

À partir de cette séance, nous changeons de domaine d'étude : il ne s'agit plus de décrire les réactions comme lors des séances 1 et 2, mais de les expliquer, au niveau microscopique.

Compétences

Voici les compétences que vous devez acquérir à l'issue de cette séance :

- Connaître l'électronégativité des éléments et sa variation approximative dans le tableau périodique ;
- Savoir identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.

7 Électronégativité et polarisation des liaisons

	I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H 2,2								Ne
2	Li 1,0	Be 1,6		B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0	Ne
3	Na 0,9	Mg 1,3		Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar

FIG. 1 – Valeurs de l'électronégativité des éléments des trois premières lignes du tableau périodique, dans l'échelle de Pauling.

Cette section est un rappel de Première S. Vous devez bien maîtriser les concepts qui sont présentés ici, afin d'aborder la séance 18-4 avec quiétude.

7.1 Polarité d'une liaison

Exemple

Donnez la formule de Lewis du chlorure d'hydrogène, de formule brute HCl.

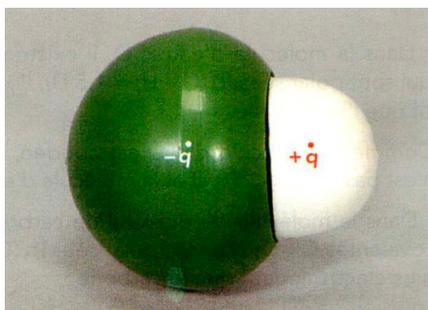


FIG. 2 – Modèle moléculaire du chlorure d'hydrogène.

Dans la molécule de chlorure d'hydrogène HCl, le doublet d'électrons qui lie les deux atomes n'est pas **équitablement** partagé entre les deux atomes.

Il est plus **proche** de l'atome de chlore, plus avide d'électrons que l'atome d'hydrogène.

Ce partage dissymétrique du doublet d'électrons provoque l'apparition d'une charge **positive** +q sur l'atome d'hydrogène et d'une charge **négative** -q sur l'atome de chlore.

La molécule de chlorure d'hydrogène constitue un **dipôle électrique** : la liaison H-Cl est **polarisée**.

La molécule de chlorure d'hydrogène est une molécule **polaire**.

7.2 Électronégativité des atomes

Pour savoir si une liaison A-B est polaire, les chimistes comparent l'électronégativité des atomes A et B.

Définition

L'**électronégativité** est une grandeur relative qui traduit la tendance d'un atome à attirer à lui les électrons de la liaison dans laquelle il est engagé.

Plus l'électronégativité d'un atome est élevée, plus celui-ci **attire** à lui les électrons.

L'expérience montre que, hormis les gaz nobles, les éléments les plus électronégatifs se situent en haut et à droite dans la classification périodique.

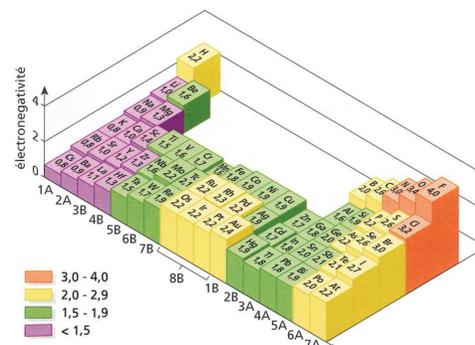


FIG. 3 – Évolution de l'électronégativité χ dans le tableau périodique.

Remarque

On utilise l'échelle d'électronégativité de PAULING, échelle relative entre 0,7 et 4 (sans unité). L'électronégativité est notée χ (lettre grecque *chi*). L'élément le moins électronégatif est le francium avec χ(Fr) = 0,7, et le plus électronégatif est le fluor avec χ(F) = 4,0. D'autres échelles sont possibles, puisqu'il ne s'agit que d'une convention.

Définition

Une liaison A-B entre deux atomes A et B est **polarisée** si ces deux atomes ont des électronégativités différentes, avec une différence d'électronégativité supérieure à 0,3.

Si vous préférez une formule à une phrase :

$$\Delta\chi = |\chi(A) - \chi(B)| > 0,3$$

Exemple

χ(H) = 2,2 et χ(Cl) = 3,2, donc Δχ = 3,2 - 2,2 = 1,0 > 0,3 : la liaison H-Cl est polarisée.

Le doublet d'électrons mis en commun n'est alors pas réparti de manière symétrique entre les deux atomes. L'atome le plus électronégatif A porte un excès de charge négative, noté δ⁻. L'atome le moins électronégatif porte un défaut de charge négative, noté δ⁺.

Les charges portées par les atomes ne sont pas des charges entières (+e ou -e comme dans le cas des ions) : elles sont appelées **charges partielles** et notées δ⁺ ou δ⁻.

Exemple

La molécule H-Cl est polarisée ; la différence d'électronégativité Δχ étant supérieure à 0,3, les atomes portent une charge partielle :



À contrario, si la différence d'électronégativité est trop grande (Δχ > 2,0), la liaison covalente ne peut pas se maintenir, car l'atome le plus électronégatif s'accapare le doublet d'électrons liant et devient un anion, l'atome perdant étant alors un cation.

Exemple

Dans les cristaux de chlorure de sodium NaCl, les liaisons entre cations Na⁺ et anions Cl⁻ sont ioniques ; la différence d'électronégativité entre les deux atomes mis en jeu dans ces liaisons est de 2,3.

☞ Calculez les différences d'électronégativité et trouvez les charges partielles pour les liaisons : C-O ; N-H ; N-F ; O-H.



Liaison	Δχ
δ ⁺ C — O ^{δ-}	0,8
δ ⁻ N — H ^{δ+}	0,8
δ ⁺ N — F ^{δ-}	1,0
δ ⁻ O — H ^{δ+}	1,2

8 La liaison covalente et la charge des atomes (★)

En première lecture, vous pouvez sauter les sections marquées d'une étoile.

	I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
1	¹ H								² Ne
2	³ Li	⁴ Be		⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
3	¹¹ Na	¹² Mg		¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar

FIG. 4 – Les trois premières lignes du tableau périodique.

8.1 Les règles de stabilité

Dans le tableau périodique, dont un extrait est montré ci-dessus, seule la dernière colonne numérotée VIII correspond à des atomes stables, appelés gaz nobles ; les autres atomes sont amenés à former des ions ou des liaisons, afin de céder, d'accaparer ou de partager des électrons, et ainsi d'obtenir la structure électronique externe stable du gaz noble le plus proche.

Les éléments vont alors respecter la règle du duet (pour $Z \leq 4$), c'est-à-dire chercher à obtenir deux électrons sur leur couche externe, ou de l'octet (pour $Z > 4$), c'est-à-dire chercher à obtenir huit électrons sur leur couche externe.

8.2 La liaison covalente

Avec 1 électron dans son nuage électronique, l'hydrogène H est neutre mais n'est pas stable. On le représente avec un point, pour indiquer son électron :



Pour obtenir un doublet d'électrons, il peut mettre en commun son électron avec l'électron d'un autre atome, comme un autre hydrogène par exemple ; on relie les deux électrons par un trait, pour former ce qui est appelé un doublet liant (on représente le changement de notation de gauche à droite) :



Le chlore Cl quant à lui a $Z = 17$ électrons dans son nuage électronique, mais uniquement 7 électrons sur sa couche externe, puisqu'il se trouve en ligne 3 et en colonne VII du tableau périodique (les sous-couches 1 et 2 sont « masquées » par la couche de valence ou couche externe) :

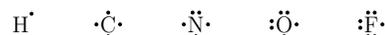


Pour atteindre la stabilité, et obtenir 8 électrons externes pour respecter la règle de l'octet, il va partager 1 électron, par exemple avec un hydrogène :



On compte trois doublets non liants et un doublet liant pour le chlore, quatre doublets en tout, donc huit électrons : la règle de l'octet est respectée. La formule obtenue, montrant tous les doublets, liants ou non-liants, est appelée formule de Lewis.

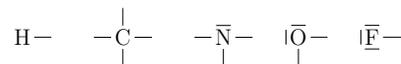
On peut utiliser cette méthode pour tous les éléments courants en chimie organique :



Si chaque noyau est entouré d'un nombre d'électrons égal à son nombre de protons, l'atome est neutre, même si ne sont représentés que les électrons externes, les électrons de la dernière couche. Les électrons s'apparient en doublets liants ou non-liants.

Définition

Les liaisons formées par les atomes en chimie organique sont :



Exemple

Donnez la formule de Lewis de l'ammoniac NH_3 et de l'eau H_2O .

8.3 La charge des atomes

Lorsque l'on ajoute un ou plusieurs électrons à un atome initialement neutre, l'on forme un anion, chargé négativement. Remarquez que les atomes suivants ont

tous un électron supplémentaire, par rapport aux dessins précédents :



La charge négative est encerclée \ominus afin de ne pas être confondue avec un doublet liant ou non liant.

Définition

Les anions courants en chimie organique sont :

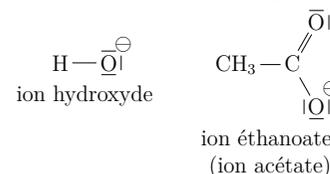


Remarquez bien que, même si les atomes portent des charges, ce qui est en général une configuration moins favorable que dans le cas précédent des atomes neutres, ils respectent tous la règle du duet ou de l'octet.

Il est impossible pour les atomes de dépasser un duet d'électron ($Z \leq 4$) ou un octet d'électron ($Z > 4$) sur leur couche externe !

Exemples

Vous avez déjà rencontré des espèces organiques chargées négativement, en particulier les deux bases organiques suivantes, qui sont de la plus haute importance dans votre programme :



Ce sont les bases des couples de l'eau ($\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$) et de l'acide éthanoïque (acide acétique) ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$). Remarquez bien la notation HO^- et pas OH^- , qui indique que vous avez compris que la charge \ominus est située sur l'oxygène !

À l'inverse, lorsque l'on ôte un ou plusieurs électrons à un atome initialement neutre, l'on forme un cation, chargé positivement. Remarquez que les atomes suivants ont tous un électron en moins, par rapport aux dessins précédents (et même du coup aucun électron, pour l'ion hydrogène ou proton H^+) :



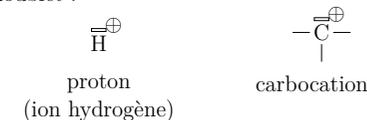
La charge positive est encerclée \oplus afin de ne pas être confondue avec un doublet liant ou non liant.

Définition

Les cations courants en chimie organique sont :



On remarquera ici que certains cations n'ont pas assez d'électrons autour d'eux pour respecter la règle du duet ou de l'octet. Pour insister sur l'existence d'un problème, on peut faire apparaître un petit rectangle, qui met en évidence la lacune, c'est-à-dire l'absence d'un doublet :

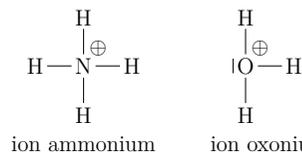


Ce sont pourtant des espèces chimiques qui ont une existence, quoique brève, puisqu'ils vont réagir très rapidement et parfois violemment, pour combler leur lacune (je vous conseille d'ailleurs cela : comblez vos lacunes!).

Si les atomes ne peuvent en aucun cas dépasser le duet ou l'octet, rien n'interdit en revanche qu'ils n'aient pas assez d'électrons pour l'atteindre. Ils ont alors une lacune.

Exemples

Vous avez déjà croisé (en salle de TP de chimie) des espèces organiques chargées positivement :



Vous reconnaissez les formes acides des couples bien connus ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) et ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$).

Government :
« Work from home »

Chemistry teachers :



9 Sites donneurs ou accepteurs d'électrons

9.1 Représentation de Lewis

Dans la représentation de Lewis d'une espèce chimique, tous les doublets liants et non liants des atomes sont représentés. Les atomes usuels vérifient la règle du duet ou de l'octet, en s'entourant d'un ou de quatre doublets d'électrons.

Lorsque l'atome ne porte pas de charge, la répartition des doublets liants et non liants autour de cet atome est donnée dans le tableau ci-dessous.

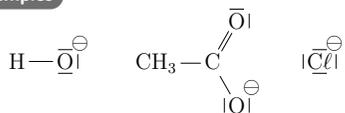
Atomes	Doublets liants	Doublets non liants
H	1	0
C	4	0
N	3	1
O	2	2
Cl	1	3

FIG. 5 – Nombre de doublets d'atomes usuels.

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

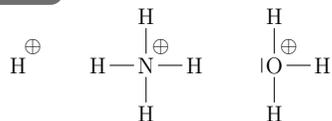
- un atome qui perd un doublet liant et gagne un doublet non liant porte une charge entière négative, symbolisée par \ominus ;

Exemples



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

Exemples



- 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 .

9.2 Site donneur de doublet

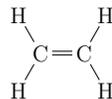
Définition

Un site donneur de doublet d'électrons, site de forte densité électronique, peut être localisé sur un atome possédant un doublet non liant ou entre deux atomes (doublet liant).

Exemples

- L'ion hydroxyde $\text{H}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ possède un site donneur de doublet d'électrons localisé sur l'atome d'oxygène. Le doublet d'électrons susceptible d'être donné est un des trois doublets non liants.

- L'éthylène possède une liaison double, site donneur de doublet d'électrons. Le doublet d'électrons susceptible d'être donné est un des deux doublets de la liaison double.



9.3 Site accepteur de doublet

Définition

Un site accepteur de doublet d'électrons, site de faible densité électronique, peut être localisé sur un atome possédant une charge entière positive ou sur l'atome d'une liaison polarisée possédant une charge partielle positive δ^+ .

Exemples

- L'ion hydrogène H^{\oplus} est un site accepteur de doublet d'électrons.

- Le méthanal possède un site accepteur de doublet d'électrons, localisé sur l'atome de carbone, du fait de la polarisation de la liaison $\text{C}=\text{O}$.

