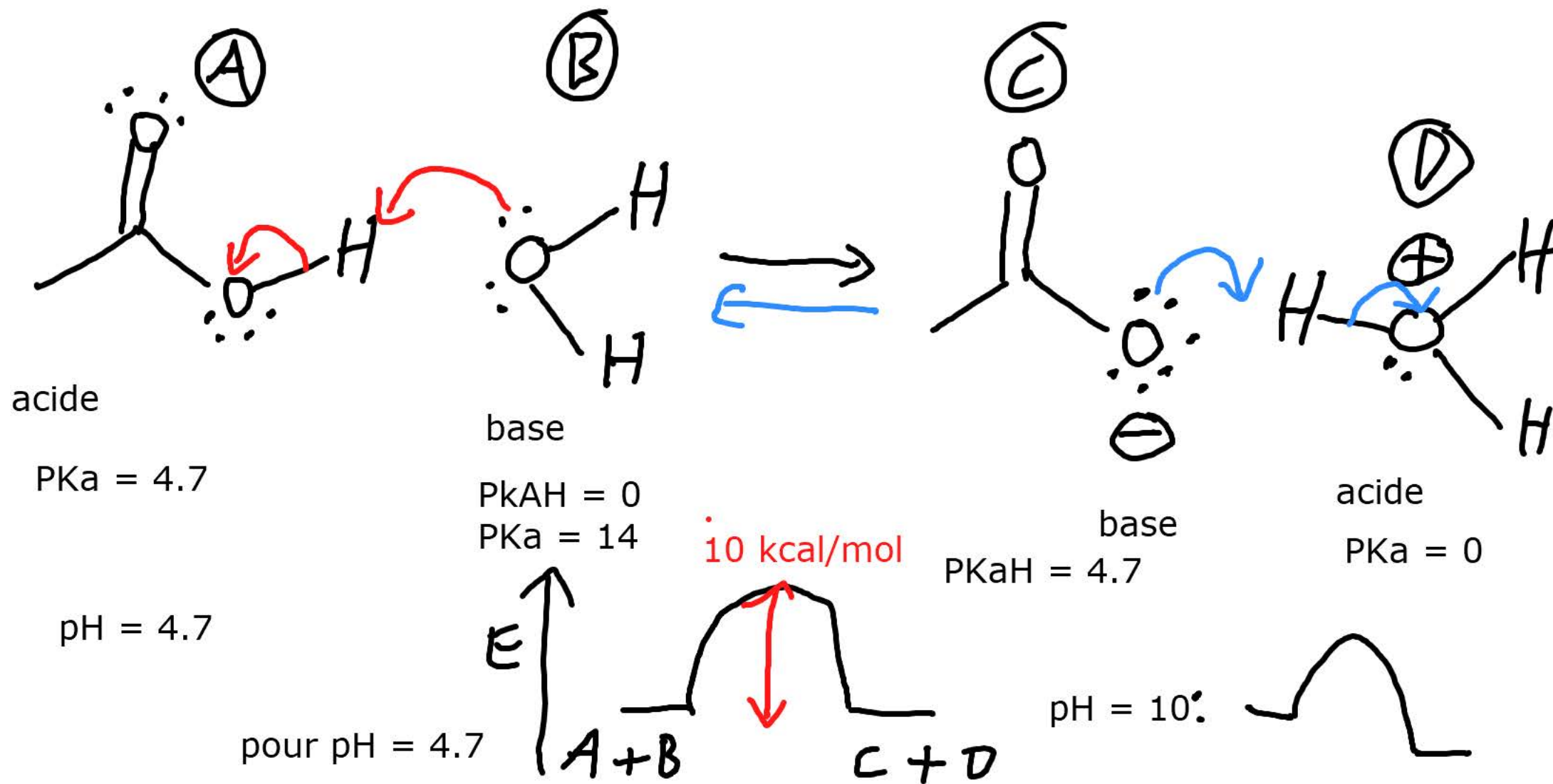
si pH = 4.7: l'équation est équilibrée
si pH < 4.7: à gauche de l'équation
si pH > 4.7: à droite de l'équation

acide sulfurique: H_2SO_4

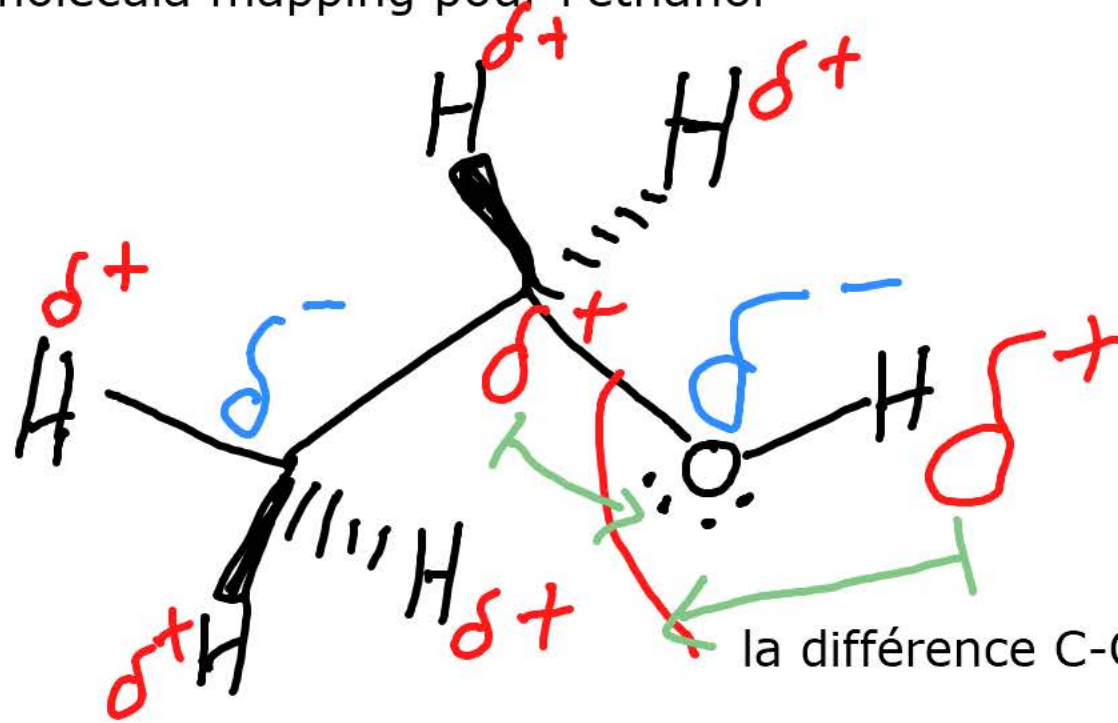


12 electrons, OK pour 3ème
rangée, favorisée
limite le nombre de charges
générées

réaction acide-base



molecula mapping pour l'éthanol



EN: H = 2.1, C = 2.5, O = 3.5

différence d'EN:

C-C: 0, non polaire

C-H: 0.4: faiblement polaire

C-O: 1.0: polaire

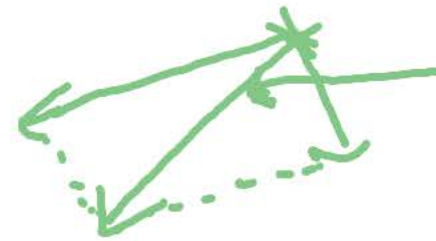
O-H: 1.4: très polaire

vecteur: direction + longueur = force,
proportionnelle à différence de EN

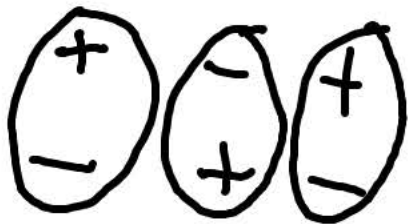
la différence C-O domine

pour déterminer le dipole global: on simplifie et considère seulement les liaisons polaires avec $\Delta EN > 0.4$

somme vectorielle:

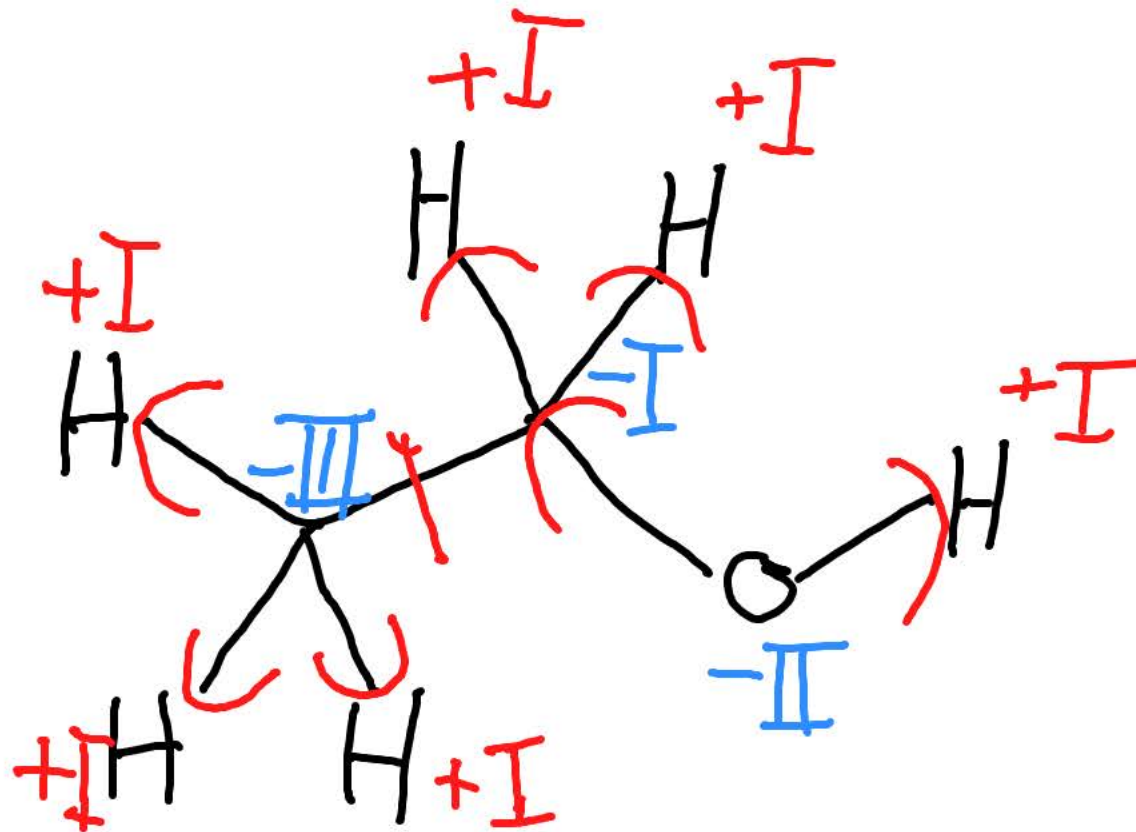


dipole global



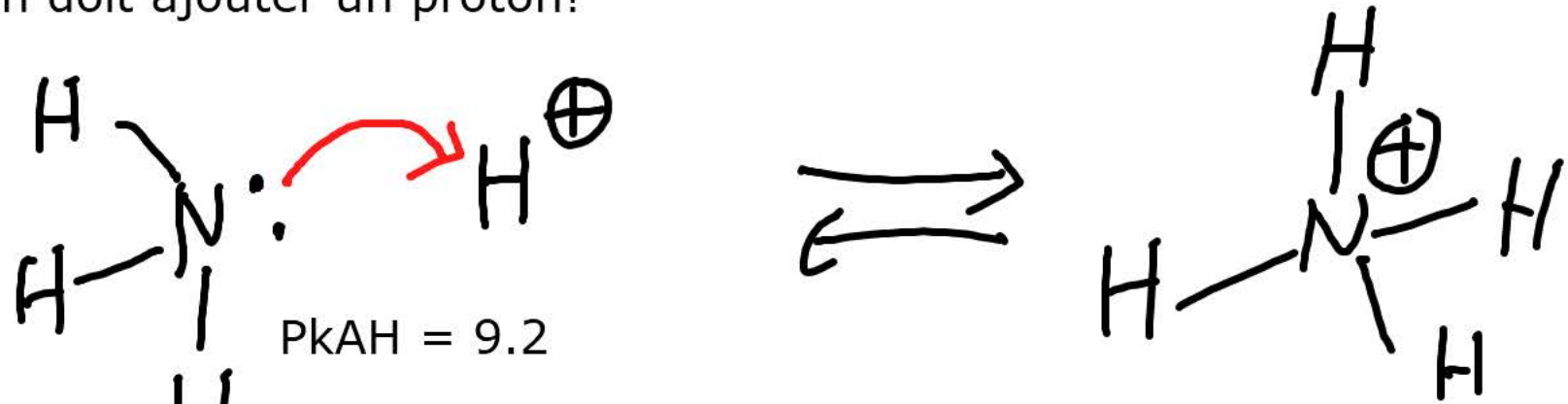
interactions dipolaires

Etats d'oxydation: on attribue complètement les électrons en fonction de EN



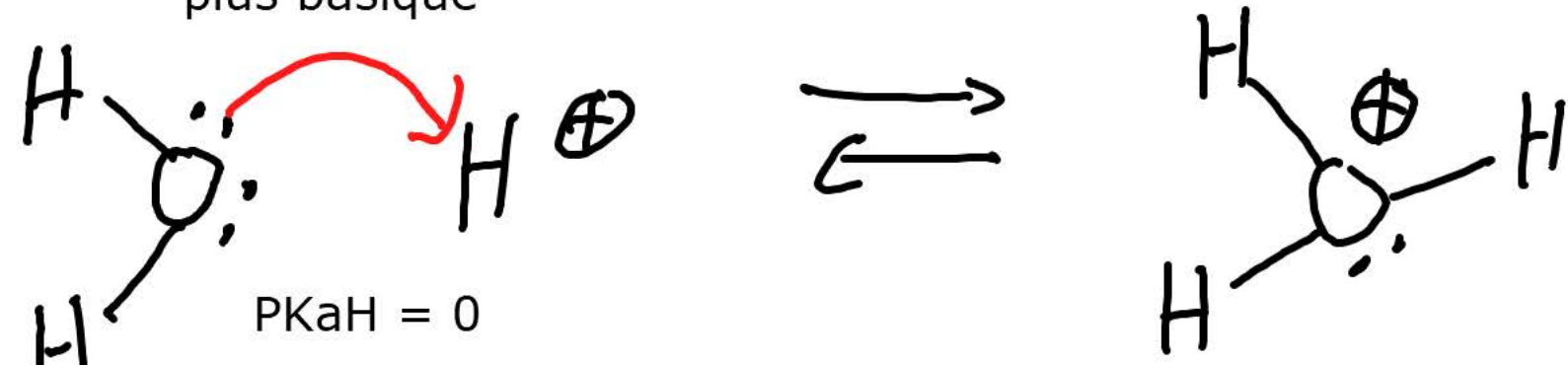
$$\Sigma = 0$$

qui est plus basique, NH_3 ou H_2O ?
On doit ajouter un proton!



$\text{pK}_{\text{aH}} = 9.2$

plus basique: quelle réaction est plus "à droite": l'ammoniac est plus basique



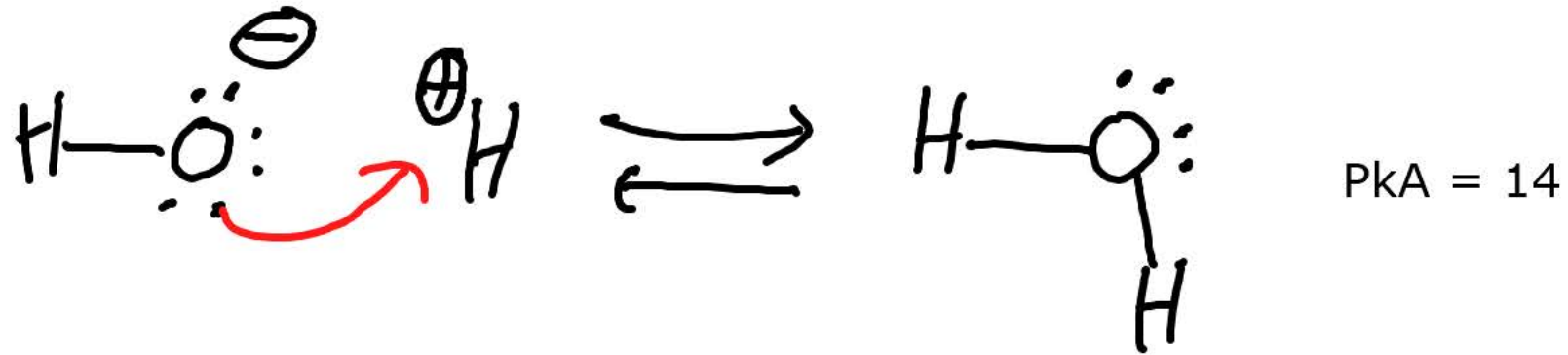
$\text{pK}_{\text{aH}} = 0$

mieux pour O

mieux sur azote

EN: $\text{N} < \text{O}$, paire et charge moins mieux sur O, charge + mieux sur azote

qui est plus basique: OH⁻ ou NH₃?



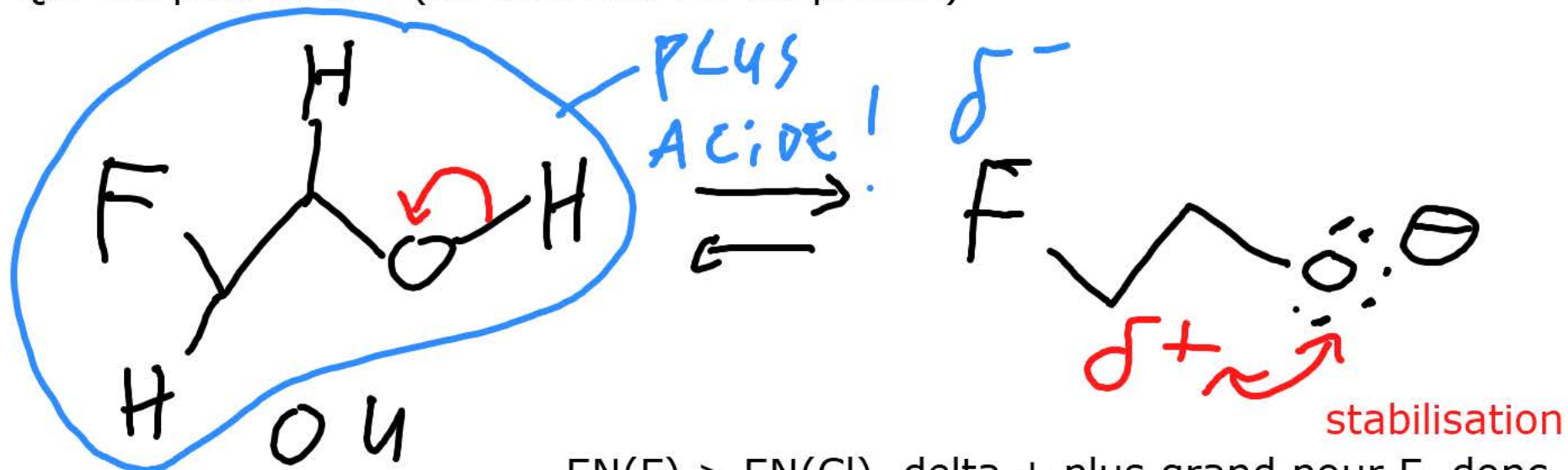
EN: O plus électronégatif que N, donc N plus basique
OH⁻: a une charge négative complète, plus d'électrons moins stable, plus basique



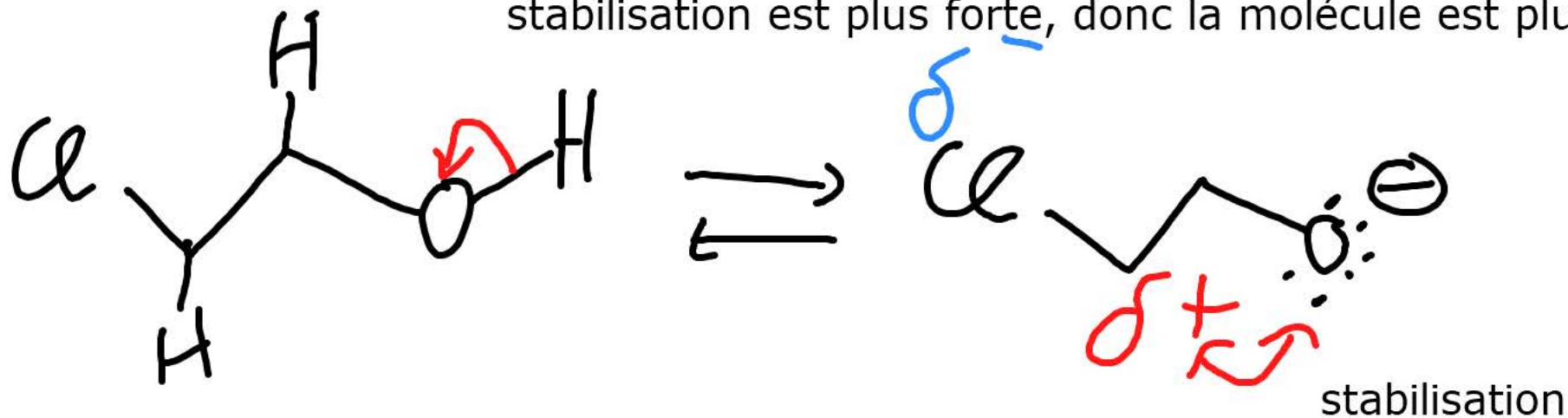
résultat laboratoire. OH⁻ est plus basique (100000x)

Dans ce cas la charge domine sur l'électronégativité

Qui est plus acide? (on doit enlever un proton)

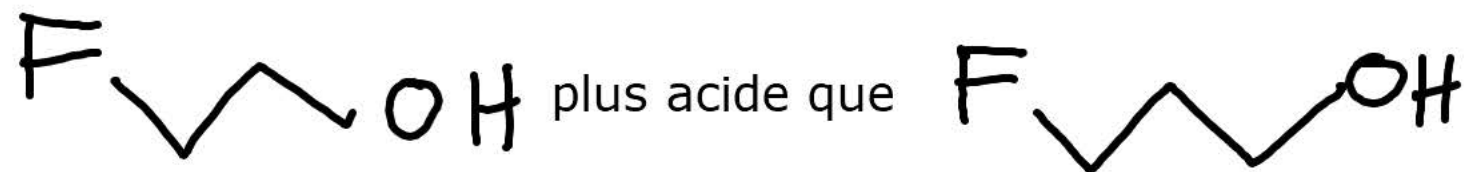


EN(F) > EN(Cl), δ^+ plus grand pour F, donc stabilisation est plus forte, donc la molécule est plus acide



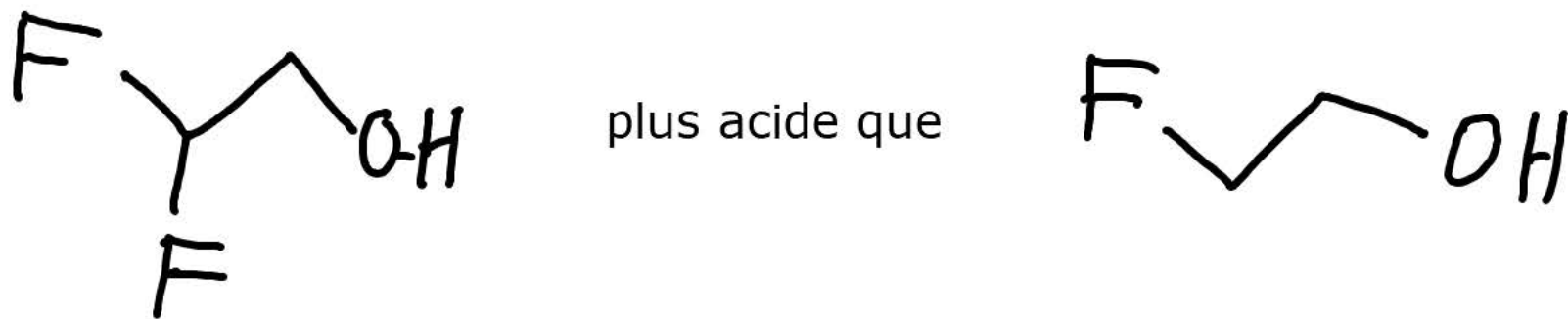
EN O > C, donc seulement considérer le H sur O

effet de distance:

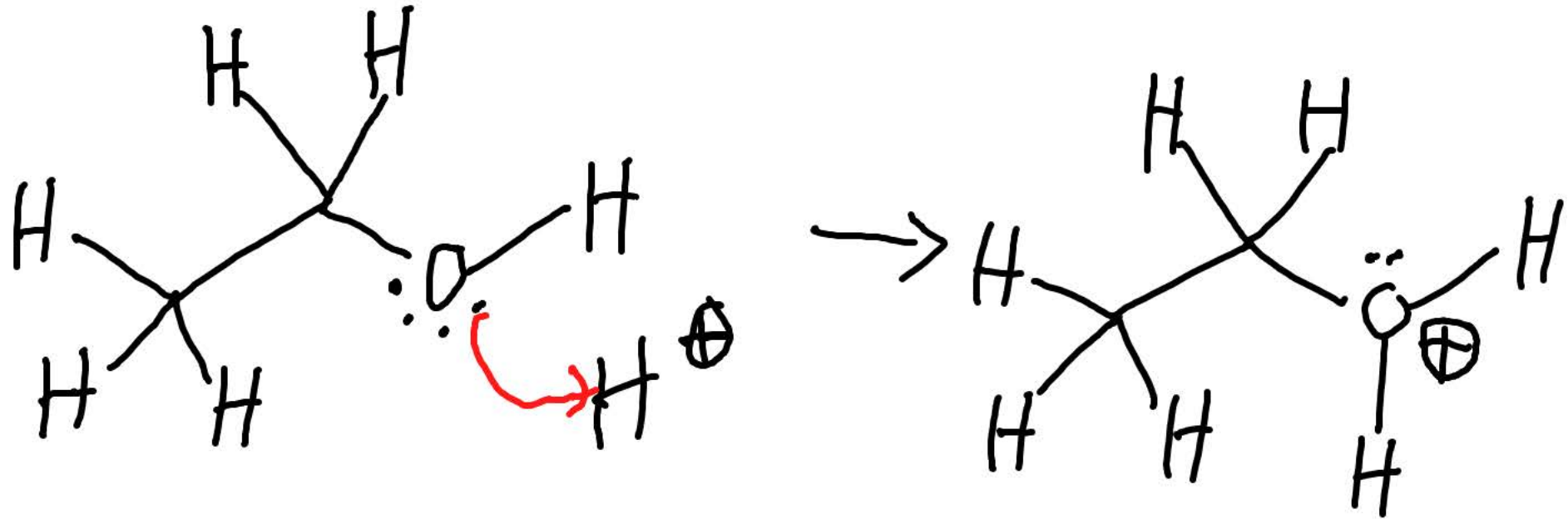


effet inductif diminue avec la distance

effet de nombre:



réactivité de l'éthanol: 1 nucléophilie électrophile: H^+

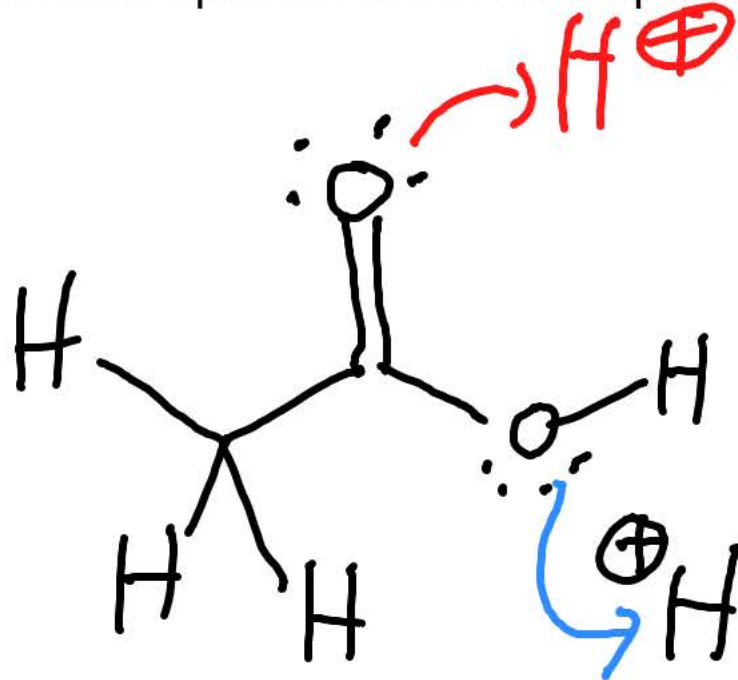


classe I: paire d'électrons: oui

classe II: liaisons multiples: non

Classe III: liaison très polarisées avec métaux: non

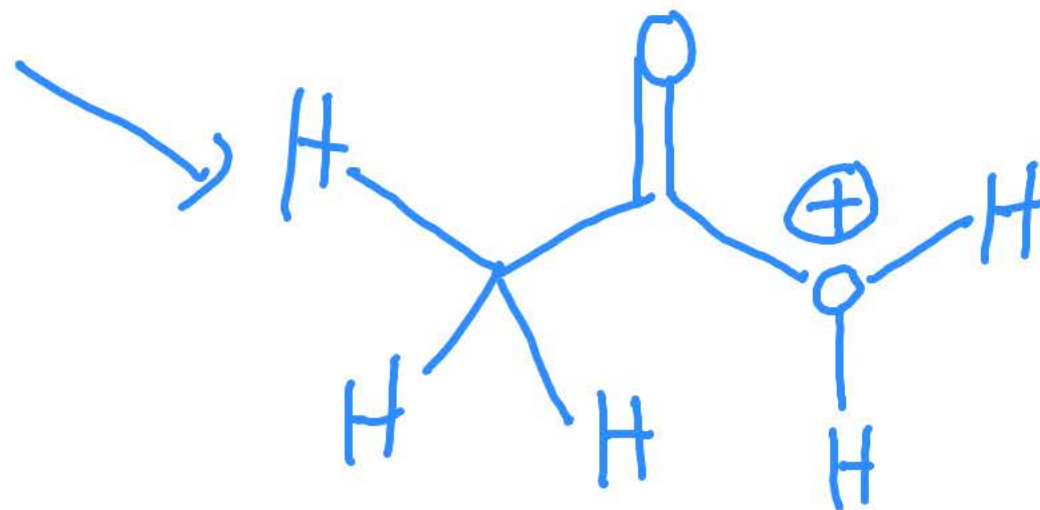
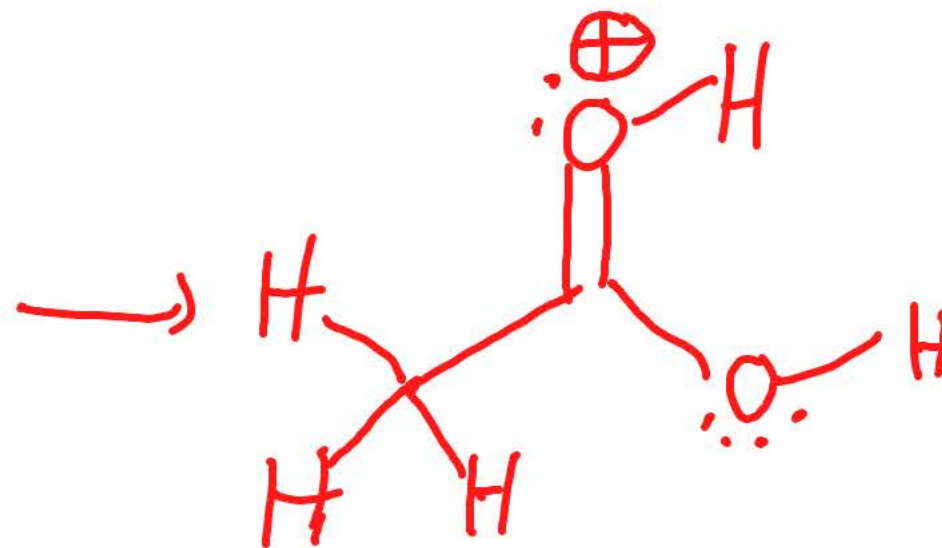
acide acétique comme nucléophile



classe I: oui

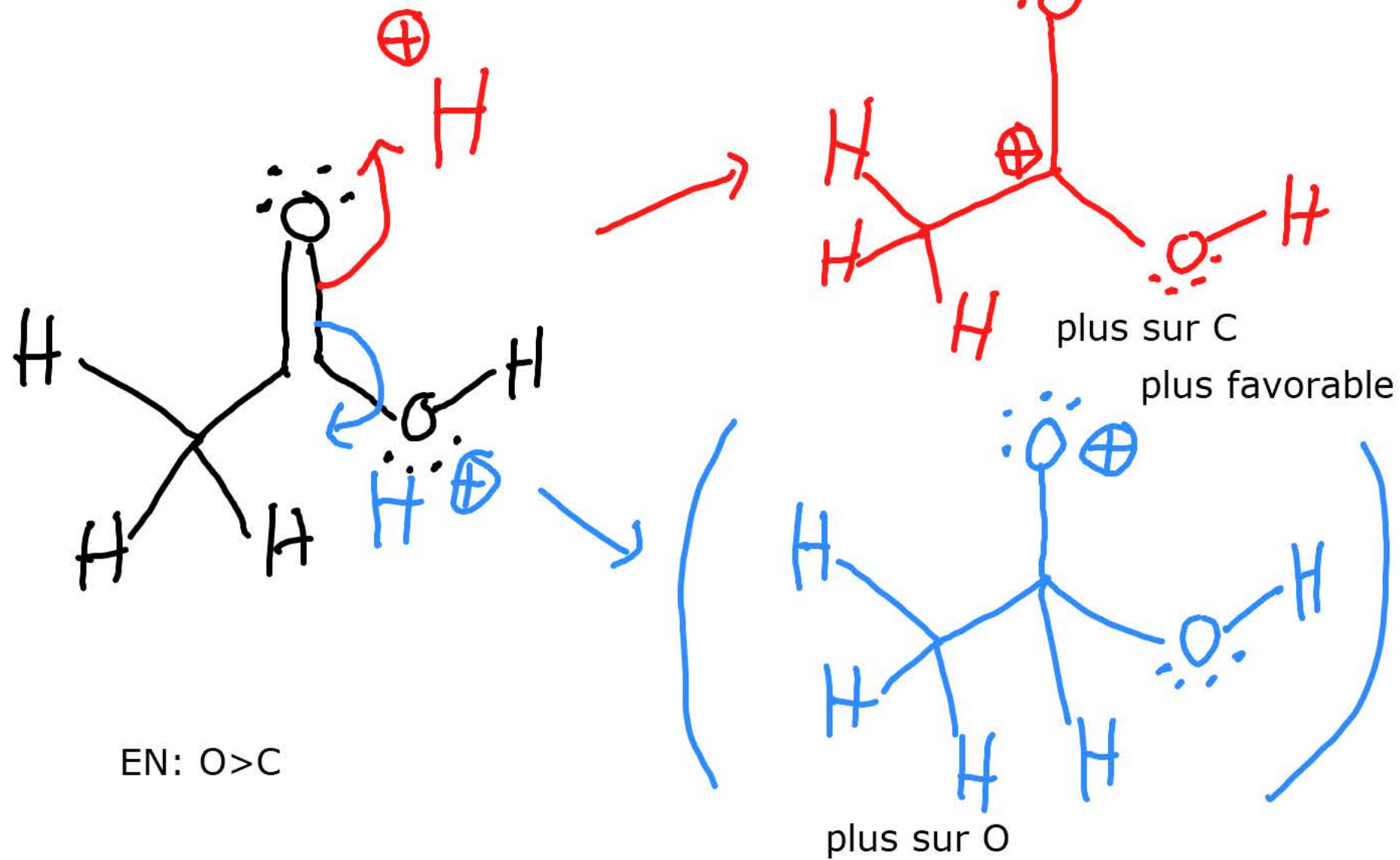
Classe II: oui

Classe III: non

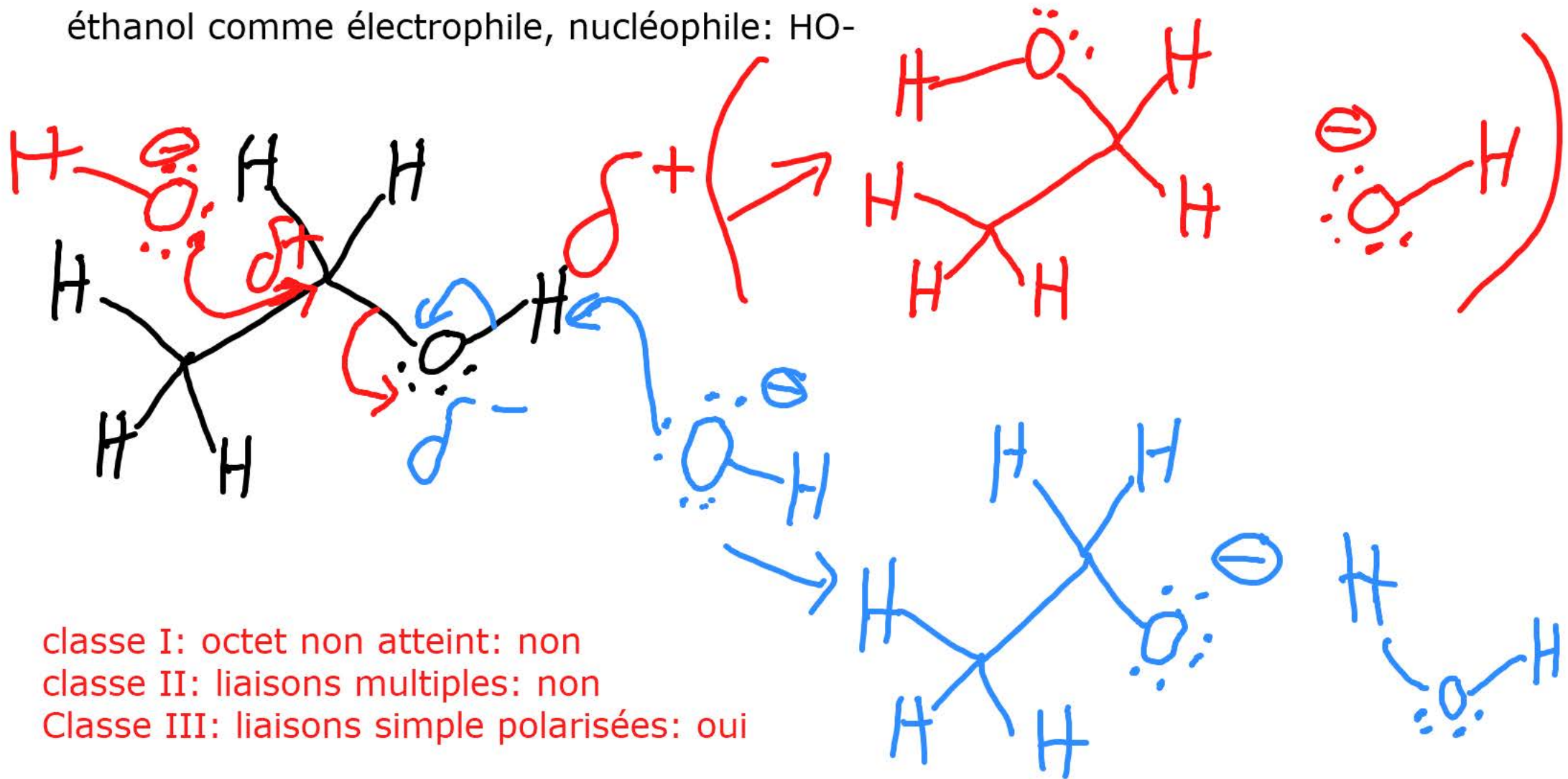


2 produits, de stabilité similaire..
possible avec structures de résonance

classe II



éthanol comme électrophile, nucléophile: HO-

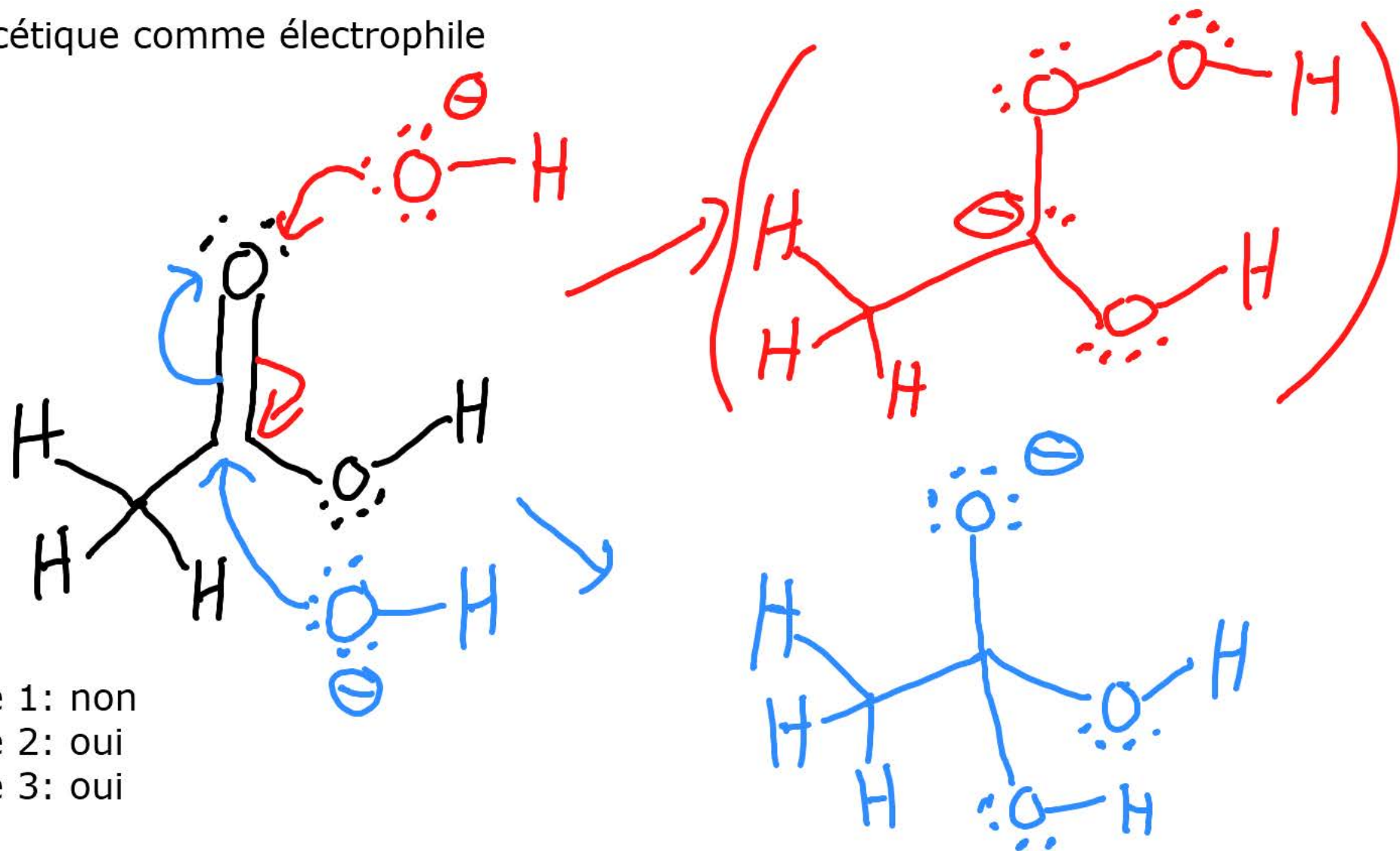


classe I: octet non atteint: non
classe II: liaisons multiples: non
Classe III: liaisons simple polarisées: oui

EN: $\text{O} > \text{C} > \text{H}$, liaisons H-O est la plus polarisée

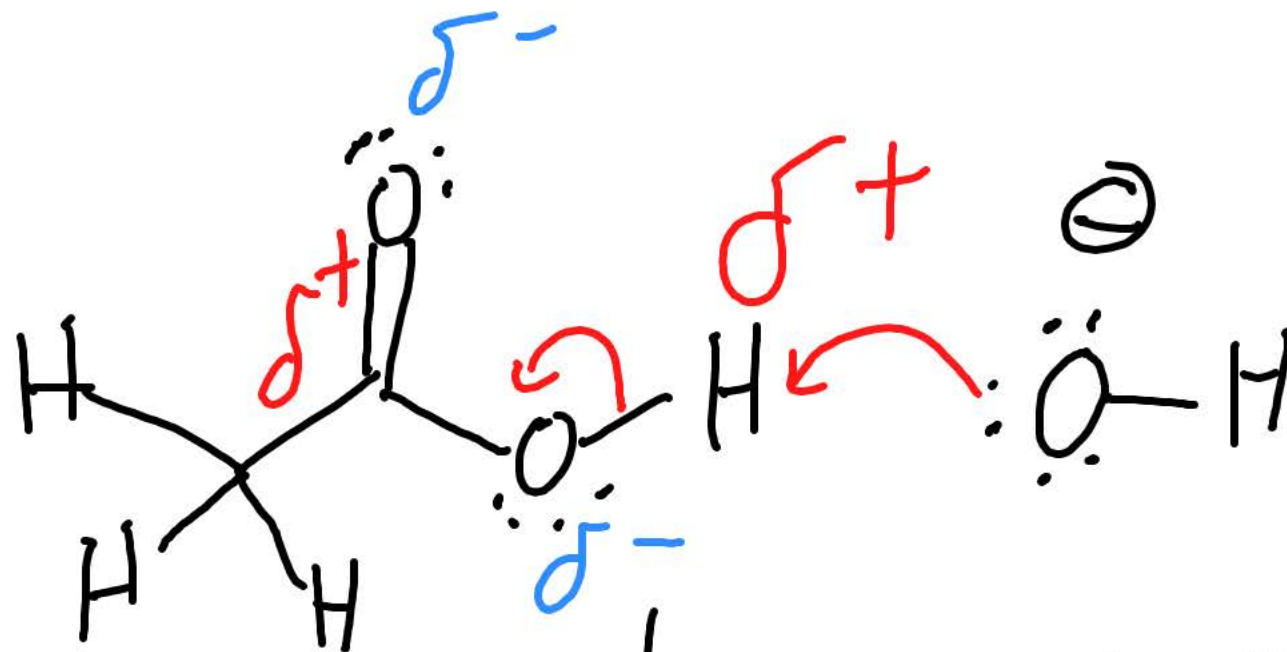
favorisée

acide acétique comme électrophile

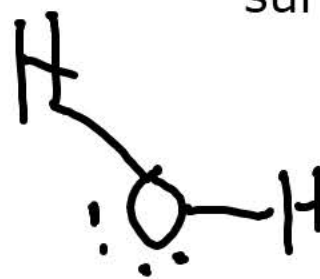
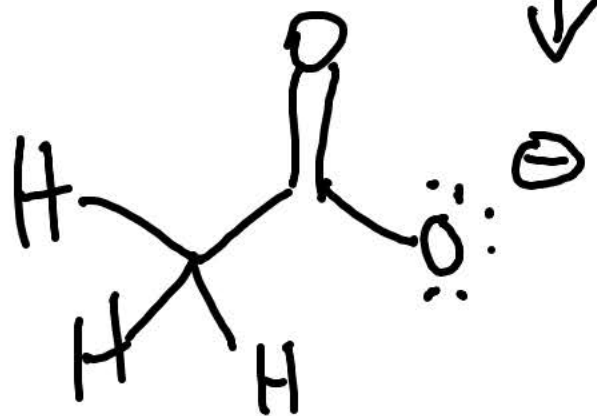


classe 1: non
classe 2: oui
classe 3: oui

favorisé: moins sur O, pas de liaison O-O

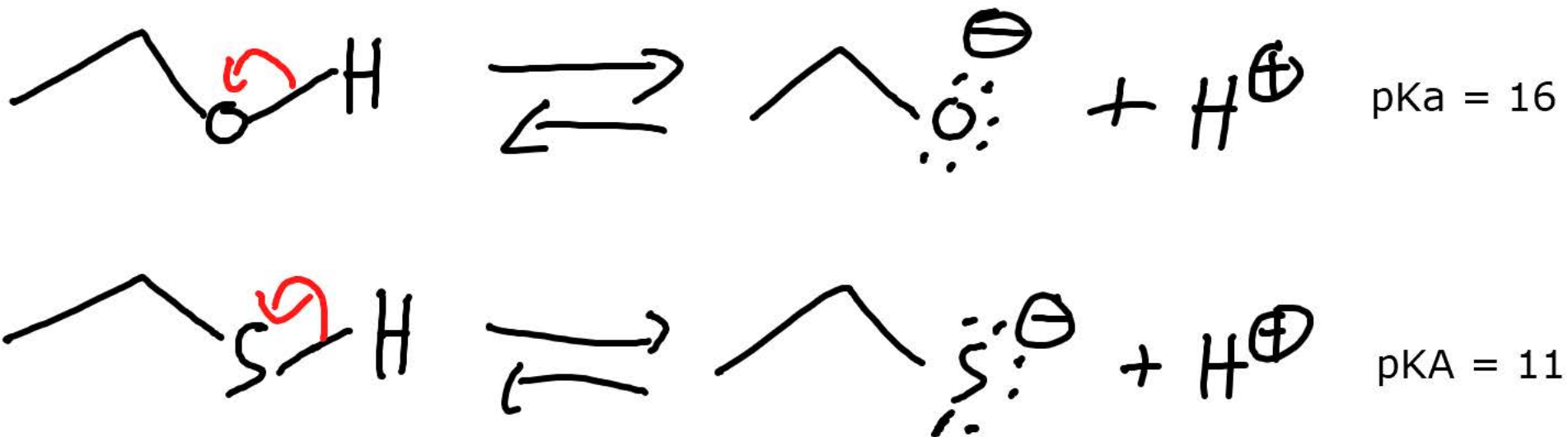


classe III: attaque favorisée
sur O-H plus polarisé



cas "inexplicable"

qui est plus acide?



$\text{EN}(\text{O}) > \text{EN}(\text{S})$, O stabilise mieux la charge moins, l'éthanol est plus acide

La molécule avec le soufre est en fait 100'000 fois plus acide!

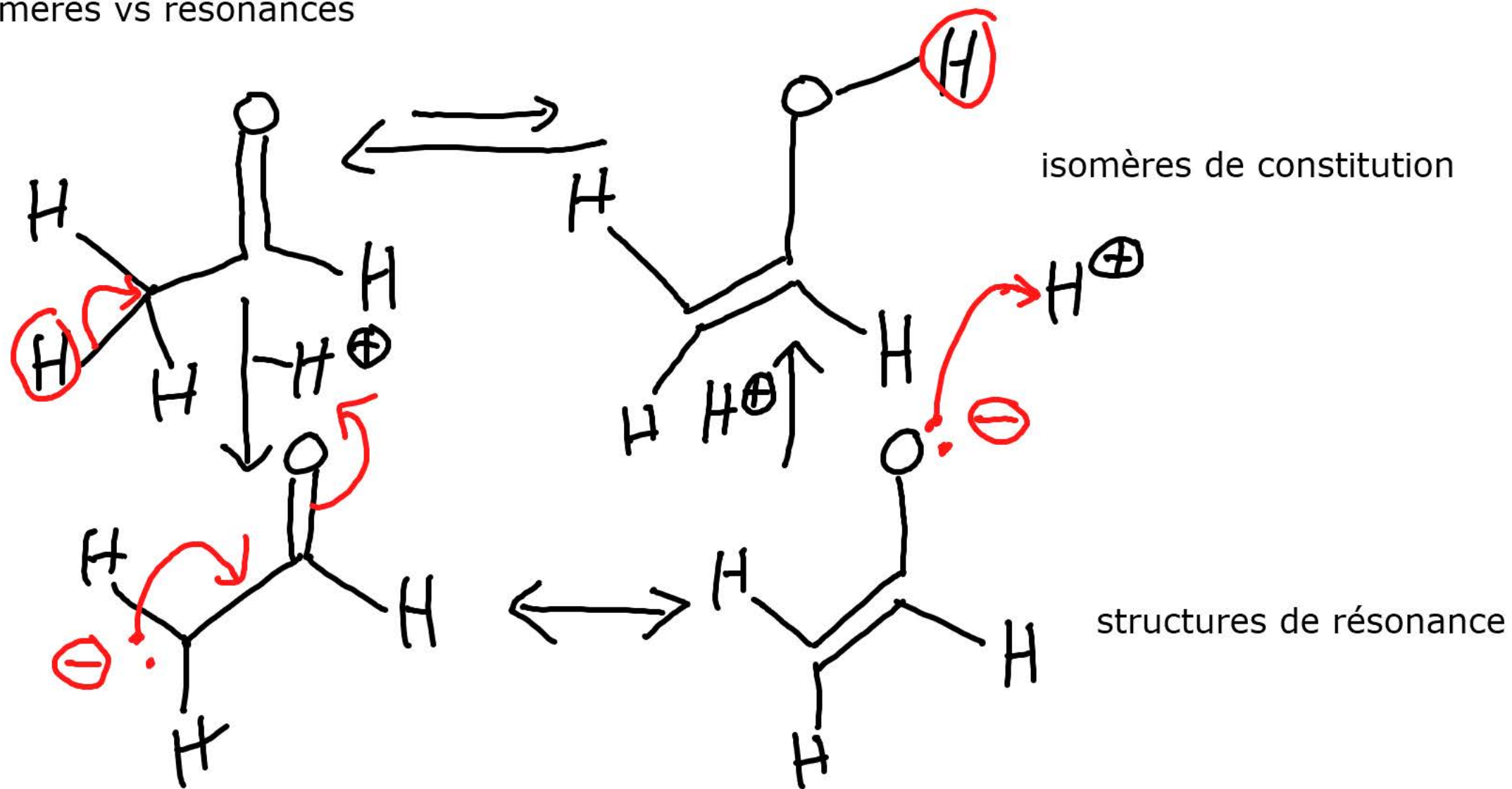
2ème cas



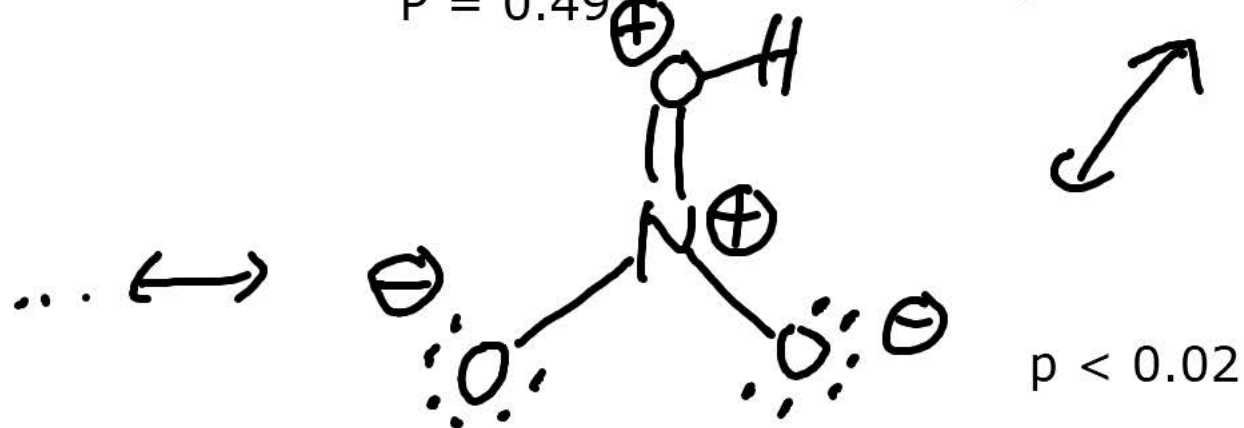
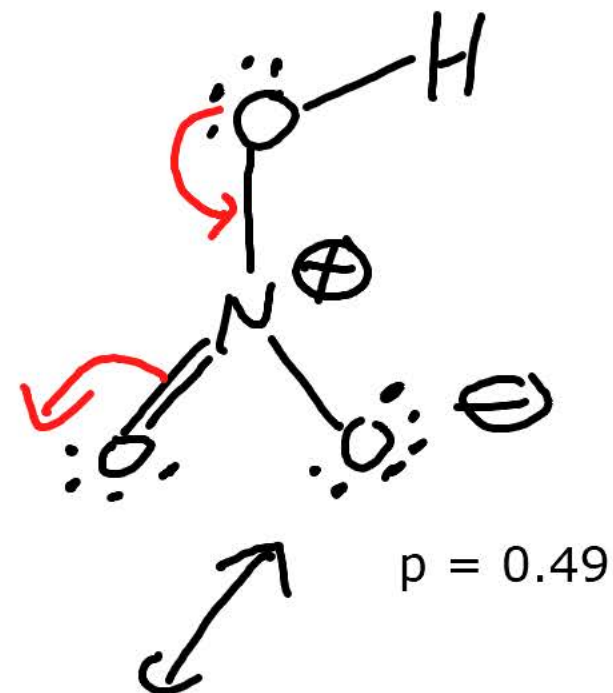
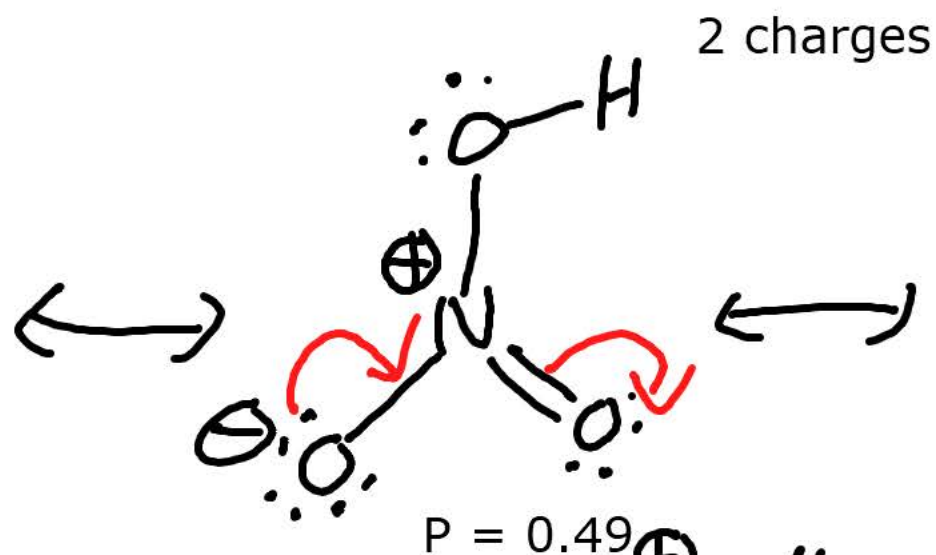
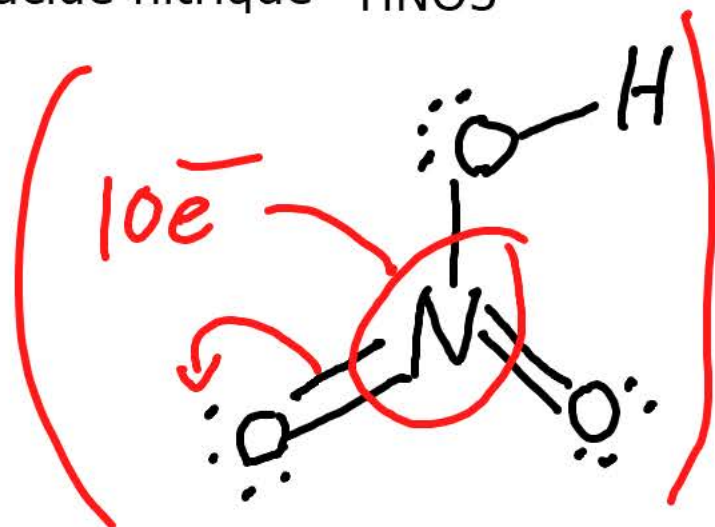
liaison C-H: mauvais acide (méthane: $\text{pK}_\text{a} = 45$)

mesure ici: $\text{pK}_\text{a} = 15$, 10 puissance 30 plus acide que méthane!

isomères vs résonances

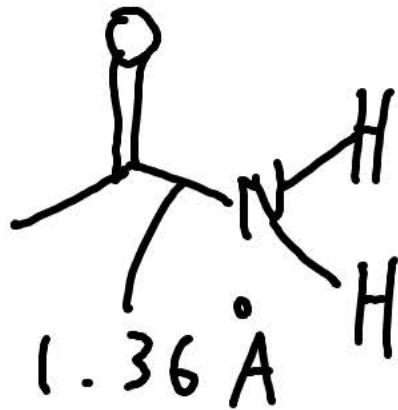
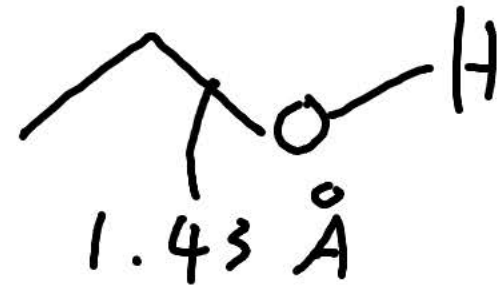
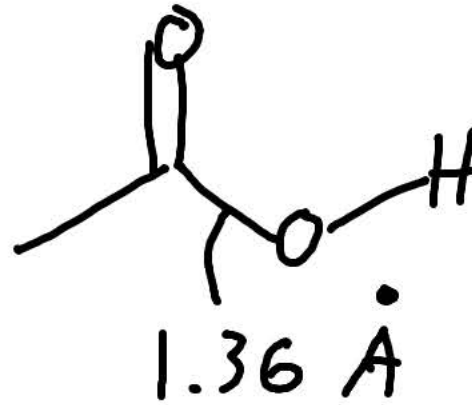
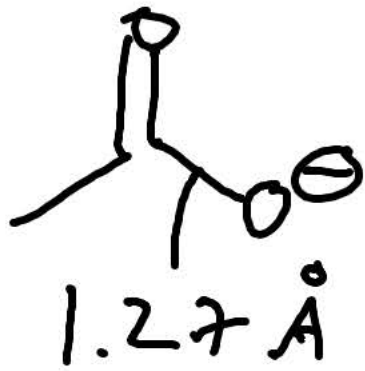


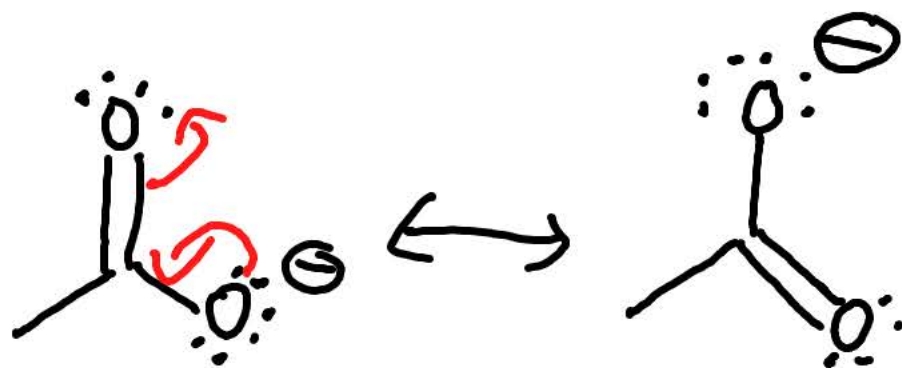
acide nitrique HNO_3



4 charges on peut négliger

longueur de liaisons

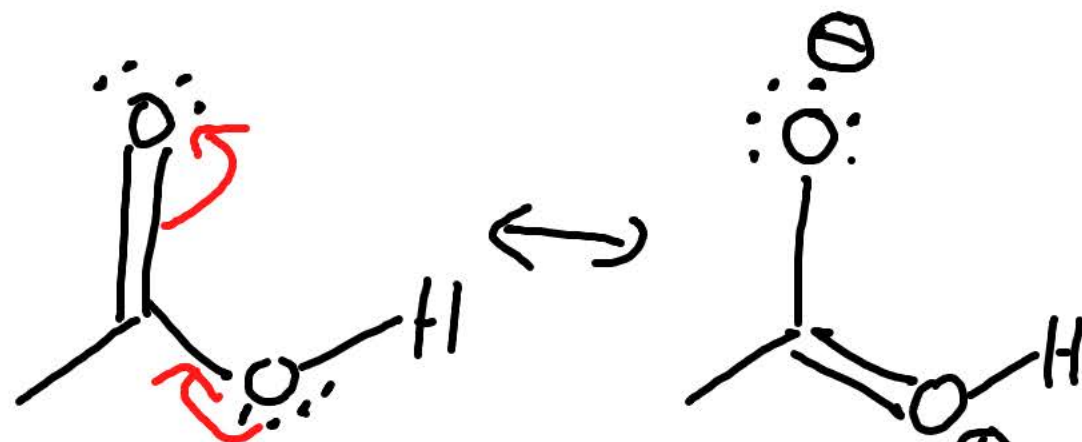




$P = 0.5$

$P = 0.5$

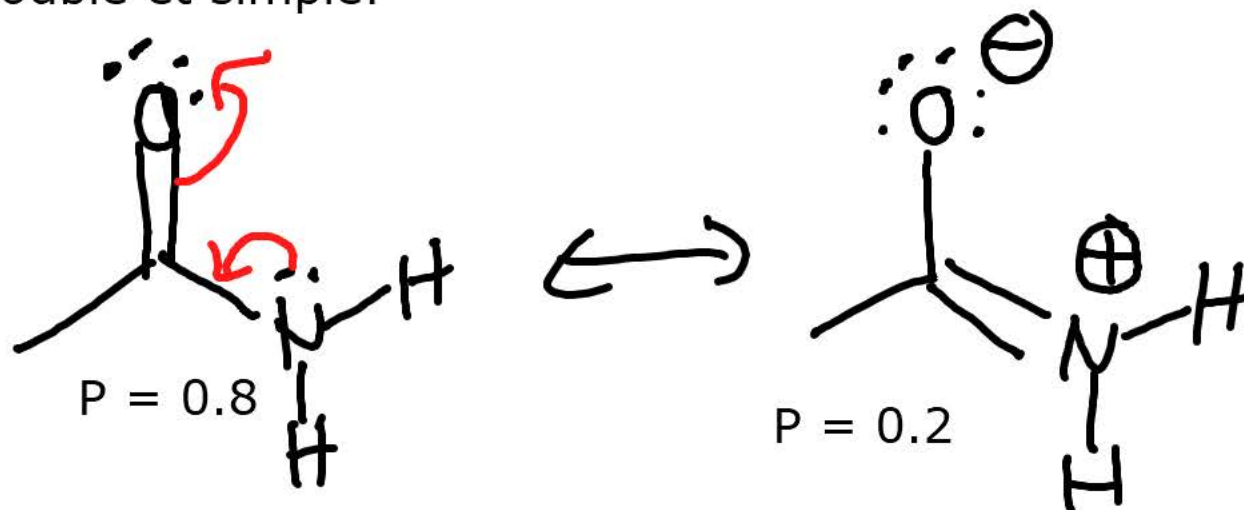
liaison intermédiaire entre
double et simple!



$P = 0.9$

$P = 0.1$

- sur O, + sur O

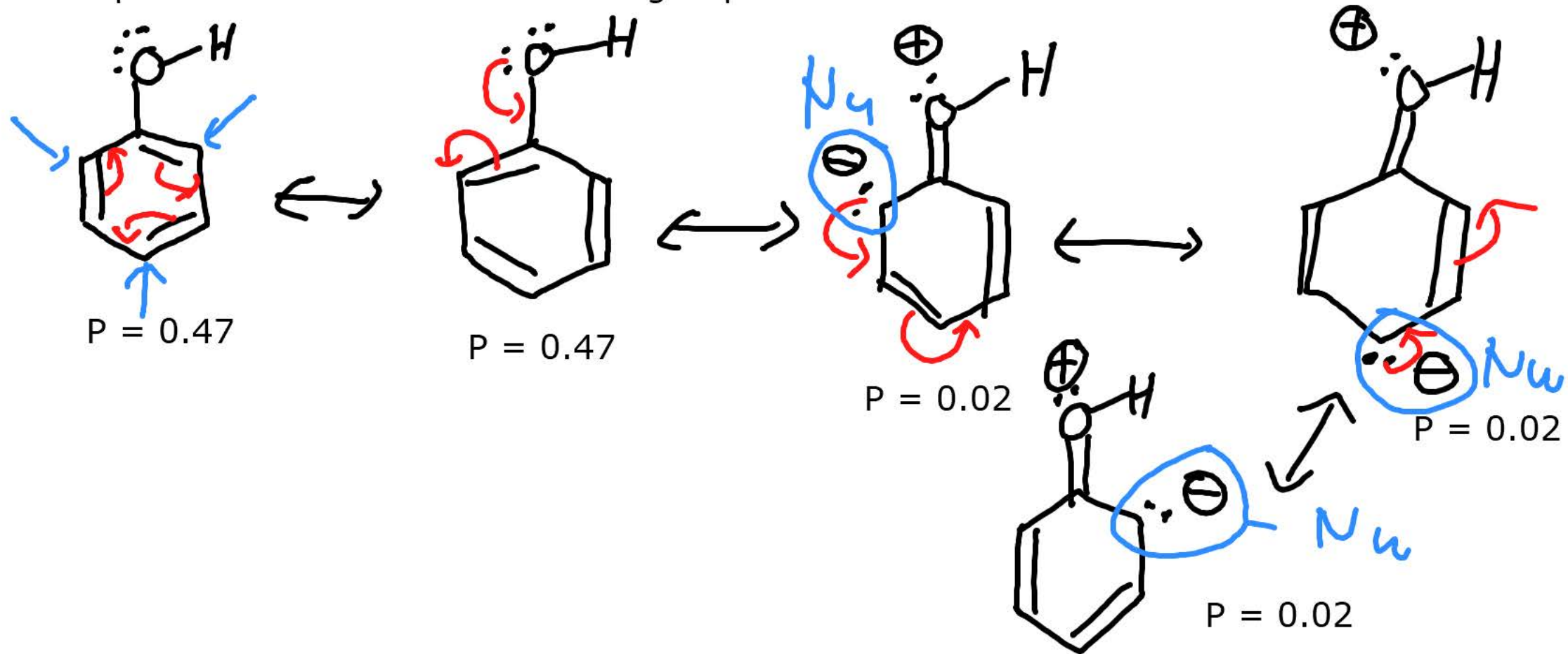


$P = 0.8$

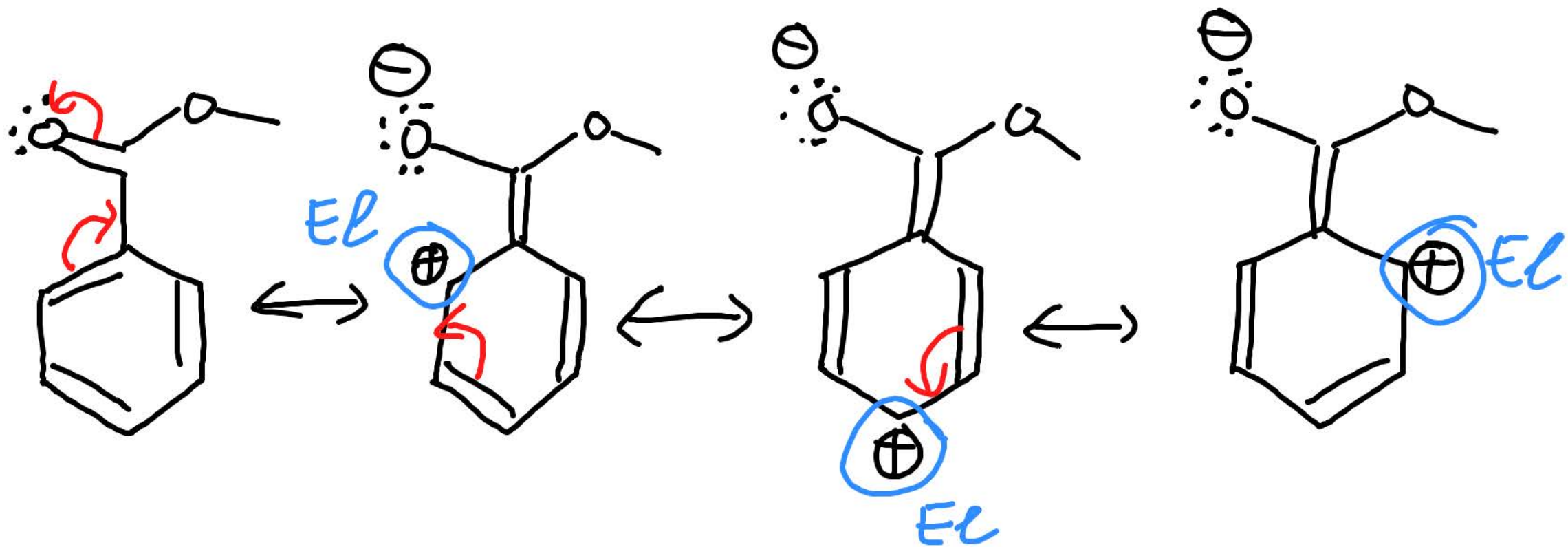
$P = 0.2$

- sur O, + sur N
structure de résonance plus
stable

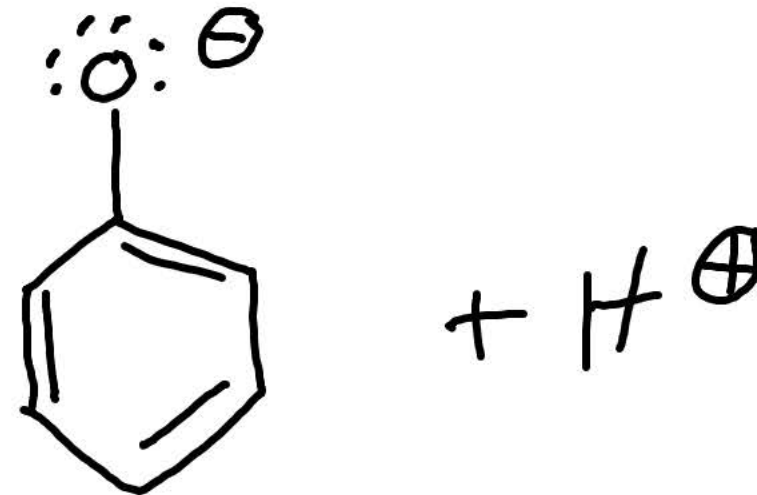
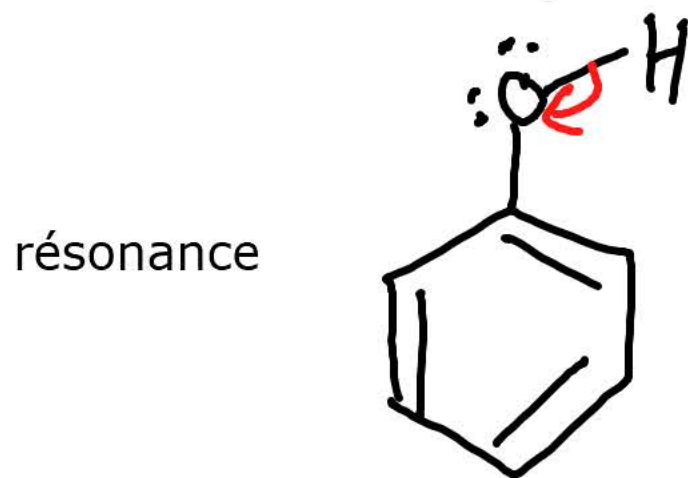
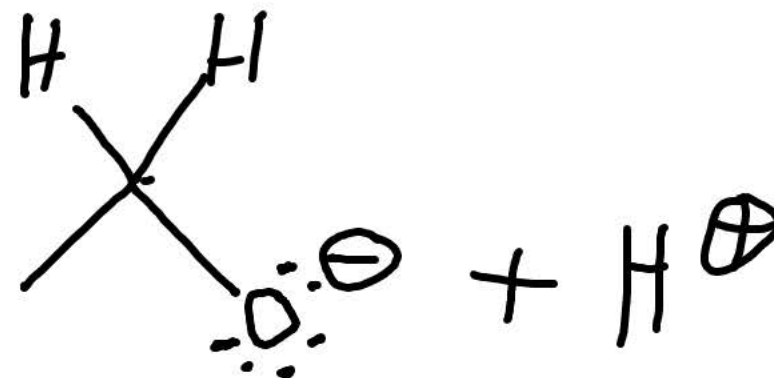
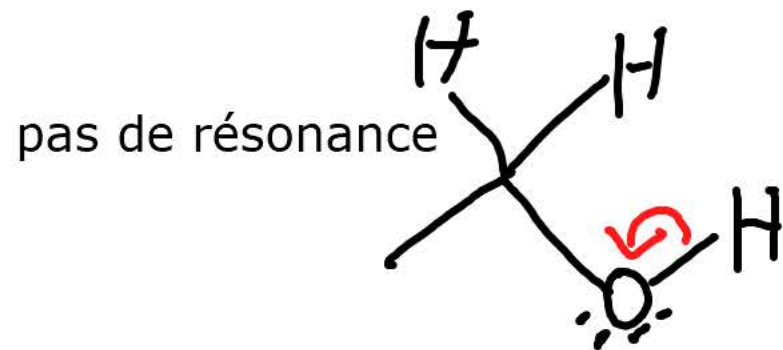
cas particulier: le benzène avec un groupe donneur d'électron



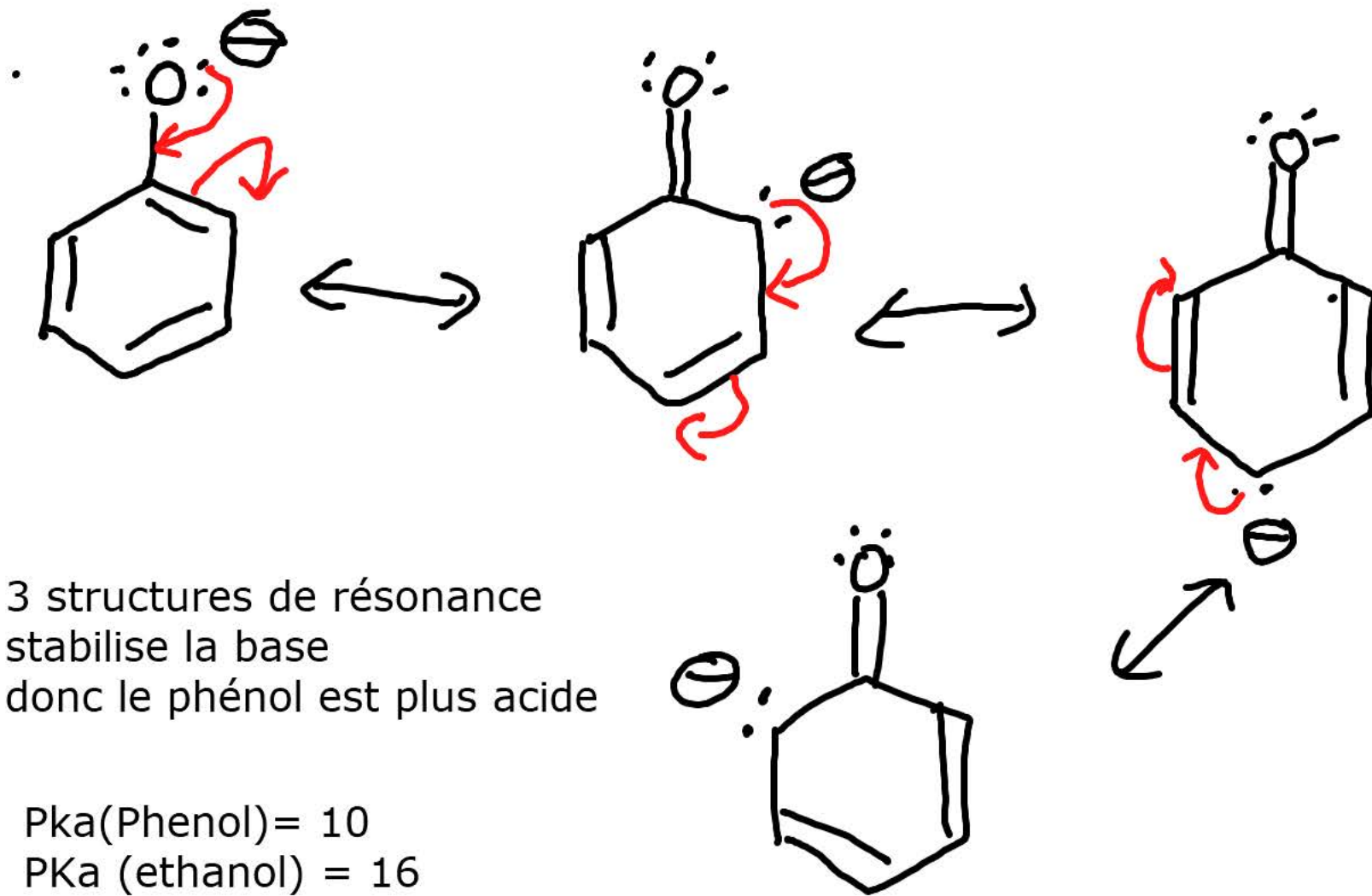
benzène avec groupe attracteur



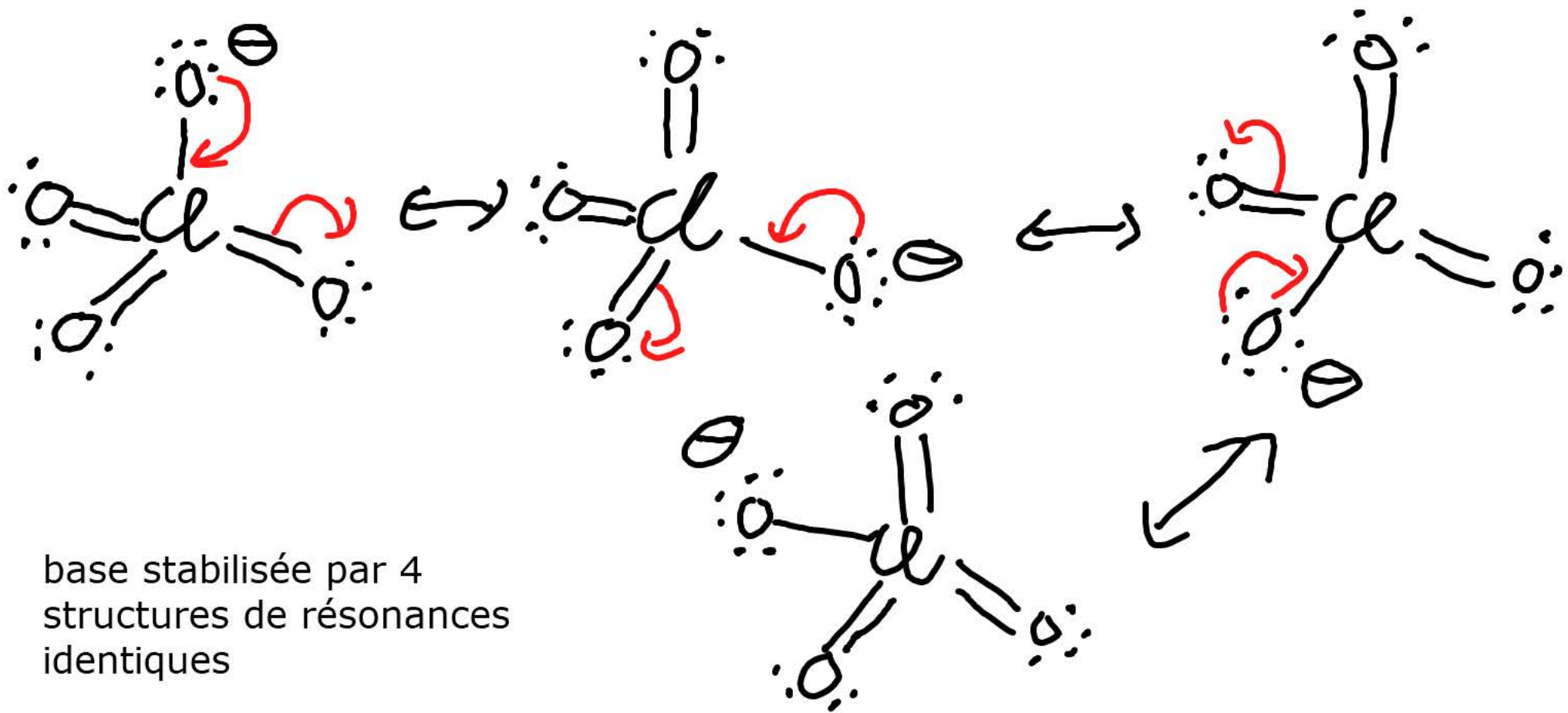
éthanol vs phénol, qui est plus acide



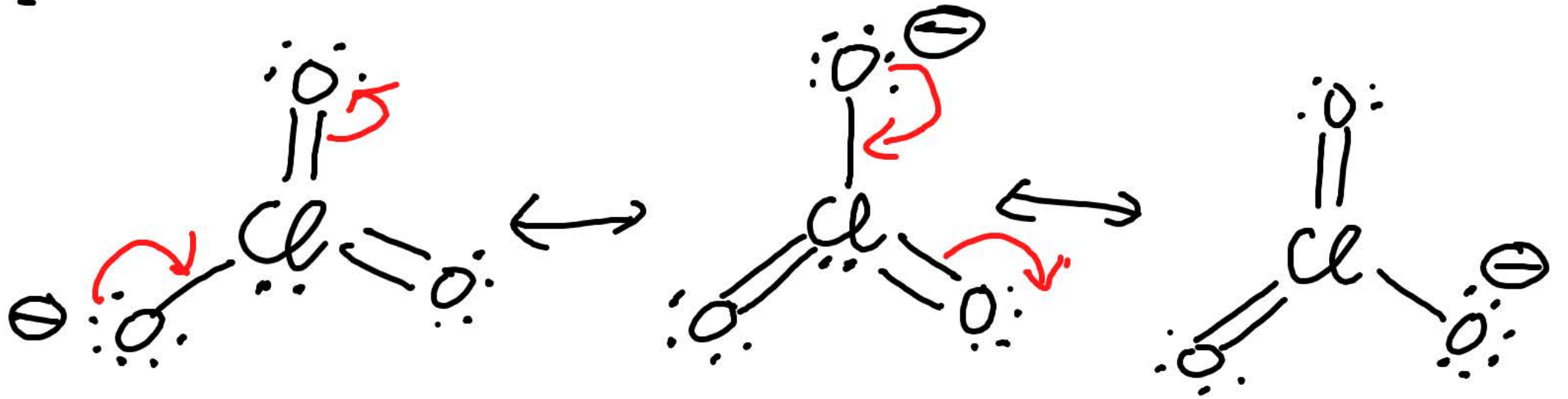
pas de différence d'électronégativité



ClO₄⁻ ou ClO₃⁻: qui est plus basique?



base stabilisée par 4
structures de résonances
identiques



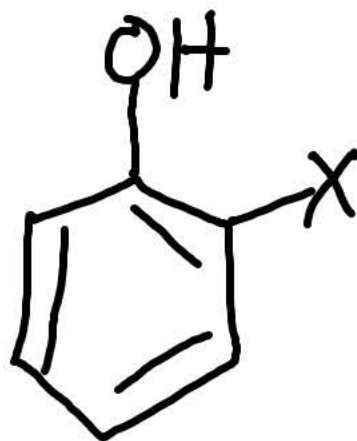
3 structures de résonance
moins stable que ClO_4^- , donc
base plus forte



$\text{PKa} = 10$

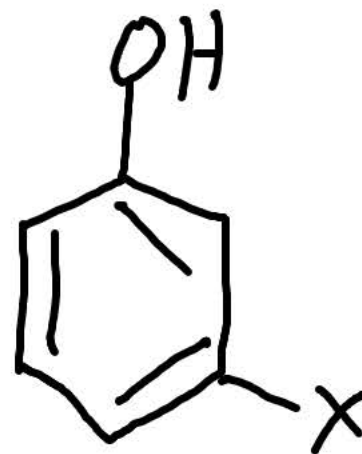
$\text{X} = \text{F}$

$\text{X} = \text{NO}_2$



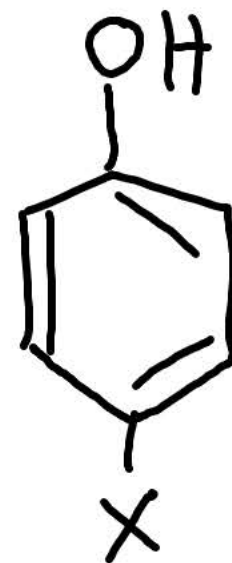
$\text{PKa} = 8.7$

$\text{PKa} = 7.2$



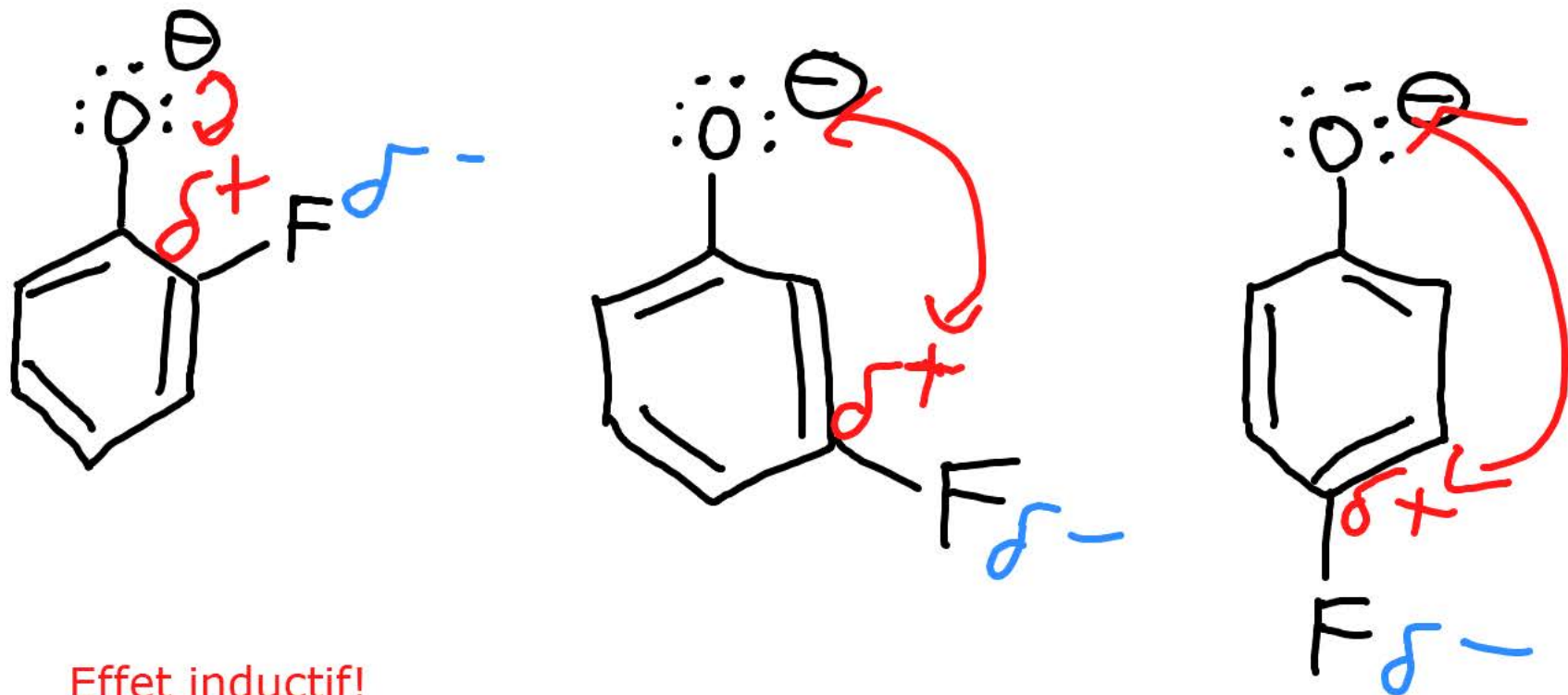
$\text{PKa} = 9.3$

$\text{PKa} = 8.4$

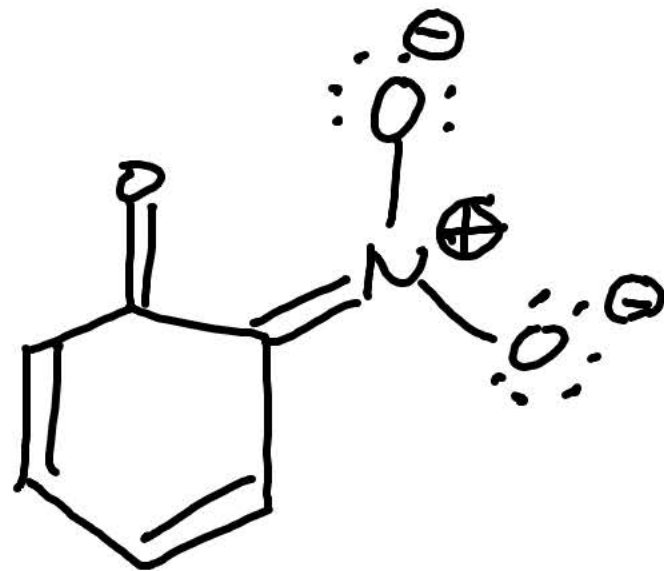
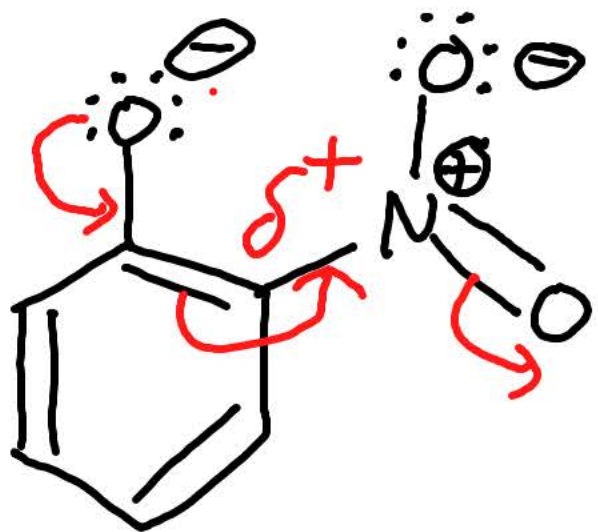


$\text{PKa} 9.7$

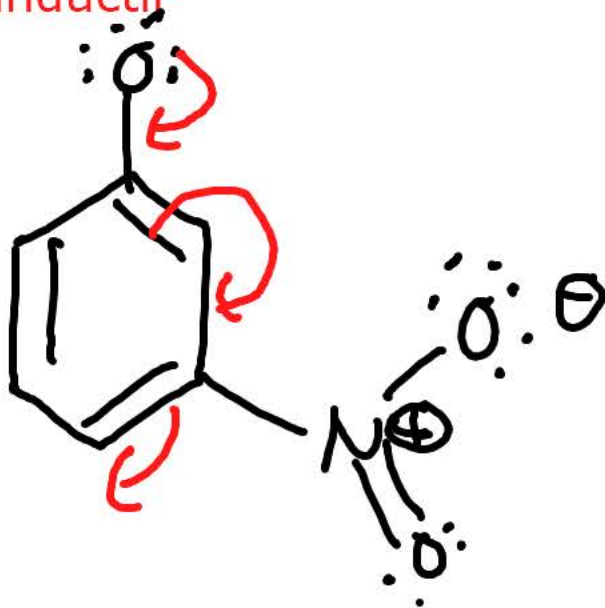
$\text{PKa} = 7.2$



Effet stabilisant sur la base, qui diminue avec la distance
 Quand la base est plus stable, l'acide est plus fort, le
 PkA est plus bas

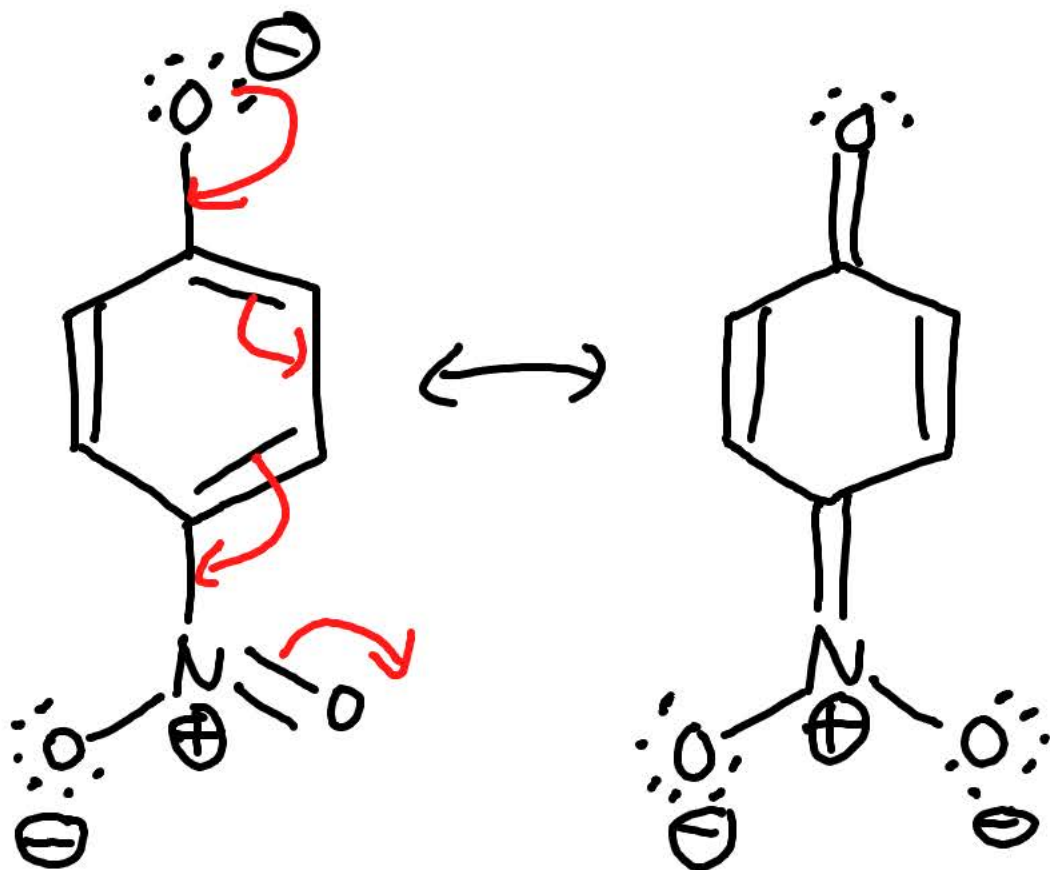


effet inductif



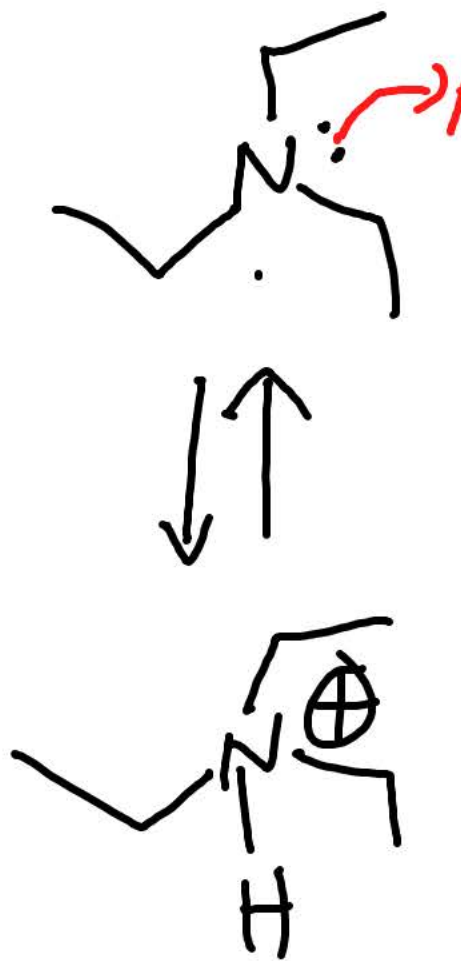
résonance en plus, bonne
résonance avec moins sur O
base stabilisée, acide plus fort

pas de résonance sur le nitro!
une structure de résonance en
moins, base moins stabilisée,
base est moins forte



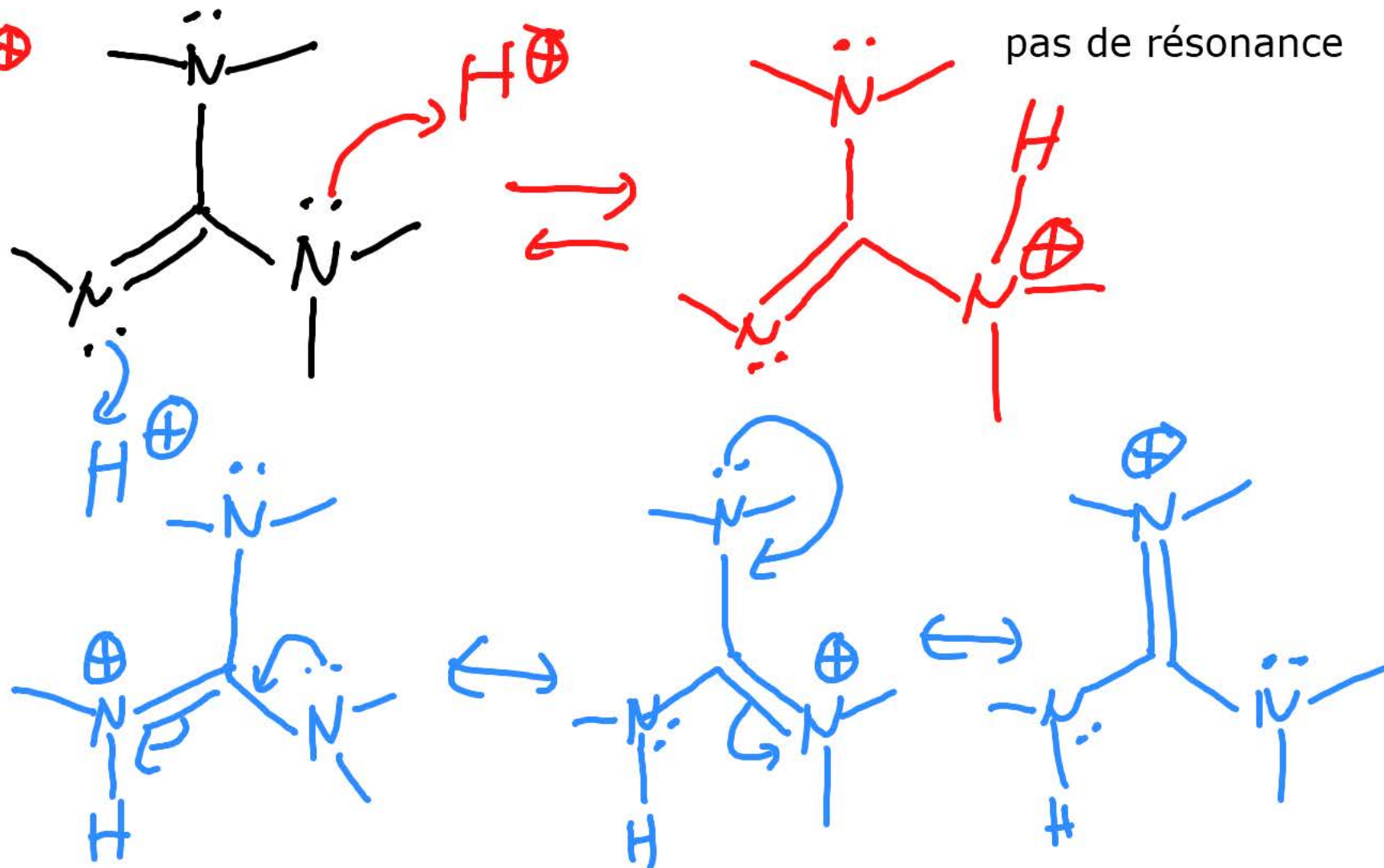
Très bonne résonance avec le
nitro
base est stabilisée
et l'acide plus fort

$\text{PkaH} = 11$



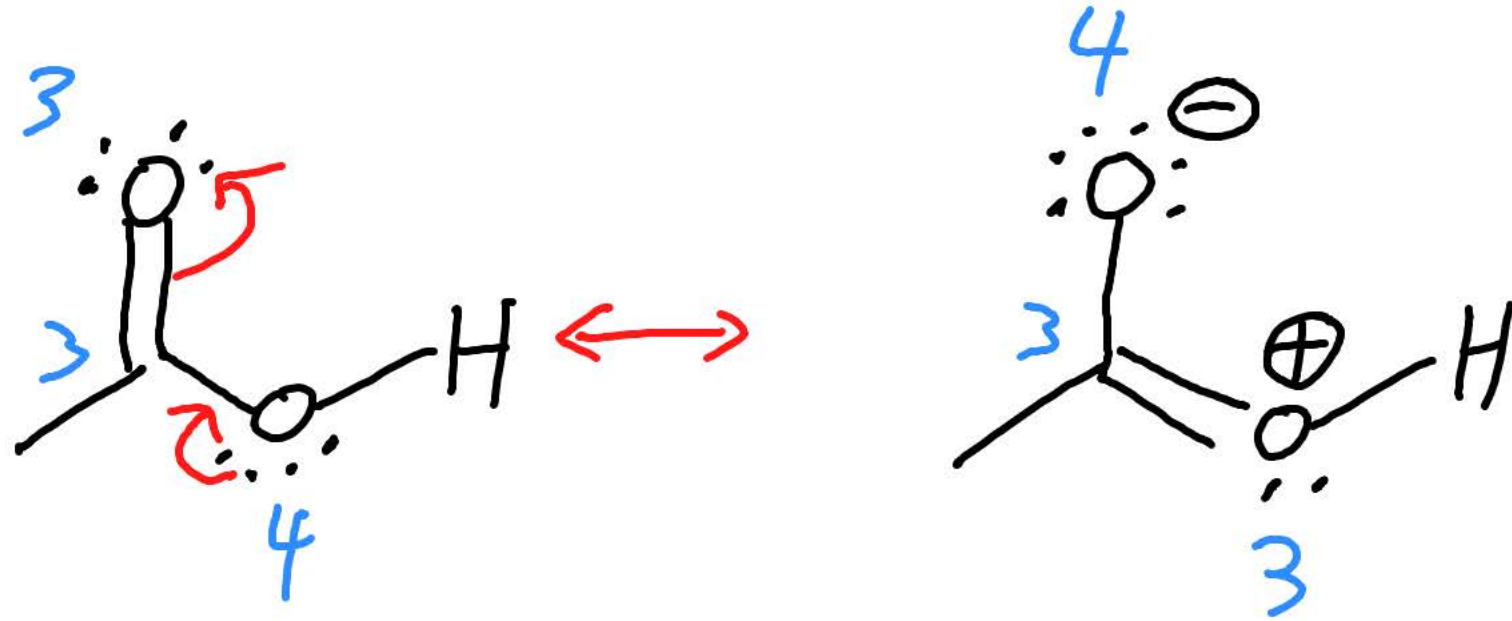
pas de résonance

$\text{PkaH} = 14$



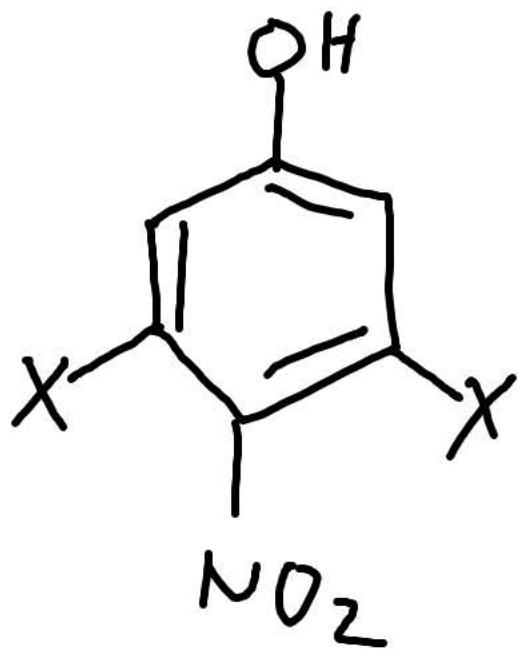
très bonnes résonances, l'acide est plus stable, donc la base plus forte

résonance et planarité

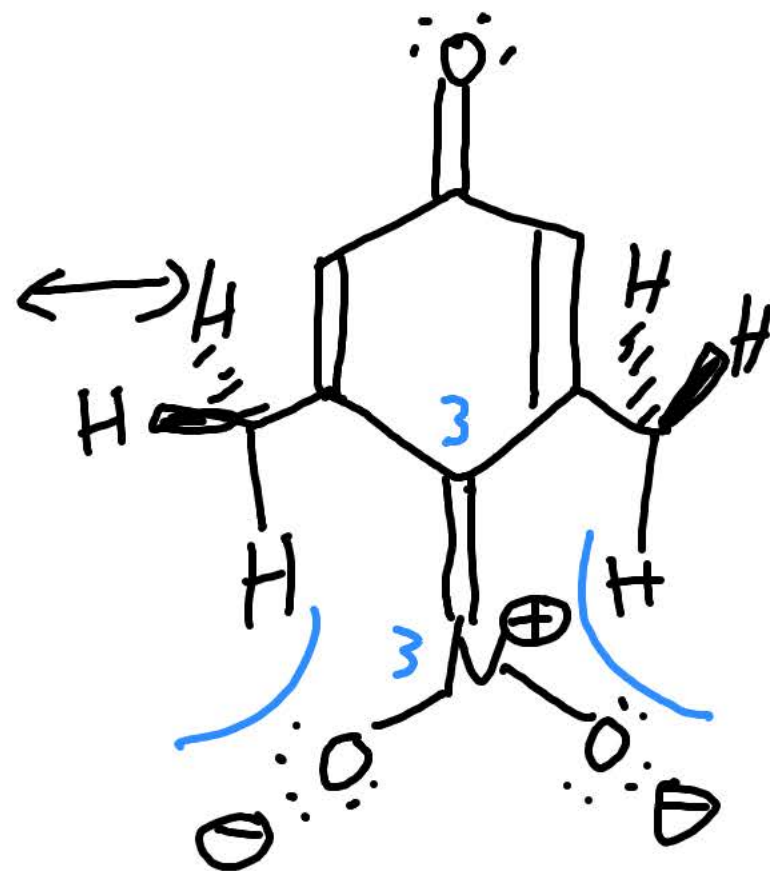
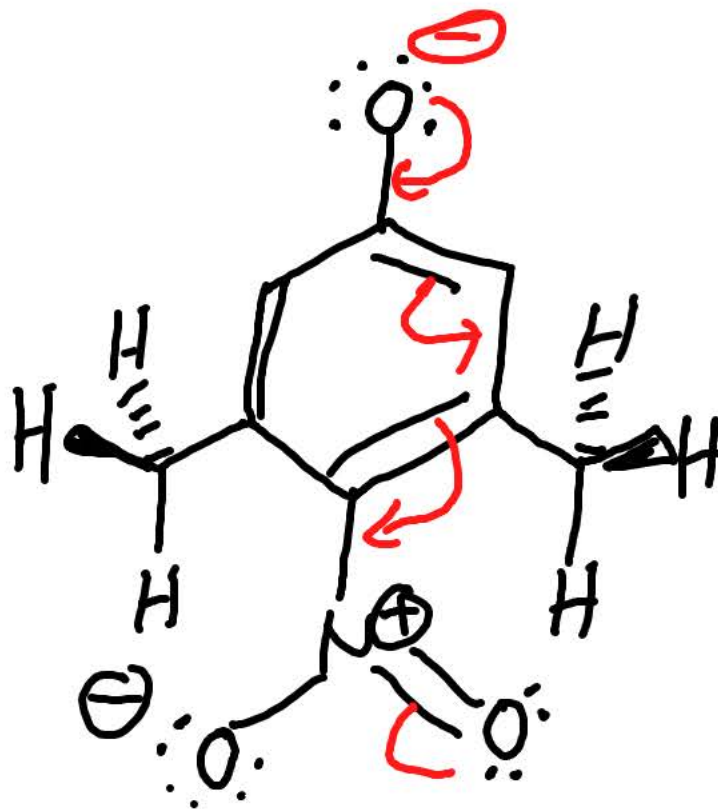


3 substituents: trigonal planaire
4 substituents: tétrahédrique

pour permettre les 2 résonances, les 2 oxygènes sont
trigonales planaires!
exception à VSEPR

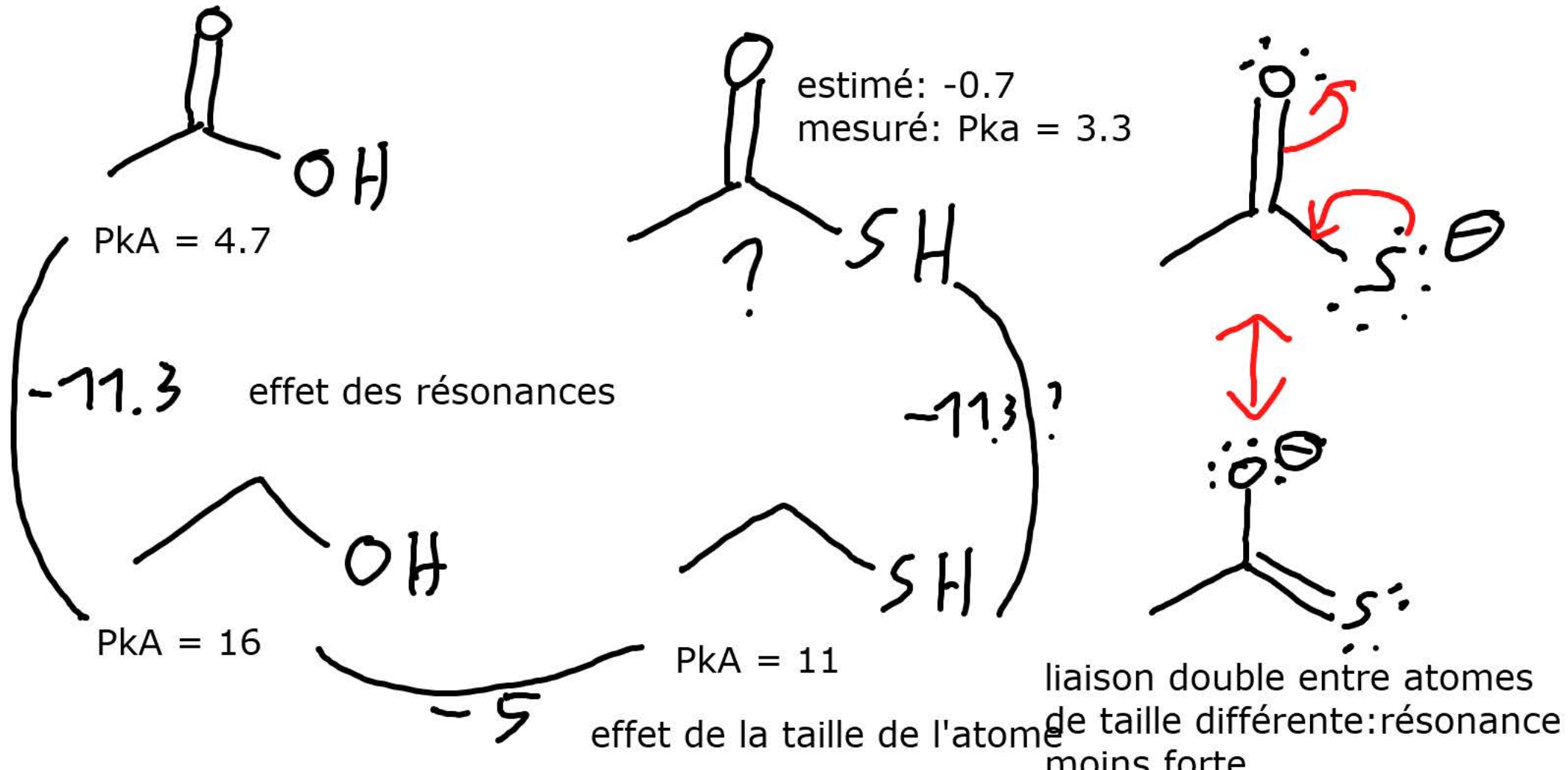


$x = \text{H}, \text{pK}_\text{a} = 7.2$
 $X = \text{CH}_3, \text{pK}_\text{a} = 8.3$

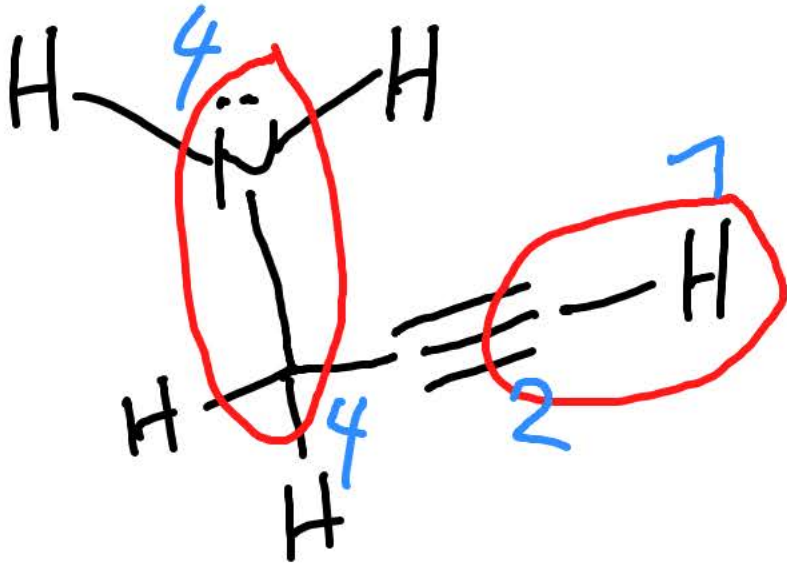


structure planaire: difficile à atteindre à cause de
 l'encombrement stérique
 Résonance affaiblie, base moins stable, acide moins fort

Effet de la taille des atomes sur les résonances



Dessiner et comparer les diagrammes d'orbitales des liaisons entourées



C-N: C(sp³) et N(sp³)

C-H: C(sp) et H (s)

étape 1: déterminer les orbitales atomiques avec hybridisation

4 substituants: sp³

3: sp²

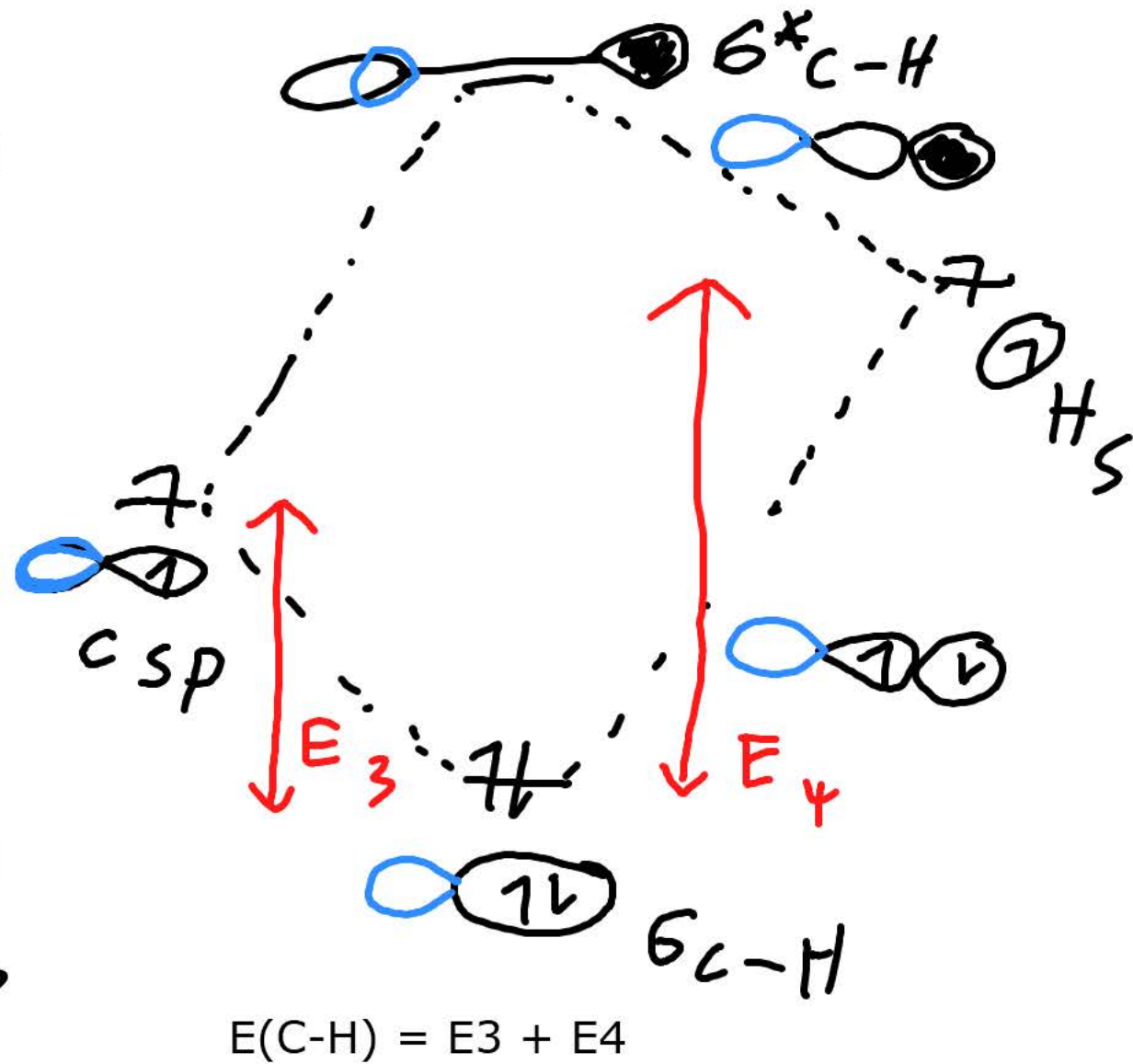
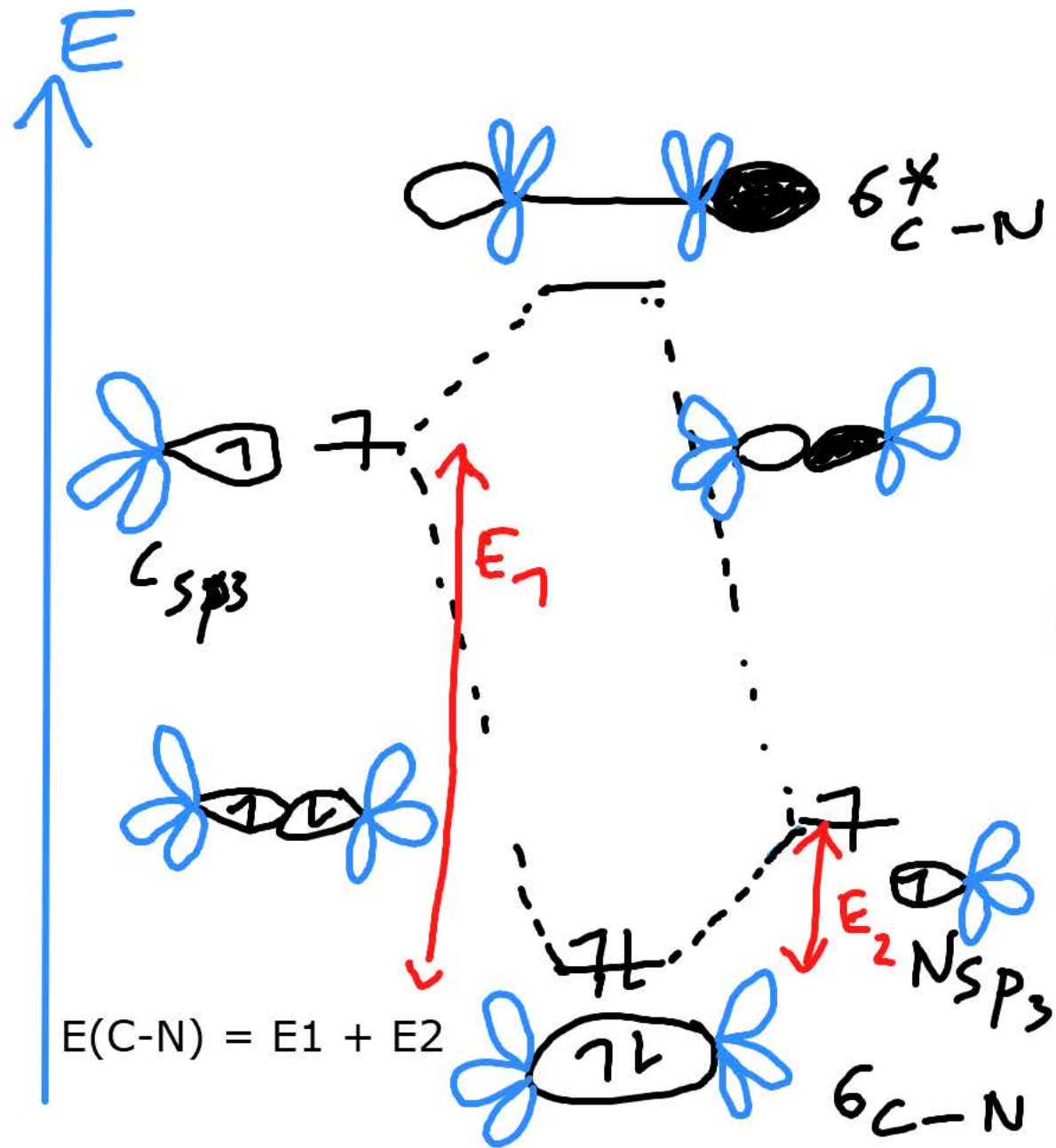
2: sp

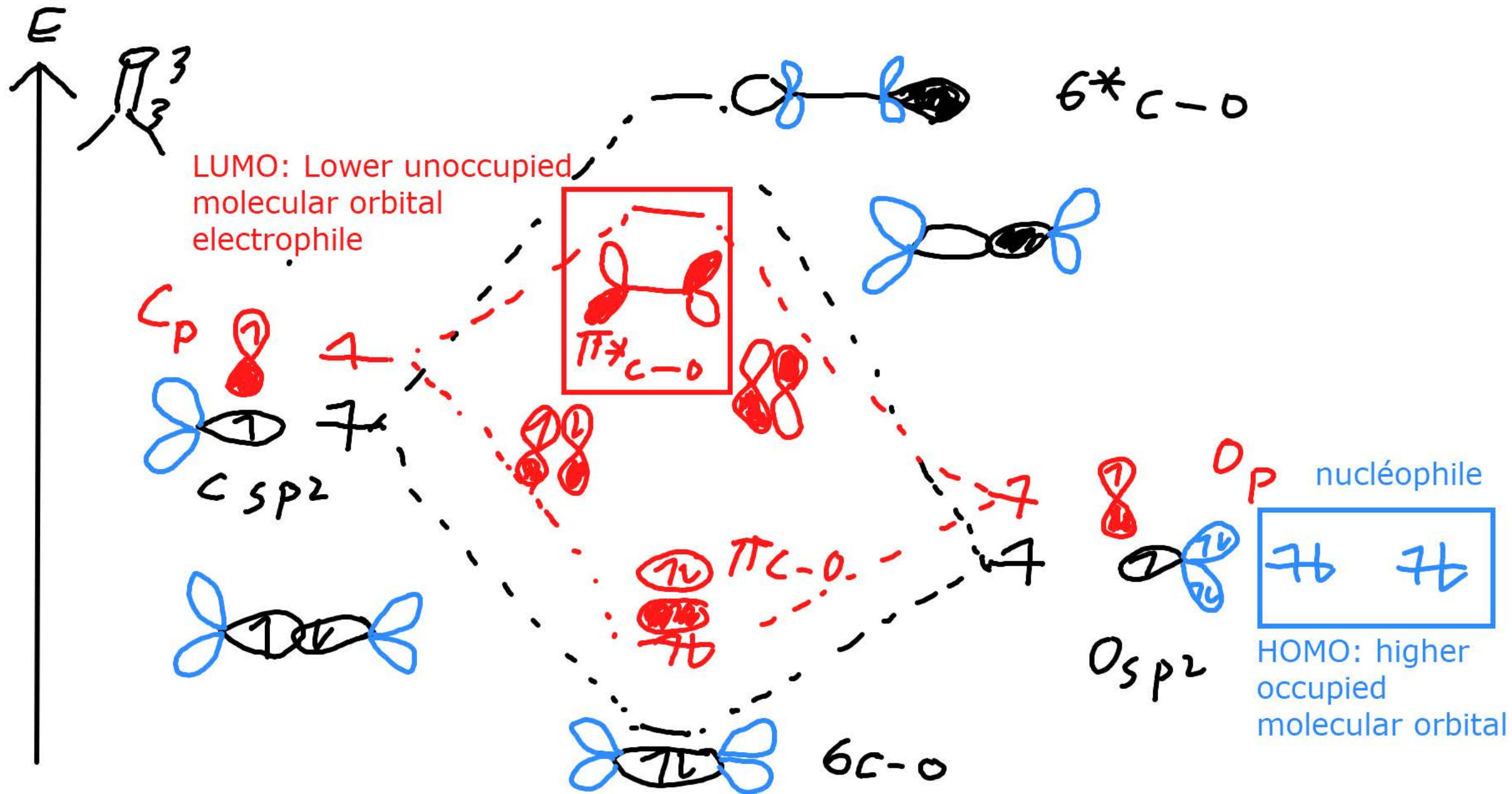
hydrogènes: s

étape 2 :énergie des orbitales atomiques?

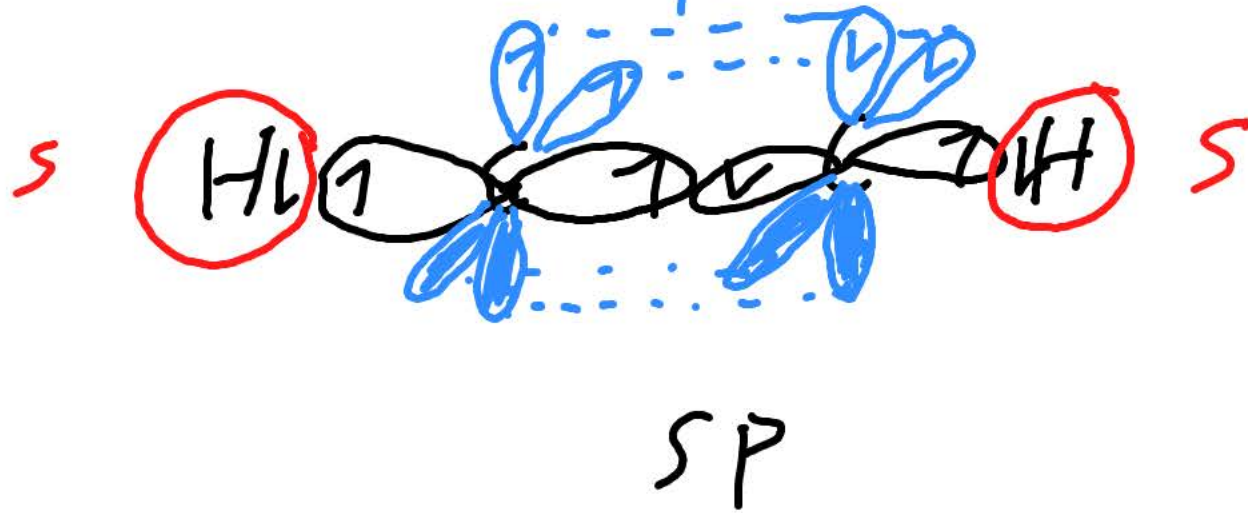
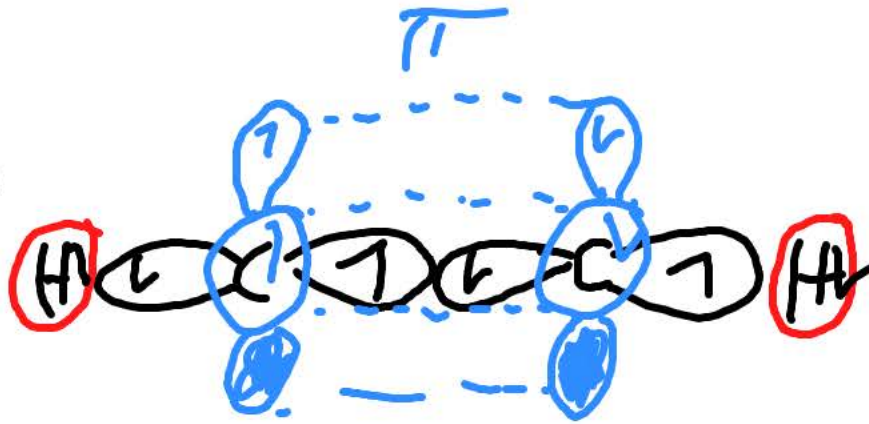
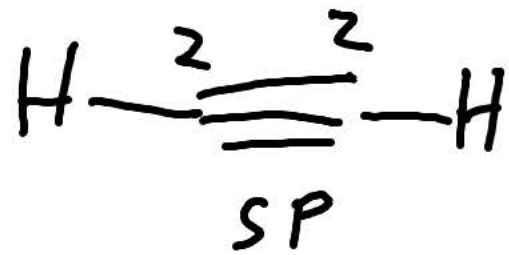
Basée: 1) EN, 2) hybridisation

H(s) > C(sp³) > C(sp) > N(sp³)

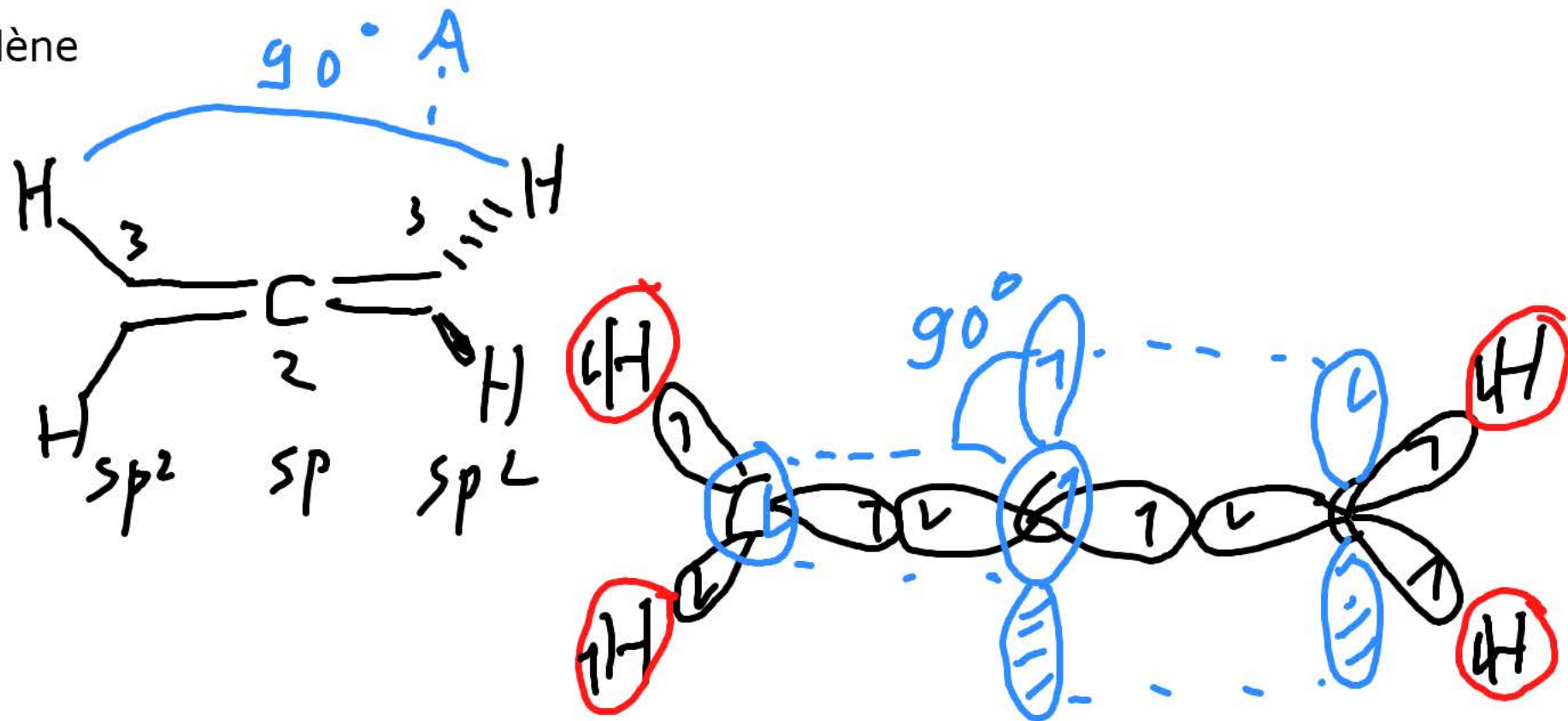




acétylène



allène

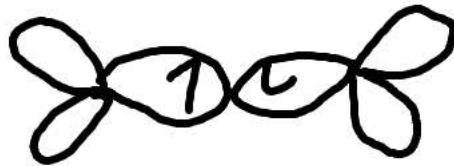


4 étapes d'analyse des orbitales

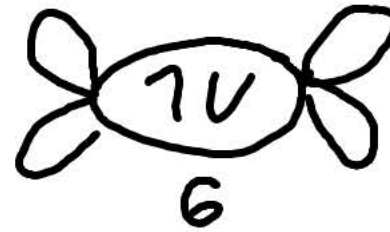
1) atome



2) interactions orbitales

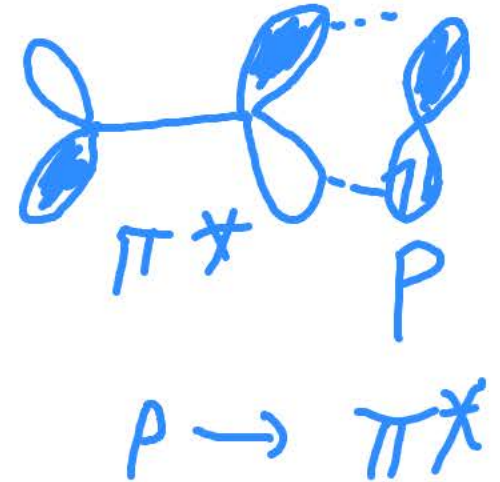


3) orbitales moléculaires



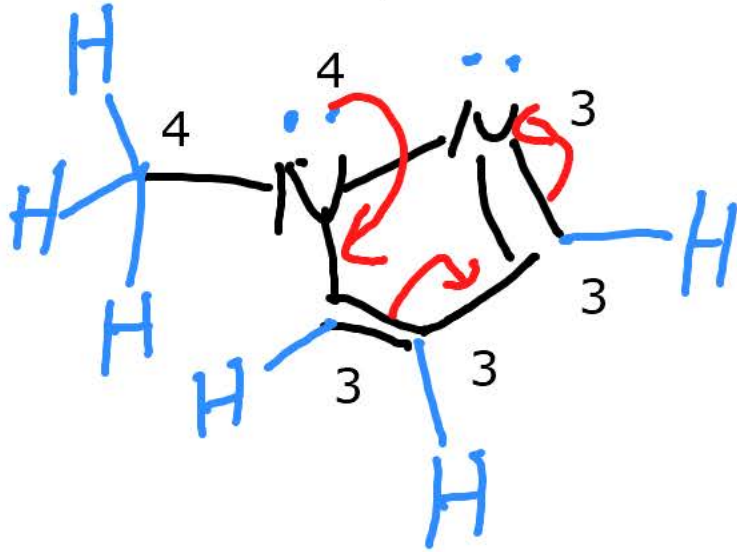
70-120 kcal/mol

4) interaction orbitales secondaires



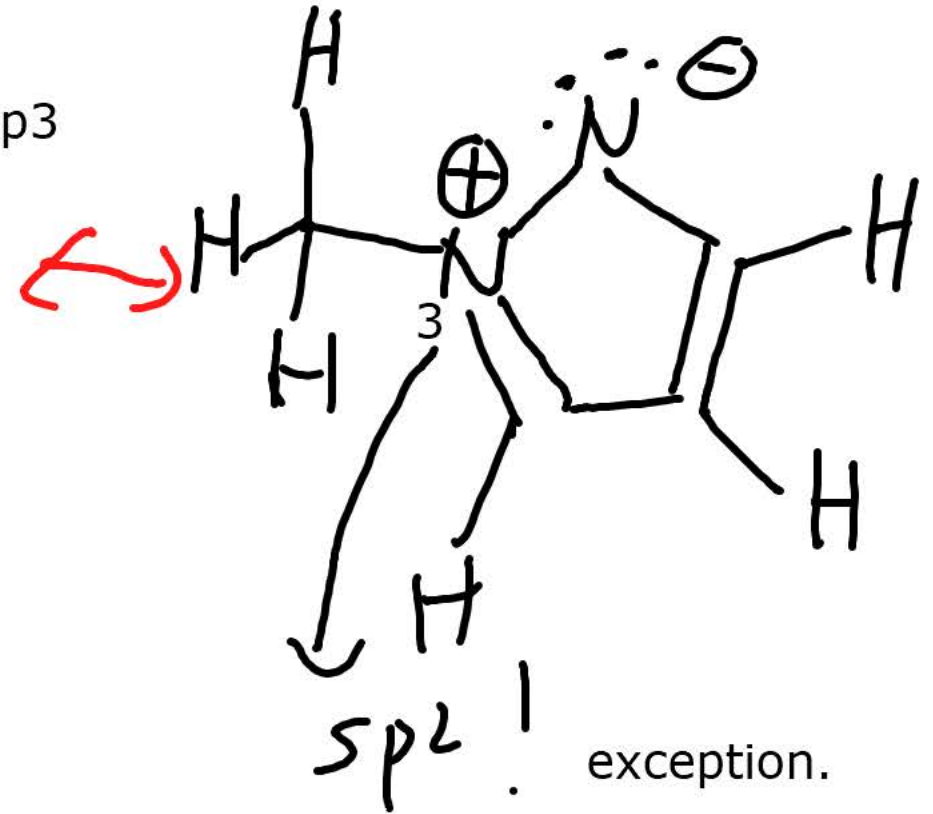
1-20 kcal/mol

Quelle est l'hybridation des atomes?

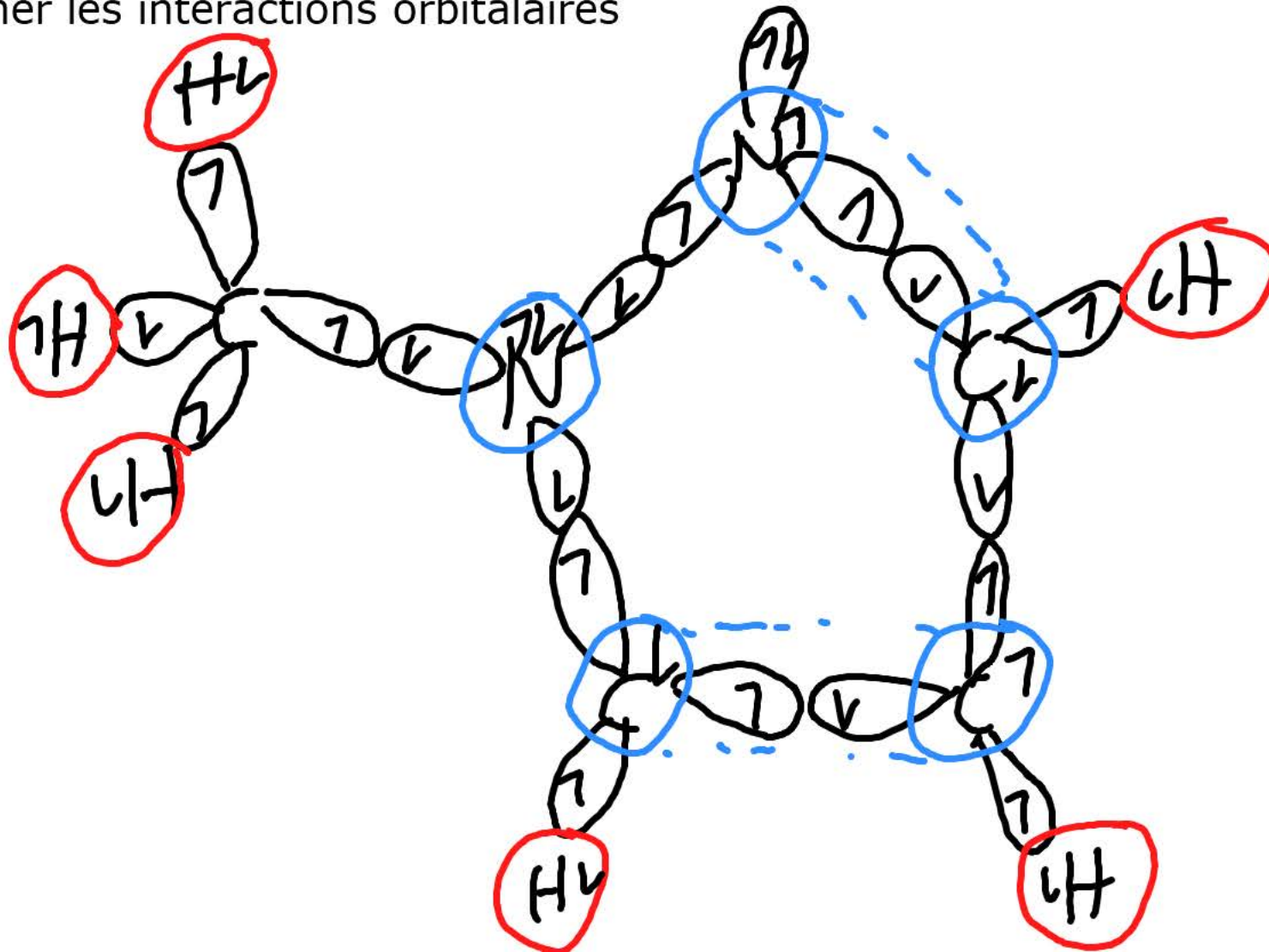


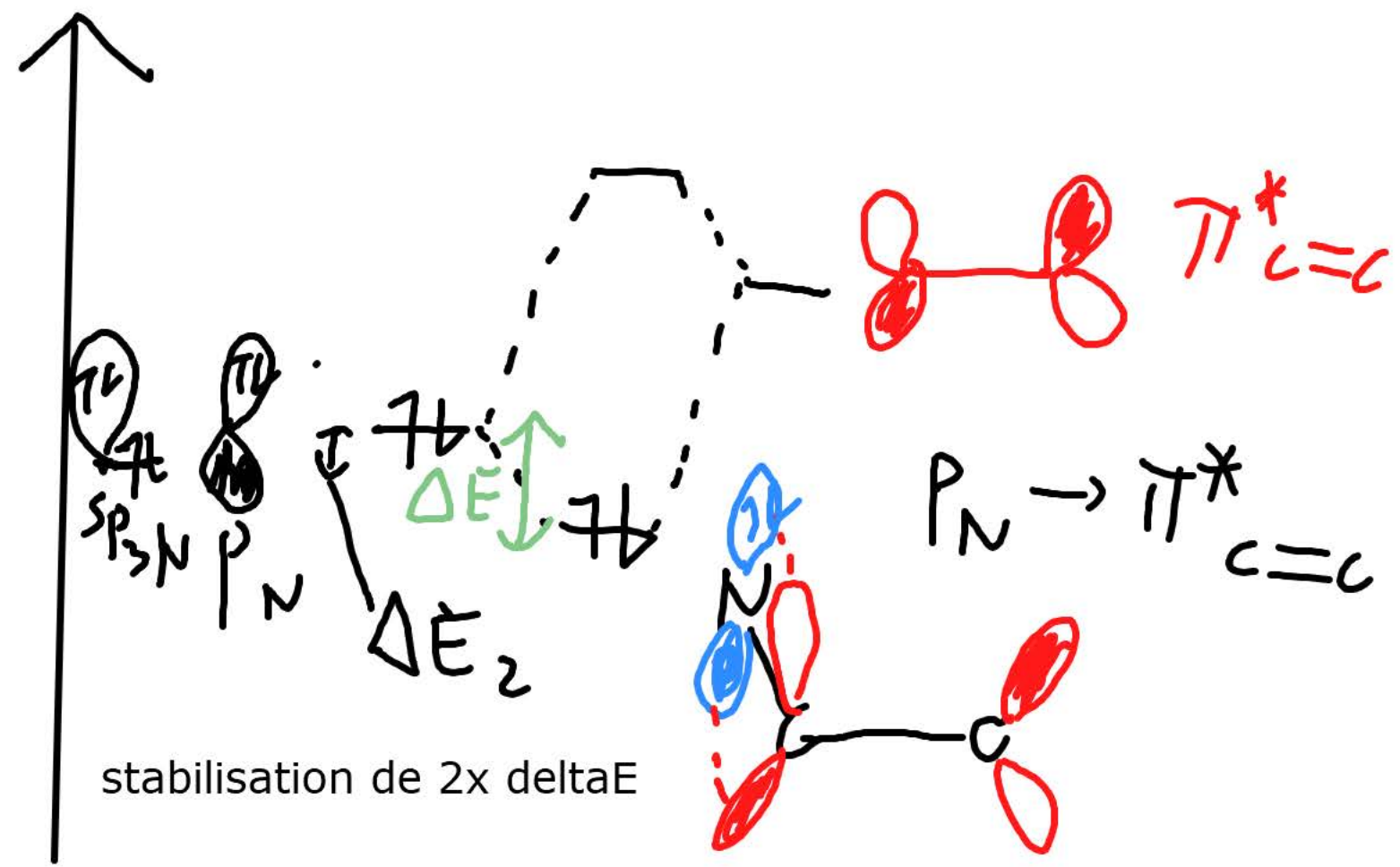
selon VSEPR:
 4 substituants: sp^3
 3: sp^2
 2: sp
 Hydrogen: S

attention exceptions à VSEPR: changement de sp^3 en sp^2 pour permettre les résonances!

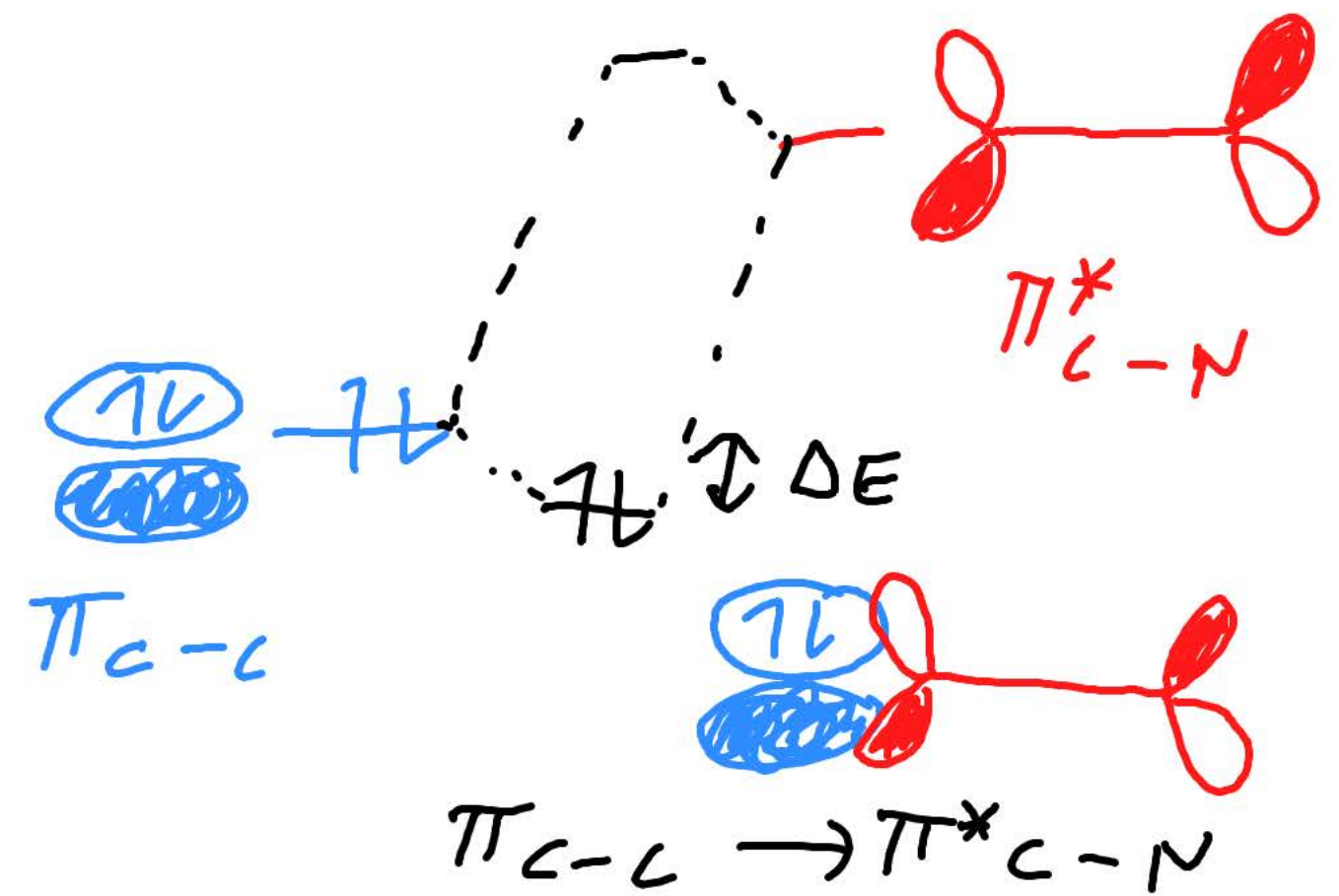
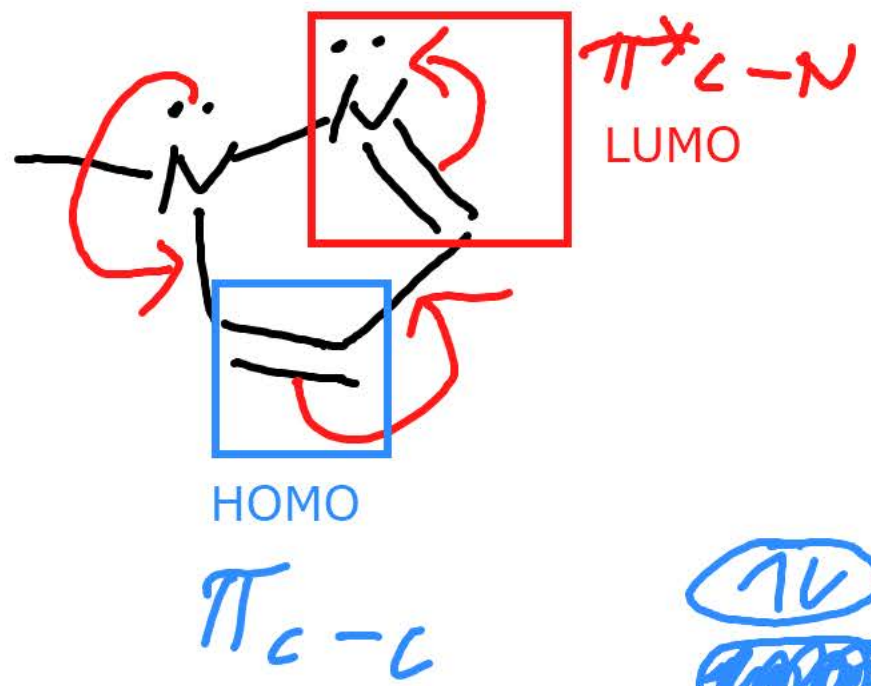


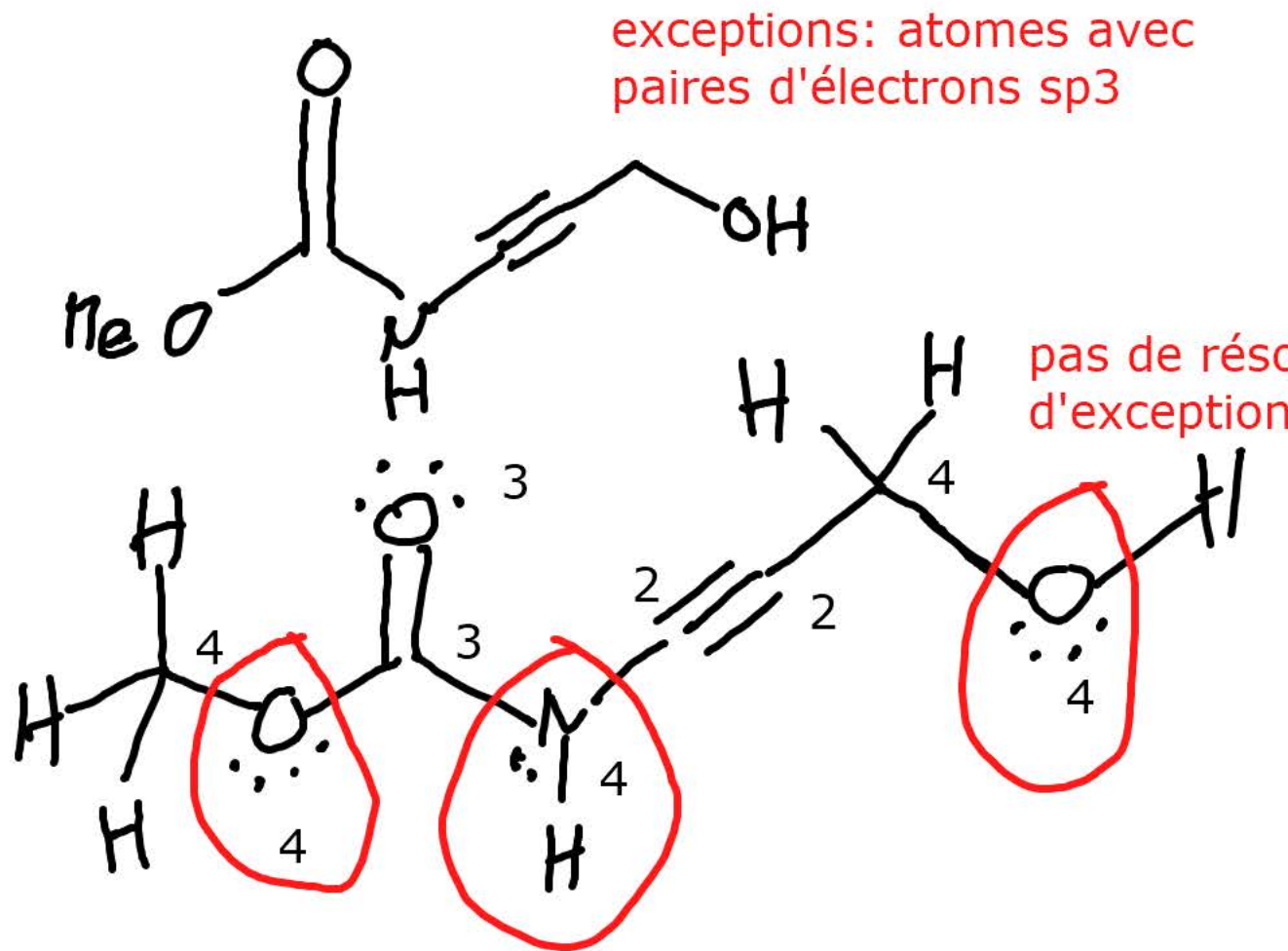
dessiner les interactions orbitales





$2\Delta E_2 < 2\Delta E$, donc favorable de faire une exception





selon vsepr:

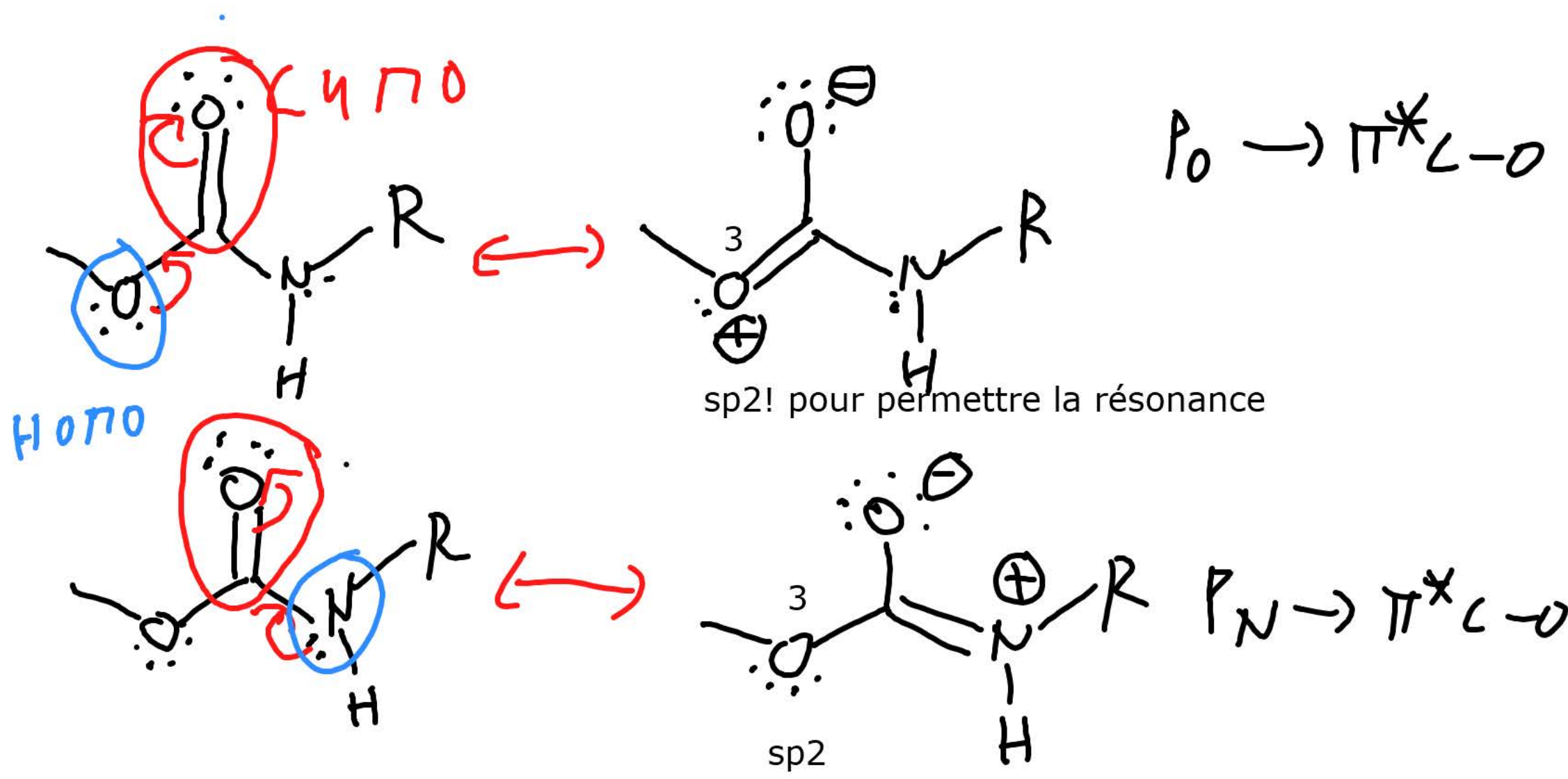
H = s,

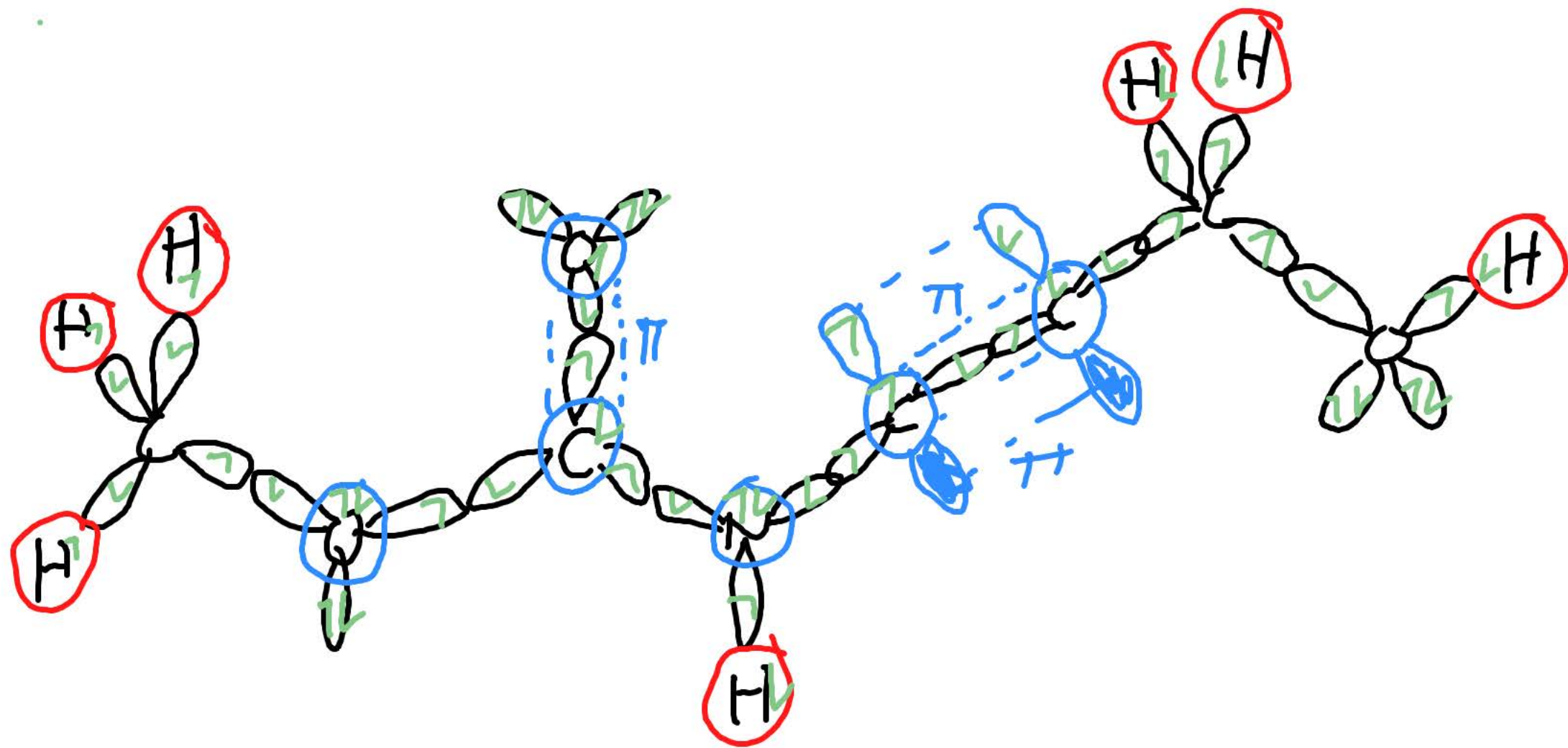
4 substituants: sp³

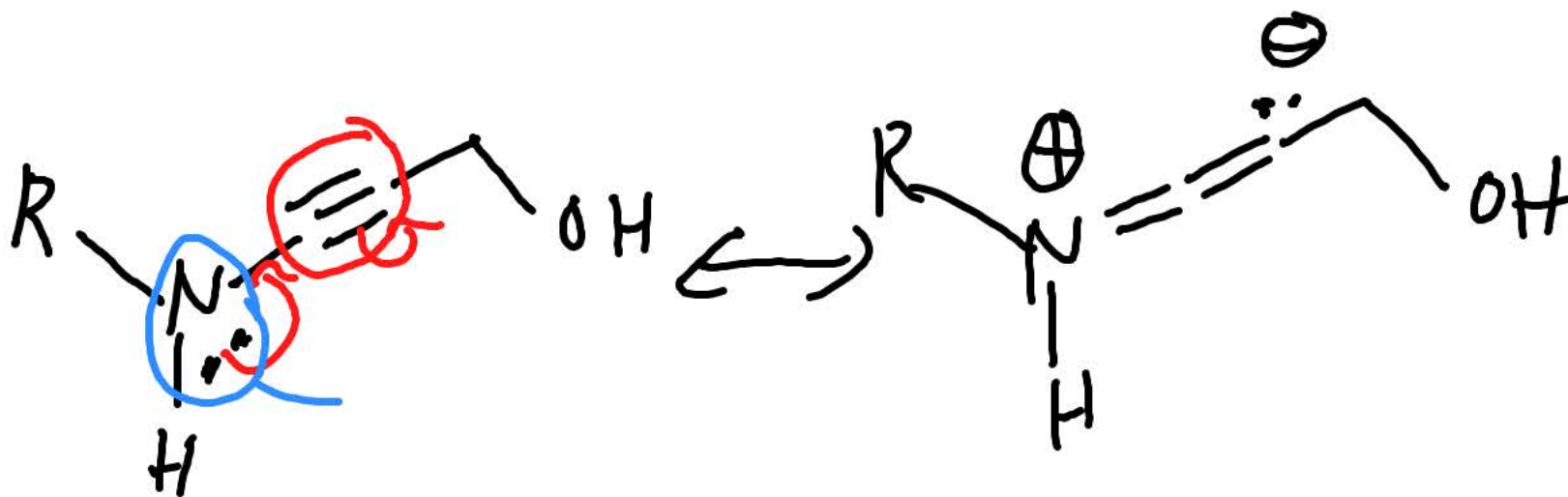
3 substituants: sp²

2 substituants: sp

résonances!





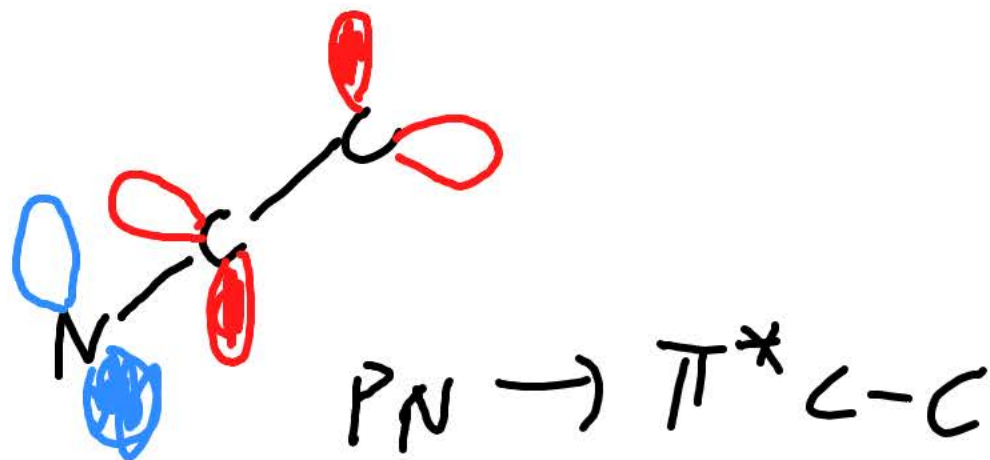
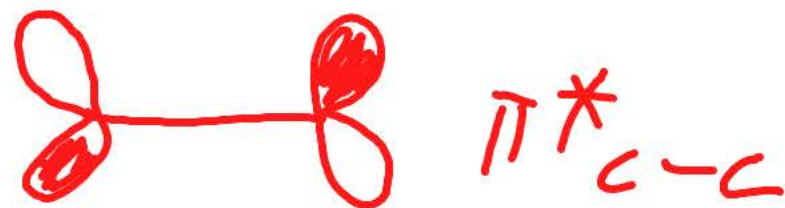
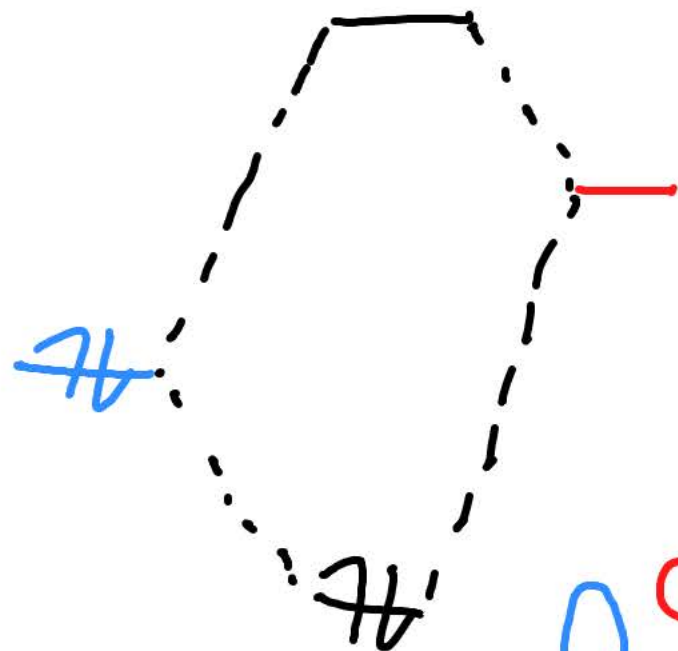


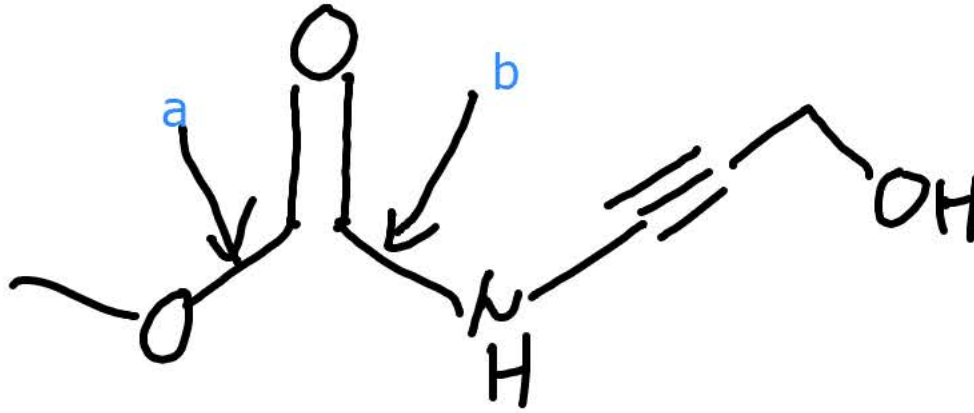
départ des électrons: HOMO

paire d'électrons de N, dans
une orbitale p

arrivée des électrons

LUMO de la triple liaisons, π^*



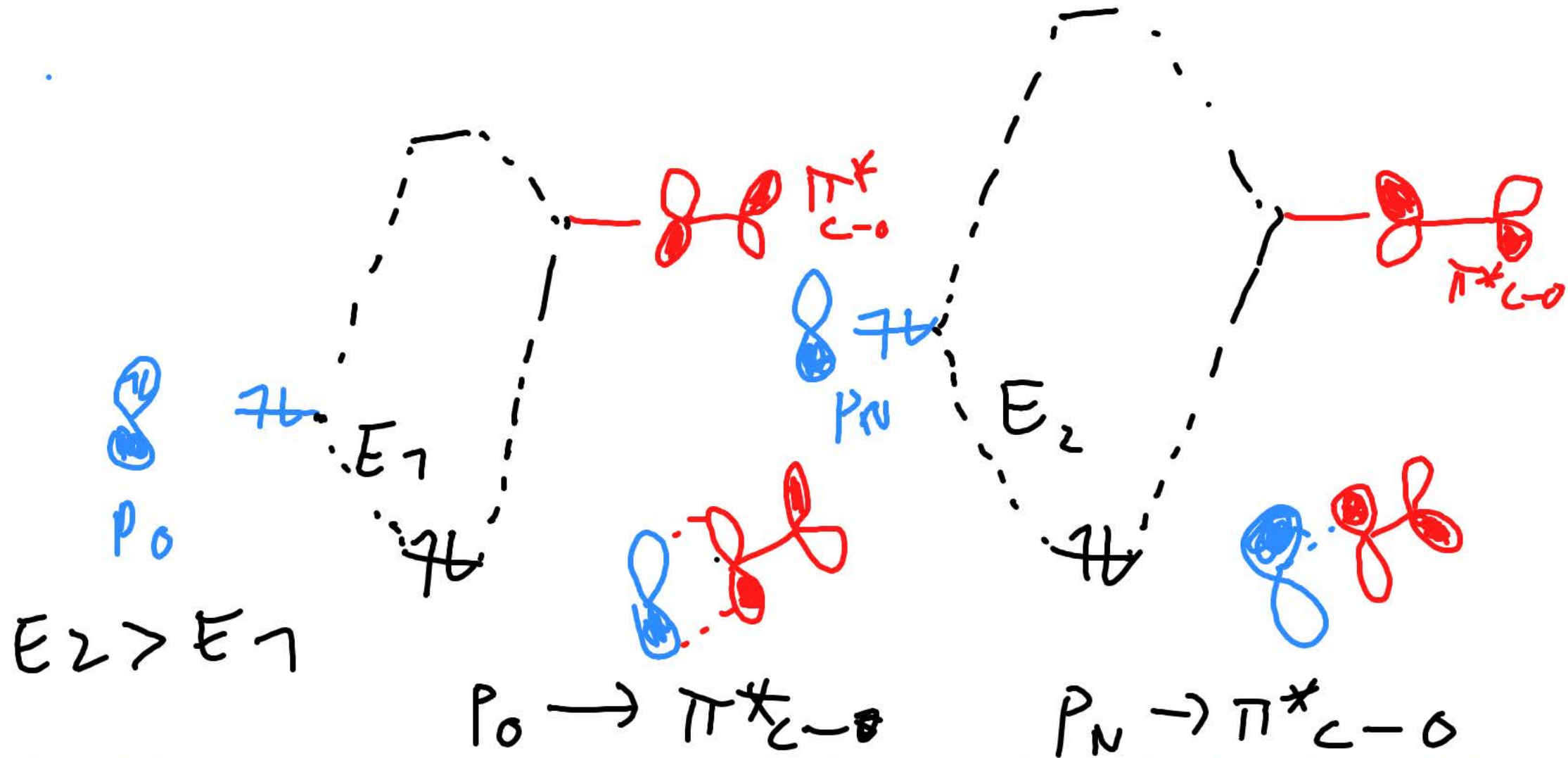


Où est la rotation de la liaison plus rapide, a ou b?

Justifier avec des orbitales

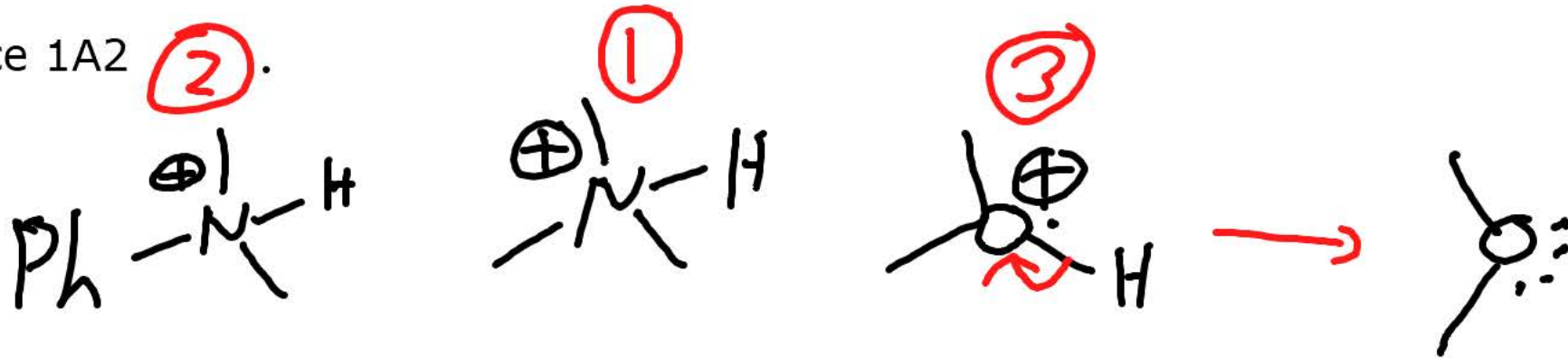
la liaison qui a le plus de caractère pi va tourner moins vite

chercher pour des interactions secondaires entre orbitales

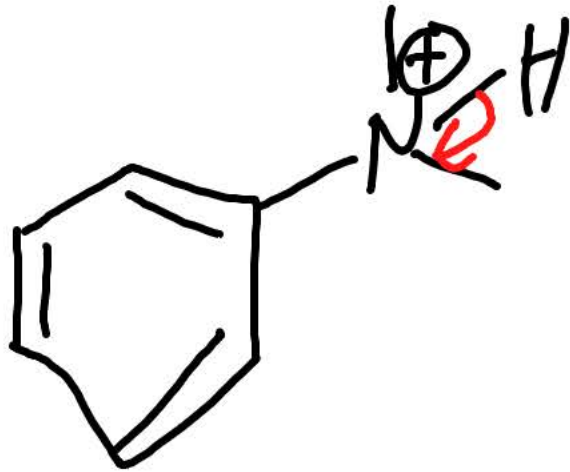


dans la liaison C-N, on a une interactions orbitale secondaires plus forte, liaison "plus double", donc la rotation va être plus lente.

exercice 1A2 ②.



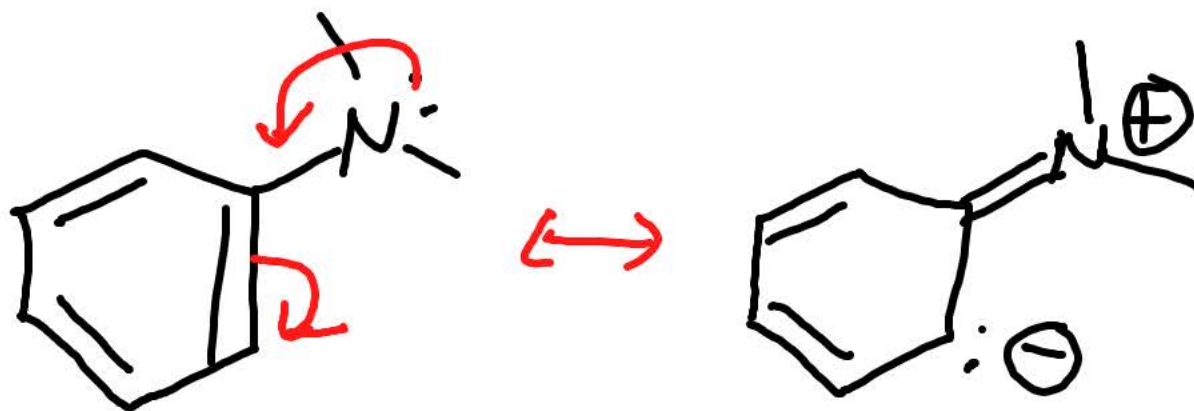
||>



quel proton on va
déprotoner,
ici: sur les hétéroatomes
chargé positivement!

électronégativité: $O > N$, les charges $+$ sont mieux
stabilisées sur N, donc l'acide est plus faible sur N que
sur O

pour les deux molécules qui
restent: la différence est le
groupe aromatique!



+ 2 résonances dans le cycle

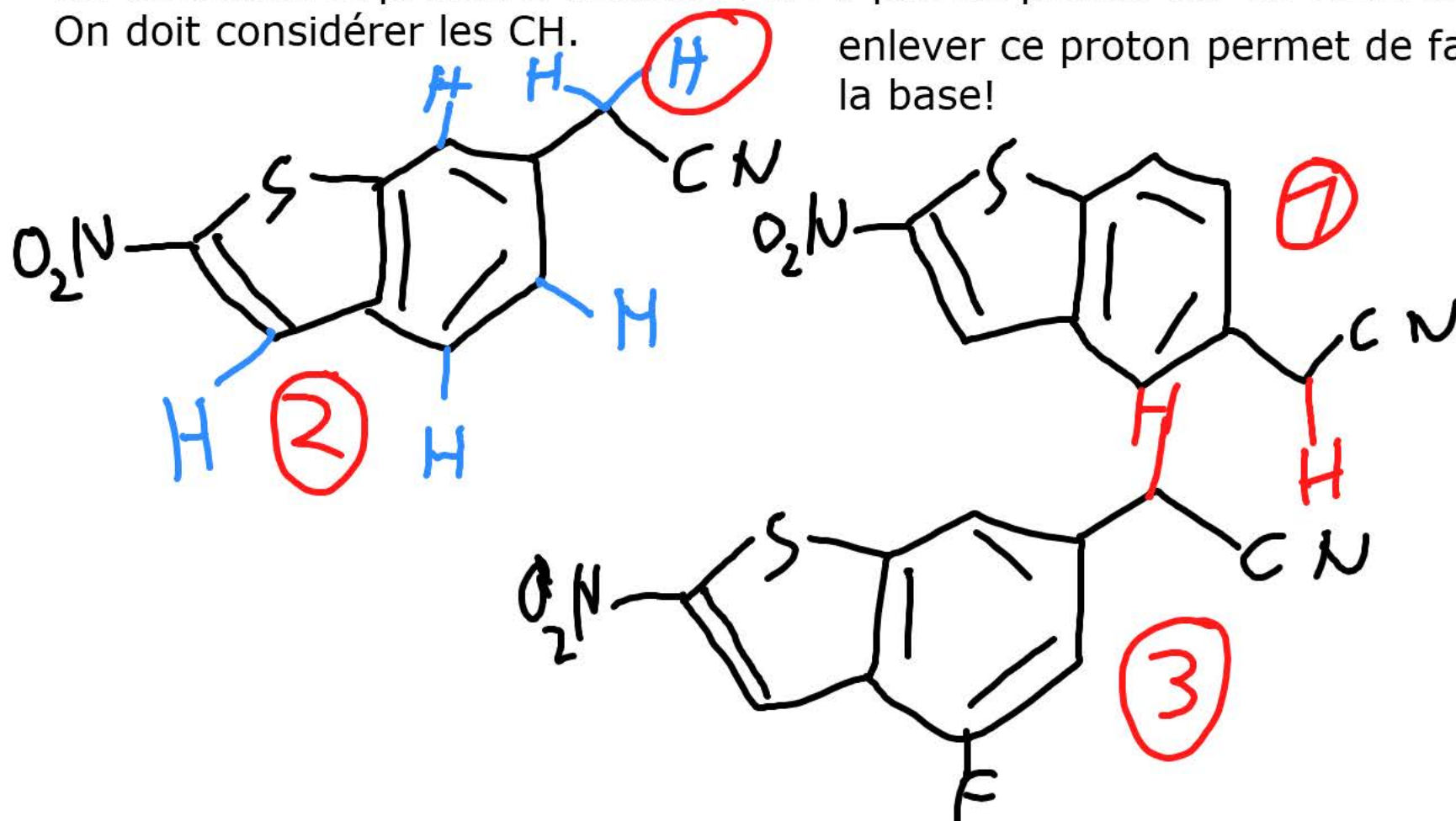
base devient plus stable,
l'acide devient plus fort!

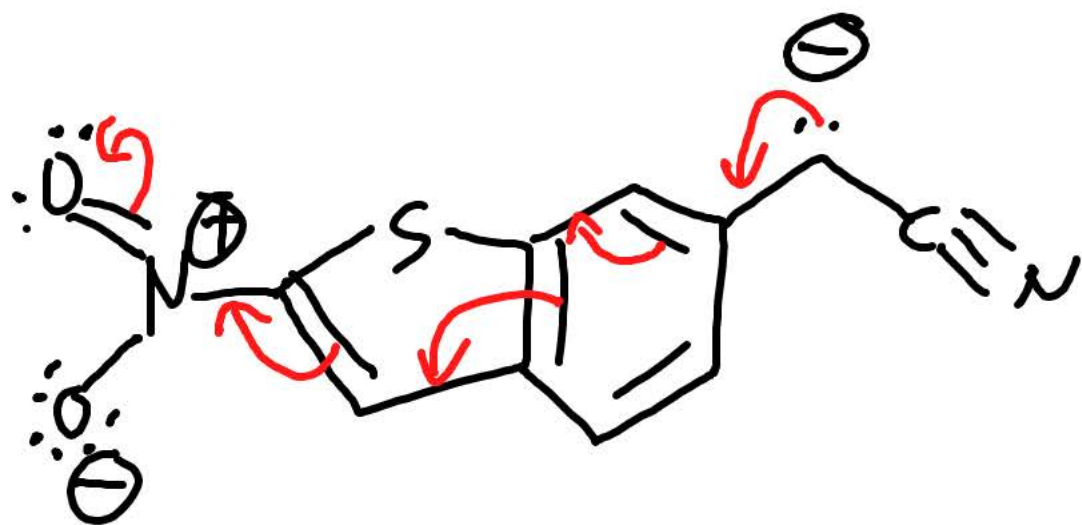
1A3

Où se trouve le proton à arracher: on a pas de proton sur un hétéroatome!

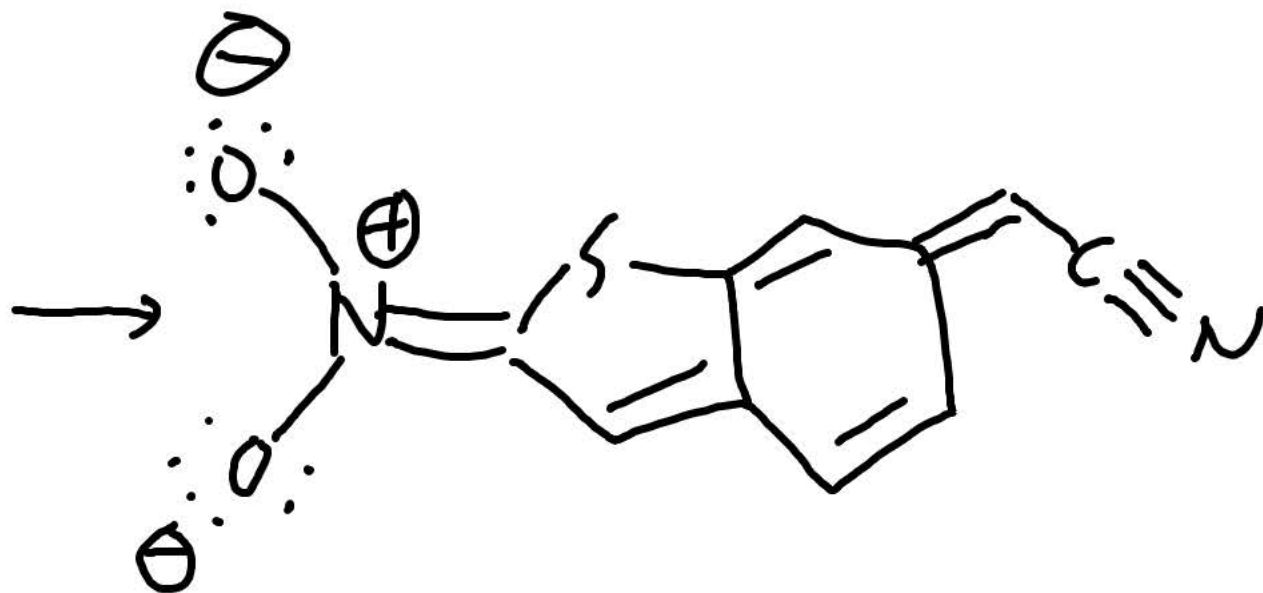
On doit considérer les CH.

enlever ce proton permet de faire des résonances sur la base!

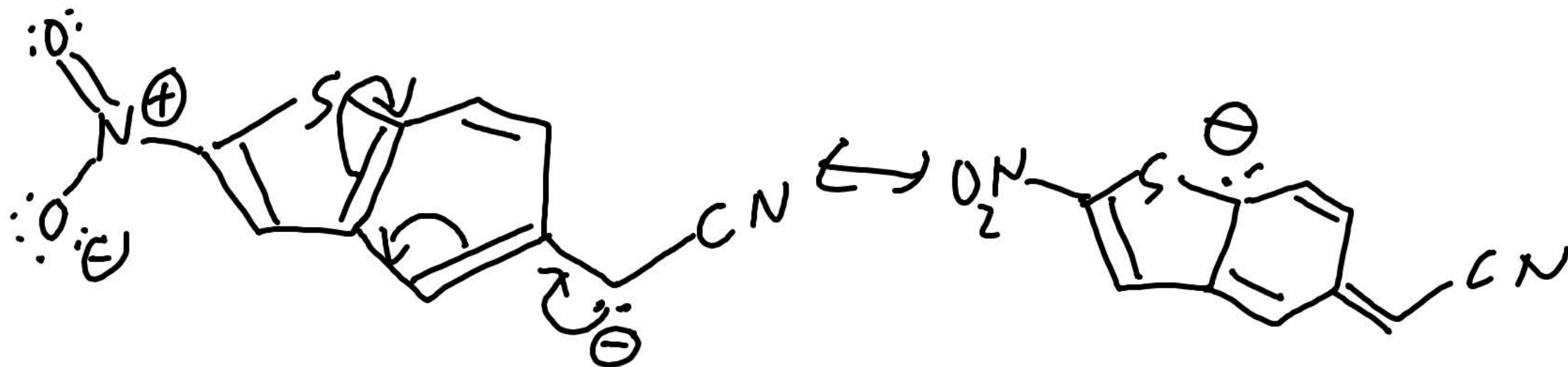




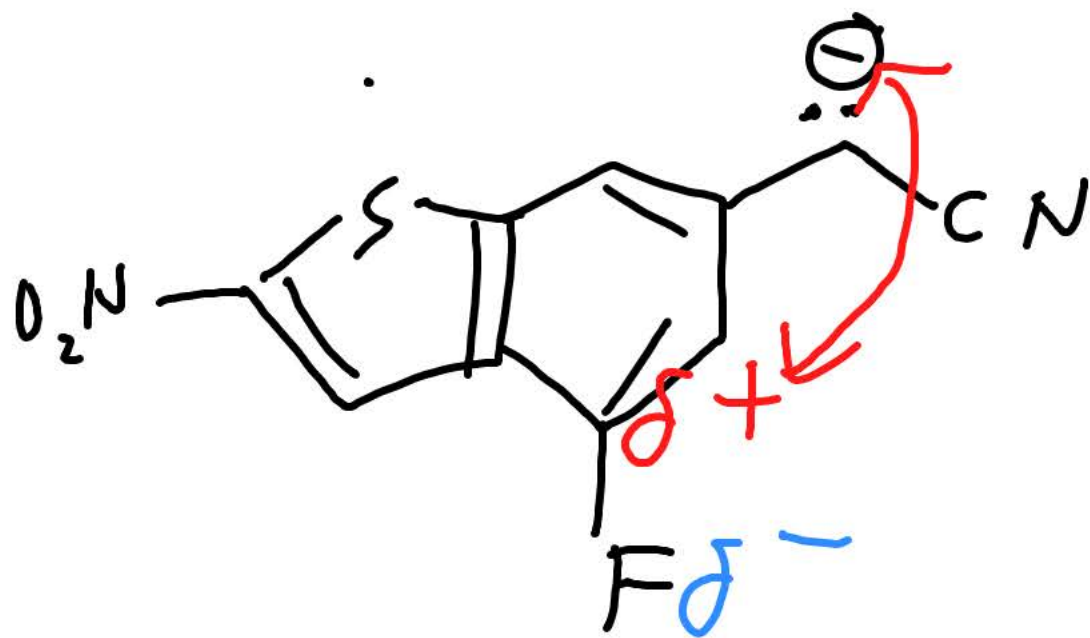
résonance vers CN, mais
identique pour 3 molécules,
donc inutile de considérer...



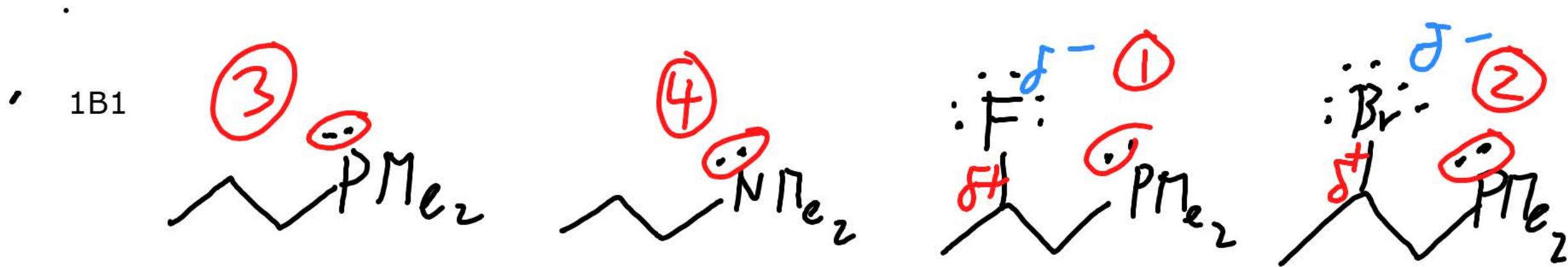
bonne structure de résonance
avec - sur O, base devient
plus stable, acide plus fort



Les résonances restent sur le cycle et ne peuvent pas aller sur le groupe nitro, donc on a moins de résonance, la base est moins stabilisée, l'acide plus faible



stabilisation par effet inductif,
base est plus stable, l'acide
est plus fort



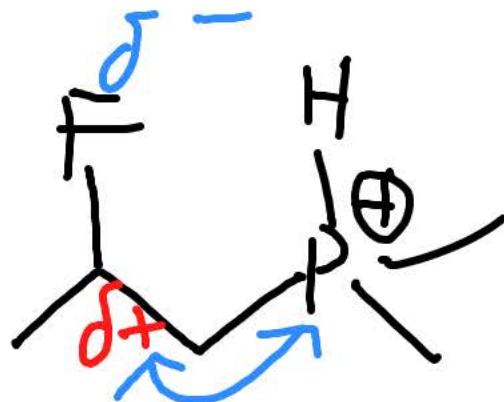
classer par basicité croissante: on doit ajouter un proton: premier candidat: paire d'électron

Aucun système de liaisons multiples: pas de résonances!

électronégativité: $F \gg Br > N > :$ le fluore ne sera pas protoné

Taille des atomes: $Br > P > N, F$: Br ne sera pas protoné

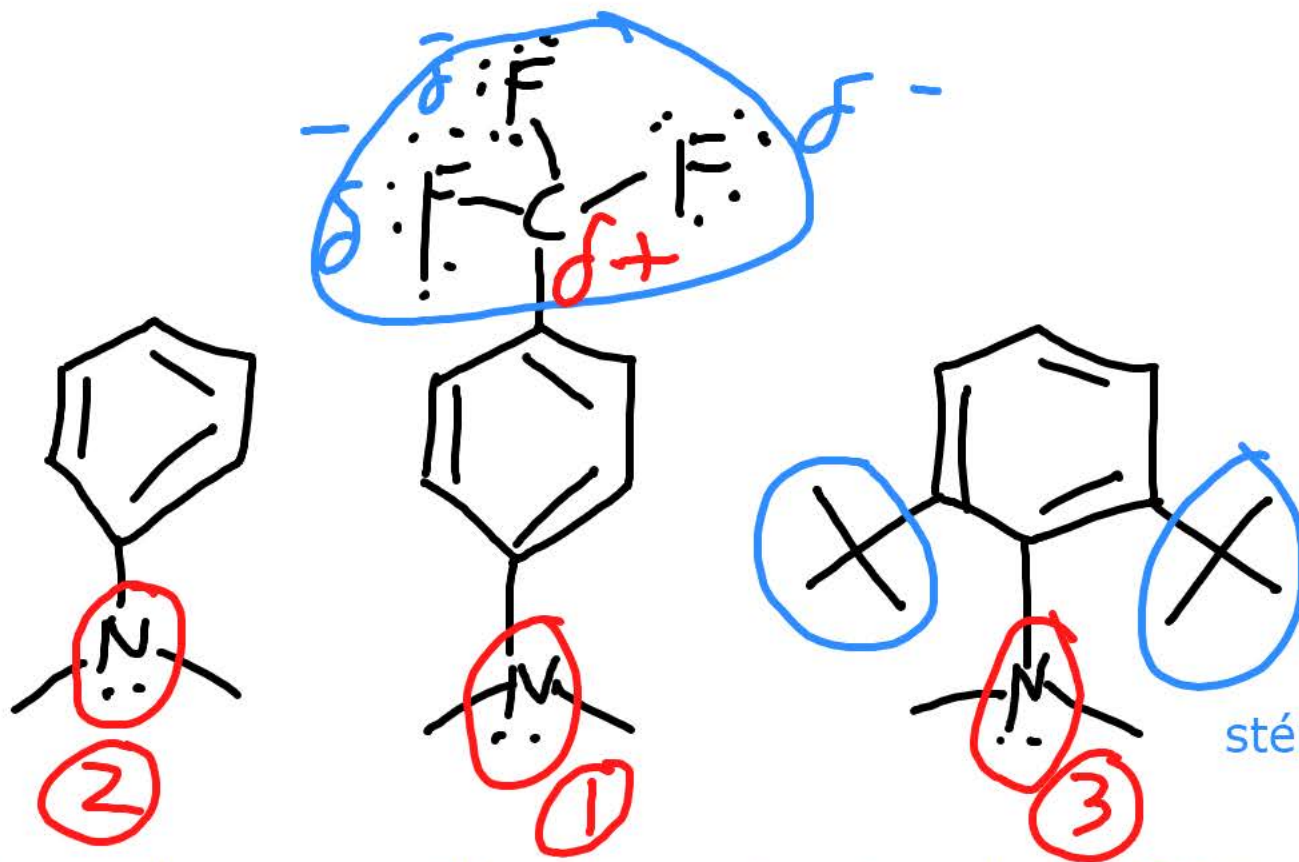
Les grand atomes stabilisent mieux les électrons et sont moins basiques, cet effet domine sur l'électronégativité: donc N est plus basique



effet inductif déstabilisant:
l'acide est moins stable, la
base est moins forte

L'effet est plus fort pour F, car
 $\text{EN}(\text{F}) > \text{EN}(\text{Br})$

1B3

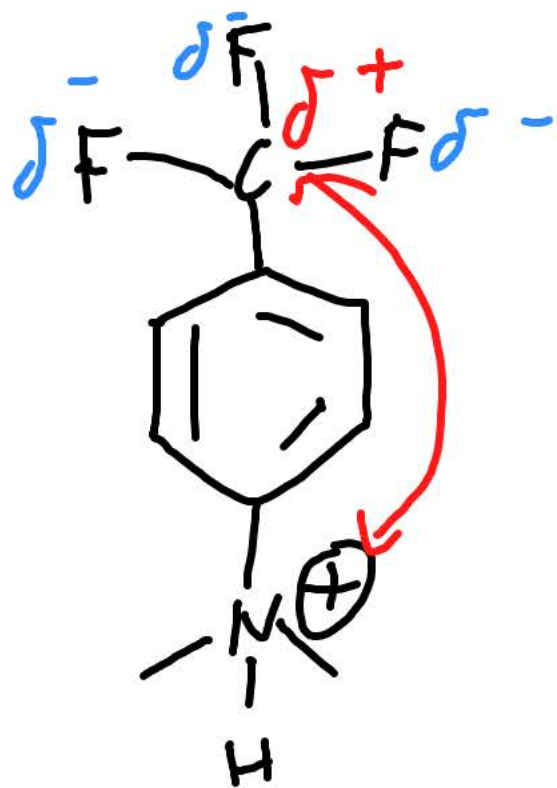


candidat à protoner: paires d'électrons

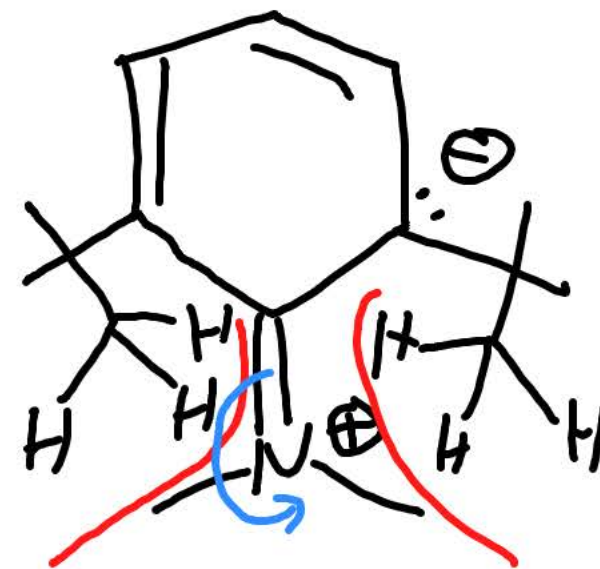
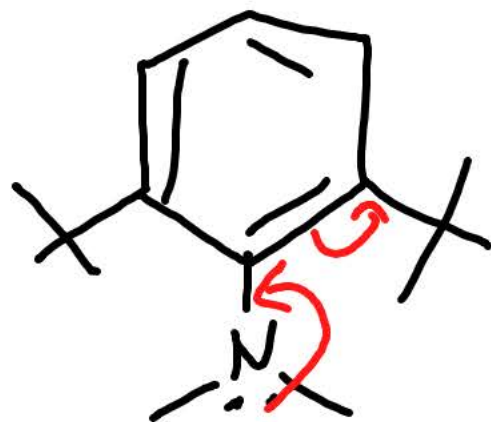
$EN(F) \gg EN(N)$, les paires sont plus stable sur F, donc N est plus basique

stérique, très gros groupe

est-ce qu'on va considérer les partenaires chargés? Ici exceptionnellement pas une bonne idée, comme on perd des résonances



déstabilisation de l'acide par effet inductif, l'acide est moins stable, la base est moins forte



encombrement stérique
structure planaire dérangée,
résonance moins forte, base sera moins stabilisée, donc la
base est plus forte (plus facile d'ajouter le proton)