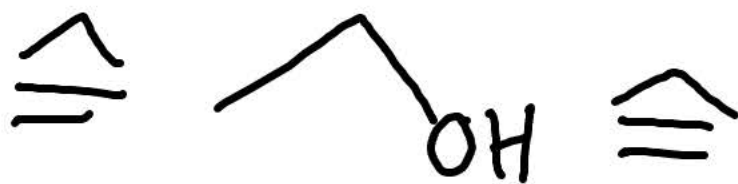
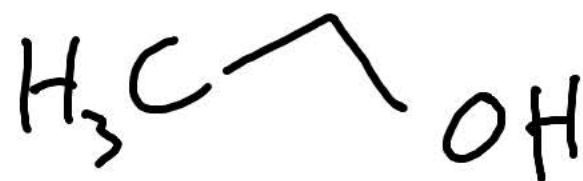
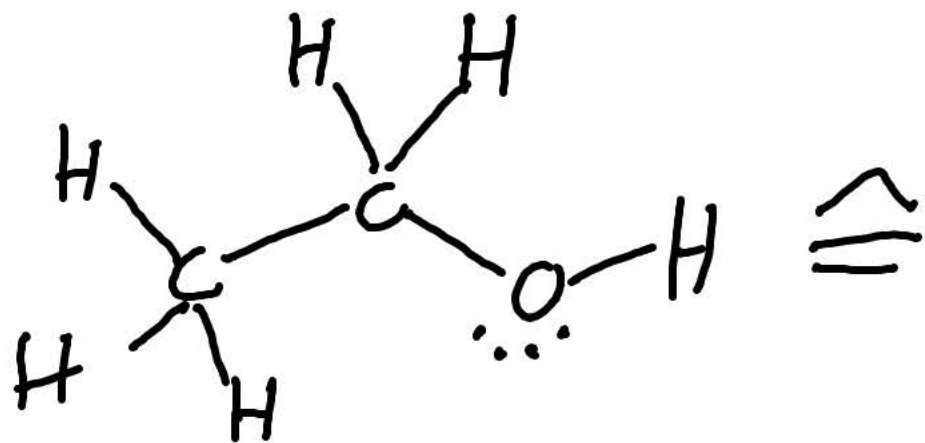
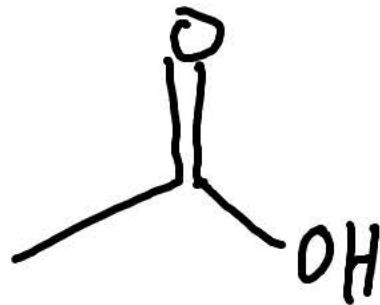
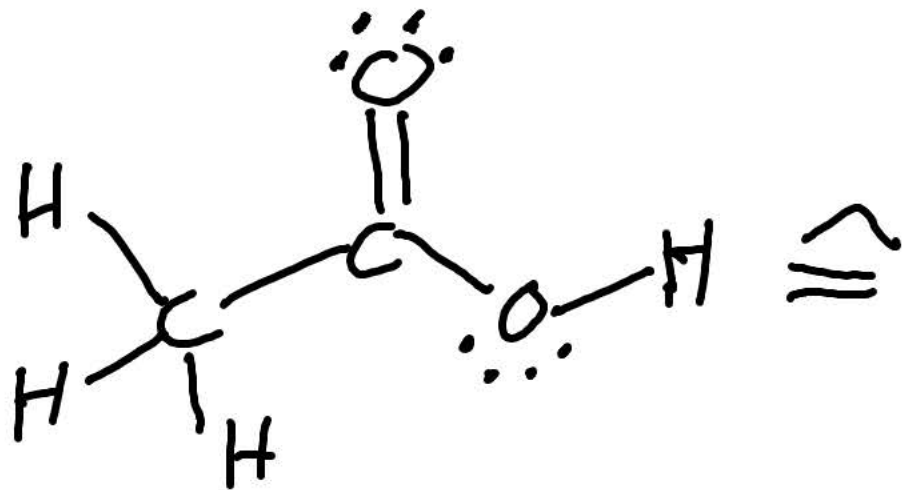


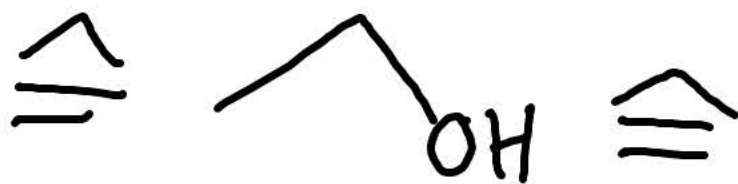
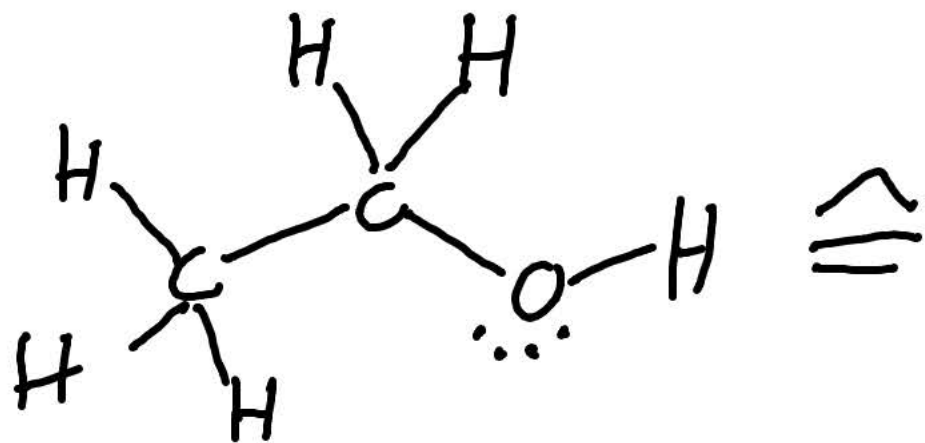
ethanol



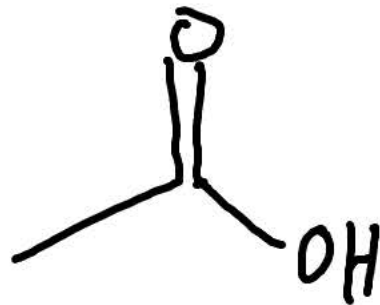
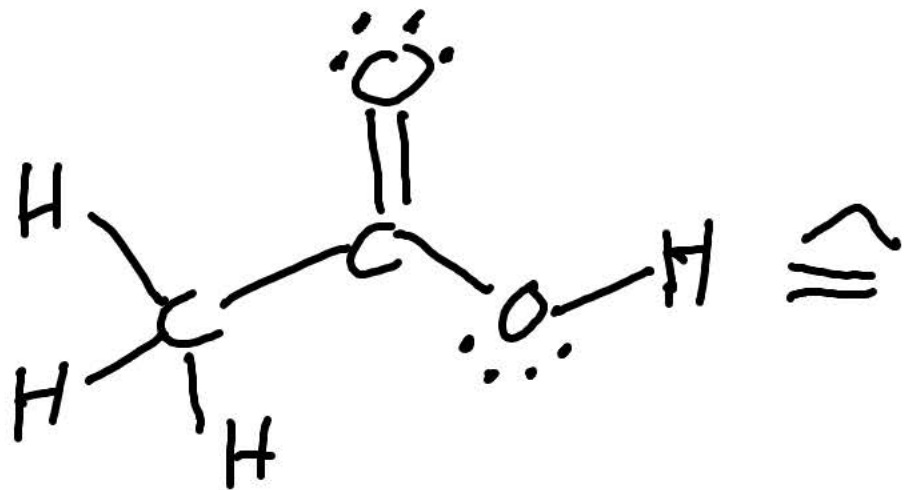
acide acétique



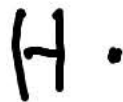
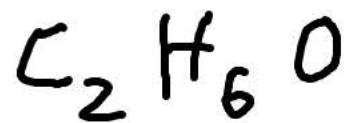
ethanol



acide acétique



éthanol: de la formule brute à la structure

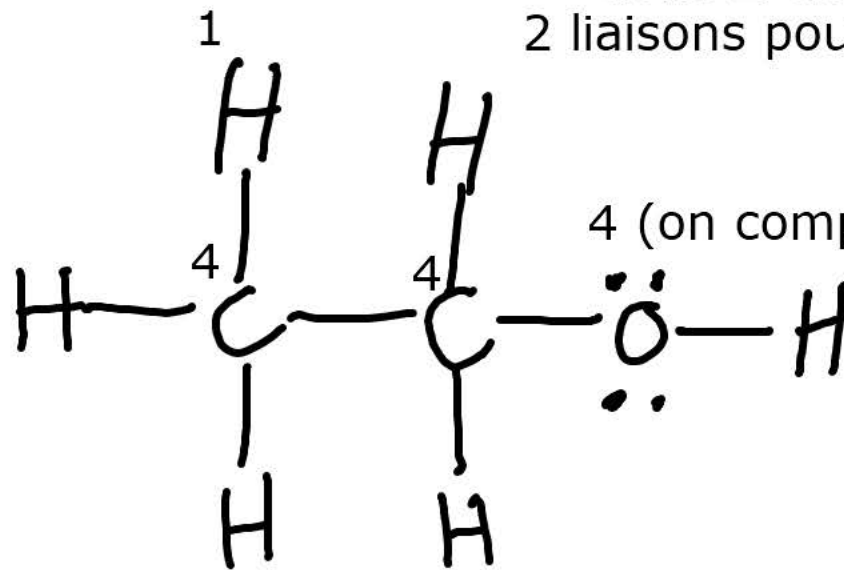
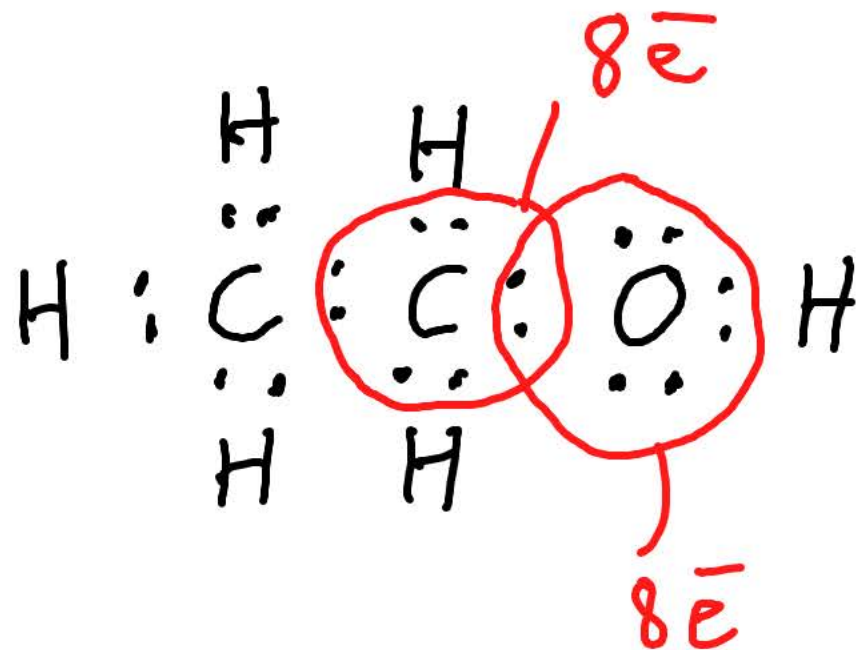


oxygène:

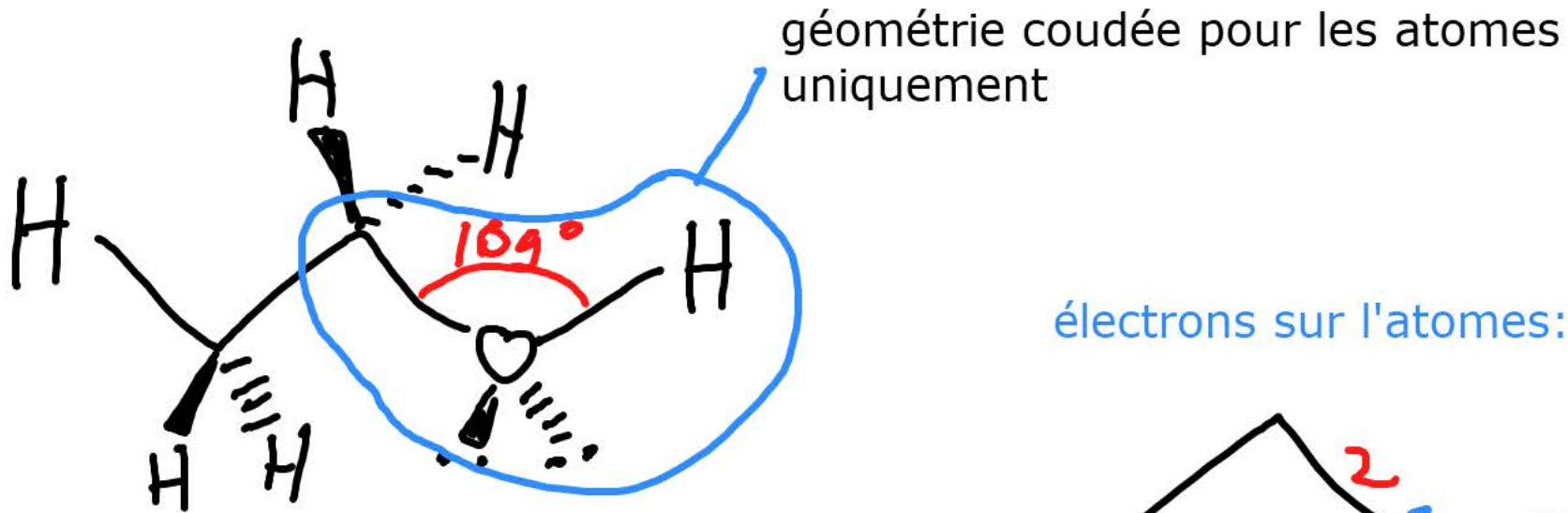
6 électrons de valence
mais 2 paires

donc 2 électrons libres

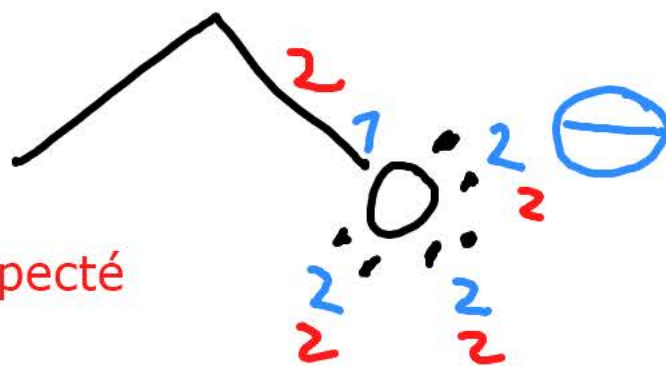
2 liaisons pour O



4 (on compte les paires)



électrons sur l'atomes: charge formelle

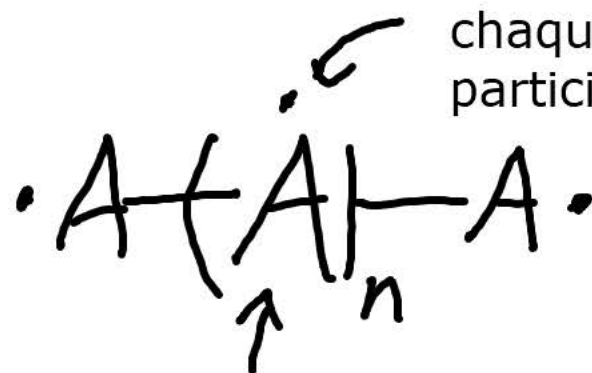


8 électrons, octet respecté

7 électrons sur O: un de plus que l'atome neutre: une charge négative

pour l'octet: on compte les 2 électrons des liaisons

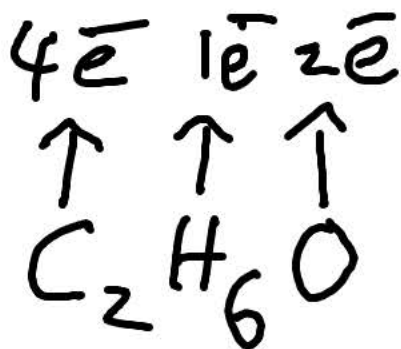
il faut 2 électrons pour une liaison: /2



chaque électron en plus participe aux insaturations

en fin de chaîne: 2 électrons disponible en plus: +2

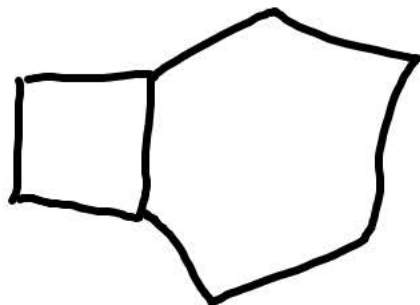
atome a besoin de 2 électrons pour les liaisons



$$I = \frac{(2 + 2 \cdot 2 + 0 \cdot 1 - 6 \cdot 1)}{2} = 0$$



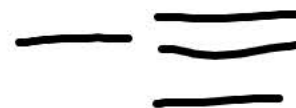
$I=1$



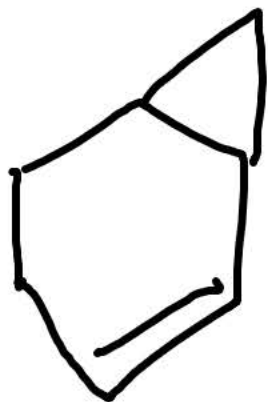
$I=2$



$I=1$

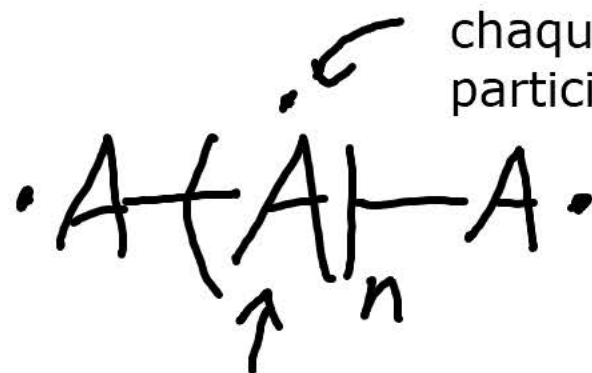


$I=2$



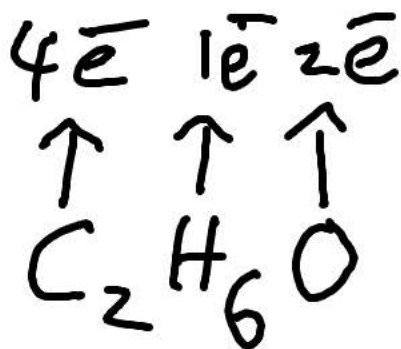
$I=3$

il faut 2 électrons pour une liaison: /2



chaque électron en plus
participe aux insaturations

en fin de chaine: 2 électrons
disponible en plus: +2

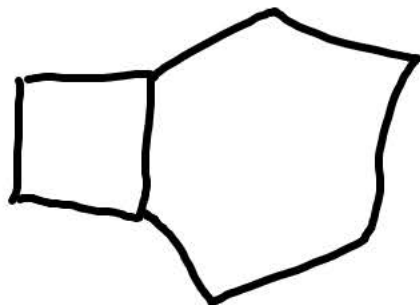


atome a besoin de 2 électrons
pour les liaisons

$$I = \frac{(2 + 2 \cdot 2 + 0 \cdot 1 - 6 \cdot 1)}{2} = 0$$



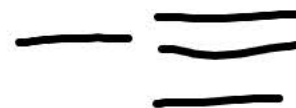
$I=1$



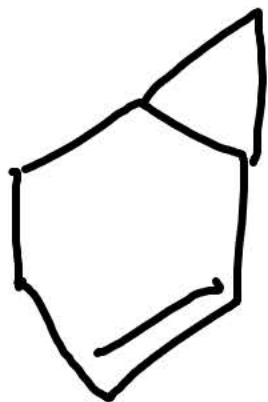
$I=2$



$I=1$

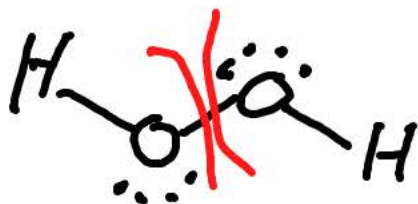


$I=2$



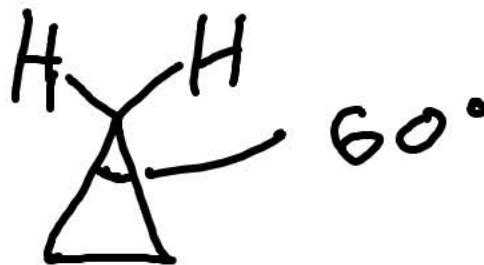
$I=3$

cas 2: répulsions d'électrons



défavorable: peroxide

cas 3: petits cycles

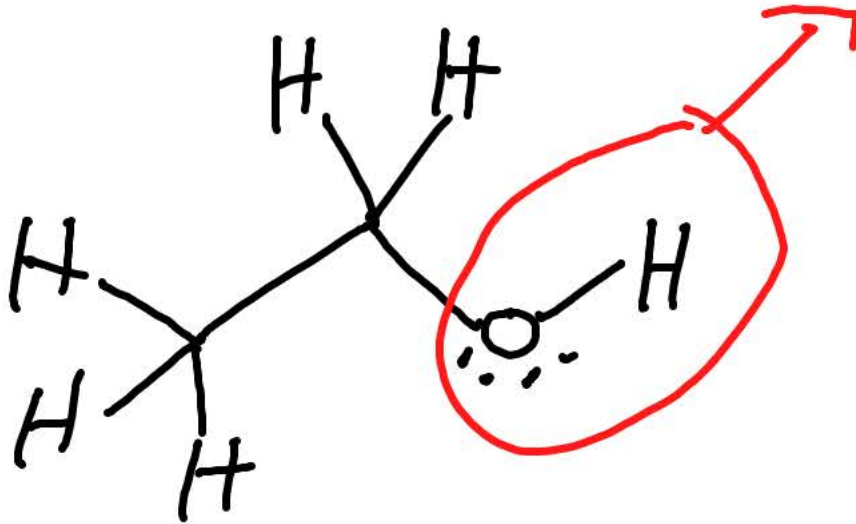


angle très éloigné du tétraèdre, défavorable

cas 4: double liaisons

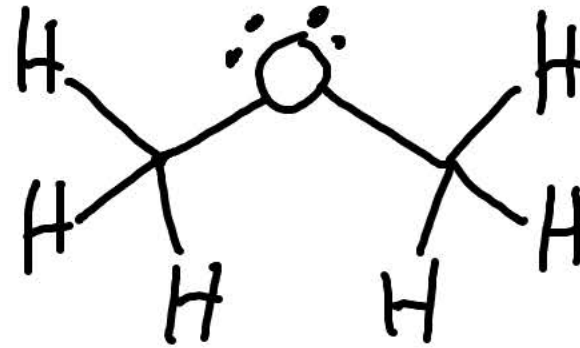


Isomères de constitutions de l'éthanol: I = 0



éthanol, $T_{eb} = 80\text{ °C}$

pont hydrogène

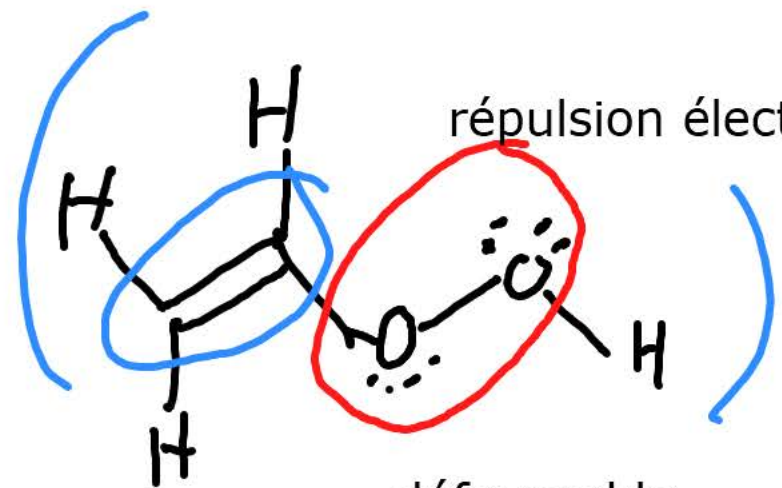
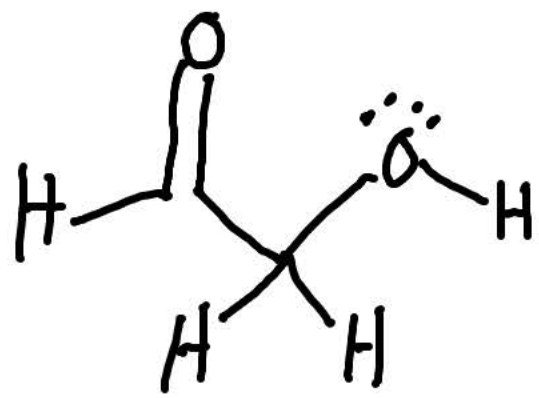
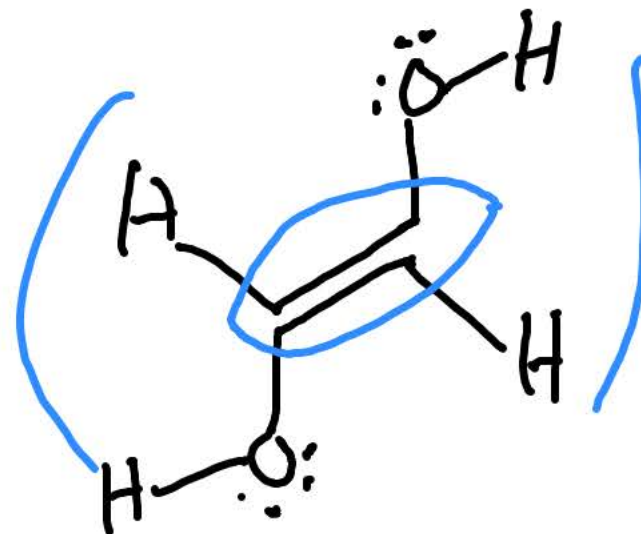
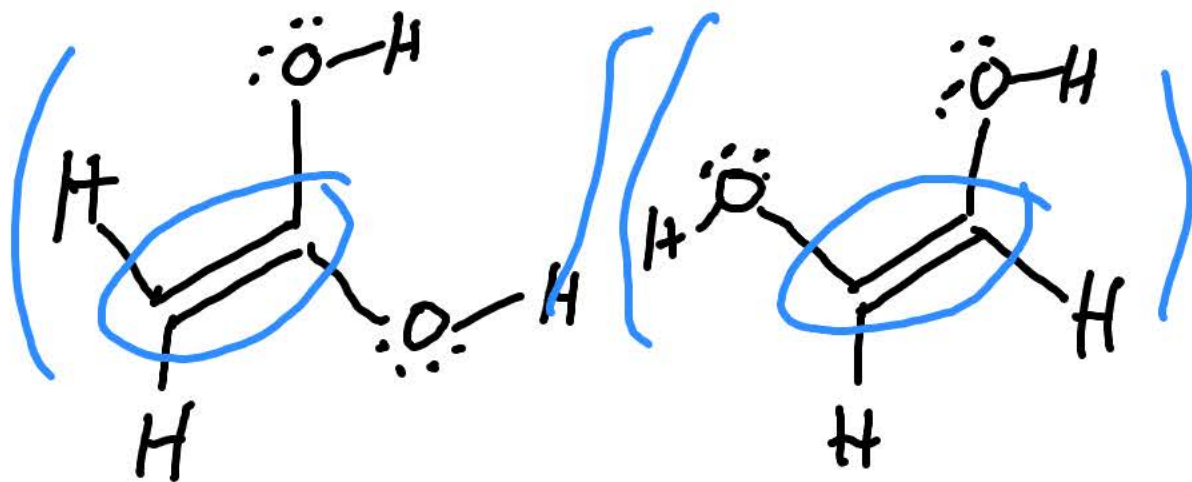
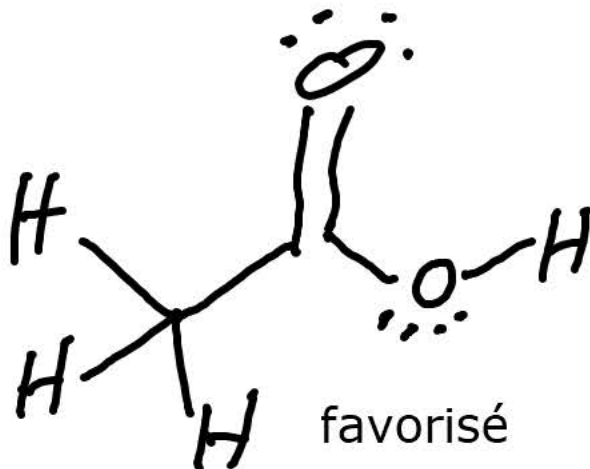


dimethyl ether, $T_{eb} = -24\text{ °C}$

2 isomères de stabilité comparables

acide acétique: I = 1

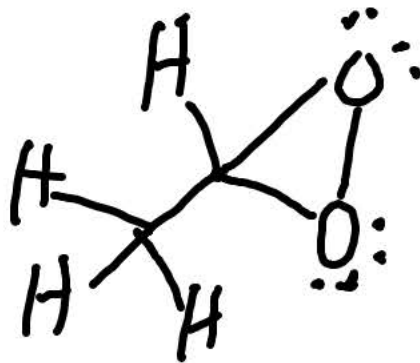
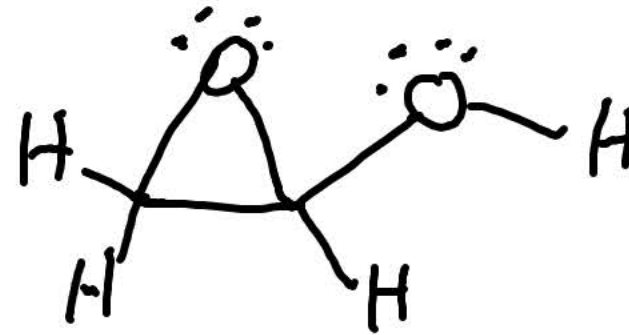
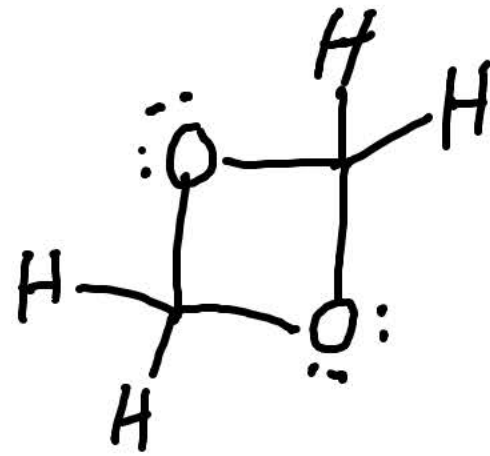
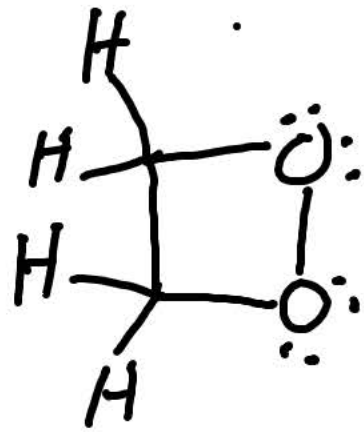
C=O > C=C



répulsion électrons

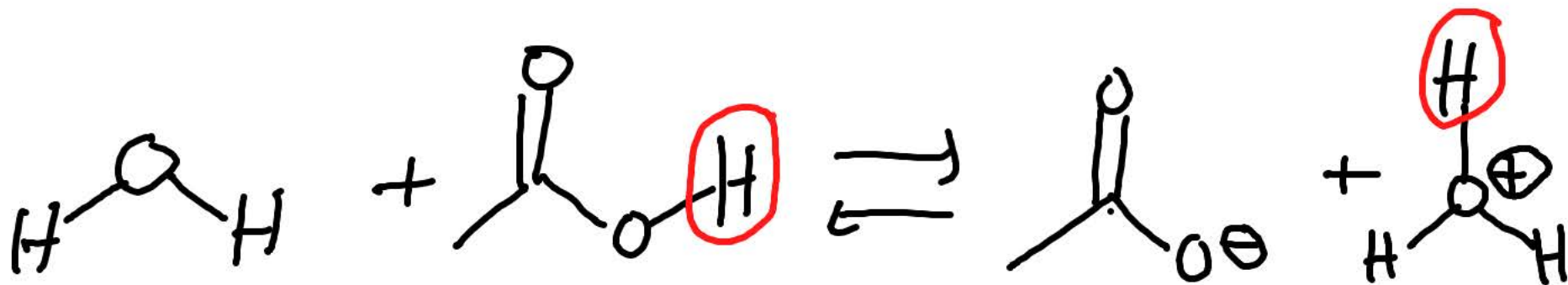
favorisé

défavorable



petits cycles à 3 ou à 4:
défavorable! Les structures
sont toutes moins stables.

acidité de l'acide acétique (dans l'eau)



$PkA = 4.7$

$PkAH = 4.7$

acidité du milieu: pH
(concentration de H_3O^+)

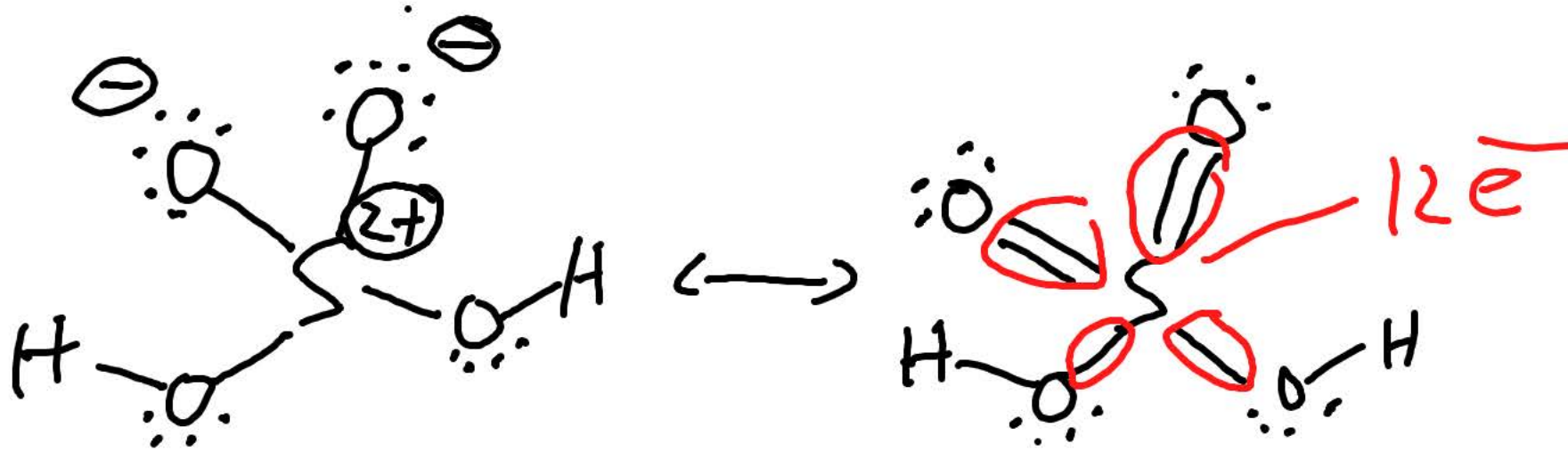
$PkaH = PkA$ la molécule plus
un proton

si $pH = 4.7$: l'équation est équilibrée

si $pH < 4.7$: à gauche de l'équation

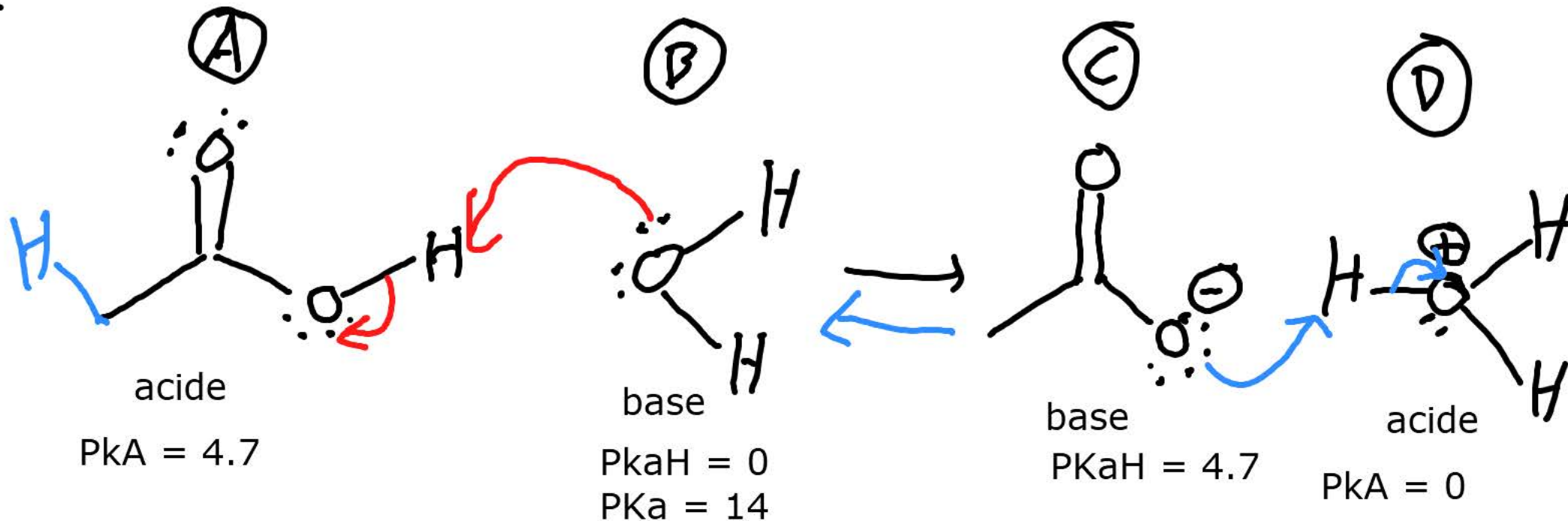
si $pH > 4.7$: à droite de l'équation

acide sulfurique: H_2SO_4

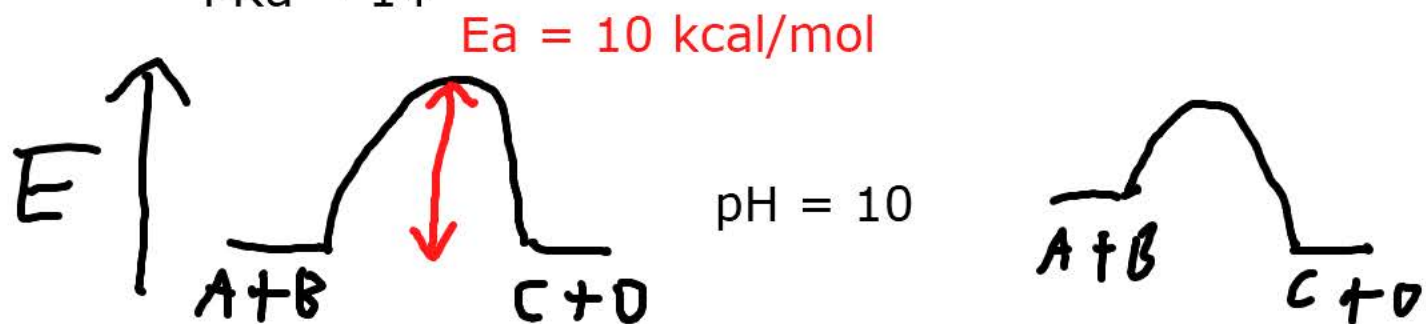


possible pour le soufre car
dans la 3ème période
structure plus fréquemment
utilisée

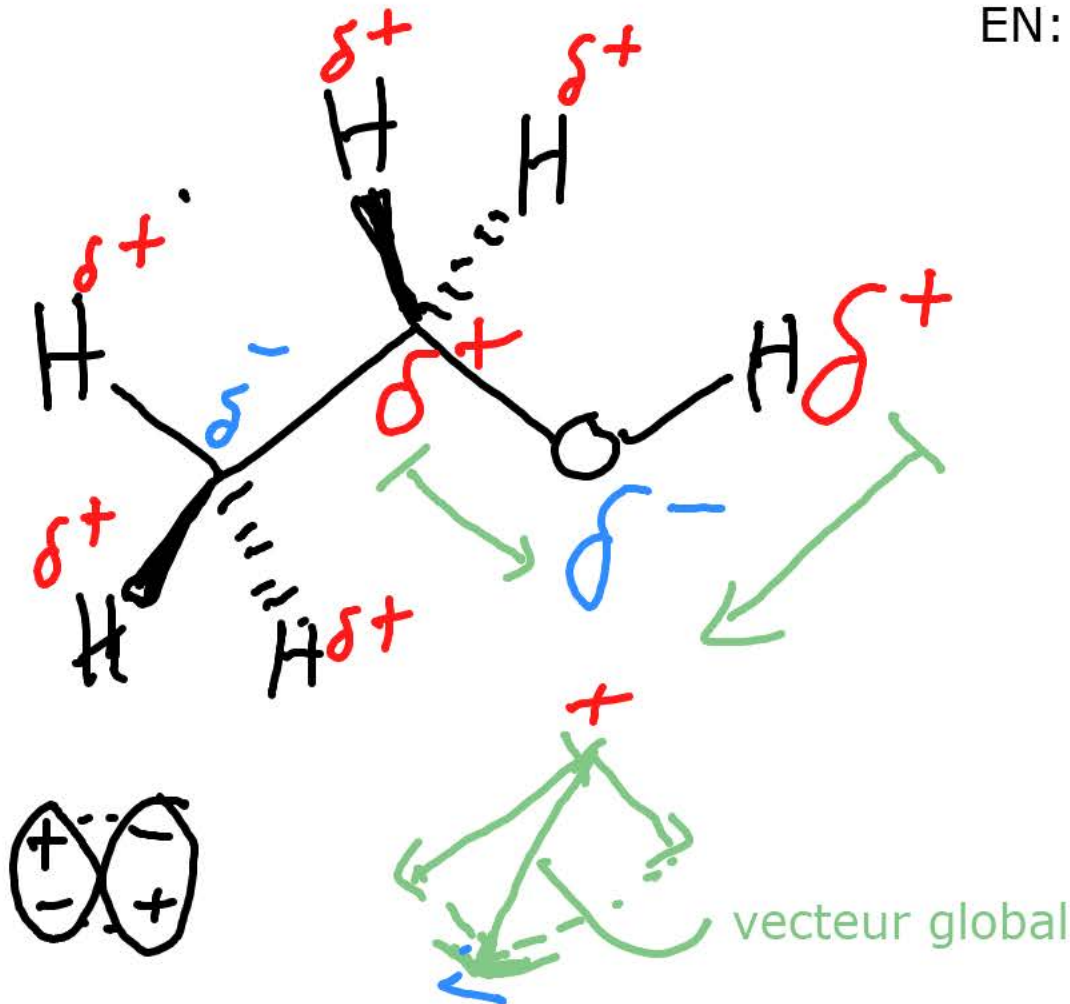
réaction acide-base



pour pH = 4.7



molecular 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

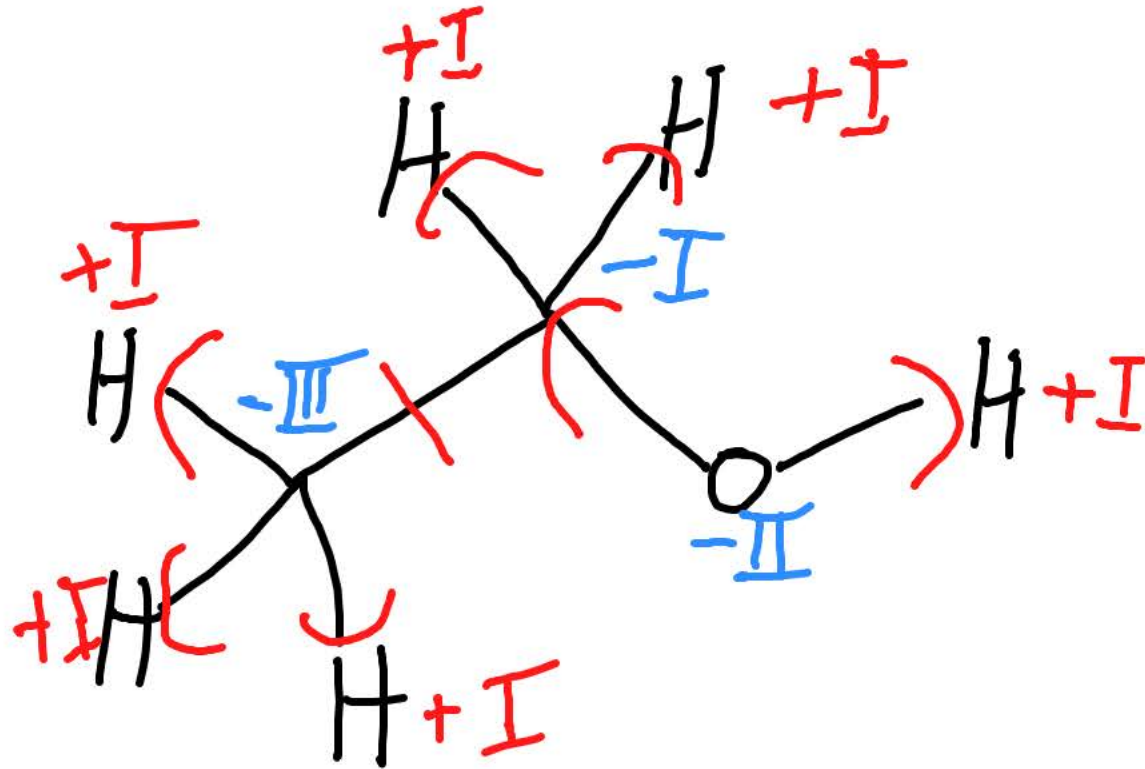
O-H: 1.4: très polaire

vecteur: direction + longueur =
force qui est proportionnelle à
la différence d'EN

Ici on simplifie en considérant les plus
gros vecteurs uniquement

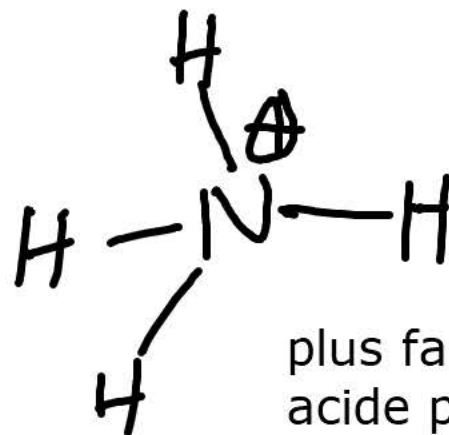
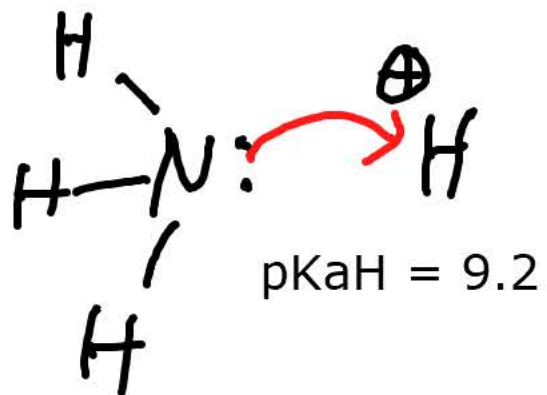
dipole global = somme vectorielle
des vecteurs des liaisons

Etats d'oxydation: on attribue complètement les électrons à l'atome le plus électronégatif

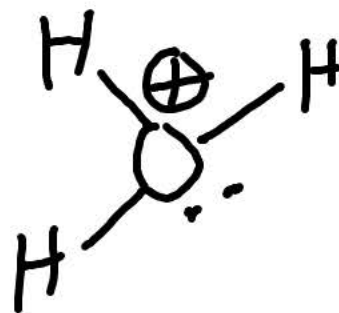
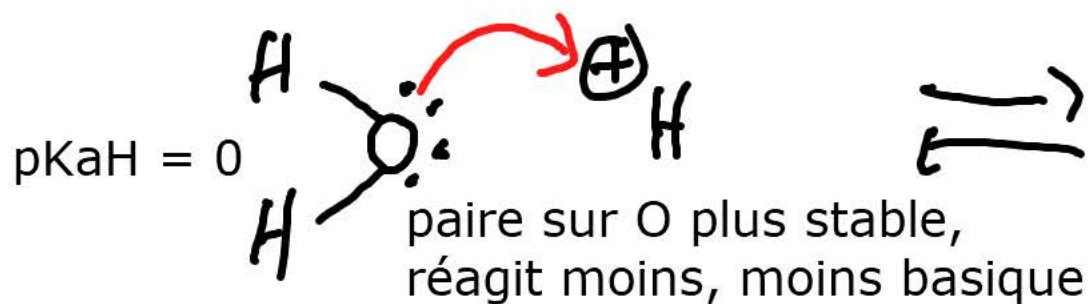


$$\Sigma = 0$$

qui est plus basique, NH₃ ou H₂O
on doit ajouter un proton!

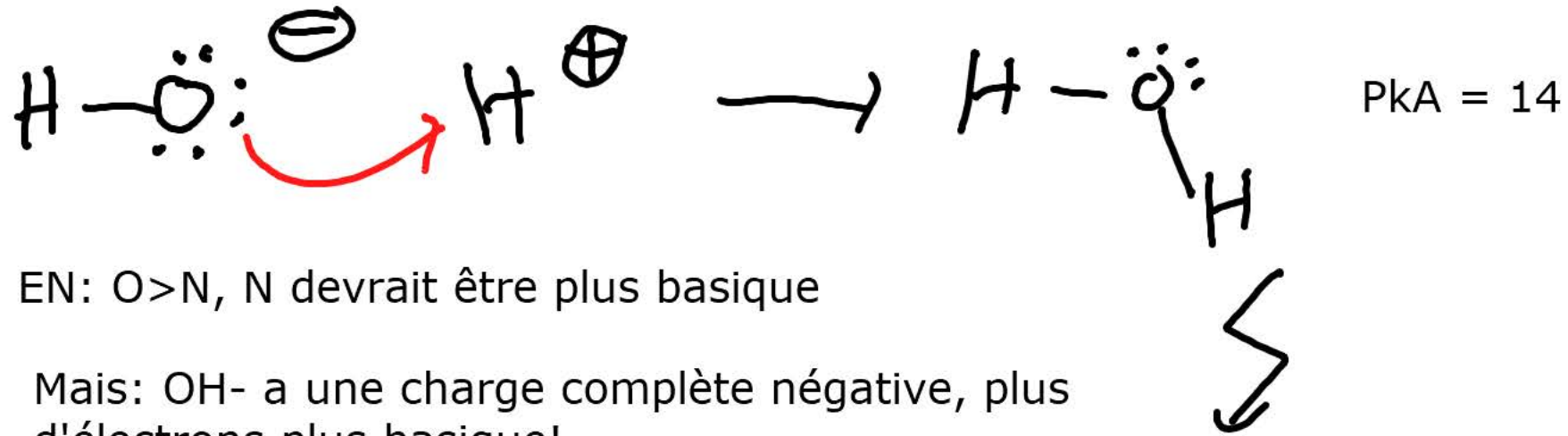


plus favorisé
acide plus stable,
Base plus forte



EN $N < O$, paire et les charges moins sont mieux sur O, Les charges + sont mieux sur N

qui est plus basique: OH⁻ ou NH₃?

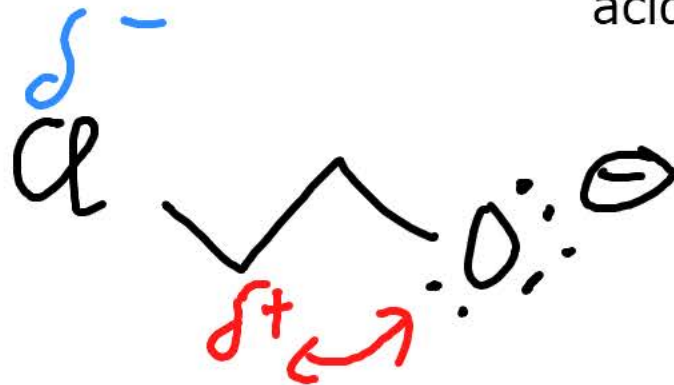
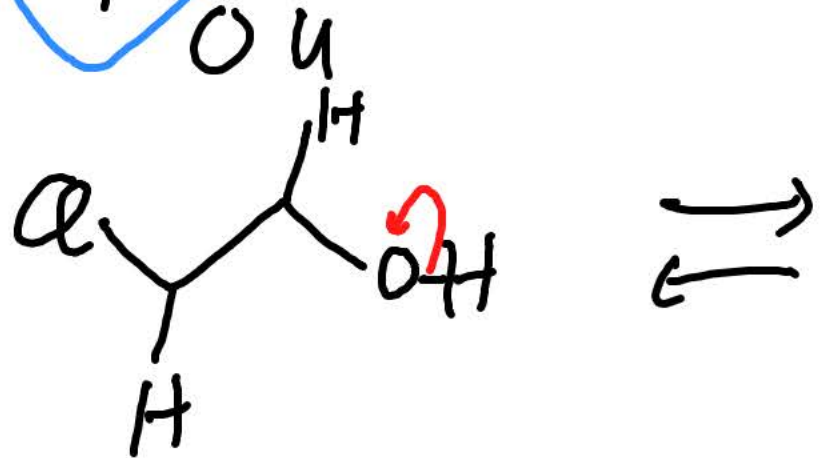
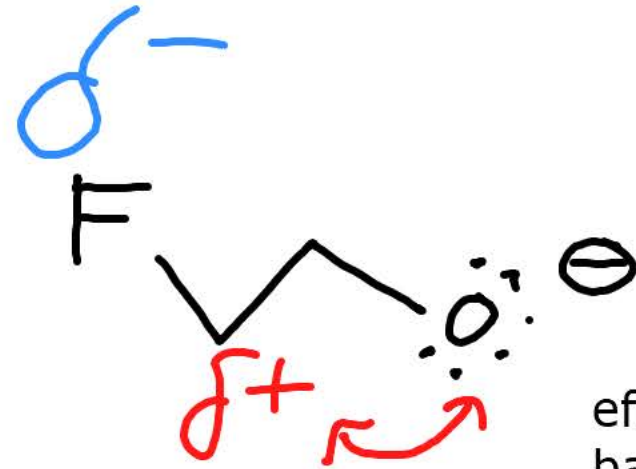
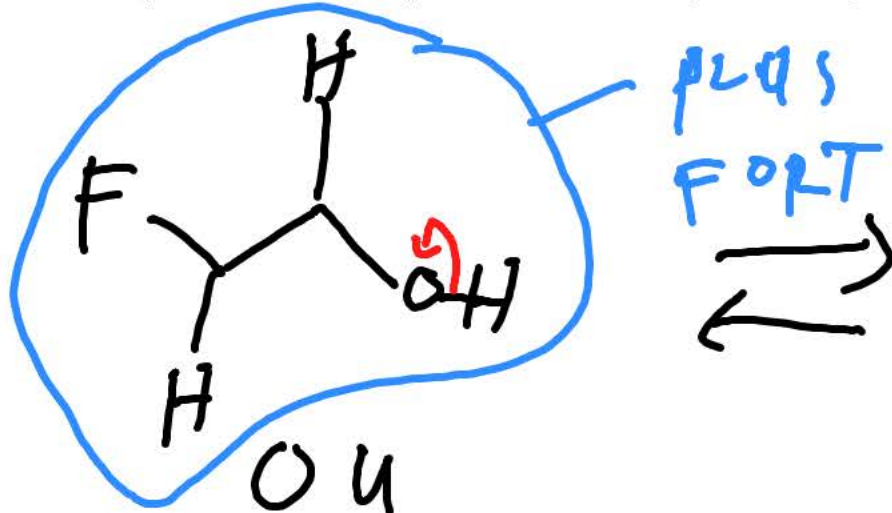


EN: O > N, N devrait être plus basique

Mais: OH⁻ a une charge complète négative, plus d'électrons plus basique!

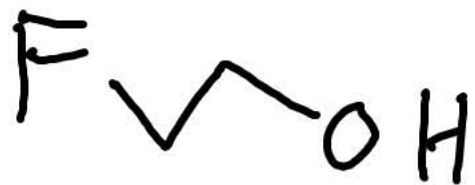
résultat en laboratoire: OH⁻ est plus basique, dans ce cas la charge domine sur l'électronégativité!

qui est plus acide (enlever un proton)



EN $F > Cl$, delta + plus important avec F, base plus stable, l'acide plus fort

effet de distance

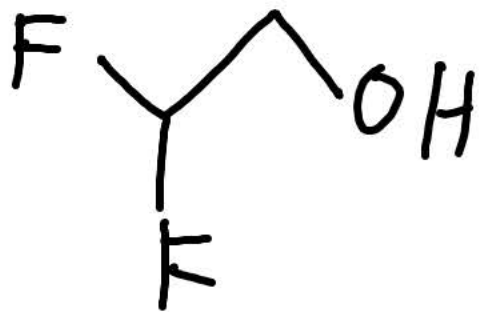


plus acide que



L'effet inductif diminue avec la distance!

effet du nombre

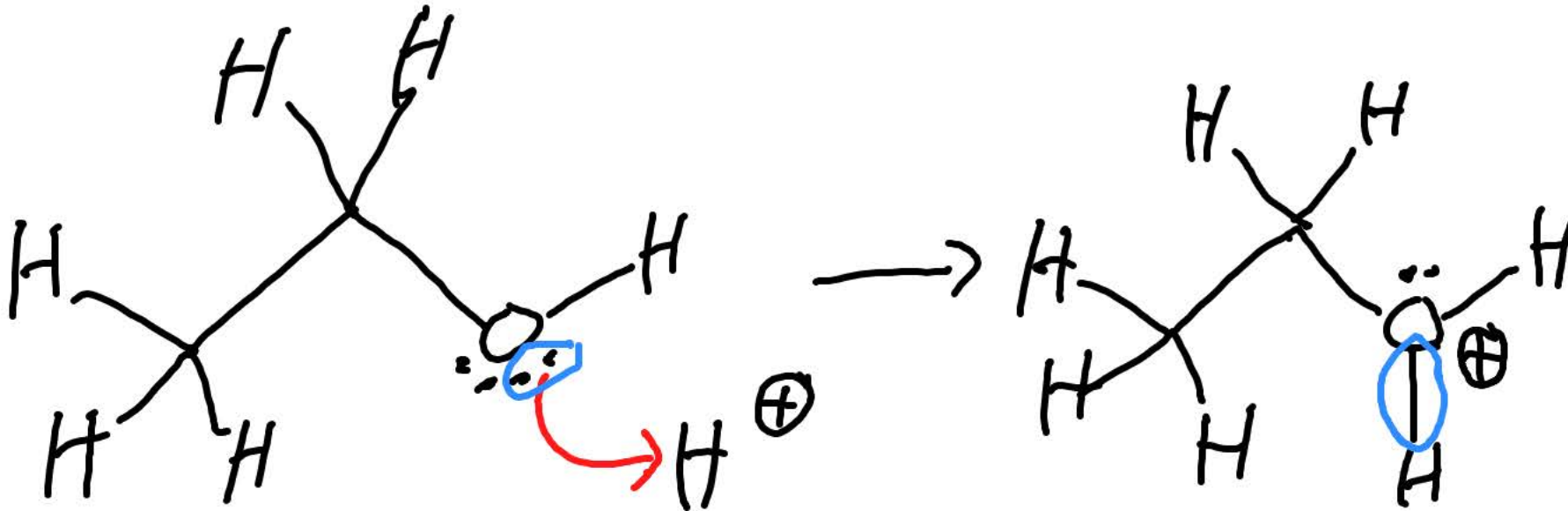


plus acide que



l'effet inductif est cumulatif/additif!

réactivité de l'éthanol comme nucléophile, électrophile: H^+

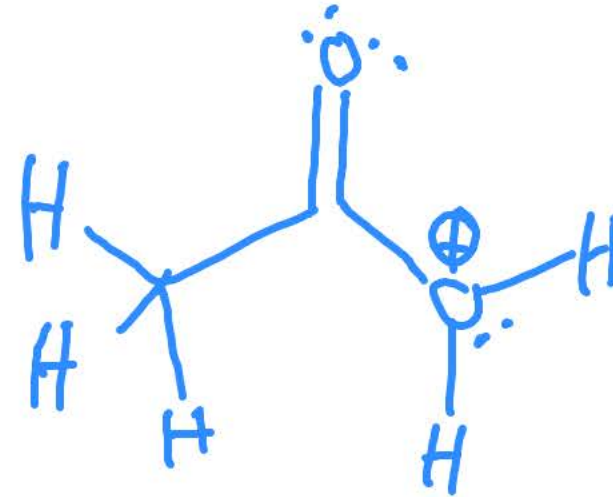
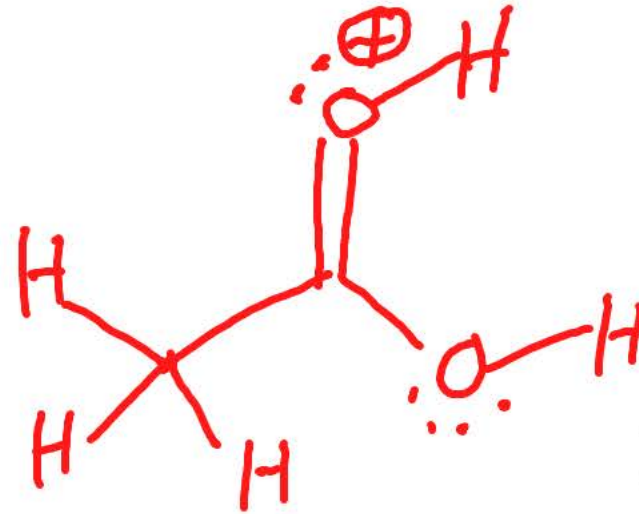
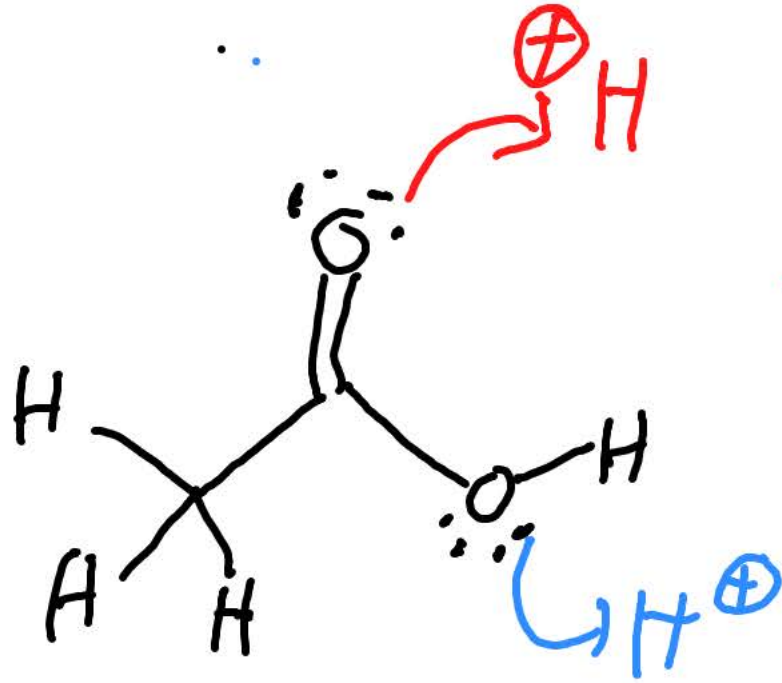


classe I: les paires d'électrons: oui

Classe II: liaisons multiples: non

Classe III: liaisons très polarisées avec des métaux: non

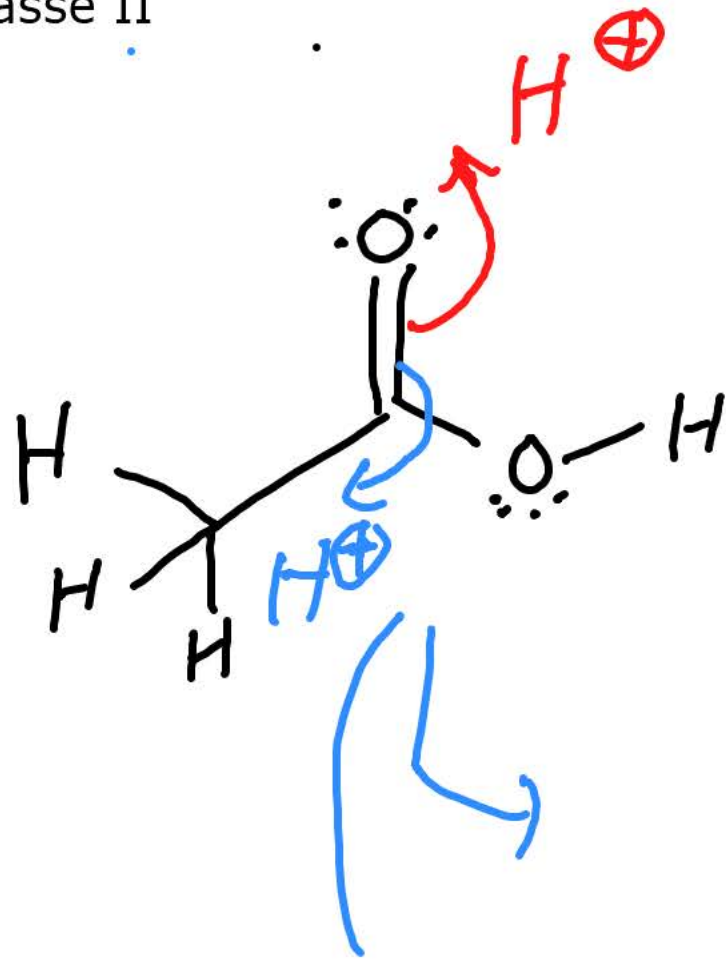
acide acétique comme nucléophile, proton comme électrophile



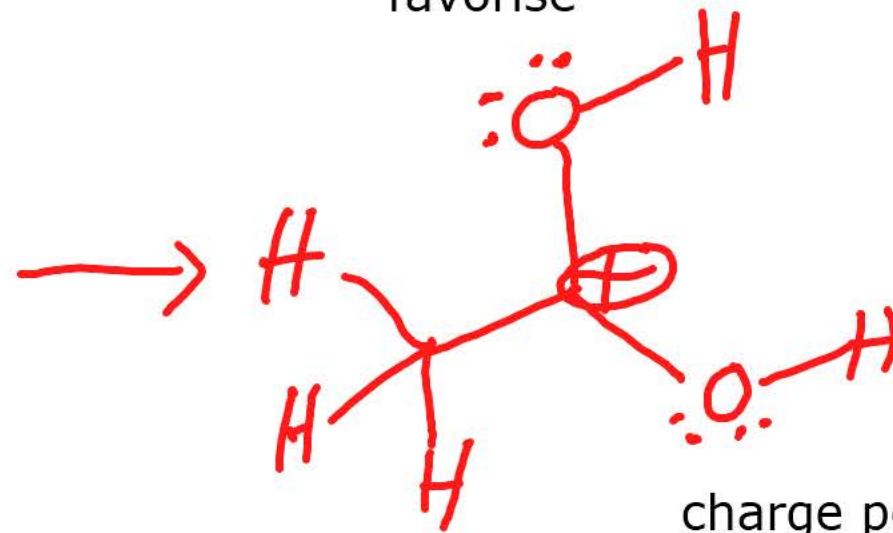
2 produits,
de stabilité similaire
on peut les
différencier avec les
structures de
résonance

Classe I: oui, plusieurs positions
Classe II: oui, une double liaison
Classe III: non

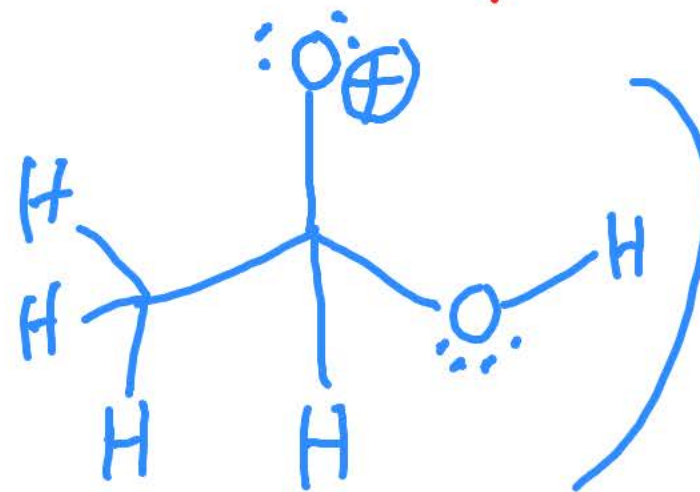
classe II



favorisé



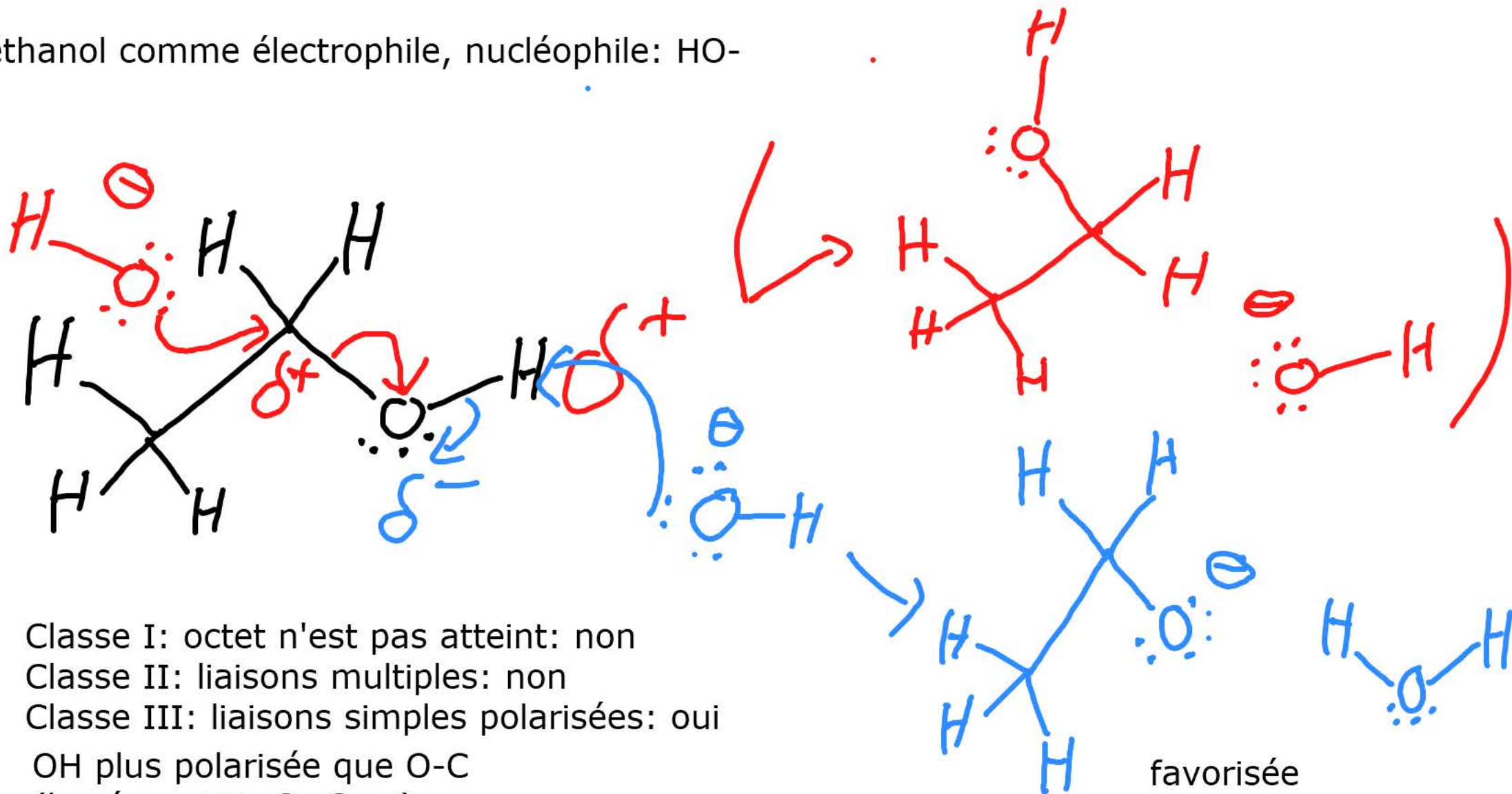
charge positive sur C



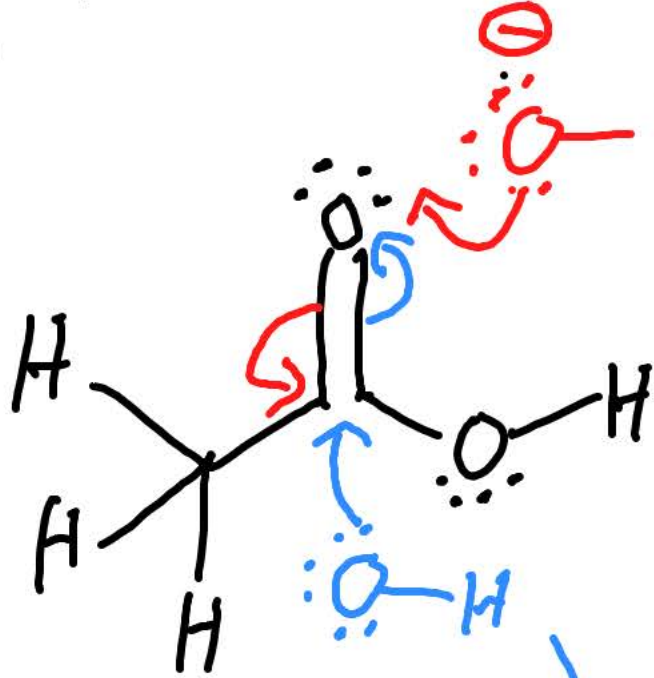
charge positive sur O

EN: $O > C$, charge positive est mieux sur le carbone

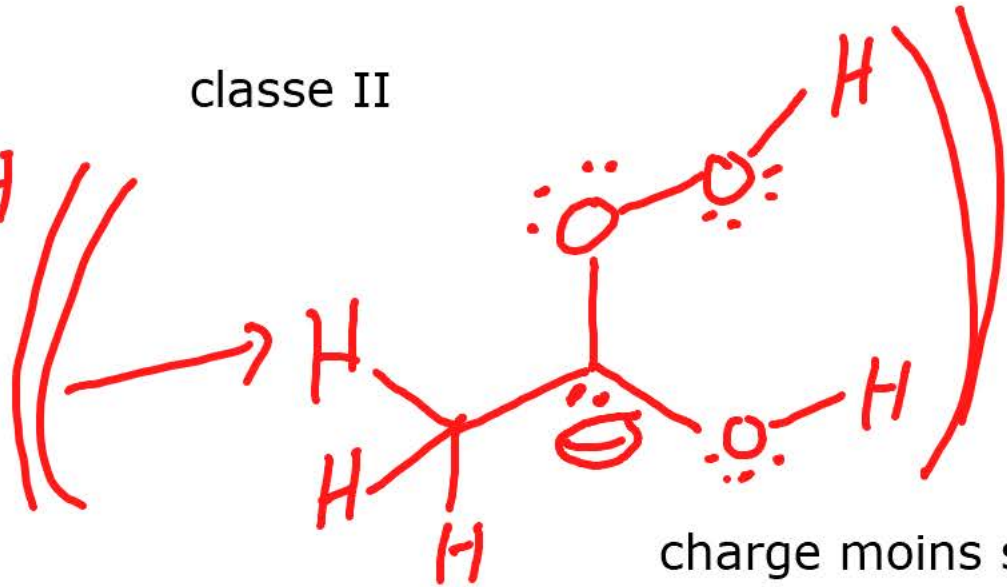
éthanol comme électrophile, nucléophile: HO-



Acide acétique comme électrophile

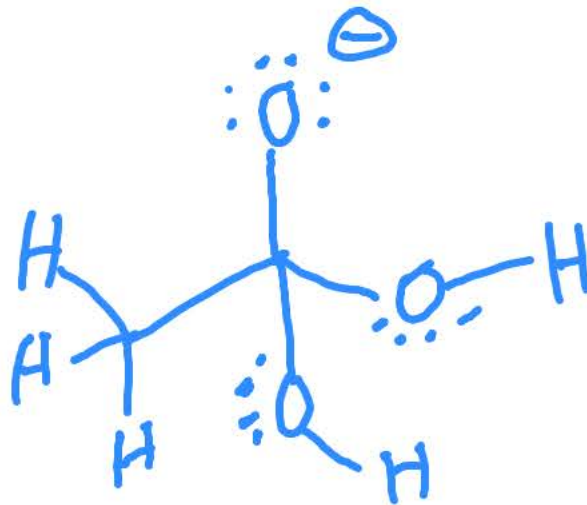


classe II



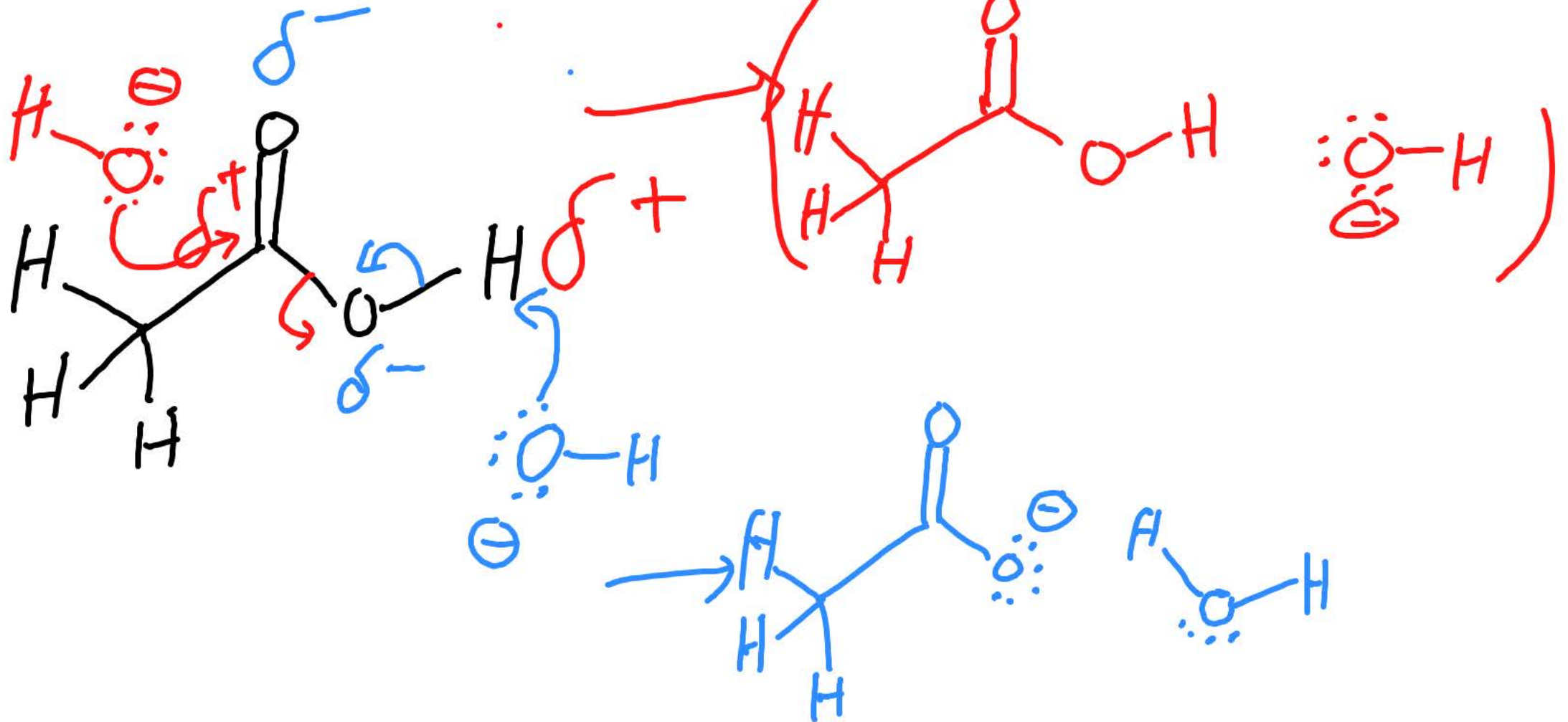
charge moins sur C
liaison O-O défavorisée
Très défavorisé

Classe I: non
Classe II: oui
Classe III: oui



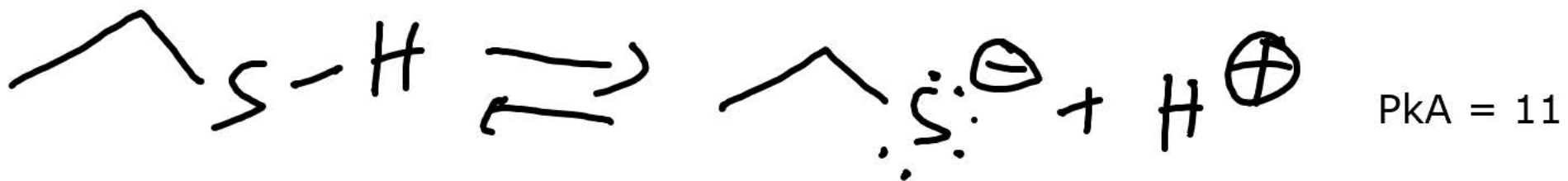
charge moins sur O, plus
électronégatif

classe III



favorisé à cause de la polarisation plus grande de OH

cas inexplicables: qui est plus acide?

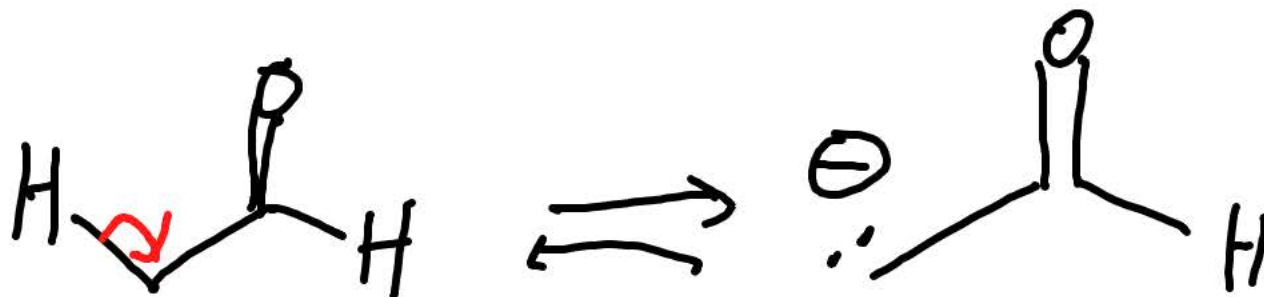


EN(O) > EN(S), O stabilise mieux la charge négative, l'éthanol devrait être plus acide

La molécule avec S est 100'000 fois plus acide

.

2ème cas

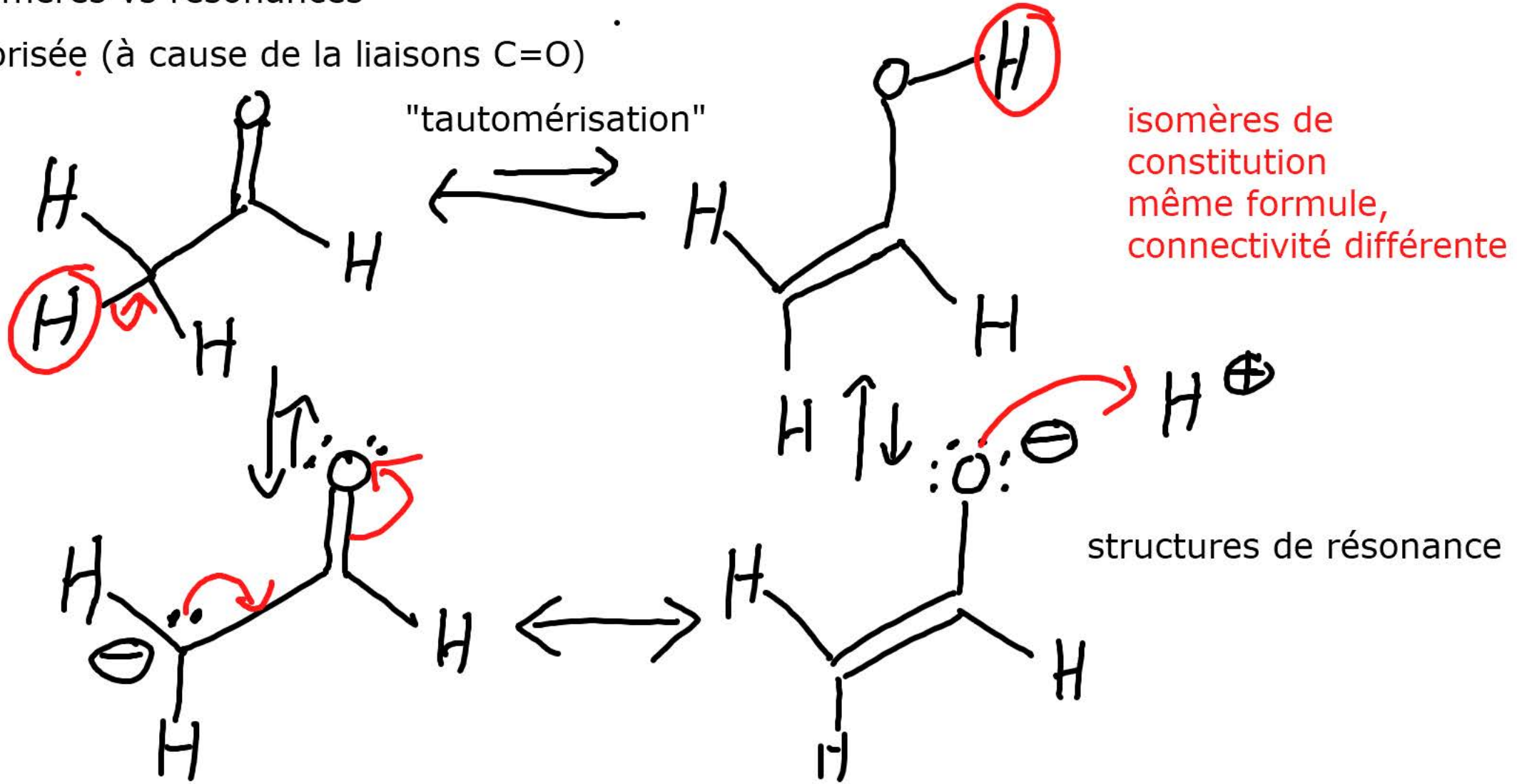


liaison C-H, charge négative sur C: mauvais acid (méthane CH_4 $\text{pK}_a = 45$)

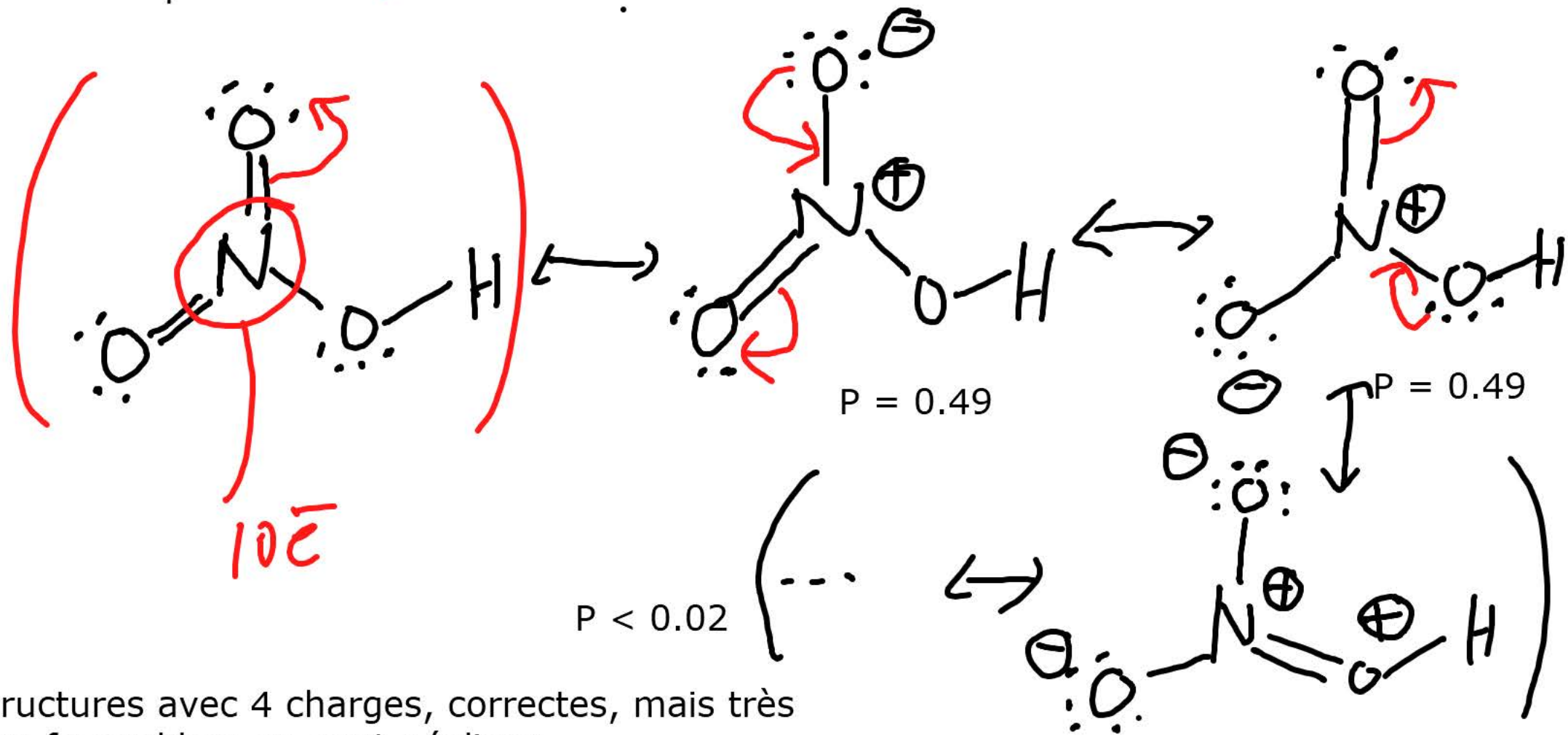
valeur mesurée: $\text{pK}_a = 15$ 10 puissance 30 fois plus acide que le méthane

isomères vs résonances

favorisée (à cause de la liaisons C=O)

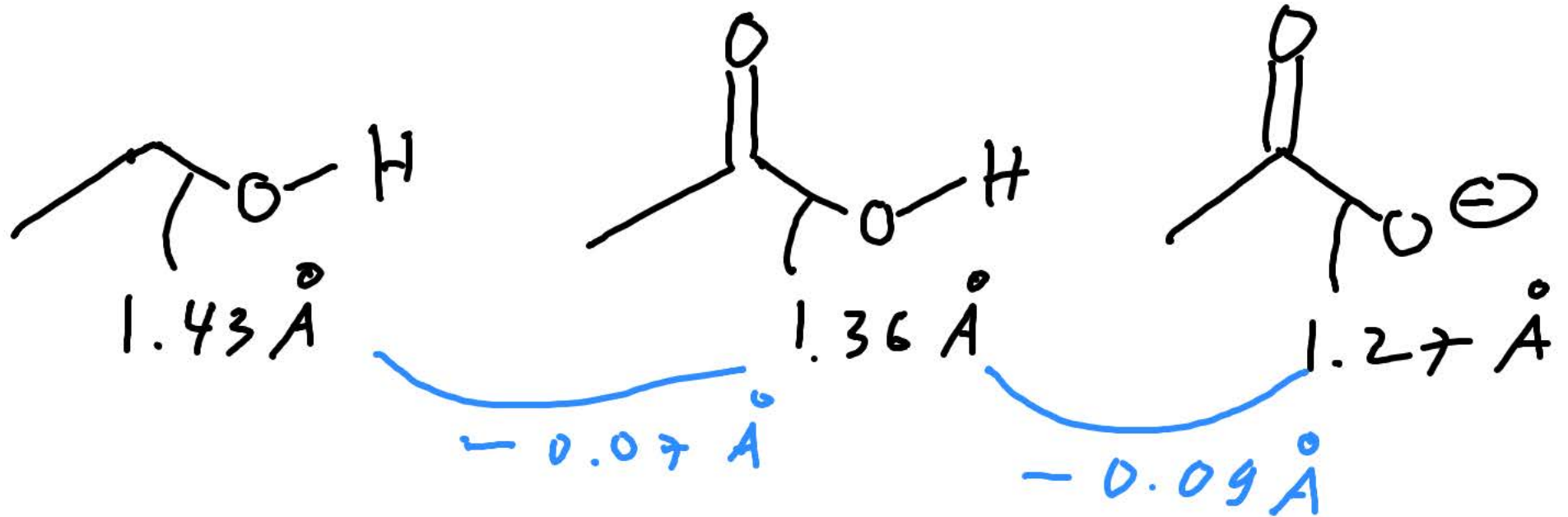


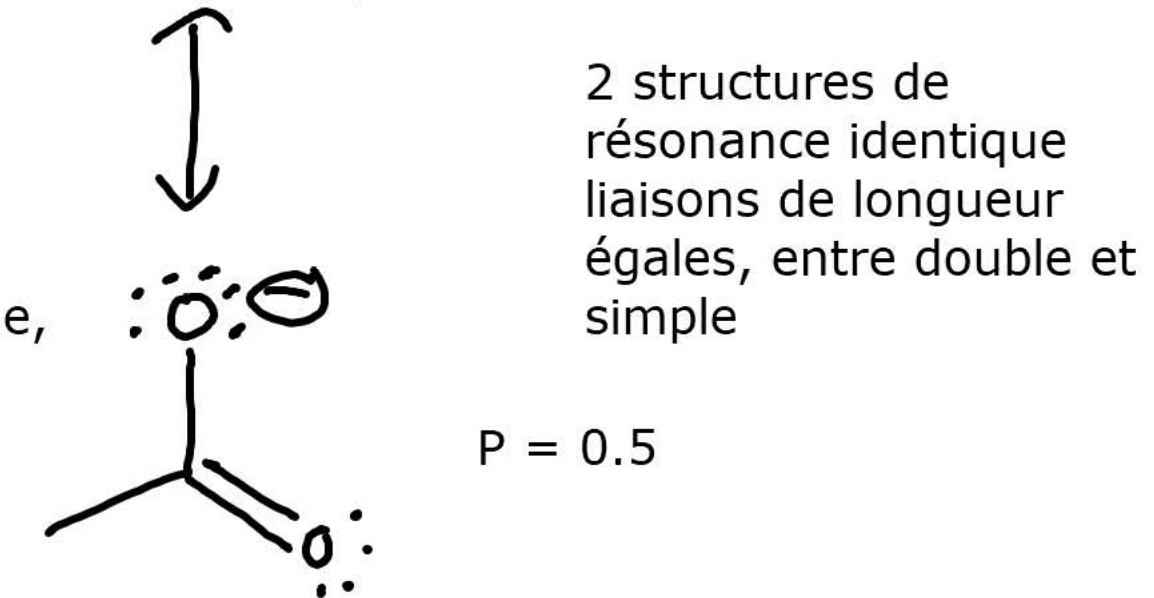
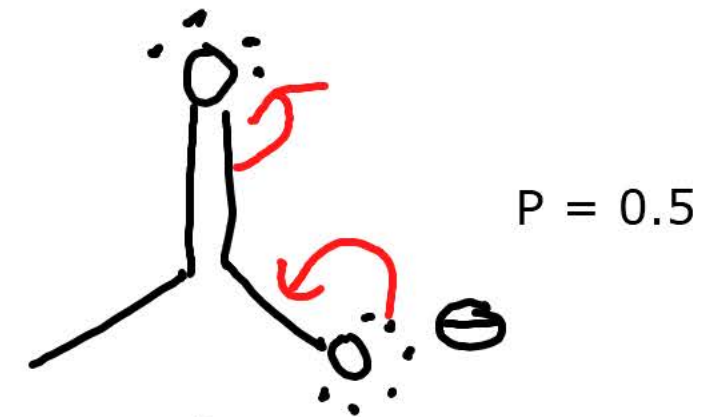
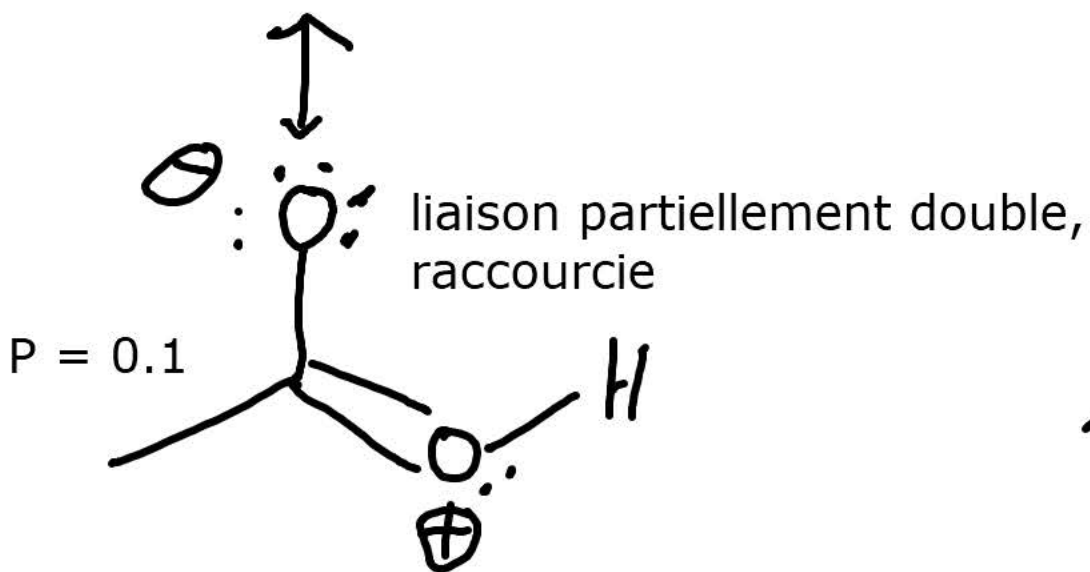
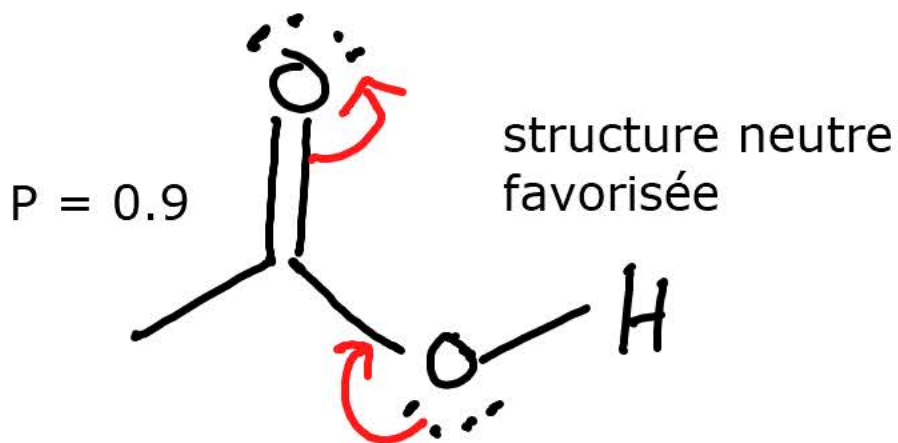
acide nitrique: HNO₃

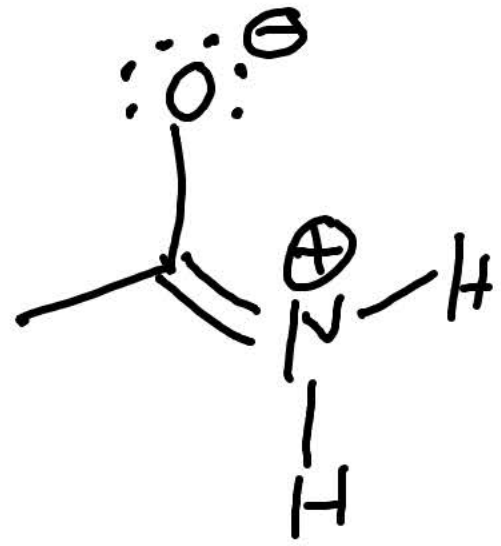
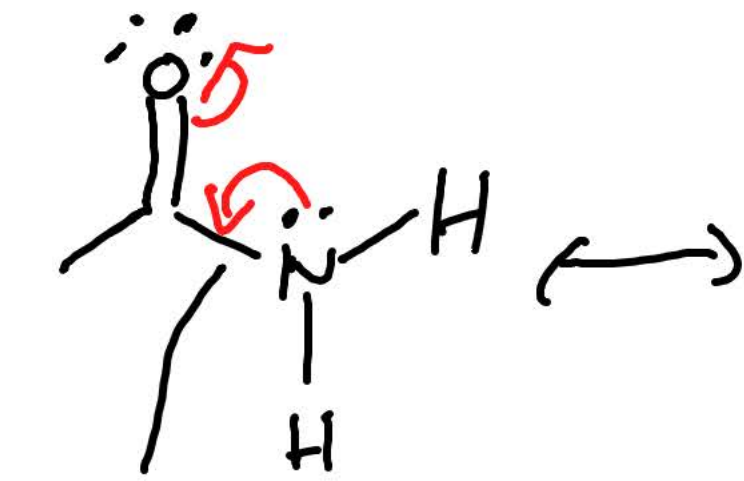


structures avec 4 charges, correctes, mais très peu favorables: on peut négliger

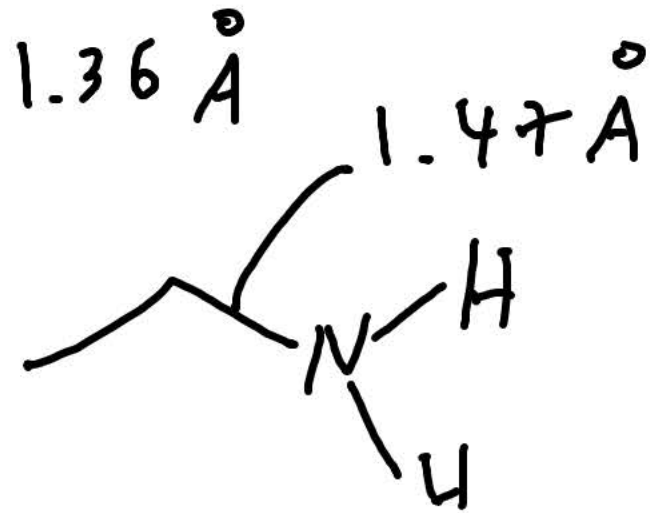
longueur de liaisons: en générale simple > double > triple







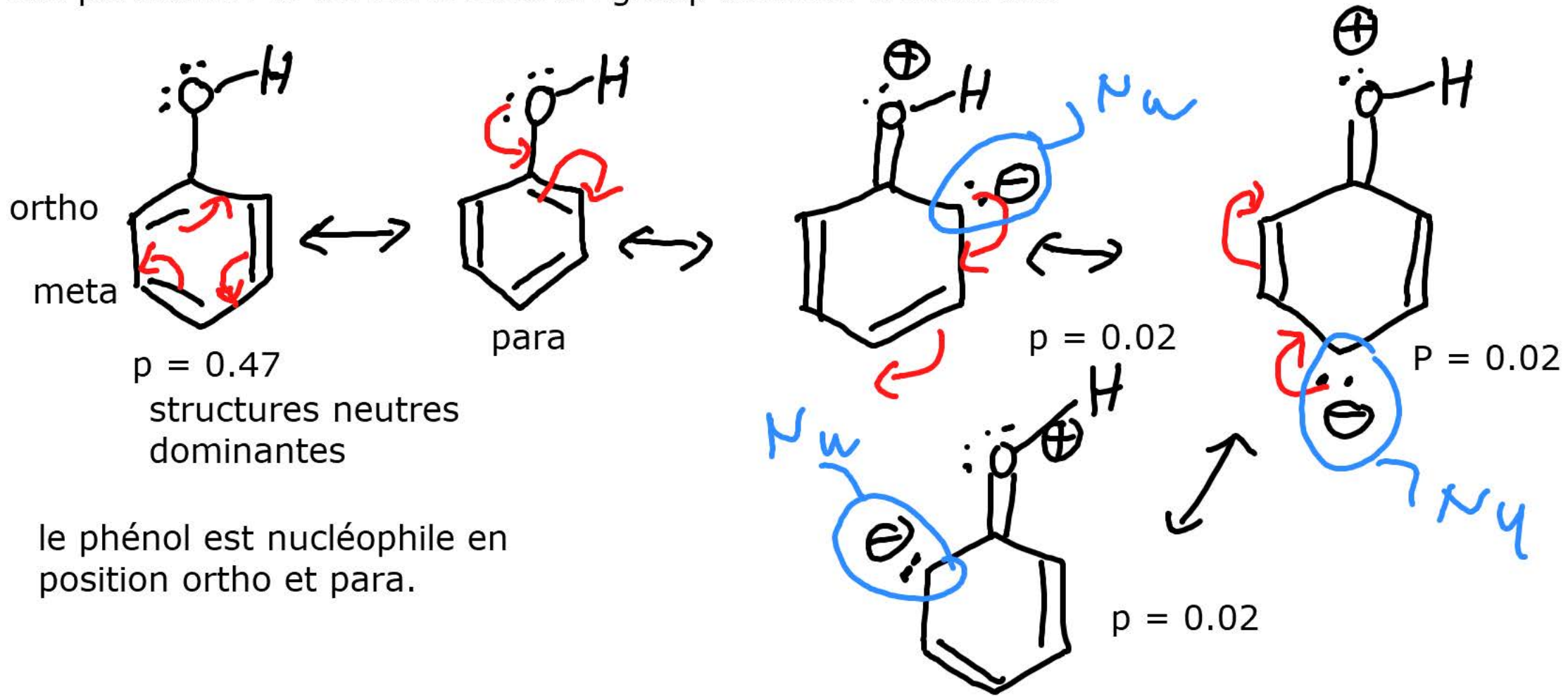
structure de résonance
avec charge positive sur
N, plus électropositif



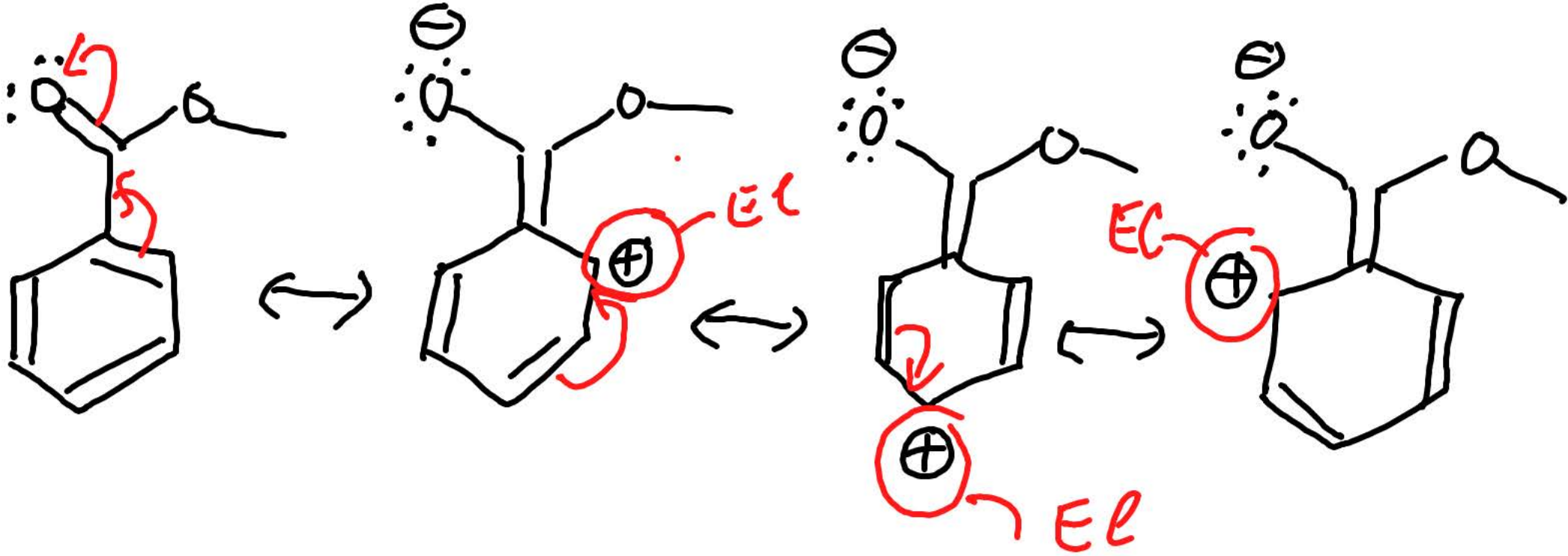
devrait être plus stable qu'avec 2 oxygène
prédiction: la liaison devrait être plus
raccourcie

on a raccourci de 0.11 Å
comparé à 0.07 Å pour l'acide
acétique avec oxygène

cas particulier: le benzène avec un group donneur d'électrons

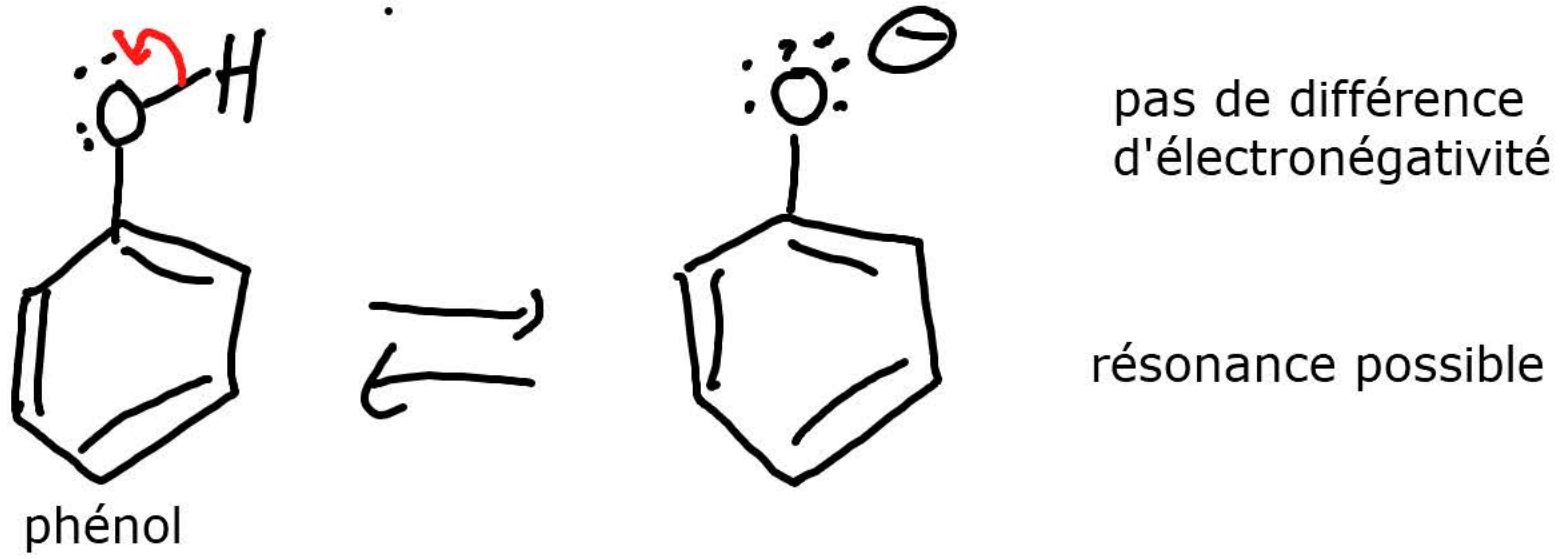


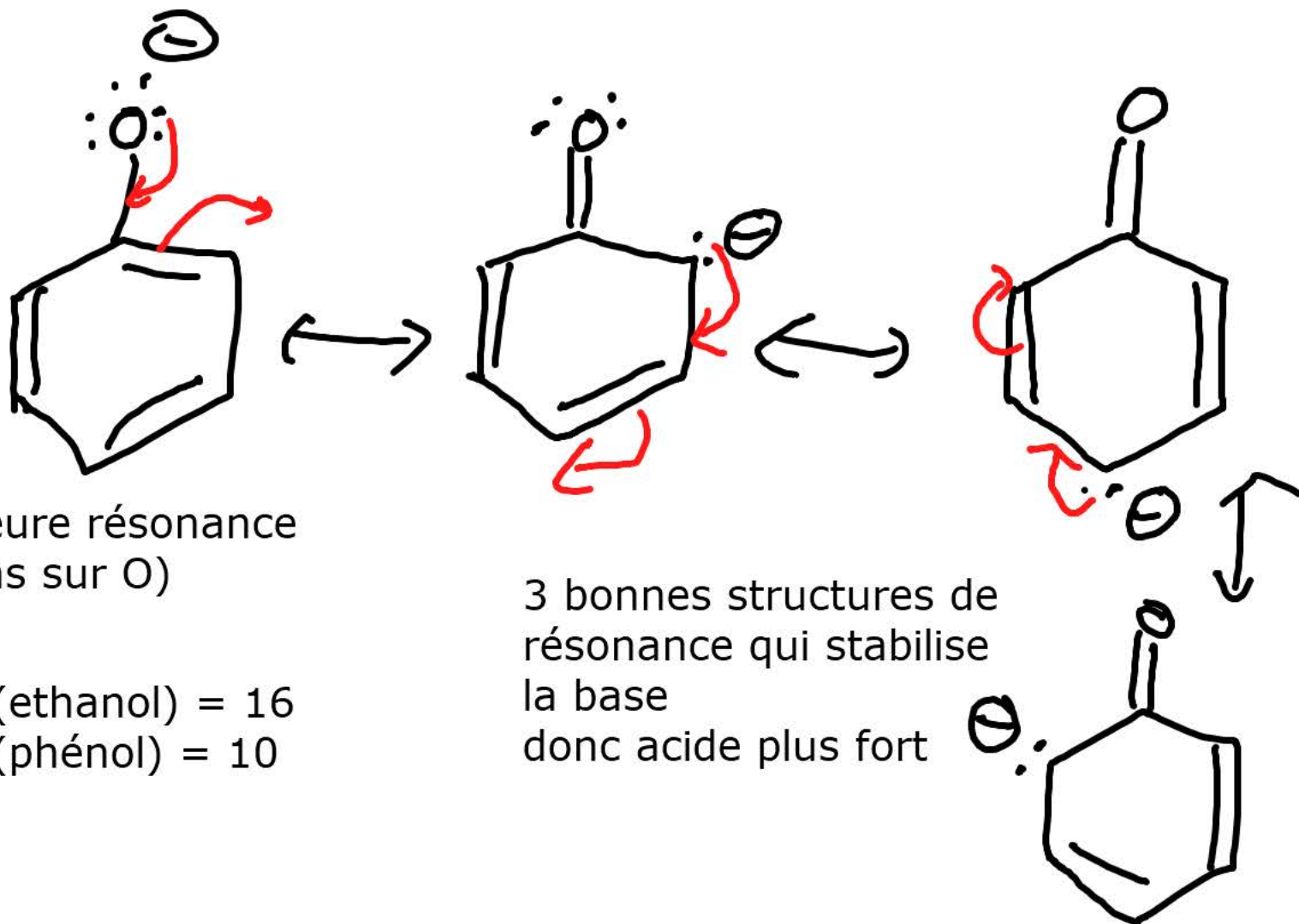
benzène avec groupe attracteur



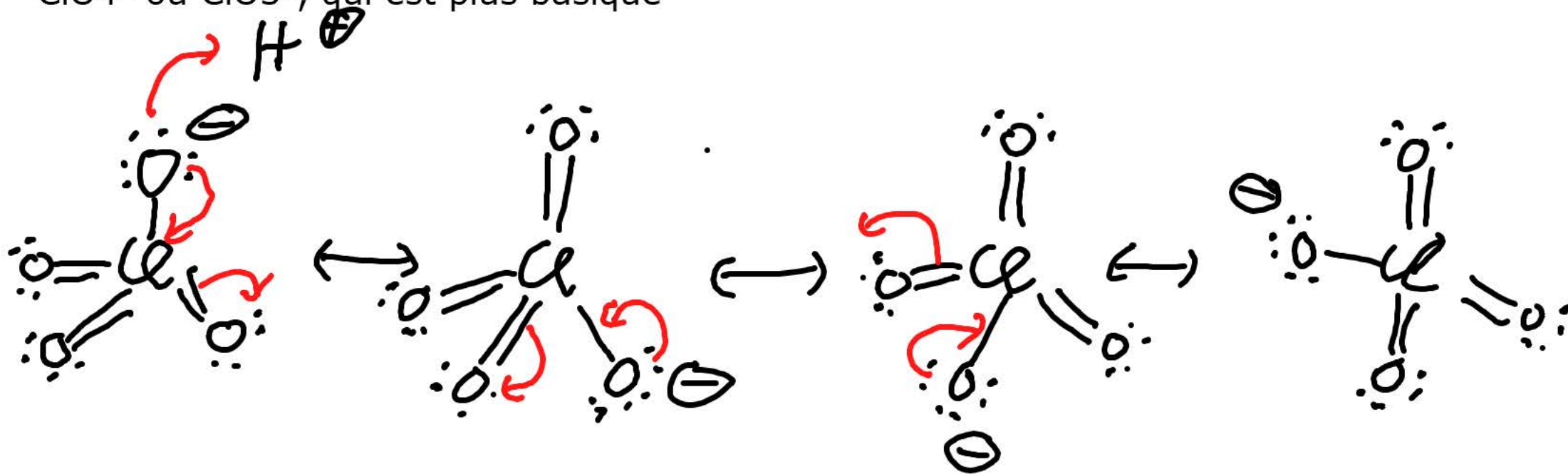
positions électrophiles en ortho et para

éthanol vs phénol, qui est plus acide

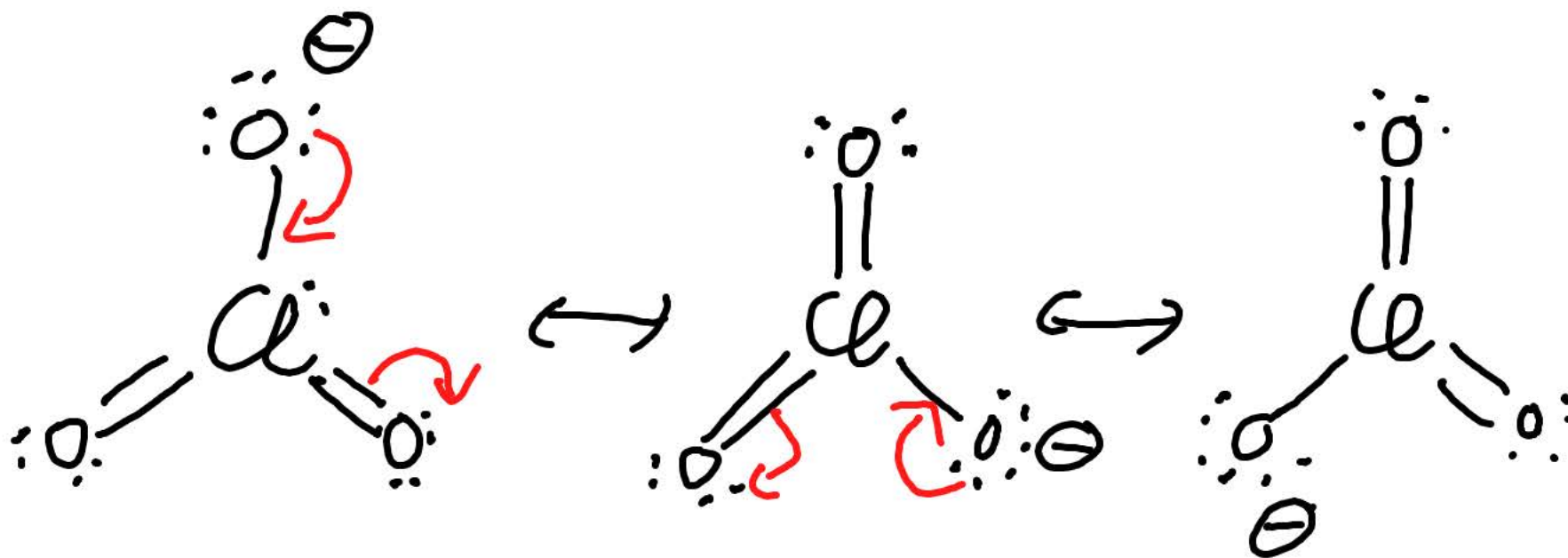




ClO_4^- ou ClO_3^- , qui est plus basique

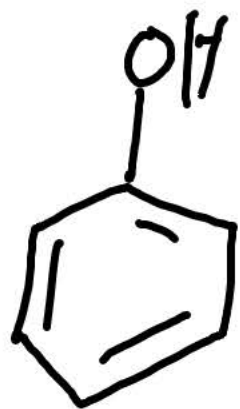


base stabilisée par 4 structures de résonances identiques, extrêmement stabilisée, très faible



3 structures de résonances identiques, base très stabilisée, mais une structure de résonance en moins, donc un peu moins stabilisé, un peu plus basique

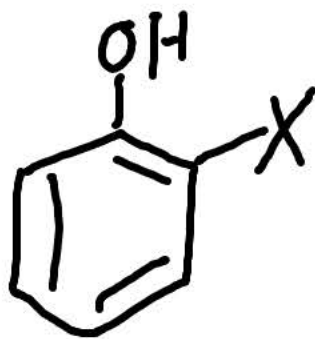
ClO_3^- est plus basique que ClO_4^-



pKa = 10

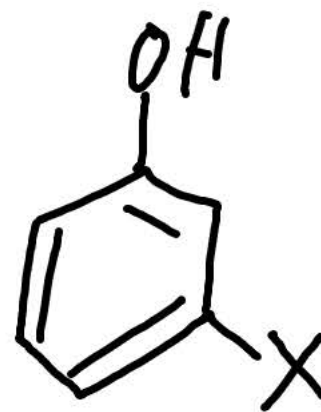
X = F

X = NO₂



pKa = 8.7

pKa = 7.2



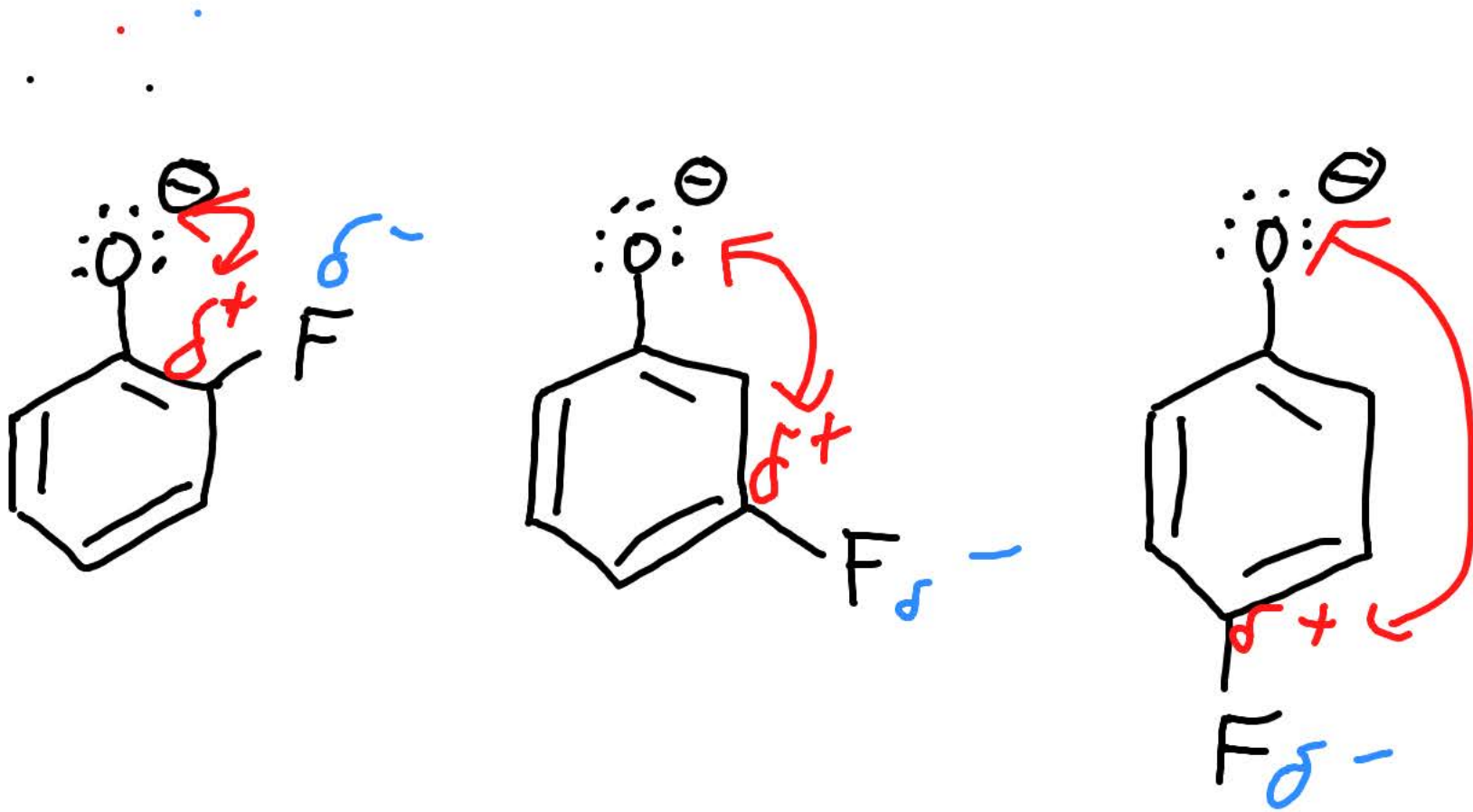
pKa = 9.3

pKa = 8.4

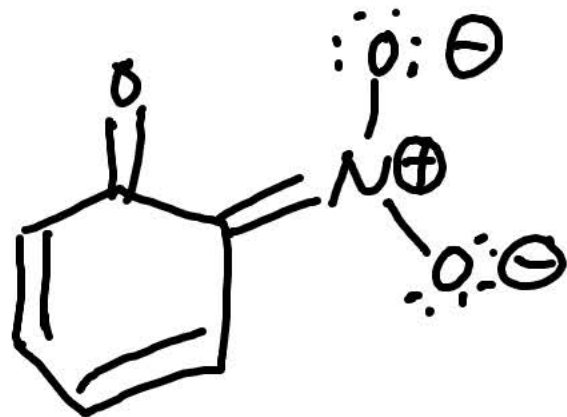
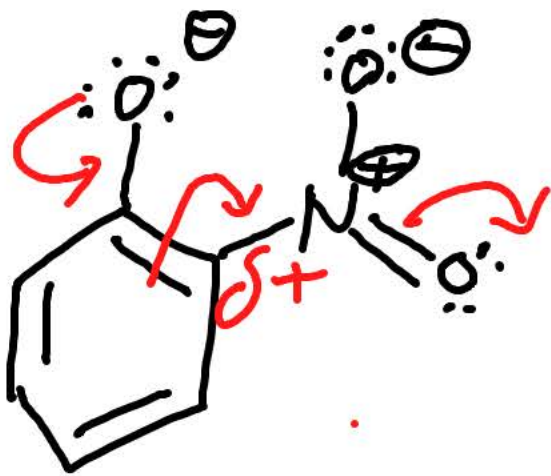


pKa = 9.7

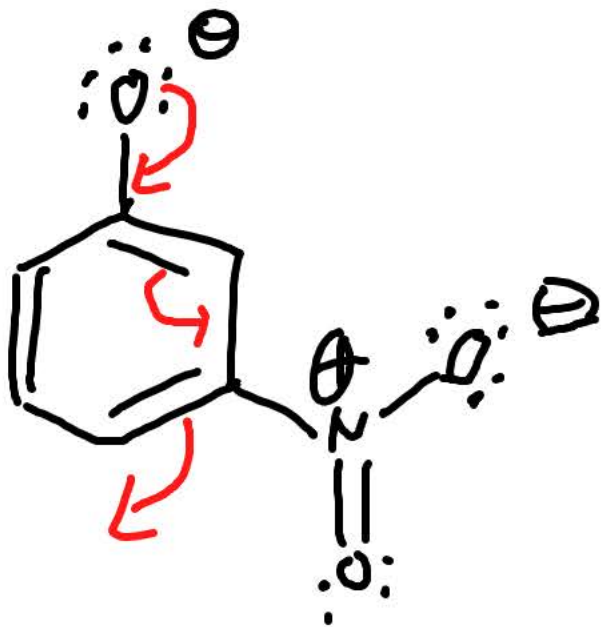
pKa = 7.2



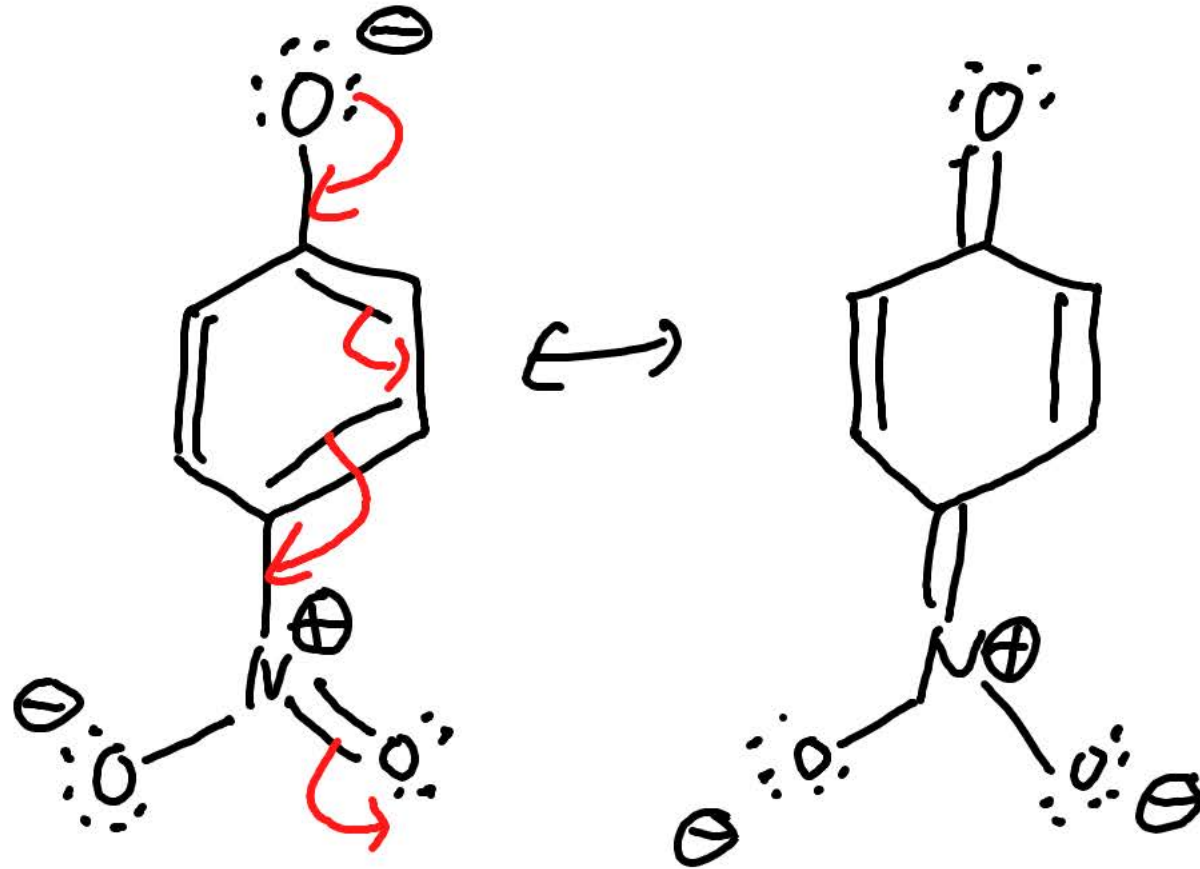
effet inductif stabilisant (charges plus-moins) la base est plus stable, l'acide est plus fort
 Cet effet diminue avec la distance, expliquant les valeurs observée



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

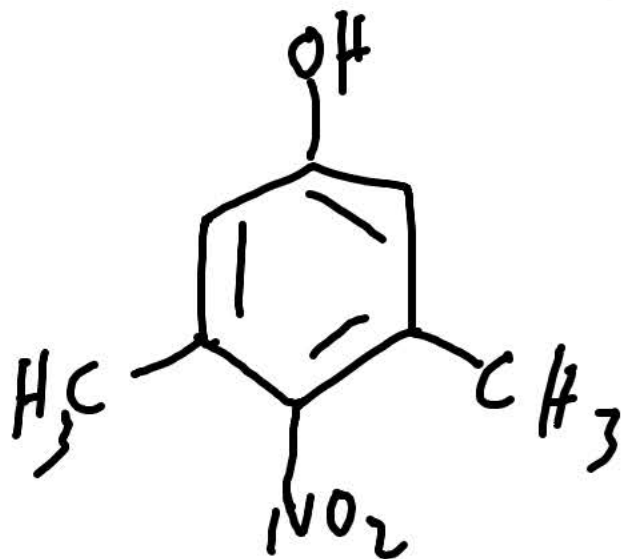


pas de résonance avec NO₂,
base est moins stable, acide est moins fort

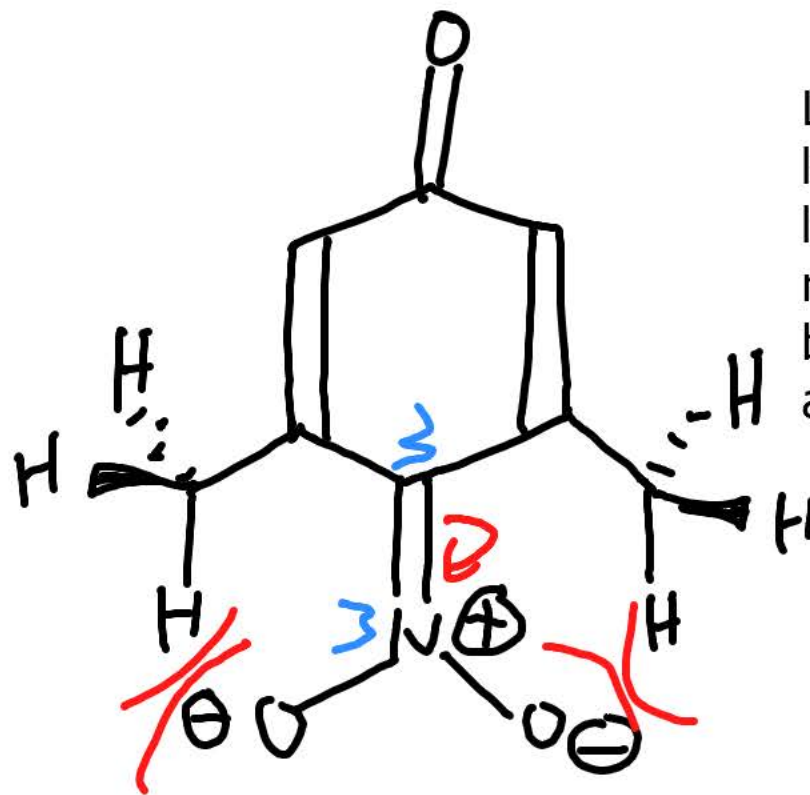


très bonne structure de
résonance avec le nitro
base est stabilisée
l'acide est plus fort

les structures de résonances
doivent rester dans le plan!



$\text{PKA} = 8.3$

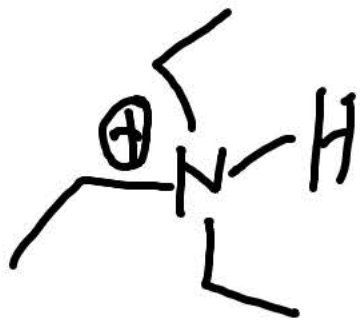
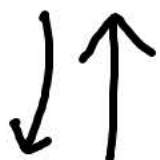
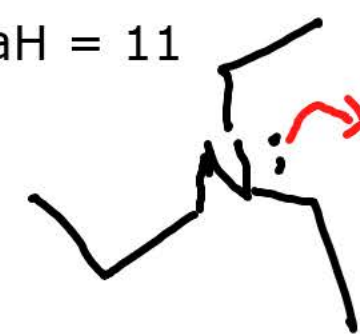


Les groupes Me "dérange"
la résonance en poussant
le nitro hors du plan!
résonance moins bonne
base moins stable
acide moins fort

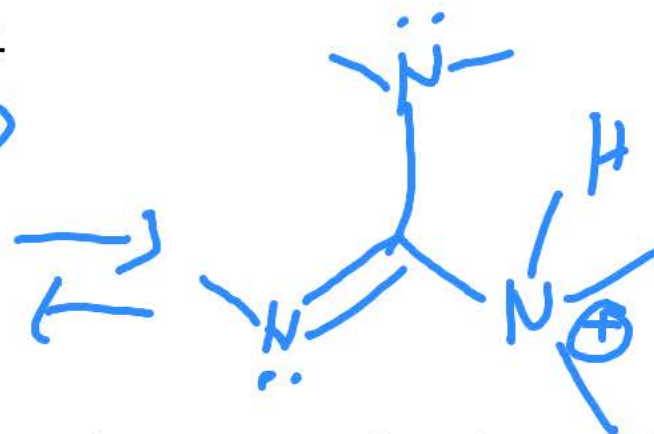
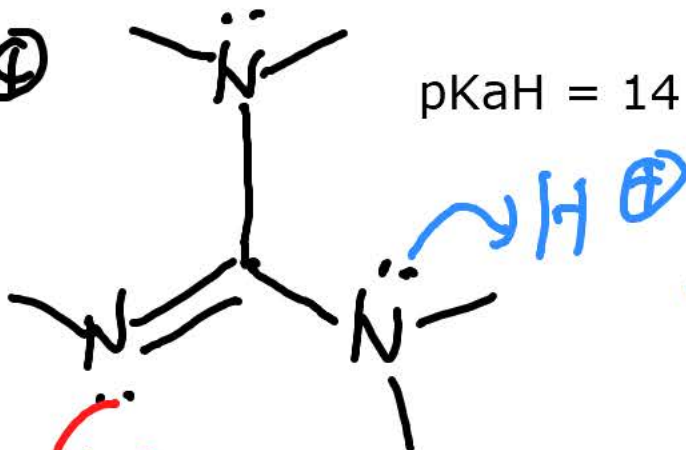
NO2 doit être dans le plan

base organique fort avec l'azote

pKaH = 11

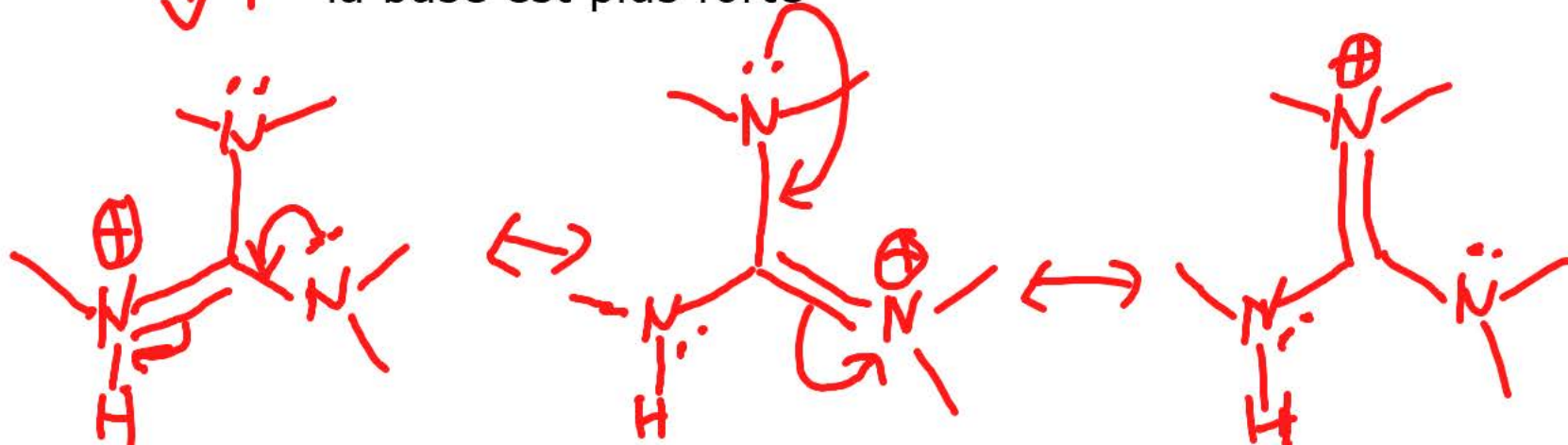


pKaH = 14



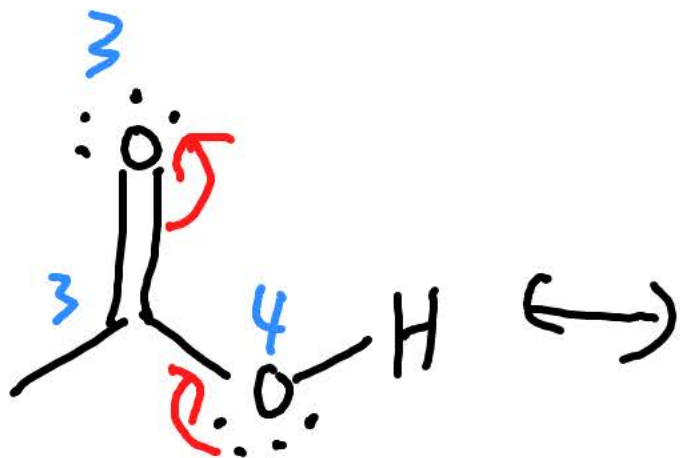
pas de
résonance
vers plus

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

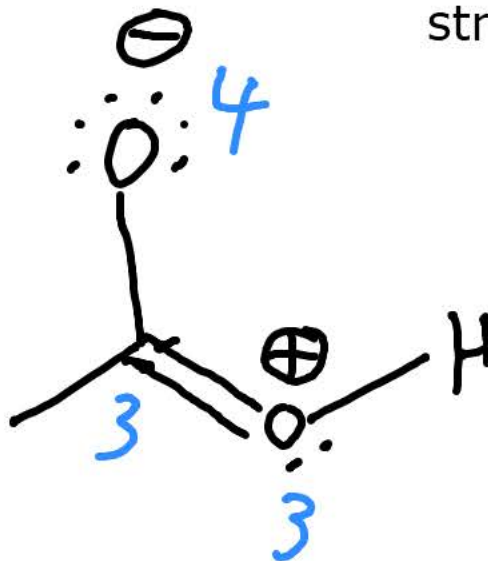


résonance et planarité

structure dominante



structure secondaire

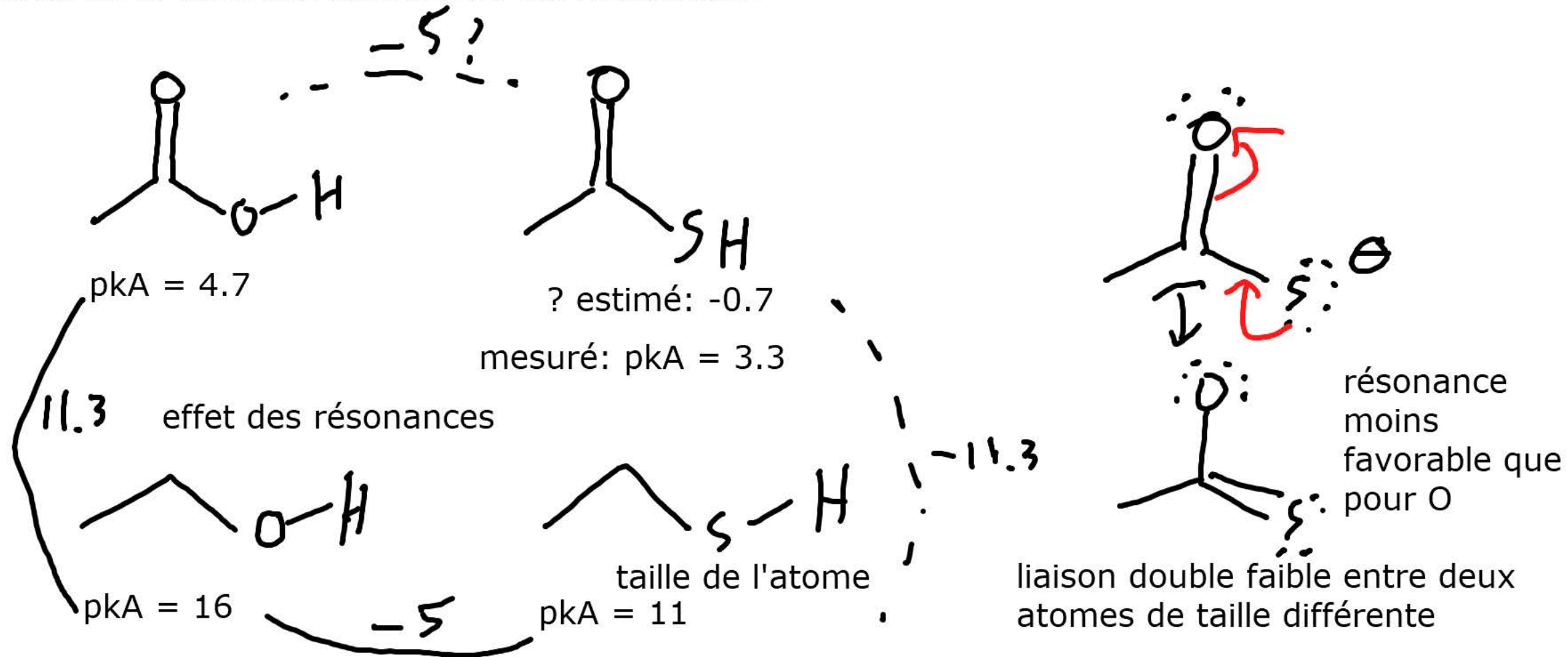


3 substituants: trigonal planaire

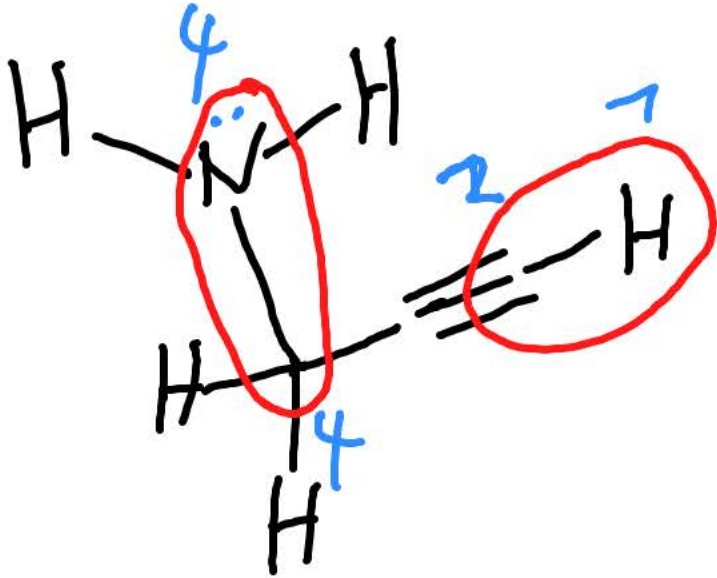
4 substituants: tétrahédrique

Ici pour permettre les 2 structures, les deux oxygènes doivent être trigonaux planaires!
exception à VSEPR

effet de la taille des atomes sur les résonances



dessiner et comparer les diagrammes d'orbitales pour les liaisons entourées



C-N: C(sp³) et N (sp³)
C-H: C(sp) et H (s)

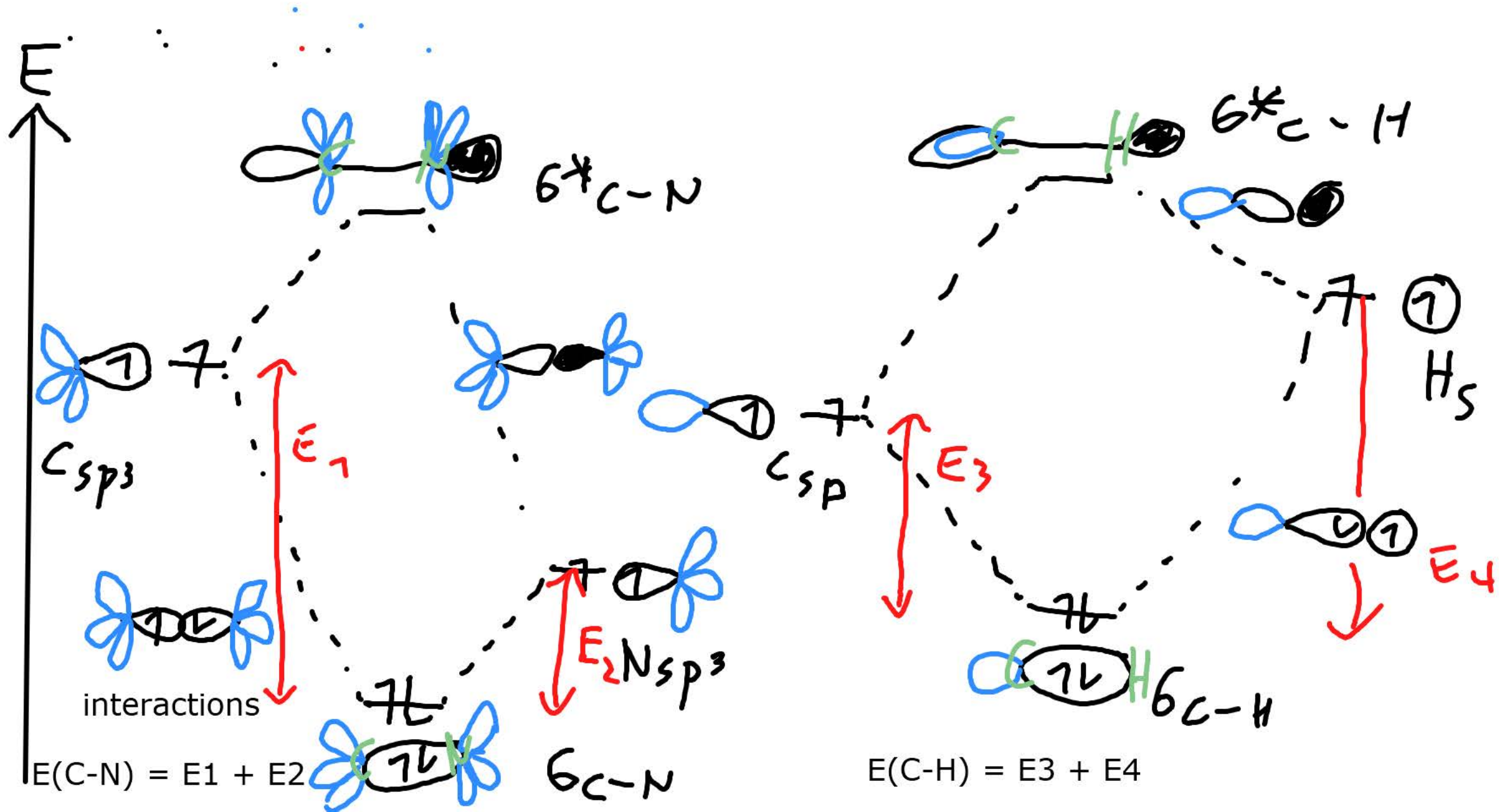
étape 1: déterminer les orbitales atomiques avec hybridisation

4 substituants: sp³
2 substituants: sp
hydrogènes: s

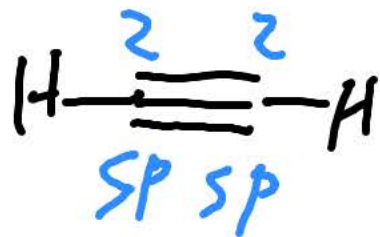
étape 2: énergie des orbitales atomiques

- 1) électronégativité
- 2) hybridisation (s plus bas que p)

H(s) > C(sp³) > C(sp) > N(sp³)

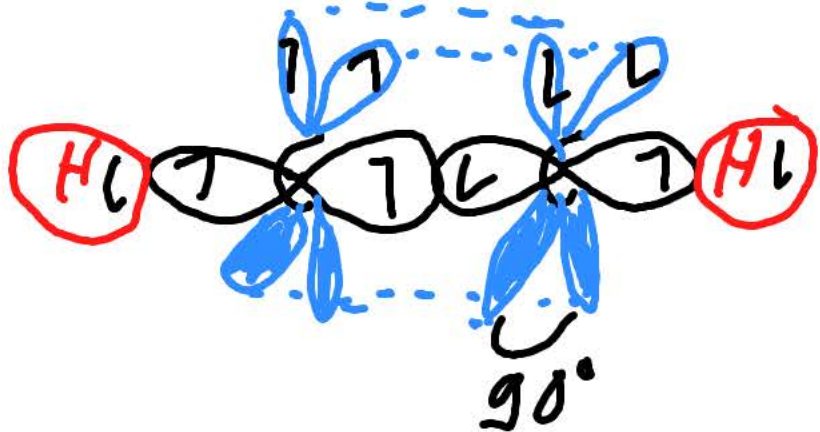


acétylène

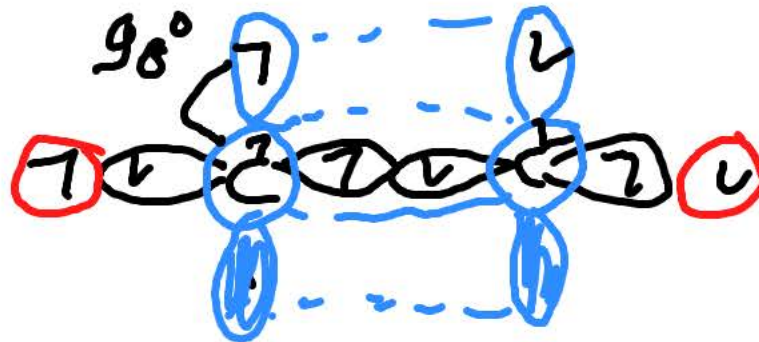


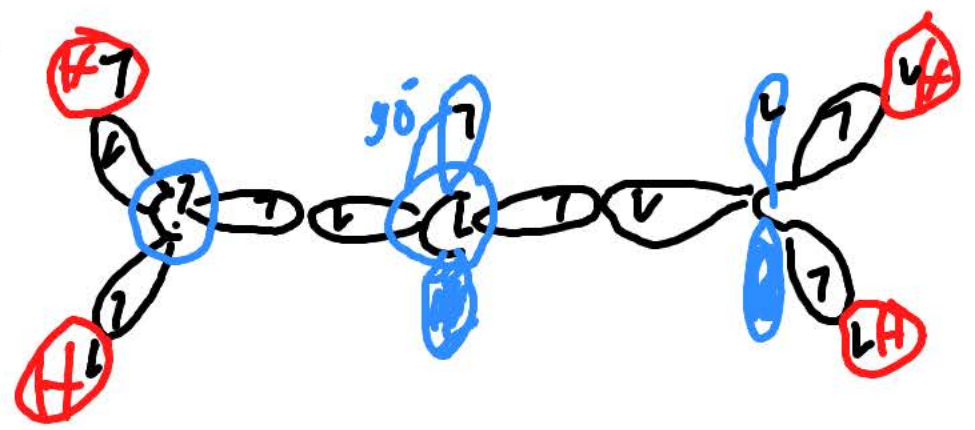
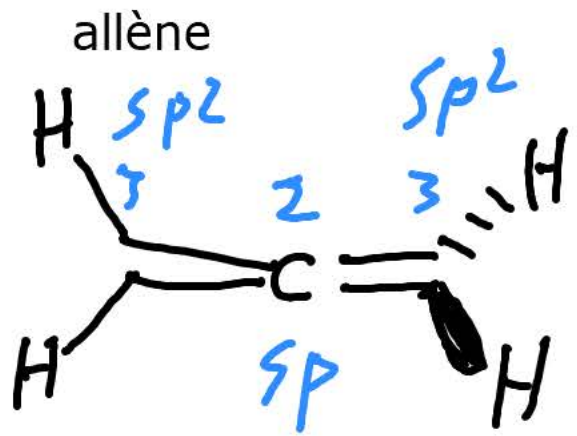
σ

π



\equiv





4 étapes analyses des orbitales

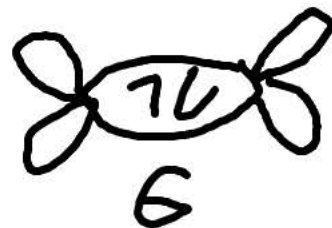
1) atome



2) interactions orbitales

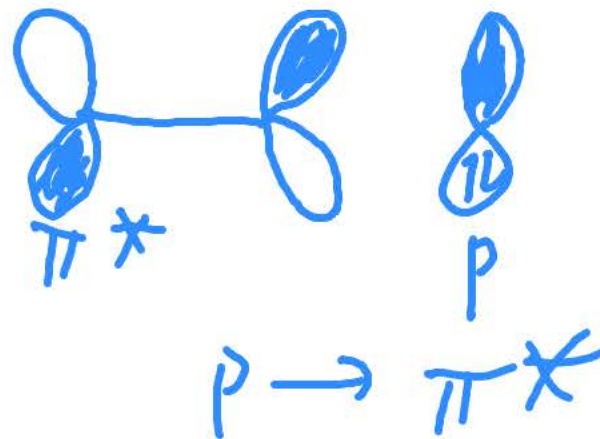


3) orbitales moléculaires



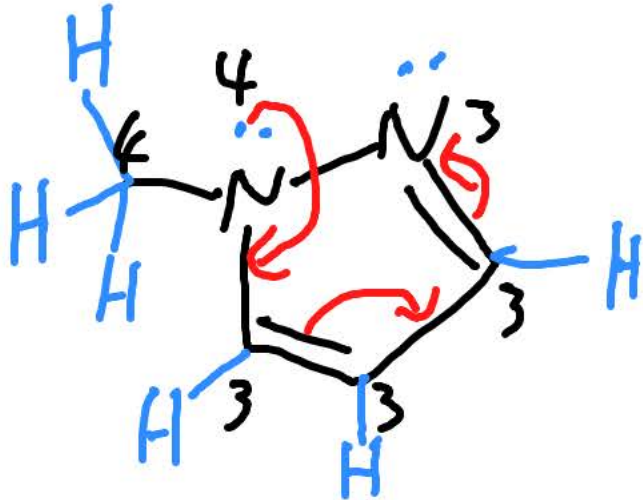
70-120 kcal/mol
liaisons

4) interactions orbitales secondaires



1-30 kcal/mol
résonances

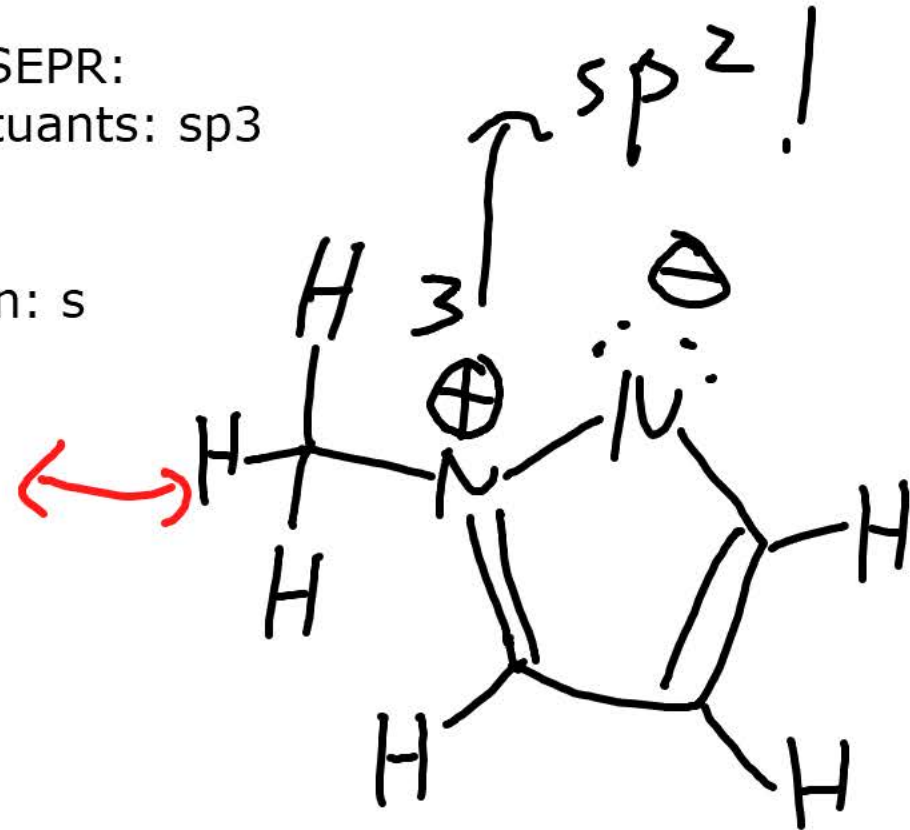
Quel est l'hybridisations des atomes?



1) ajouter les H et les paires!

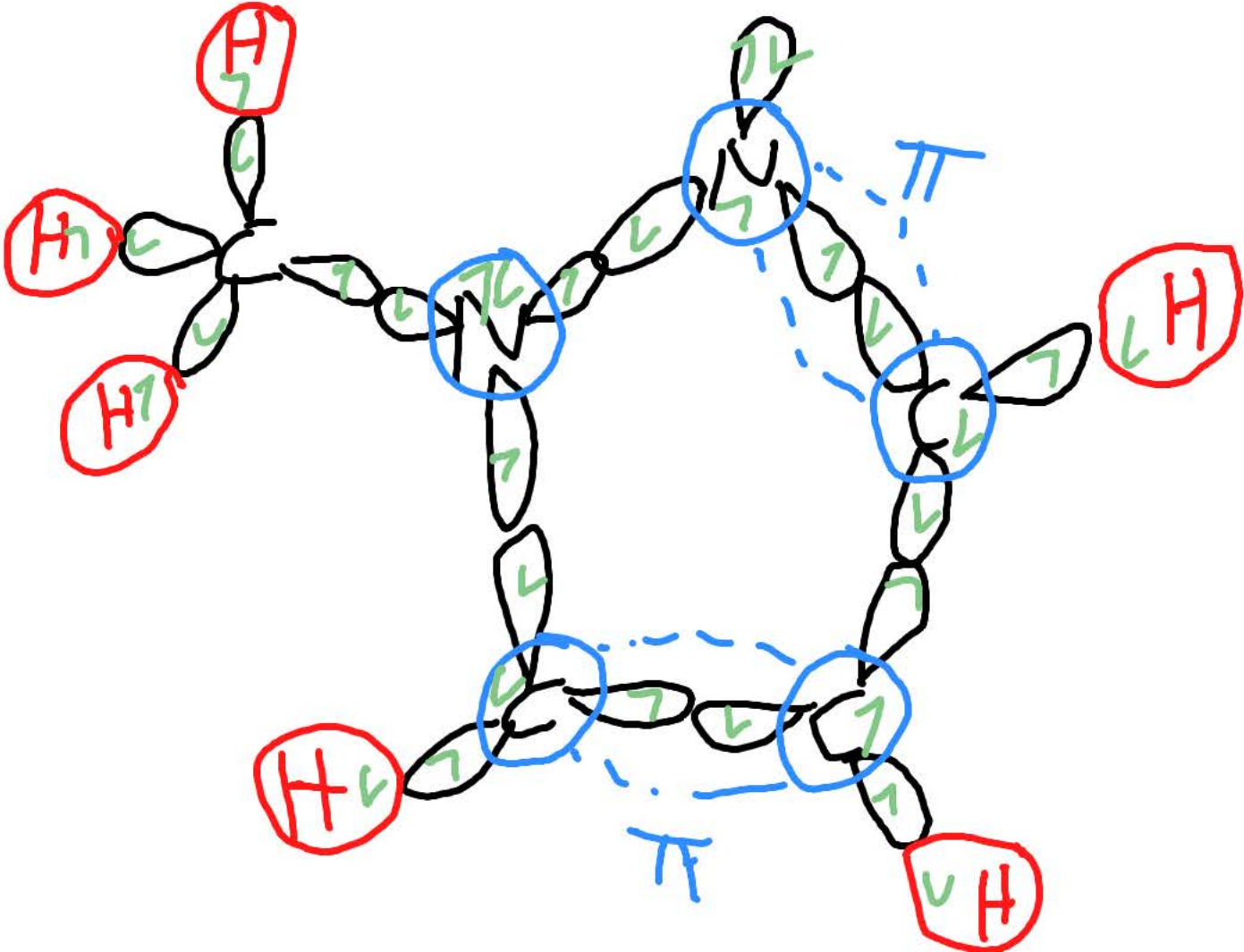
attention: exceptions: changement de sp^3 en sp^2 pour permettre les résonances

Selon VSEPR:
4 substituants: sp^3
3: sp^2
2: sp
hydrogen: s

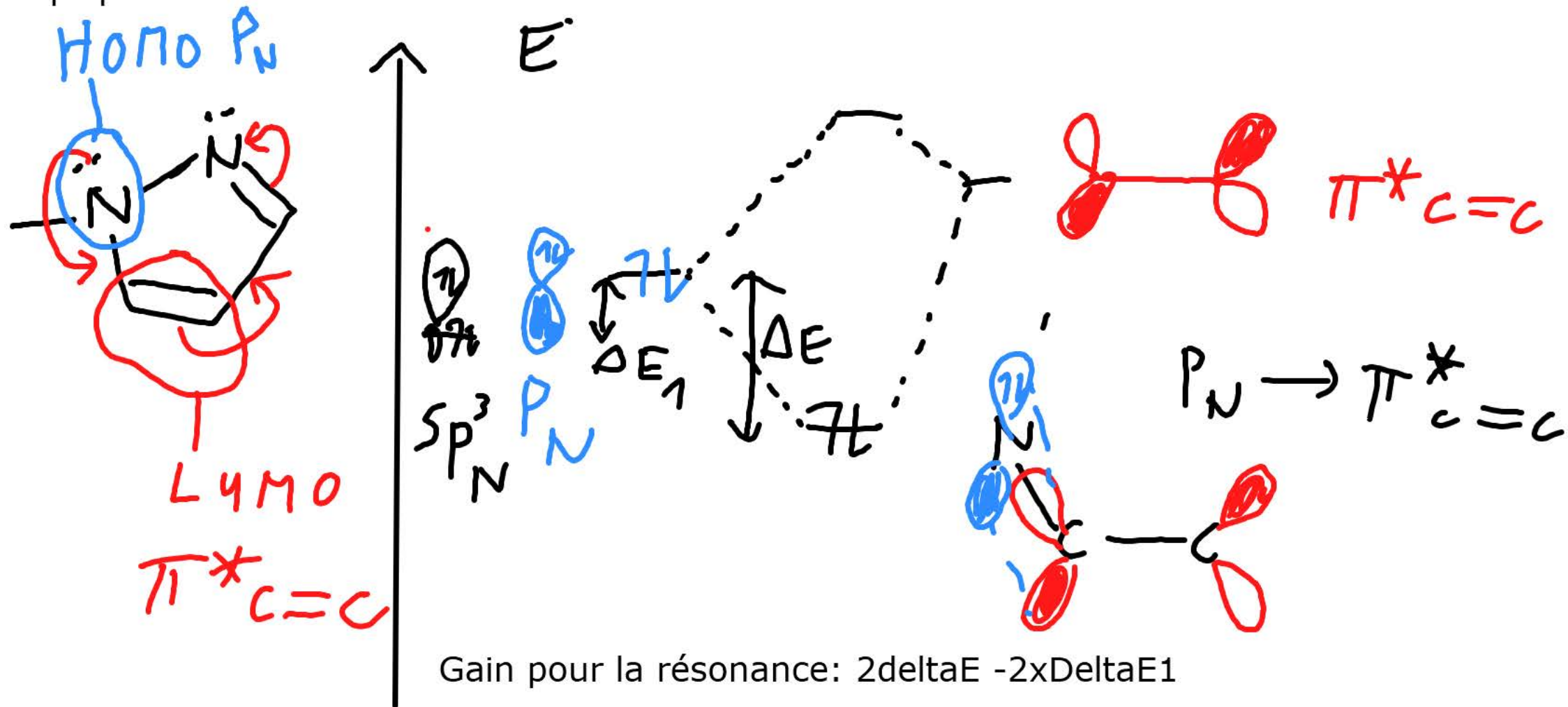


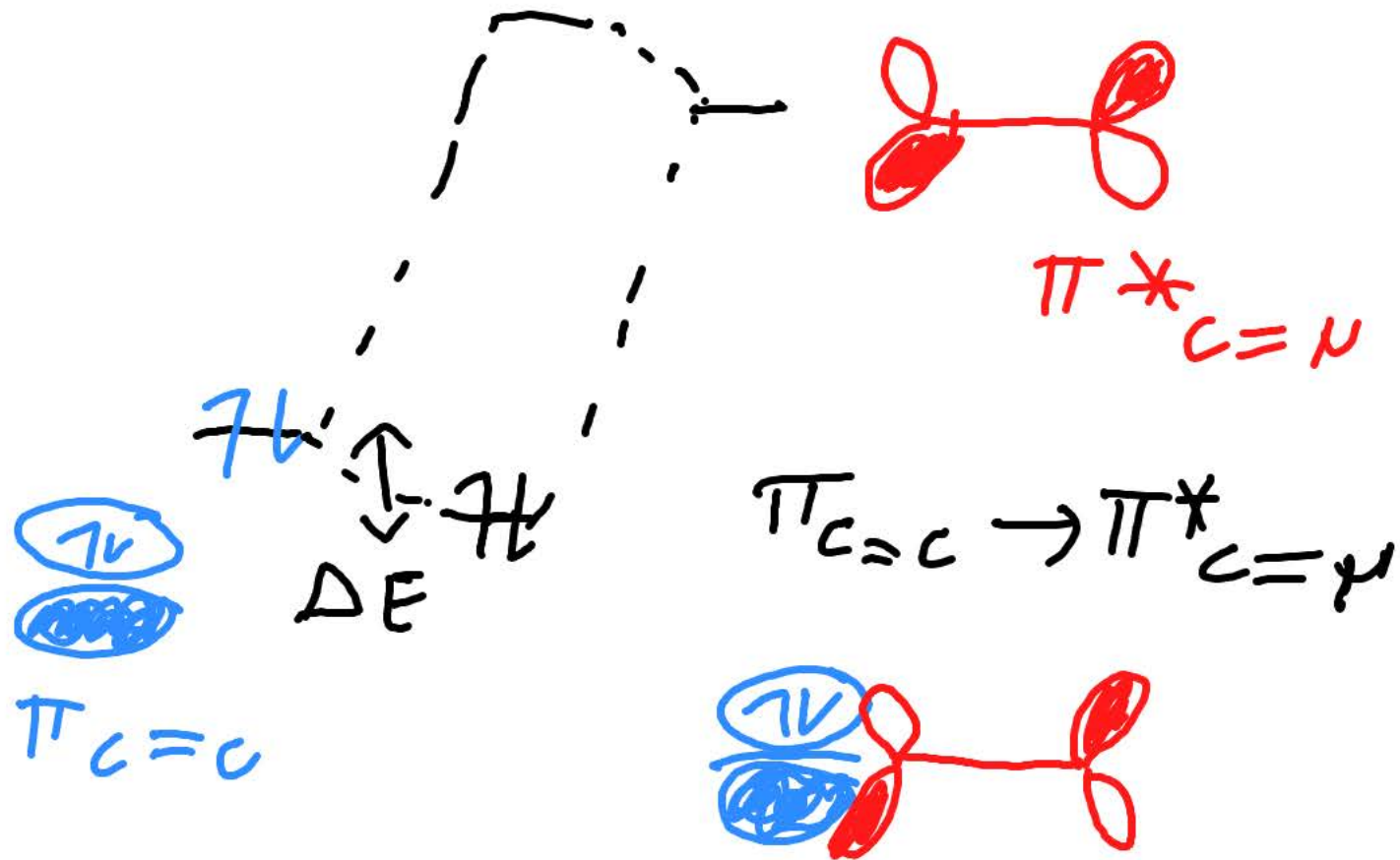
ici une exception.

dessiner les interactions orbitales



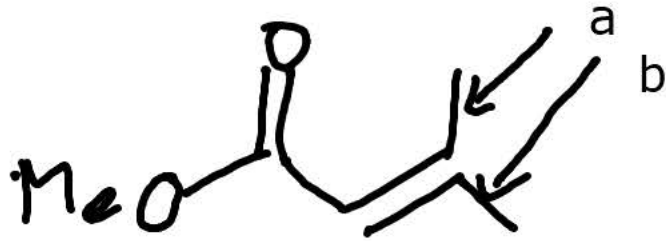
"expliquer" les résonances avec les orbitales





exercice 2

1) déterminer l'hybridation et les exception



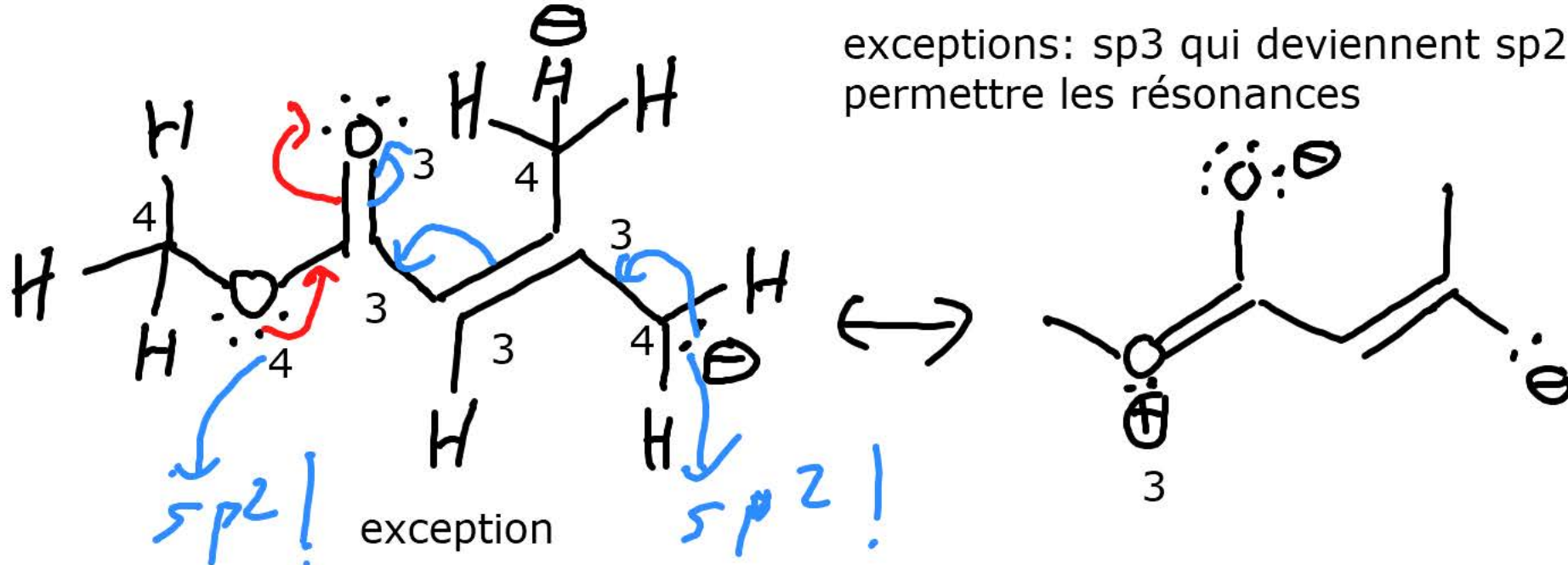
selon VSEPR:

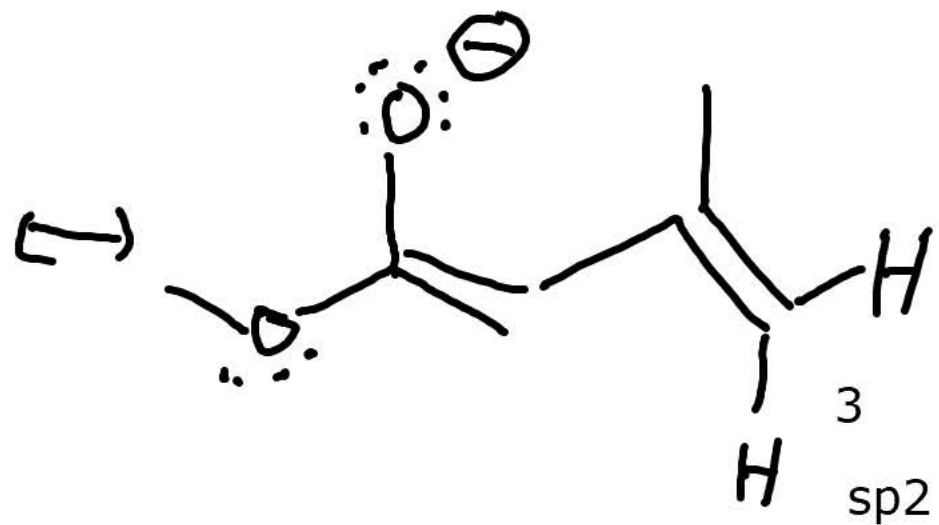
on a: $H = s$

4 substituants: sp^3

3 substituants: sp^2

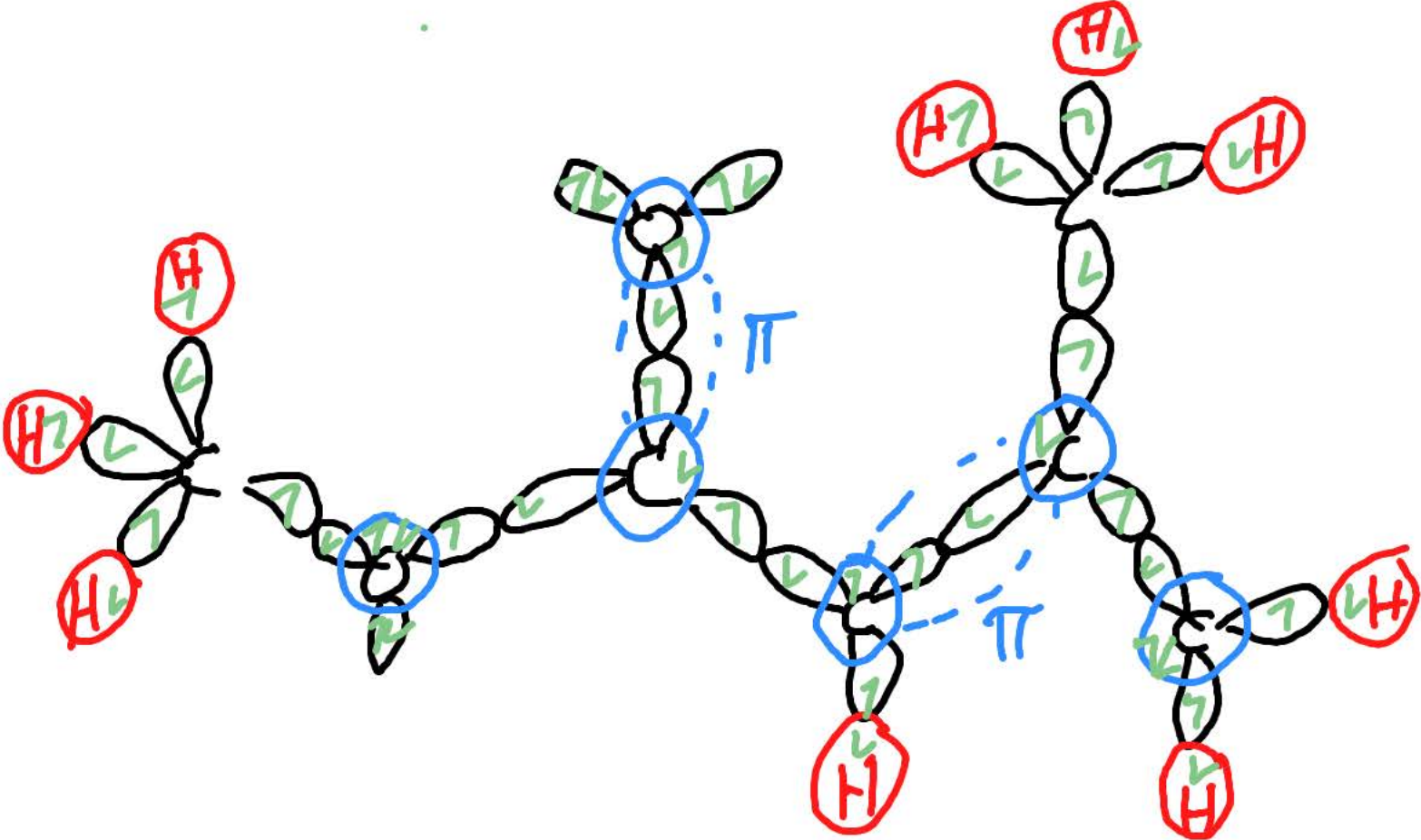
exceptions: sp^3 qui deviennent sp^2 pour permettre les résonances



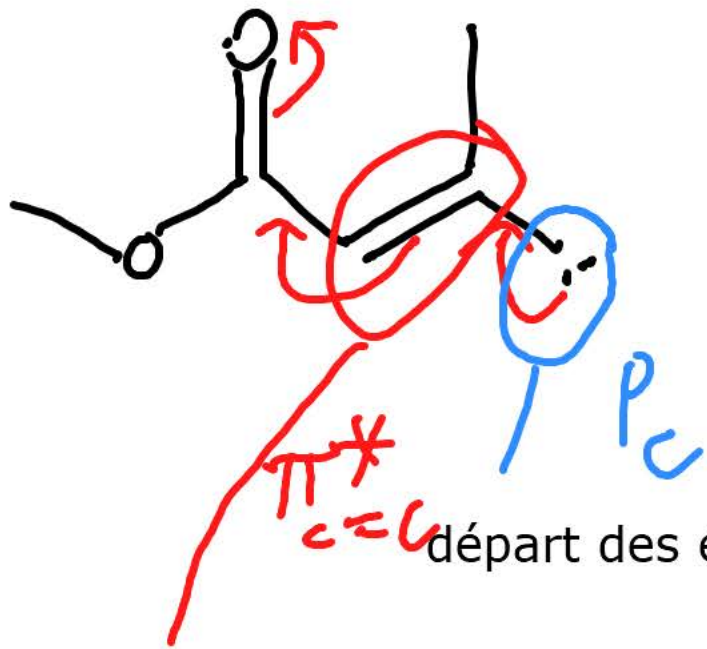


liaison b plus courte à cause
de la résonance!

Dessiner les interactions liantes

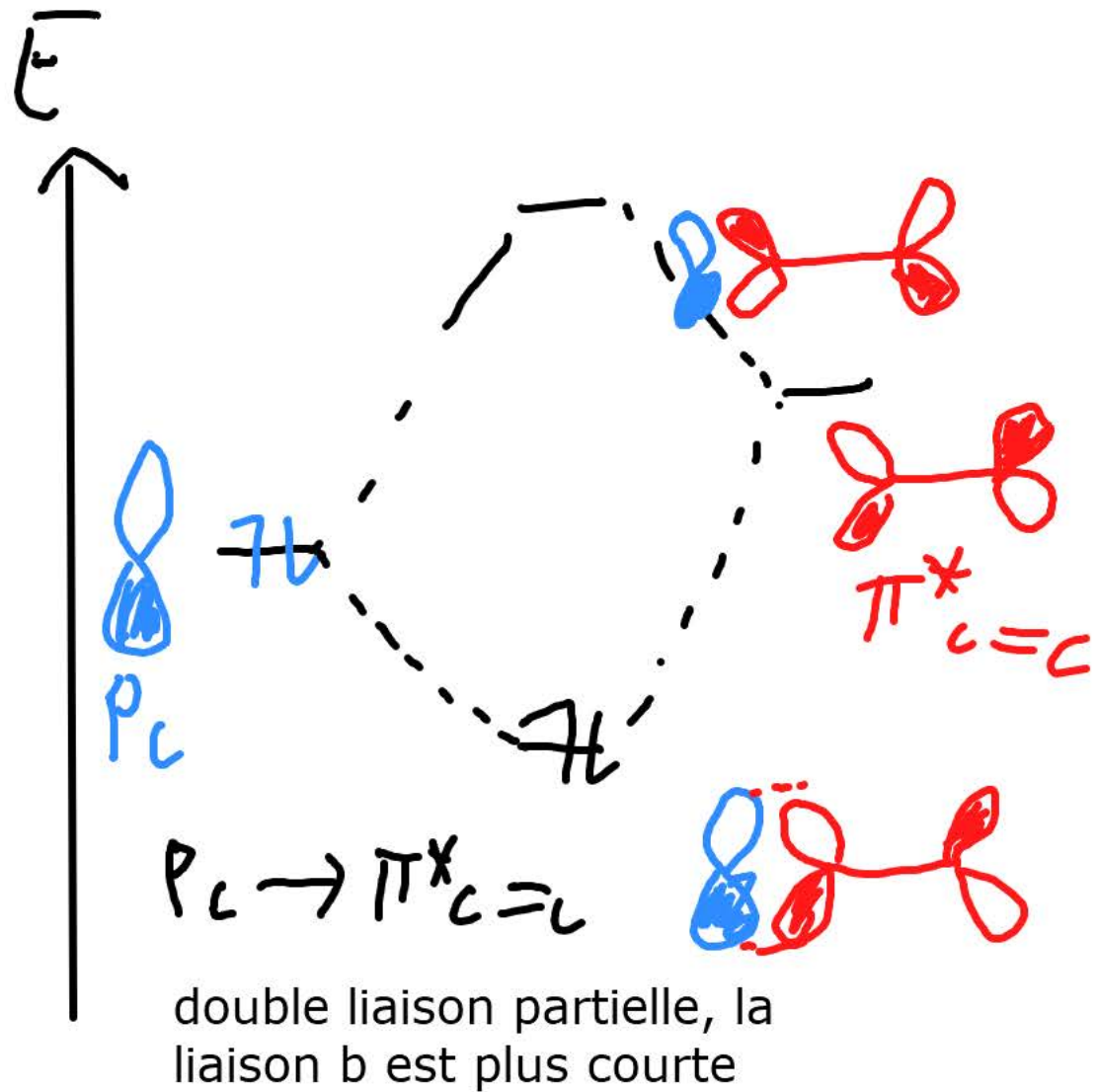


3) quel liaison entre a et b et la plus longue? Justifier avec un diagramme d'orbitale complet.



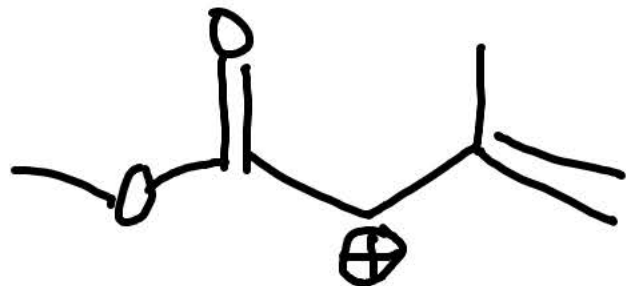
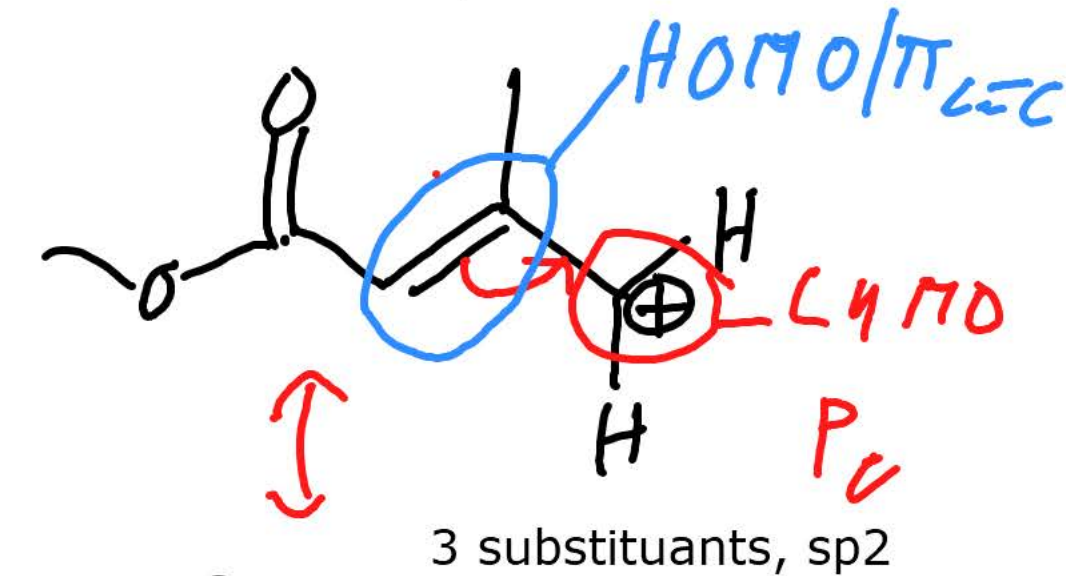
départ des électrons = HOMO

arrivée des électrons = LUMO
 de la double liaison

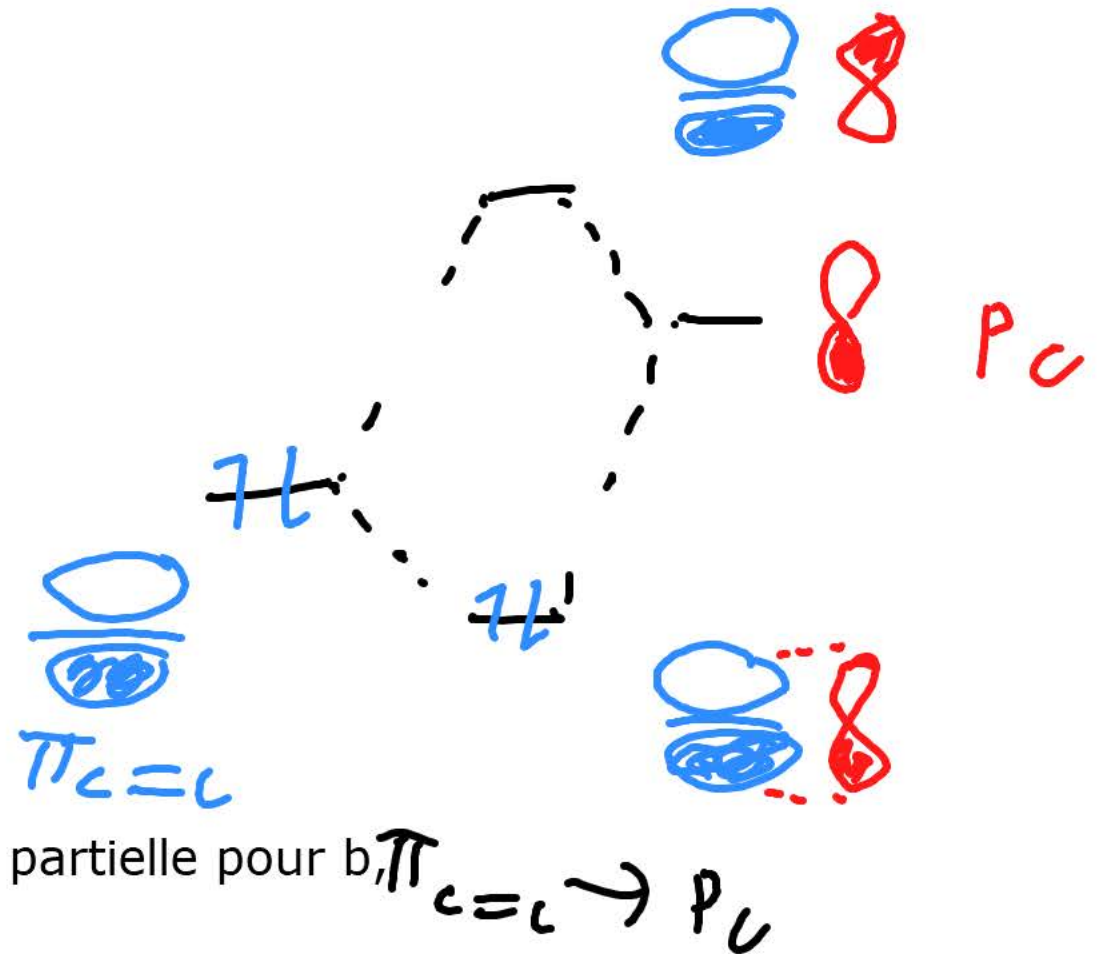


4) Remplacer la charge moins par une charge plus, quelle liaison est la plus longue et modifier le diagramme d'orbitale

b est de nouveau plus courte!

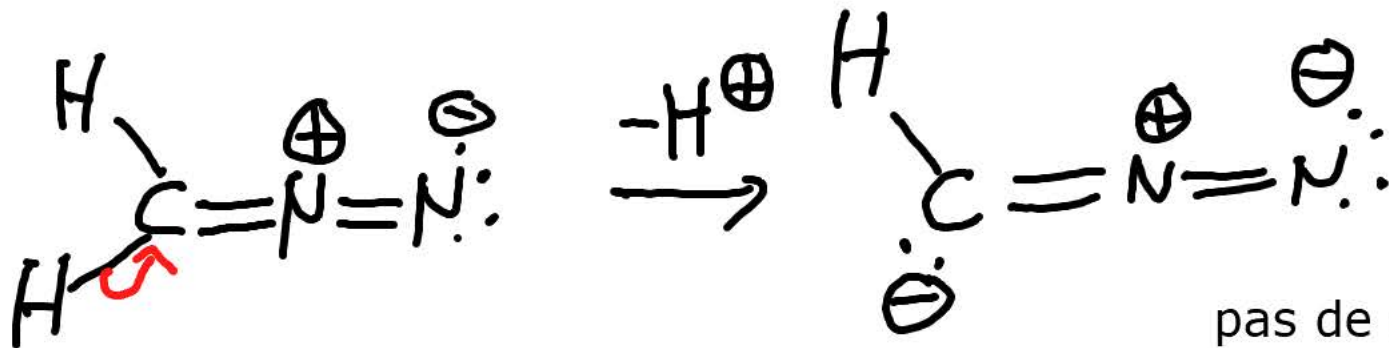


double liaison partielle pour b, $\pi_{C=C} \rightarrow P_C$
plus courte

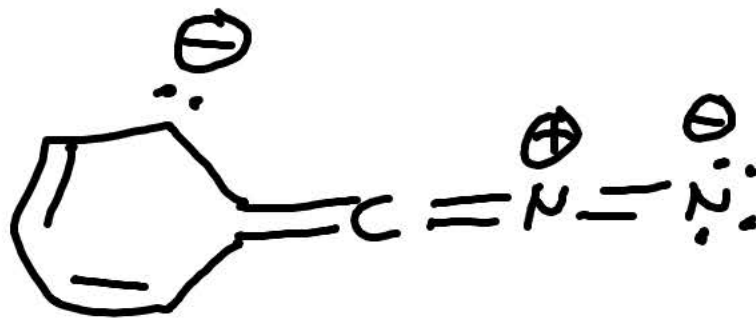
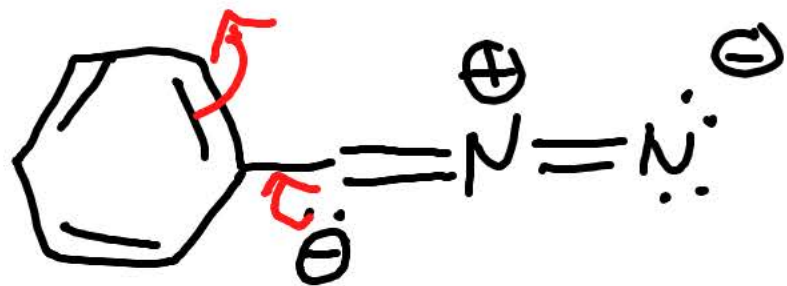


Exercice 1A2: classer par acidité croissante

② ① ③
2) PhCHN₂, CH₂N₂, MeO₂CCHN₂

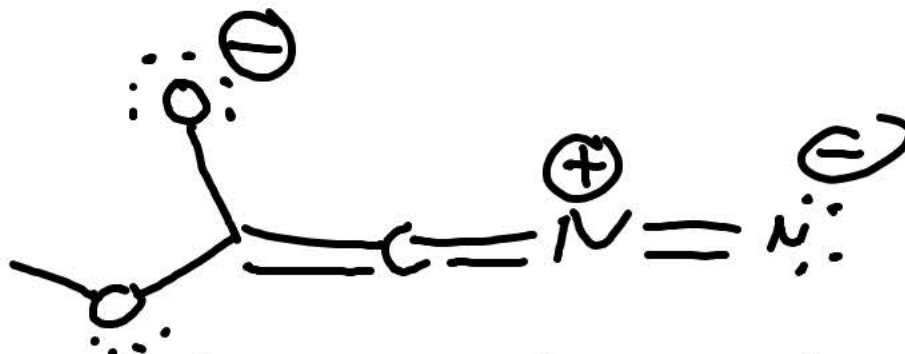
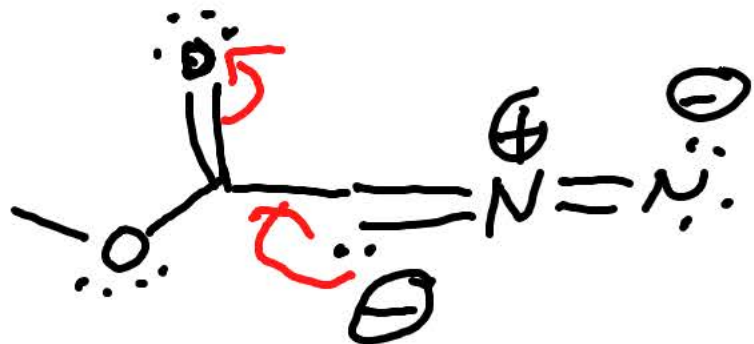


pas de résonance
supplémentaire pour stabiliser
la charge de la base



+2 structures dans le cycle

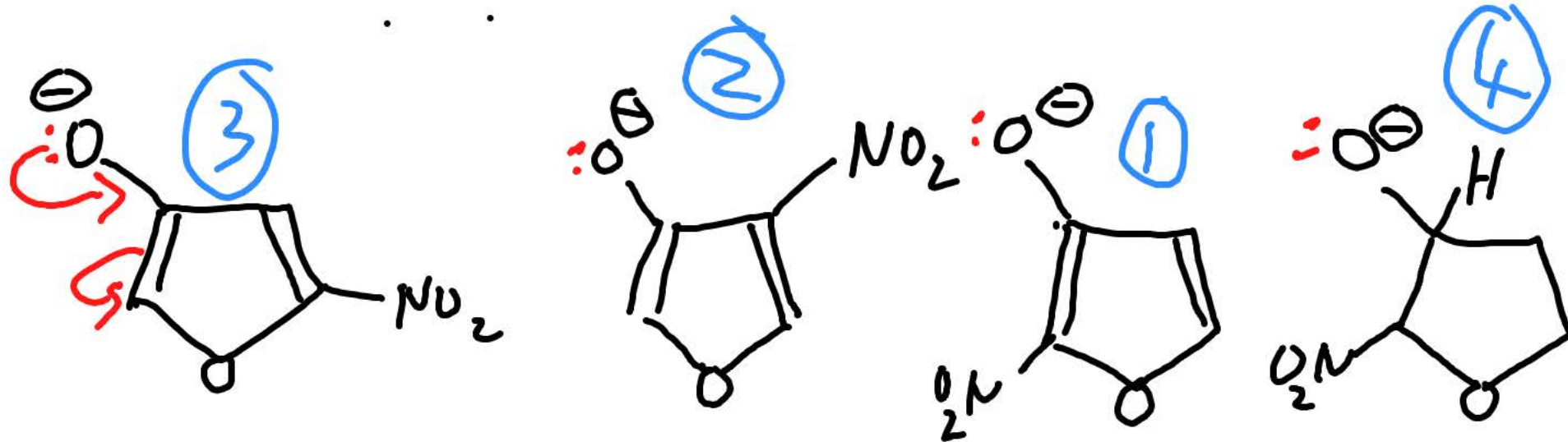
3 structures de résonances en plus, la base est plus stable, la molécule plus acide



plus forte stabilisation, molécule la plus acide.

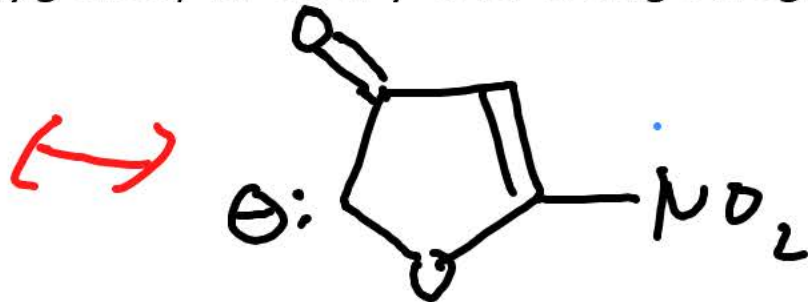
une structure de résonance en plus, mais elle est très bonne: charge négative sur oxygène plus électronégatif

exercice 1B1: par basicité croissante

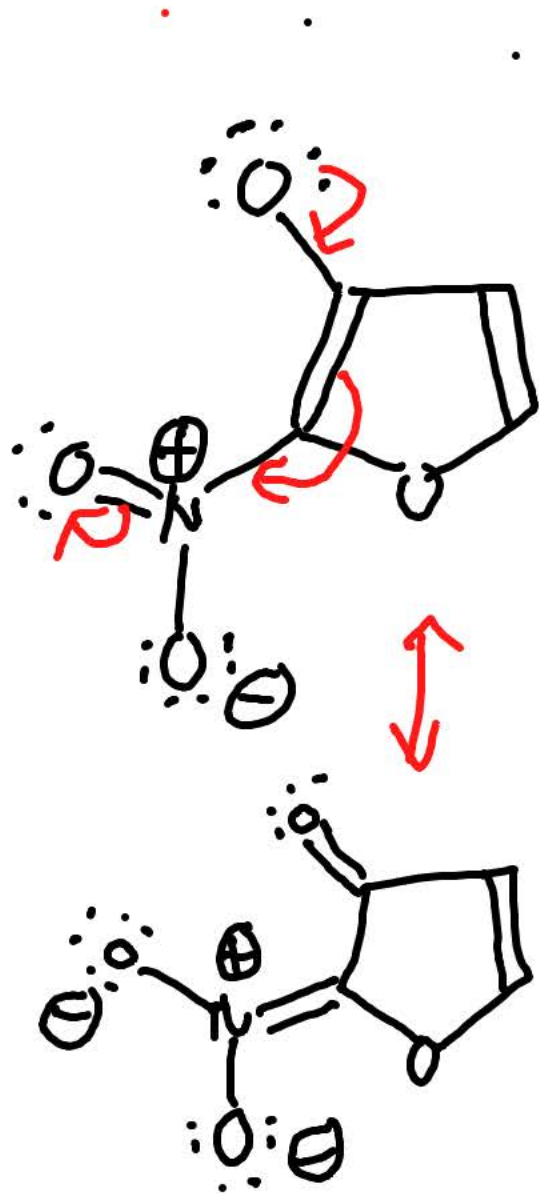


1) identifier les positions basiques, paires d'électrons sur les oxygènes, la ou il y a la charge négative

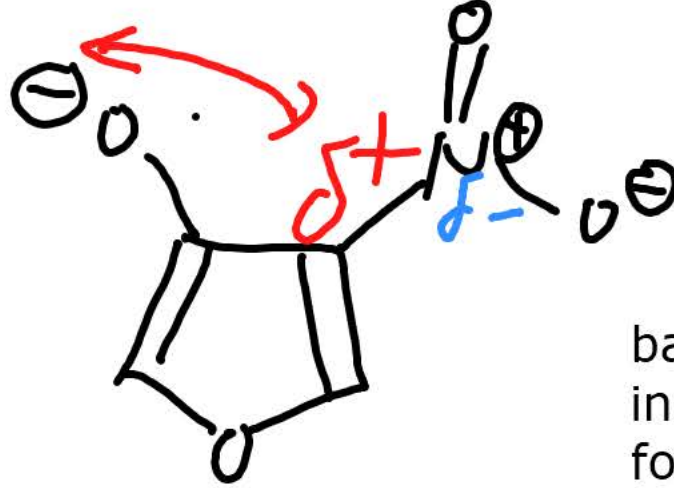
aucune résonance
base peu stable,
base forte



stabilisé par résonance,
base moins forte

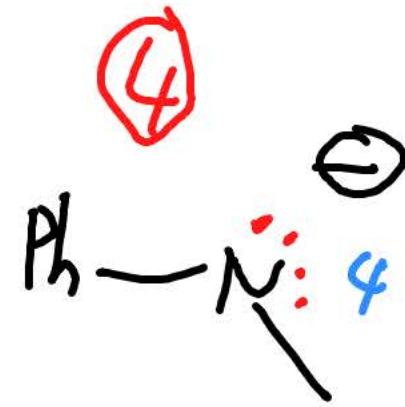
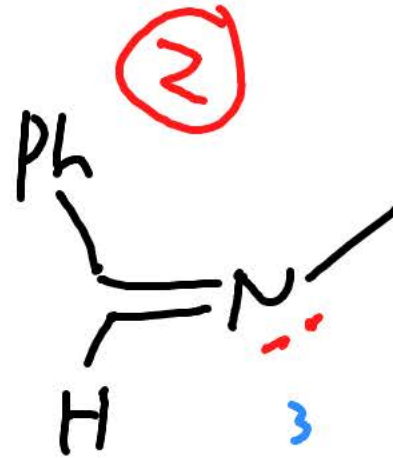
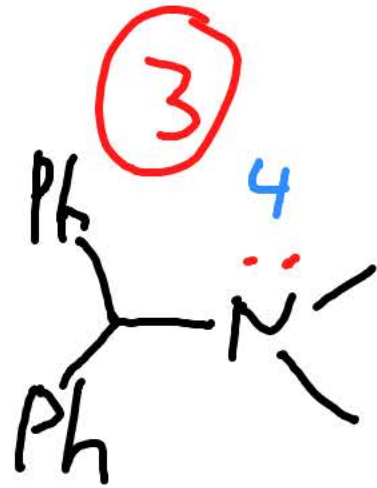
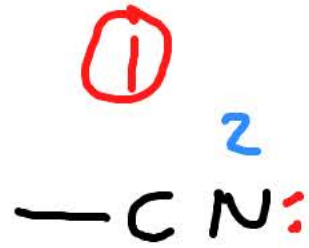


très bonne résonance
supplémentaire, base est
stable et la plus faible



base stabilisée par effet
inductif, plus stable moins
forte
l'effet inductif diminue avec la
distance

Exercice 1B2



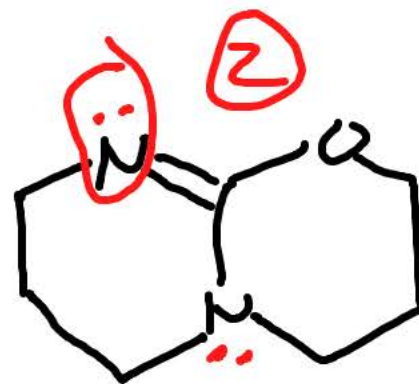
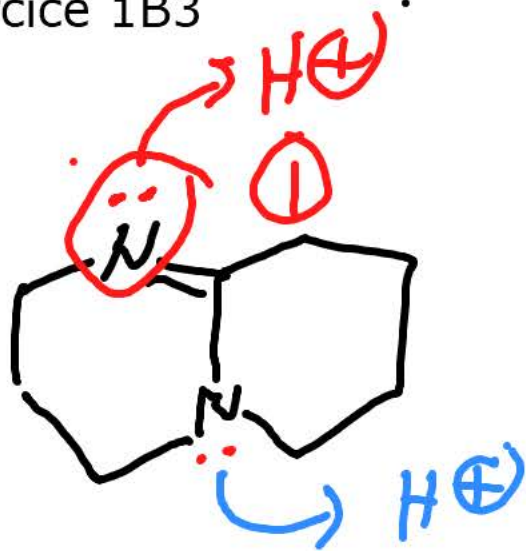
mais sp²! (résonance avec benzène)

positions basiques? paire de l'électrons sur l'azote

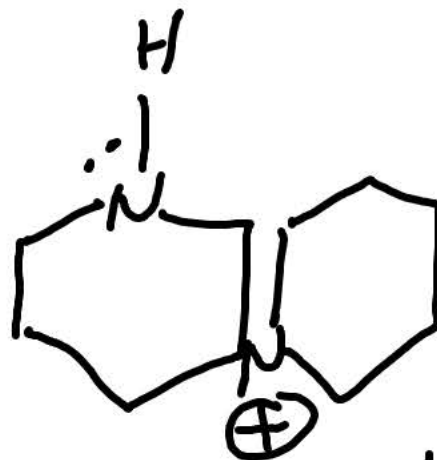
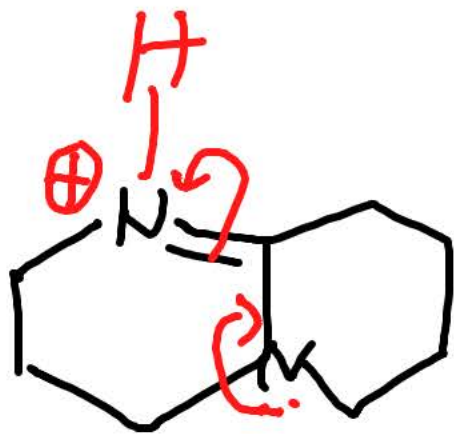
une seule molécule a une charge complète, c'est la plus basique

hybridation: électrons avec "plus de s" sont plus stables, donc sp moins basique que sp² moins basique que sp³

exercice 1B3

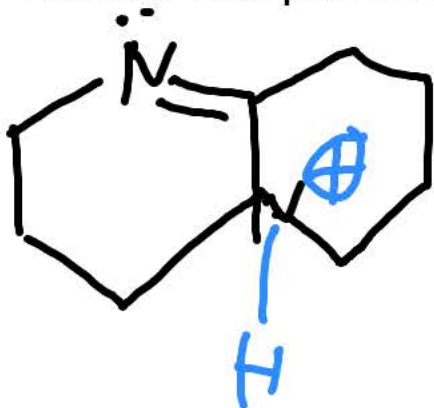


identifier la position basique: paires d'électrons sur O ou N, O est plus électronégatif, électrons mieux stabilisés, donc moins basique

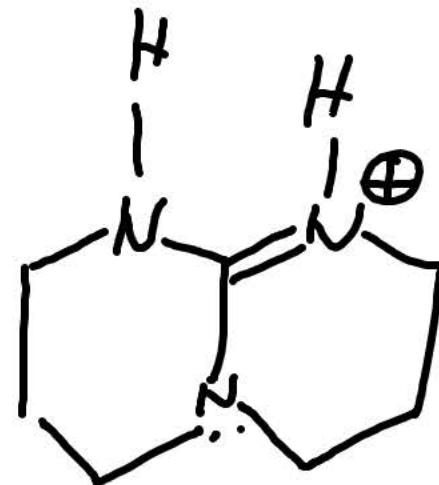
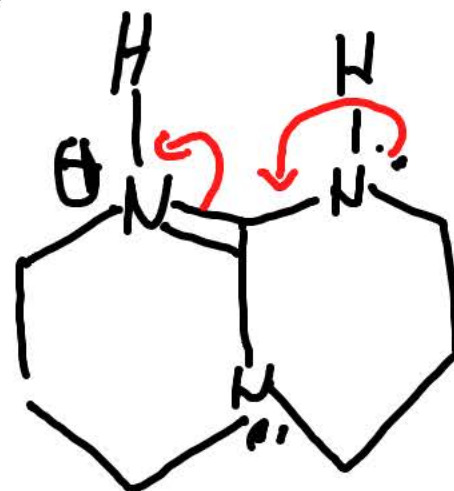
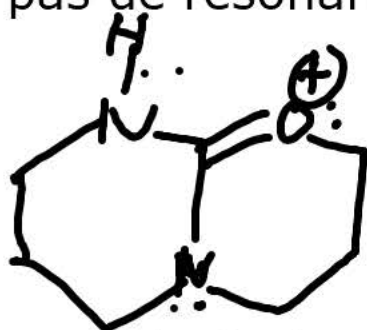


excellente résonance

position plus basique, car l'acide est plus stable



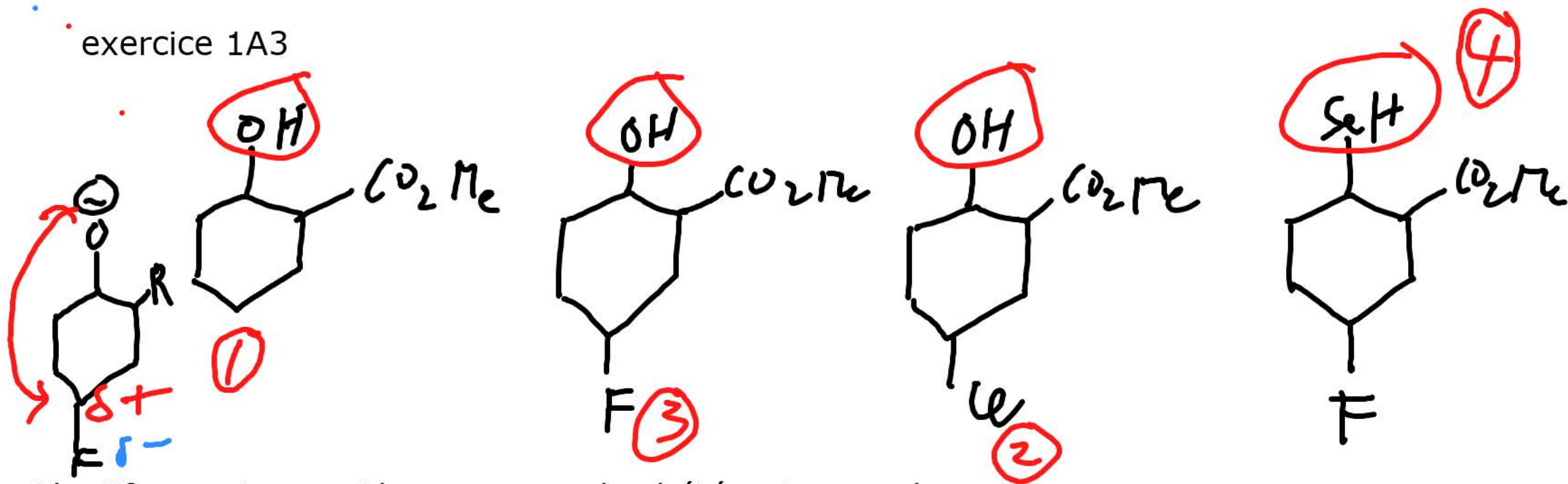
pas de résonance



résonance parfaite, identique molécule est la plus basique

bonne résonance, mais moins favorable O plus électronégatif

exercice 1A3



identifier protons acides: ceux sur les hétéroatomes plus électronégatifs

Entre O et Se, dans la même colonne la taille de l'atome domine pour stabiliser les électrons, la base est plus stable avec Se et la molécule plus acide

Effet inductif qui stabilise la base, l'acide devient plus fort, F est plus électronégatif, donc l'effet inductif est plus fort avec F que Cl