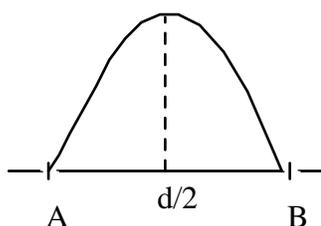


MOLECULES POLYATOMIQUES

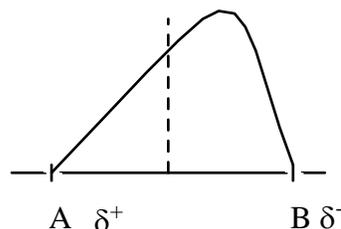
I - Polarisation des liaisons

Une molécule polyatomique est un édifice d'atomes reliés entre eux par des liaisons formées par recouvrement d'orbitales s ou p. Comme il a été vu précédemment, les deux électrons de la liaison occupent l'ensemble du volume de l'orbitale moléculaire sans que l'on puisse leur affecter une position précise à un instant donné. On ne peut leur attribuer qu'une probabilité de présence. Lorsque les deux atomes sont identiques la distribution des électrons est régulière avec une probabilité de présence maximum à la distance $d/2$ (où d est la longueur de la liaison entre atomes). La liaison est non polarisée.

Si les deux atomes sont différents, la distribution (ou probabilité de présence) des électrons est dissymétrique; un atome (A) est polarisé positivement et est dit "électro-donneur", l'autre est polarisé négativement (B) et est "électro-attracteur". On dit aussi que B est plus électronégatif que A.



liaison non polarisée
 $A = B$



liaison polarisée $A \delta^+ B \delta^-$

L'électronégativité inclut la propriété d'un atome à attirer vers lui les électrons des liaisons établies avec d'autres atomes. En fait parler d'électronégativité d'un atome isolé n'a pas de sens puisque cette propriété ne se manifeste que lorsque des liaisons sont établies. Cependant pour un élément donné, le comportement est sensiblement constant et on peut donner une valeur numérique moyenne représentative du caractère électronégatif de cet atome.

II - Electronégativité

L' électronégativité d'un atome est un concept qui recouvre deux propriétés :

- son aptitude à attirer les électrons ou **Affinité électronique**
- son aptitude à les garder ou **Potentiel d'ionisation**.

1- Affinité électronique (ΔE)

C'est l'aptitude qu'a un atome à attirer vers lui les électrons de liaison; elle est mesurée quantitativement par l'énergie libérée par la capture d'un électron par un atome pris à l'état gazeux:



Pour la série des halogènes on a :

F	$\Delta E = 3,40 \text{ eV}$	Br	$\Delta E = 3,54 \text{ eV}$
Cl	$\Delta E = 3,63 \text{ eV}$	I	$\Delta E = 3,24 \text{ eV}$

On constate peu de différences entre les différents halogènes ce qui est normal puisque ces atomes sont situés dans la même colonne et ont une tendance sensiblement identique à capter un électron pour saturer leur couche périphérique et acquérir ainsi la configuration du gaz rare qui les suit.

Cette notion n'est vraiment applicable que pour les halogènes car pour les atomes devant capter plus d'un électron pour saturer leur couche périphérique, un autre facteur entre en jeu: la répulsion électronique. $O + e^- \rightarrow O^- + 1,46 \text{ eV}$; $O^- + e^- \rightarrow O^{2-} - 8,31 \text{ eV}$ (endotherm.)

La capture du deuxième électron est rendue difficile par la charge négative portée par O^- ; Le bilan énergétique des deux réactions ($6,85 \text{ eV}$, endotherm.) montre que O^{2-} est instable.

2 - Potentiel d'ionisation (I)

Cette propriété traduit l'aptitude qu'a un atome à conserver ses électrons. Elle se mesure par l'énergie à fournir pour que la réaction d'ionisation ait lieu : $A \rightarrow A^+ + e^-$

Il est évident que la position de l'atome dans la classification périodique détermine une telle aptitude. Les halogènes ont un potentiel d'ionisation élevé puisque leur tendance est de capter des électrons, non de les céder. A l'inverse les métaux alcalins perdent facilement leur électron périphérique pour acquérir la configuration du gaz rare qui les précède. (I) augmente donc lorsqu'on se déplace sur une même ligne de la classification de la gauche vers la droite.

Dans une même colonne (I) va augmenter lorsqu'on se déplace de bas vers le haut. Ceci est dû à la taille des atomes. L'électron arraché est un électron périphérique, d'autant moins retenu que l'attraction électrostatique exercée par le noyau, chargé positivement, est plus faible ce qui est le cas des gros atomes (la force électrostatique est inversement proportionnelle au carré de la distance entre les deux charges). Ainsi : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$ (I) = $5,2 \text{ eV}$; $Rb \rightarrow Rb^+ + e^-$ (I) = $3,8 \text{ eV}$

Plus l'atome est petit, plus l'énergie à fournir est importante.

Pour l'obtention d'ions divalents (colonne des alcalino-terreux), l'arrachement d'un deuxième électron est évidemment plus difficile et se traduit par un potentiel d'ionisation plus élevé.



La valeur des énergies à fournir pour arracher 1, 2, 3 ou 4 électrons (respectivement I1, I2, I3, I4) montre la limite d'ionisation accessible: (I) en eV; 1 eV = 23 kcal/mole.

	I1	I2	I3	I4
Na	5,14	44	72	99
Mg	7,14	15	80	110
Al	5,98	18,7	28,3	120

Le saut énergétique que l'on constate pour arracher un électron à partir de la structure du gaz rare montre la limite au delà de laquelle les ions ne sont plus accessibles.

III - Echelles d'électronégativité

Historiquement différentes échelles d'électronégativité ont été proposées pour classer les atomes les uns par rapport aux autres. L'échelle de Mulliken, une échelle absolue, qui calculait l'électronégativité des atomes comme proportionnelle à la somme $\Delta E + (I)$ est abandonnée car, faisant jouer un rôle symétrique à ces deux propriétés, n'était pas satisfaisante d'un point de vue théorique.

L'échelle la plus satisfaisante de ce point de vue est celle d'Alfred & Rochow qui prend en compte les interactions apportées par les électrons situés entre l'électron périphérique et le noyau (électrons du cœur). Toutefois elle est d'une utilisation un peu délicate et dans la pratique les chimistes organiciens préfèrent utiliser l'échelle de Pauling.

Electronégativité selon Pauling :

Cette échelle repose sur la constatation que, quels que soient A et B, l'énergie de la liaison A-B est supérieure (en valeur absolue) à la moyenne arithmétique ou géométrique des liaisons A-A et B-B.

$$|E_{AB}| > 1/2 |E_{AA} + E_{BB}|, \text{ moyenne arithmétique}$$

$$\text{ou } |E_{AB}| > |E_{AA} \times E_{BB}|^{0,5}, \text{ moyenne géométrique}$$

Pour introduire l'électronégativité, on pose $(\chi_A - \chi_B)^2 = [E_{AB} - k (E_{AA} + E_{BB})/2]$ ou

$(\chi_A - \chi_B)^2 = [E_{AB} - k (E_{AA} * E_{BB})^{0,5}]$ où χ_A et χ_B sont les électronégativités des atomes A et B. Ce sont des grandeurs sans dimension.

k, facteur de proportionnalité est égal à 1 si les énergies sont exprimées en eV, à 0,04337 si elles le sont en kcal/mole et à 0,01038 si elles le sont en kJ/mole; il a la dimension d'une (énergie)⁻¹.

L'échelle de Pauling est donc une échelle relative et empirique qui nécessite un élément de référence. On a pris le Fluor, atome au potentiel d'ionisation et à l'affinité électronique maximum qui est l'atome le plus électronégatif. Son électronégativité est fixée à 4. L'électronégativité des autres atomes est calculée à partir de celle du fluor.

Ex: $E_{F_2} = 150,5$ kJ/mole; $E_{H_2} = 435,6$ kJ/mole; $E_{HF} = 597,9$ kJ/mole

$$\chi_H = 4 - [0,01038(597,9 - \{150,5 + 435,6\}/2)]^{0,5} = 2,22$$

Des calculs croisés permettent d'obtenir différentes valeurs de χ_H et la valeur retenue est la moyenne des différentes valeurs calculées; ainsi pour H on retient $\chi_H = 2,1$. On obtient de cette façon le tableau ci-après.

IV - Conséquences de l'électronégativité

1- Caractère ionique des liaisons

La polarisation d'une liaison dépend de la différence d'électronégativité des deux atomes liés entre eux. Plus la différence est importante, plus la liaison est polarisée. Les cas limites sont la liaison 100% ionique avec séparation totale des charges (comme NaCl) et la liaison 100 % covalente non polarisée (dans H₂). Entre les deux existe une infinité de cas correspondant à la liaison covalente à caractère ionique partiel. La polarisation de la liaison conduit à l'existence d'un dipôle dont l'intensité est mesurée par le moment dipolaire (M). Une liaison polarisée peut se comparer à un petit aimant dont le moment est représenté par un vecteur orienté du pôle positif vers le pôle négatif c'est-à-dire de l'atome le moins électronégatif vers le plus électronégatif. (**ATTENTION !** cette convention utilisée par les chimistes est l'inverse de celle retenue par les physiciens). Pour les molécules polyatomiques, le moment dipolaire de la molécule (le seul accessible expérimentalement) est la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons que l'on appelle aussi moments dipolaires élémentaires.

Le caractère ionique d'une liaison est calculé en comparant le moment dipolaire expérimental (mesuré) à celui calculé dans l'hypothèse d'une liaison 100 % ionique. Celui ci est égal à $\mu_{th} = 4,8 \cdot d$ où 4,8 représente la charge de l'électron en U.E.S (unité électrostatique) et d la longueur de la liaison en Angström (Å). Le moment dipolaire s'exprime en Debye (D).

Pour HCl on trouve $\mu_{th} = 6,096$ D ; $\mu_{exp} = 1,03$ D; caractère ionique = $1,03 \cdot 10^2 / 6,096 = 17$ %.

On trouverait de même pour les autres hydracides des caractères ioniques de 43 % pour HF, 11 % pour HBr et 5 % pour HI, les hydracides étant à l'état gazeux.

Noter que l'échelle de Pauling permet une estimation empirique du moment dipolaire expérimental :

$\mu_{\text{expAB}} \approx \chi_A - \chi_B$; pour HCl on trouverait $\mu_{\text{exp}} = 3 - 2,1 = 0,9$ D (mesuré = 1,02 D) ; La concordance est satisfaisante pour une estimation empirique.

Echelle de Pauling :

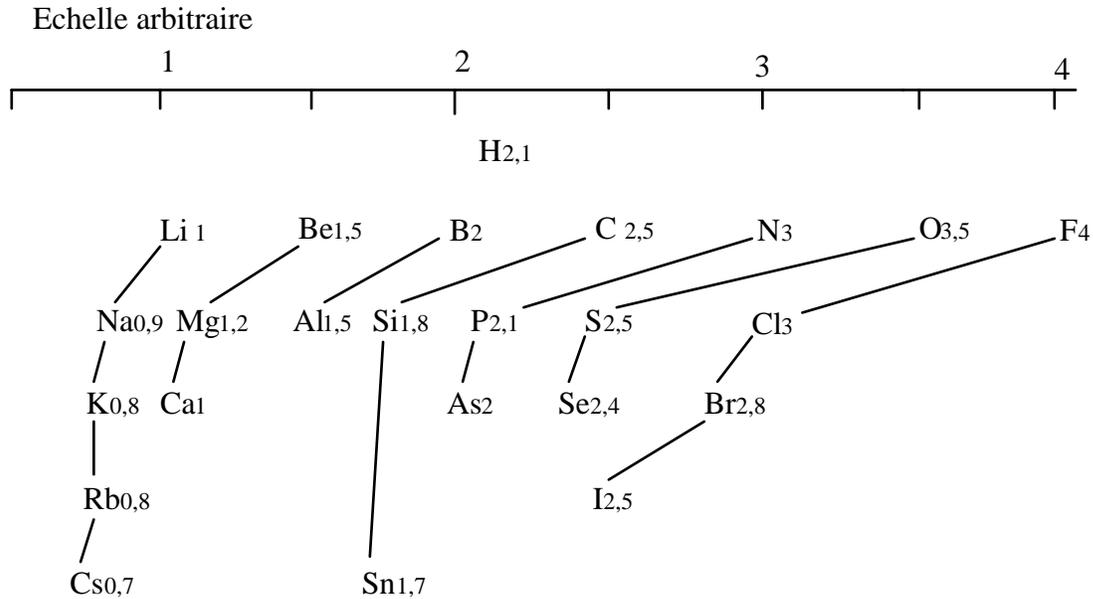


Tableau des électronégativités selon Pauling

2- Longueur des liaisons

Le rayon covalent est égal à la demi longueur d'une liaison 100% covalente; par exemple le rayon covalent de l'atome d'hydrogène est égal à la demie longueur de la liaison H-H dans la molécule d'hydrogène H₂.

Dans une liaison covalente, deux atomes d'électronégativité différente ont tendance à se rapprocher l'un de l'autre; autrement dit la distance interatomique est plus courte que la somme des rayons covalents des deux atomes.

Ex: valeurs mesurées : $d_{\text{H}_2} = 0,74 \text{ \AA}$; $d_{\text{F}_2} = 1,418 \text{ \AA}$; $d_{\text{HF}} = 0,917 \text{ \AA} < (0,74 + 1,418) / 2$

La longueur approchée d'une liaison peut être donnée par la relation empirique:

$$d_{\text{A-B}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - 0,09 |\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}|$$

Le calcul pour HF donne $d_{\text{HF}} = 0,919 \text{ \AA}$, ce qui montre une bonne concordance avec la valeur mesurée.

Avec les atomes hybridés sp^2 et sp^1 , on note une diminution de la longueur des liaisons; ceci équivaut à une augmentation d'électronégativité de ces atomes, relativement faible néanmoins significative et qui influe sur la réactivité chimique. Un carbone sp^1 est plus électronégatif qu'un Csp^2 lui même plus électronégatif qu'un Csp^3 . Même remarque pour l'azote et l'oxygène.

3- Caractère oxydant et réducteur

Le caractère oxydant ou réducteur d'un atome dépend de son aptitude à capter (oxydant) ou à céder (réducteur) un électron. Ces propriétés sont donc directement en rapport avec l'électronégativité: affinité électronique pour les oxydants, potentiel d'ionisation pour les réducteurs. Les atomes fortement électronégatifs sont de bons oxydants (F, O ...) par leur affinité électronique élevée; à l'opposé, les atomes métalliques et particulièrement les alcalins sont des réducteurs efficaces par leur potentiel d'ionisation faible (Cs, Na...). Tout naturellement, le caractère réducteur augmente lorsqu'on descend dans une même colonne (Cs plus réducteur que Na) et le caractère oxydant des halogènes augmente de l'iode au fluor.