

LIAISONS ET ELECTRONÉGATIVITÉ

I. L'ATOME ET SES LIAISONS.

A. Liaisons covalentes et non covalentes :

La matière est composée d'atomes.

Les atomes sont **associés** entre eux pour former des matériaux constitués d'un nombre considérable d'atomes, apparition au niveau du visible : métaux, polymères, cristaux (substances très volumineuses, macroscopique).

Les atomes sont **regroupés** par petites unités (molécules) indépendantes entre elles. (microscopique)

La théorie des orbitales moléculaires permet d'étudier avec précision les caractéristiques de la liaison chimique malheureusement assez souvent au prix de longs calculs.

→ Il existe une solution alternative extrêmement rapide et suffisante pour le chimiste pour avoir une indication pour savoir ce qu'il va se passer quand il va mettre à réagir deux corps *différents* : la notion d'électronégativité **de Pauling**

Liaisons entre atomes :

Tout système physique ou chimique a tendance à aller spontanément vers **un état d'énergie minimum stable**.

La **formation de liaisons** entre les atomes et leur regroupement doit correspondre à une **diminution d'énergie du système**.

Nature de la liaison entre les atomes :

La liaison entre 2 atomes est principalement le résultat des interactions :

- Entre les électrons entre eux
- Entre les électrons et le noyau atomique

L'électron est le liant de la matière.

Comment se forment les liaisons ?

Une réaction chimique correspond à :

- La cassure et la formation d'autres liaisons,
- Des changements dans la répartition des électrons autour des atomes, il se produit des échanges d'électrons entre les atomes.

Une réaction chimique se traduit par des **échanges d'électrons** qui vont accompagner la cassure et la reformation d'une nouvelle liaison pour obtenir une molécule différente.

Les échanges d'électrons s'accompagnent toujours **d'échange d'énergie**. La raison de ces échanges est **l'abaissement de l'énergie totale du système**.

Il y a des échanges d'électron, à chaque fois **qu'un gain énergétique en résulte**. Une réaction chimique doit conduire **à une diminution de l'énergie du système** et donc **à un état final plus stable que l'état initial**.

En quoi consistent les échanges d'électrons ?

Échange d'électrons signifie **perte ou gain** d'électron ou encore **mise en commun** d'électrons :

1. Liaison ionique :

- L'élément perd ou cède des électrons, il est **donneur** d'électrons : $C \rightarrow C^{+} + e^{-}$
⇒ On obtient un ion **positif (cation)** : C^{+}
- L'élément gagne ou capture des électrons, il est **accepteur** d'électrons : $A + e^{-} \rightarrow A^{-}$
⇒ On obtient un **ion négatif (anion)** : A^{-}

2. Liaison covalente :

- Ni perte, ni gain d'électron, mais simple **partage d'électrons = mise en commun d'électrons** entre 2 atomes → **covalence** : $X + Y \rightarrow X-Y$

Le partage peut être totalement équitable, ou déséquilibré en faveur de l'un des partenaires :

- L'un des atomes devient un donneur partiel et l'autre un accepteur partiel, **c'est la liaison polarisée**.

- Si le déséquilibre est trop important, on retombe sur la liaison **ionique** : $X+Y \rightarrow X^+ + Y^-$

Type de liaison à attendre :

Bilan : $X + e^- \rightarrow X^-$ colonne 17
 et $M \rightarrow M^+ + e^-$ colonne 1
 $\Rightarrow M + X \rightarrow M^+ + X^-$

* Il s'agit d'une **paire d'ions** liés par une **liaison ionique**. Ex : NaCl le chlorure de sodium.

3. Liaison métallique :

Autre solution : simple **délocalisation** des électrons sur l'ensemble des atomes du matériau, autour de la structure (spécifiques aux métaux) → Tous les atomes d'un corps métallique sont donc exclusivement **donneurs**.

3 types de liaisons :

- Ionique (c'est une liaison chimique)
- Covalente (c'est une liaison chimique)
- Métallique

Règles énergétiques :

- ⇒ La règle **fondamentale** de la **neutralité électrique** (*isoneutralité*).

Problème pour les ions, ce n'est plus neutre : on associe donc un cation et un anion (une paire **d'ions**) : la neutralité est globalement retrouvée.

- ⇒ Les deux principales, d'un point de vue énergétique, sont les suivantes :

- 1) Les électrons s'associent par **paires** ou doublets, les électrons célibataires conduisent aux radicaux libres (ce ne sont ni des anions ni des cations), instables et très réactifs.
- 2) Les électrons sont organisés en couches et sous couches : ces couches doivent être **saturées** pour une **stabilité énergétique maximum**.

II. LA CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS.

Comment connaître la répartition des électrons afin de prévoir la réactivité chimique des éléments ?

La classification périodique : récapitulatif de la répartition électronique.

- Les lignes ou **périodes** représentent le numéro de la couche en cours de remplissage (couche externe).
- Les colonnes ou **familles** représentent le **remplissage des sous couches** correspondantes (s,p, d, f ou autre).

On rappelle que les sous couches **s** et **p** ont un comportement assez proche, forment un ensemble difficile à dissocier d'un point de vue énergétique, il y a continuité de leurs propriétés.

La sous couche **d** a un comportement autonome et il en est de même pour la sous couche **f**. Elles sont très homogènes et ne sont qu'un cas particulier parmi les caractéristiques observées à propos des sous couches s et p. On parle d'**éléments de transition** (pour les couches d et f).

ELEMENTS DE LA COLONNE N° 18 => **8 électrons dans l'ensemble s+p** → cela correspond à une couche électronique **totale**ment saturée (donc niveau énergétique très stable).

→ Aucun besoin de réaction chimique et de formation de liaisons pour améliorer la stabilité.

Ces éléments existent à l'état atomique (ils ne se lient pas), ce sont des gaz inertes (hélium, néon, argon..). S'ils essayent de faire une liaison → déstabilisation

Dans tous les autres cas, un état plus stable résulte d'une combinaison chimique de plusieurs atomes :

⇒ Éléments des colonnes n° 1 à 17 : réaction chimique avec formation de liaisons...

ELEMENTS DE LA COLONNE N°17 => **7 électrons dans l'ensemble s+p**, cela correspond à une couche électronique **presque** totalement saturée. (Il suffit d'un seul électron pour atteindre la stabilité, atteinte à 8 électrons). Le gain d'un seul électron amène à un état plus stable : $X \rightarrow X^- + e^-$ donnant lieu à la formation d'**anion** de type monovalent X^- est favorisée.

ELEMENTS DE LA COLONNE 1 => **1 seul électron**, la sous-couche **s** est **presque** totalement vide. La perte d'un électron amène un état plus stable (une couche vide n'existe plus) : $M \rightarrow M^+ + e^-$ → Formation de **cation** M^+ favorisée.

Souvent des liaisons entre colonne 17 et colonne 1 avec des liaisons de type **ionique**.

Exemple : NaCl (chlorure de sodium ou sel de table)

Propriétés : la **liaison ionique** est une liaison forte (parce que le gain d'énergie est important), difficile à rompre, sauf en présence d'un solvant ionisant tel que l'eau. (Exemple : cristaux de sel, très purs, dès qu'ils sont dans l'eau, il se dissout. Les ions se dissocient et s'associent à l'eau)

COLONNE N° 14 : 4 électrons dans l'ensemble s+p, cela correspond à une **hémi-saturation** de cet ensemble : 4 électrons sur les 8 possibles.

- Gagner 4 électrons : trop d'électrons à mobiliser pour obtenir une ionisation, coût énergétique trop élevé, bilan défavorable
- Perte de 4 électrons : pas d'ionisation, ni positive, ni négative envisageable !

On opte pour un partage d'électron, la mise en commun d'électron qui stabilisera.

→ Dans ce cas-là la liaison est dite **covalente**.

On notera que le **carbone**, colonne vertébrale de la chimie organique, **appartient à cette famille**.

Cas particulier de l'hydrogène : *Il est mal positionné, une seule sous couche de type s, 2 électrons au maximum, un seul électron pour cet élément, il peut se comporter comme un élément de :*

- colonne 1 : 1 seul électron présent $\Rightarrow$ il peut donner l'ion H^+ appelé **proton** (espèce cationique)
- colonne 17 : 1 seul électron manquant $\Rightarrow$ il peut donner l'ion H^- appelé **hydrure** (espèce anionique)
- colonne 14 : 1 électron sur 2, couche **hémi-saturée** $\Rightarrow$ il peut se lier par mise en commun d'électrons (liaisons covalentes).

Cas du carbone et de l'hydrogène :

Il s'agit d'une **molécule** formée d'atomes liés par des liaisons **covalentes**. 1 atome de carbone lié à 4 atomes d'hydrogène pour saturer leurs couches électroniques respectives.

On obtient une molécule covalente de formule CH_4 (méthane) :

- L'atome de carbone est entouré de 8 électrons (saturation)
- Chacun des 4 atomes d'hydrogène est entouré de 2 électrons (saturation)
- C'est la base de la chimie organique.

RESUME (on raisonne sur les blocs s et p) :

- ⇒ Colonne de **droite** **accepteurs d'électrons** ⇒ grande affinité pour électrons ⇒ donnent des **anions**
- ⇒ Colonne de **gauche** **donneurs d'électrons** ⇒ faible affinité ⇒ donnent des **cations**
- ⇒ Éléments du **centre** **mise en commun d'électrons (covalence)** ⇒ affinité **moyenne** ⇒ aussi bien donneurs qu'accepteurs d'électrons

La notion d'électronégativité :

On va quantifier cette attractivité ± forte pour les électrons par une valeur numérique qui va nous permettre de faire des comparaisons entre les éléments et de prévoir leur comportement dans le processus de l'établissement d'une liaison : c'est **l'électronégativité**.

Il s'agit d'une échelle établie allant de $0 < \chi \leq 4$.

Les éléments de la **droite** de la classification ont une grande affinité pour les électrons, la valeur de leur électronégativité est comprise entre **2 et 4**.

Les éléments de la **gauche** de la classification ont une faible affinité pour les électrons, la valeur de leur électronégativité est comprise entre **0 et 2**.

Les éléments du **centre** de la classification ont une affinité moyenne pour les électrons, leur électronégativité est **proche de 2**.

Elle est symbolisée par le caractère **χ (chi)**.

Les gaz inertes (colonne 18) : n'ont aucune affinité particulière puisqu'ils n'ont aucune électronégativité. Ils sont à part !

La valeur $\chi = 0$ n'existe pas, pour le moment, on n'a pas trouvé inférieur à 0,7.

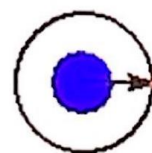
La valeur minimale est pour le **francium** avec $\chi = 0,7$

La valeur maximale est obtenue par le **fluor** avec $\chi = 4$

➔ La valeur de l'électronégativité augmente régulièrement quand on va de la gauche (*colonne 1*) vers la droite (*colonne 7*) et du bas vers le haut.

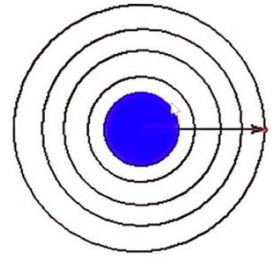
- Haut de la classification :

- Atomes légers ⇒ petit rayon et peu d'électrons
- Distance noyau-électron faible et effet d'écran nul ou faible (parce qu'il y a moins de sous-couches)
- Attraction noyau-électron plus forte
- **Electronégativité plus importante**



- Bas de la classification :

- Atomes plus lourds $\Rightarrow$ grand rayon et nombreux électrons internes (+ d'électrons = + de sous-couches)
- Distance noyau-électron périphérique importante et effet d'écran par les électrons internes, important
- Attraction noyau-électron plus faible
- **Electronégativité plus faible**

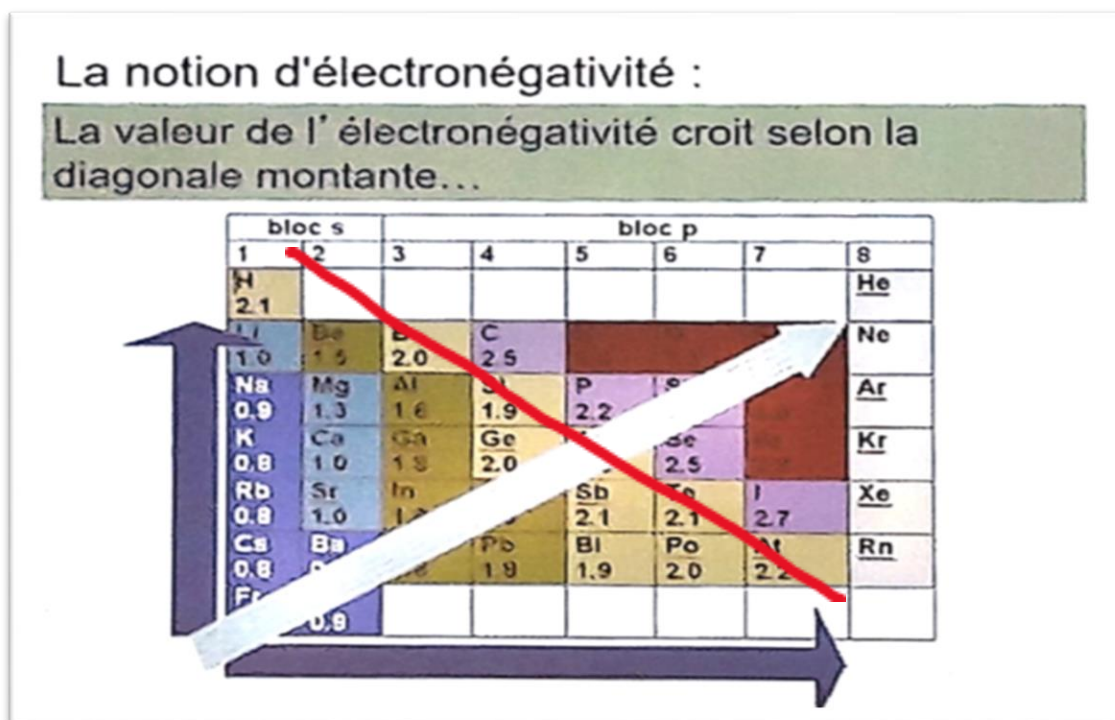


$\Rightarrow$ L'électronégativité croît de bas en haut dans une colonne

$\Rightarrow$ L'électronégativité croît selon la **diagonale montante**.

Il y a une ligne d'iso électronégativité $\chi = 2$ sur la diagonale descendante. Attention H se trouve dans < 2 mais il faut considérer qu'il se trouve sur cette ligne

Application de la notion d'électronégativité à la connaissance de la **nature** d'un élément :



On sait que certains éléments sont des métaux et d'autres pas.

La détermination de ce caractère est systématique si on connaît la valeur de l'électronégativité de l'élément :

Electronégativité $\rightarrow$ Nature de l'élément $\rightarrow$ Type de liaison

- En dessous de la diagonale d'iso-électronégativité moyenne ($\chi < 2$) :

Les éléments sont naturellement enclins à céder leurs électrons de valence : **ces éléments sont tous des métaux**

(⚠ sauf l'hydrogène, qui mal positionné dans les classifications, devrait se trouver au centre du tableau sur la diagonale iso électronégativité...)

On notera que certains métaux, surtout parmi ceux de transition (bloc d) possèdent une électronégativité légèrement supérieure à 2, cela ne change rien à la règle générale ils sont des métaux.

Par définition un métal est toujours donneur d'électrons dans une combinaison chimique, jamais accepteurs d'électrons (car en dessous de la diagonale)

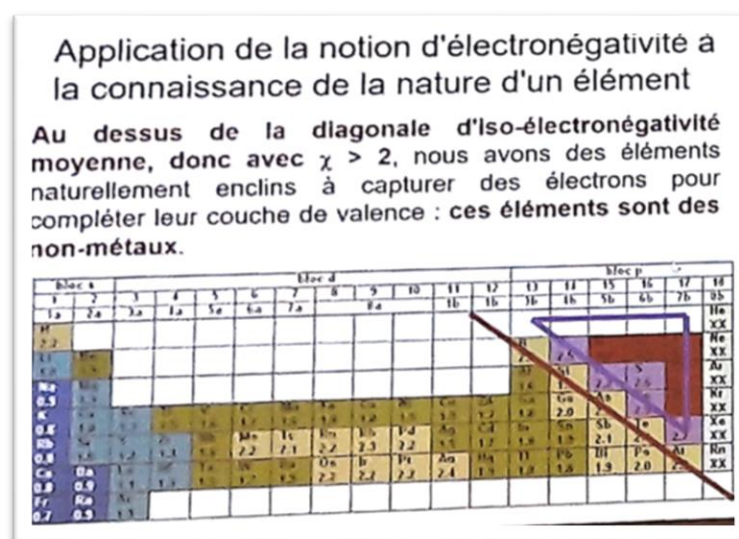
Dans un matériau **métallique**, c'est-à-dire composé d'un seul métal ou de plusieurs métaux différents, il n'y a pas d'accepteur d'électron, donc :

- Pas de paires d'ions : impossible de former un anion !
- Pas de covalence : partager c'est donner **et** recevoir : un métal ne reçoit jamais d'électrons !

Dans un matériau **métallique**, c'est-à-dire composé d'un seul métal ou de plusieurs métaux en mélange, la structure du matériau est assurée par une simple **délocalisation des électrons de valence** sur tout le matériau, on parle alors de **liaison métallique**. Si le matériau est constitué de plusieurs métaux différents, on parle d'**alliage**.

- Au-dessus de la diagonale d'iso-électronégativité : on trouve les non-métaux.

Enclins à accepter des électrons pour compléter leur couche de valence : ce sont les **non-métaux**.



- Sur la diagonale d'iso-électronégativité : on trouve les semi-métaux.

Application de la notion d'électronégativité à la connaissance de la nature d'un élément

Au voisinage et sur la diagonale d'Iso-électronégativité moyenne, donc avec $\chi \sim 2$, nous avons des éléments frontière entre les métaux et les non-métaux : ces éléments sont des semi-métaux.

C'est le cas en général de la liaison entre 2 atomes du même élément **non-métallique**. La combinaison obtenue est une molécule ou une macromolécule : le diamant (c'est du carbone), le dioxygène de l'air (O_2), le soufre (S_8), le dichlore (Cl_2), etc...

Lorsqu'un élément non-métallique est mis en présence d'un **autre élément** (quel que soit cet élément) au cours d'une réaction chimique, **c'est celui dont l'électronégativité est la plus forte qui prend des électrons à celui dont l'électronégativité est la plus faible** pour former une **liaison chimique**.

Si un élément non-métallique est mis en présence d'un élément métallique, il se produit une réaction chimique et c'est toujours le métal qui donne des électrons au non-métal : conjonction des règles de l'électronégativité la plus forte et du caractère donneur exclusif d'un métal.

RÉSUMÉ :

Métal + métal $\Rightarrow$ alliage métallique

Non-métal + élément quelconque $\Rightarrow$ liaison chimique

Cas de combinaison se produisant avec au moins un non-métal => liaison chimique

On peut définir 2 cas limites et les différentes situations intermédiaires pour retrouver dans la même définition liaison **ionique** et **covalente** :

- 1er cas de limite : Deux éléments d'électronégativité **très différente** réagissent entre eux : le plus électronégatif est capable **d'arracher complètement un électron** au moins électronégatif pour former une **paire d'ions** : on aura ce que l'on appelle une **liaison ionique**. (Exemple : le cas de NaCl)
- 2ème cas limite : Deux éléments d'électronégativité **très voisine ou identique** (→ Différence d'électronégativité faible voire nulle) réagissent entre eux : les électrons de liaison seront partagés équitablement entre les 2 atomes : on aura ce qu'on appelle une **liaison covalente** :
 - ➔ C'est le cas en général de la liaison entre **deux atomes du même élément non métallique**. La combinaison obtenue est une molécule ou macromolécule (*Exemple : diamant (carbone), le dioxygène O₂, le soufre S₈, le dichlore Cl₂*) → différence d'électronégativité nulle.
 - ➔ C'est le cas aussi de la liaison entre **2 atomes d'éléments voisins** dans la classification. La combinaison obtenue est une molécule ou une macromolécule (*cyanure d'hydrogène HCN, méthane CH₄, phosphine PH₃, les matières plastiques liaison C-C en majorité*) → Différence d'électronégativité très faible.
- Cas intermédiaire : Deux éléments d'électronégativité différente mais pas assez pour obtenir une véritable liaison ionique

Les électrons de liaison sont plutôt déplacés en direction de l'élément le plus électronégatif qui acquiert une **charge partielle négative** alors que l'électron le moins électronégatif acquiert une **charge partielle positive** : on parle de **liaison covalente polarisée** :



Ex : Le chlorure d'hydrogène (HCl) est covalent. Cependant, mis en présence d'un **solvant ionisant** (l'eau), la molécule se dissocie facilement en ions H⁺ et Cl⁻ (explication du caractère acide de sa solution aqueuse : l'acide chlorhydrique).

RECAPITULATIF :

1) Métal ($\chi < 2$) + métal ($\chi < 2$) $\Rightarrow$ **alliage métallique**

2) Non-métal ($\chi > 2$) + élément quelconque $\Rightarrow$ **liaison chimique**

- Si différence électronégativité **importante** $\rightarrow$ liaison **ionique**
- Si différence électronégativité **très faible** (proche zéro) $\rightarrow$ liaison **covalente**
- Si différence électronégativité **faible** $\rightarrow$ liaison **covalente polarisée**

Cas particulier de la liaison dative ou de coordination :

Il s'agit de cas où l'un des éléments est **incapable** par la suite d'un **déficit électronique** de participer à la mise en commun des électrons de liaison (doublets de liaison) :

- La colonne 3 du bloc p (moins de la moitié de la saturation 3/8 $\rightarrow$ colonne 13)

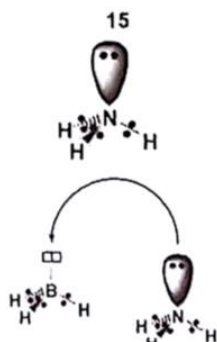
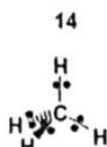
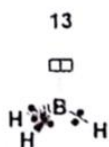
Les cations des éléments du groupe d (charge positive)

Ces éléments possèdent une électronégativité trop importante pour engager une liaison ionique avec la plupart des non-métaux. D'autre part, ils ne possèdent pas assez d'électrons pour les partager dans une liaison covalente.

$\Rightarrow$ La solution est le don (liaison dative) du doublet de liaison complet par un non-métal porteur d'un excédent électronique sous forme de **doublets libres** : éléments des **colonnes 15 (1 doublet), 16 (2 doublets) et 17 (3 doublets)**.

Exemple : atome d'azote donne le doublet à l'atome de bore. Atome d'azote remplit la lacune du proton.

Liaison dative : comparaison de l'effet du remplissage entre les colonnes 13, 14 et 15 :



$B(3e) + 3H(1e) = 6e \Rightarrow$ orbitale vide

$C(4e) + 4H(1e) = 8e \Rightarrow$ saturation

$N(5e) + 3H(1e) = 8e \Rightarrow 2e$ non liant

* Liaison dative = don d'un doublet au bore de la part de l'azote...

Cas particulier de la liaison dative ou de coordination :

Quelques exemples :

* L'ammoniac NH_3 : vraie molécule covalente :

$N = 5e^- \Rightarrow 3$ liaisons covalentes + 1 doublet libre

$3H = 3e^- \Rightarrow 3$ liaisons covalentes

* Formation de l'ion ammonium quaternaire NH_4^+

– Réaction : $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

– Déficit d'électron sur H^+ mais excès d'électrons (doublet libre) sur $N \Rightarrow$ liaison dative identique aux 3 liaisons covalentes déjà existantes...

