

COMPLEMENT - ELECTRONEGATIVITE

Dans cette fiche explicative, nous allons apprendre à expliquer la propriété chimique d'électronégativité.

L'électronégativité mesure la tendance d'un atome à attirer les électrons d'une liaison. Certains atomes ont des valeurs d'électronégativité relativement élevées, et ils sont susceptibles de capter une grande part de la densité électronique d'une liaison. D'autres atomes ont des valeurs d'électronégativité beaucoup plus faibles, et ils sont moins enclins à capter une quantité importante de densité électronique d'une liaison. L'image suivante montre comment l'atome de fluor fortement électronégatif capte la majorité de la densité électronique (nuage de couleur rouge à bleue) d'une liaison covalente hydrogène-fluorure.

Définition : L'électronégativité

L'électronégativité mesure la tendance d'un atome à attirer les électrons à partir d'une liaison chimique.

Linus Pauling a proposé une échelle d'électronégativité pour les éléments du tableau périodique qui dépend des énergies de dissociation des liaisons. Les chimistes peuvent utiliser les données de dissociation des liaisons pour différents composés homonucléaires et hétéronucléaires afin de déterminer les valeurs de différences d'électronégativité. Le processus est quelque peu compliqué et dépasse le cadre de cette fiche explicative. Nous devons juste nous rappeler que Pauling a trouvé un moyen astucieux d'utiliser les données de dissociation des liaisons pour déterminer les valeurs de différences d'électronégativité. La figure suivante représente le tableau périodique avec les nombres correspondant à l'électronégativité dans l'échelle de Pauling. Il est important de noter qu'il n'y a pas de données pour certains éléments des gaz nobles et pour plusieurs des éléments les plus récemment découverts. Les données ne sont disponibles pour aucun des trois atomes de gaz noble les plus légers, et il n'y a pas non plus de données pour les éléments les plus lourds et les moins stables qui forment la ligne du bas dans le tableau périodique.

Les valeurs d'électronégativité augmentent généralement lorsque nous nous déplaçons du côté gauche du tableau périodique vers le côté droit, et elles augmentent également lorsque nous nous déplaçons du bas du tableau vers le haut. Les éléments du groupe 17 ont tendance à avoir une électronégativité relativement forte, et les éléments du groupe 1 une électronégativité relativement faible. Les éléments de la période 1 et 2 ont tendance à avoir une valeur d'électronégativité relativement élevée, et les éléments de la période 6 une valeur d'électronégativité relativement faible.

Le francium et le césium se trouvent dans le coin inférieur gauche du tableau périodique, et ils ont les valeurs d'électronégativité les plus basses de tous les éléments chimiques. Le césium a la plus faible valeur d'électronégativité enregistrée actuellement, et il est prédit que le francium a une valeur d'électronégativité tout aussi faible ou légèrement supérieure. C'est difficile à prouver car les scientifiques ne peuvent pas isoler suffisamment de francium pour déterminer la valeur de son électronégativité de façon définitive. Son électronégativité peut seulement être estimée en utilisant des données connues sur l'énergie d'ionisation. Le fluor se trouve près du coin supérieur droit du tableau périodique et, actuellement, il a la valeur d'électronégativité de Pauling mesurée la plus élevée. Les valeurs d'électronégativité de Pauling de l'hélium et du néon pourraient être exceptionnellement élevées, mais cela n'a pas été démontré. Les scientifiques ne peuvent pas obtenir les données de dissociation de liaison dont ils ont besoin pour déterminer l'électronégativité de Pauling de l'hélium, du néon ou de l'argon. Cette incapacité à quantifier l'électronégativité de Pauling pour les trois atomes de gaz noble les plus légers sera expliquée dans les deux prochains paragraphes.

Exemple 1: Identifier les éléments qui ont les valeurs d'électronégativité les plus élevées

Quelle lettre correspond aux éléments du tableau périodique qui sont les plus électro-négatifs ?

Réponse

Les valeurs d'électronégativité mesurent la tendance d'un atome à attirer les électrons à partir d'une liaison chimique. Les valeurs d'électronégativité selon Pauling augmentent généralement lorsque nous nous déplaçons du côté gauche du tableau périodique vers le côté droit et du bas du tableau périodique vers le haut. La figure utilise quatre lettres pour représenter ce qu'on pourrait appeler les quatre coins du tableau périodique des éléments. A et B sont utilisés pour représenter les coins en haut à gauche et en haut à droite du tableau périodique, et C et D pour représenter les coins en bas à gauche et en bas à droite. La lettre B doit indiquer l'emplacement des éléments qui ont la plus grande valeur d'électronégativité de Pauling, car c'est à la fois en haut du tableau périodique et loin sur le côté droit du tableau périodique.

Les valeurs d'électronégativité selon Pauling quantifient la tendance d'un atome à attirer les électrons d'une liaison. La plupart des atomes ont une couche de valence incomplète, et ils captent les électrons de liaison pour avoir huit électrons de valence et la même configuration électronique que le gaz noble le plus proche.

Les éléments des gaz nobles ont déjà des configurations électroniques stables, et ils n'ont pas tendance à former des composés polyatomiques à température ambiante et à la pression atmosphérique. L'hélium a tendance à rester complètement non lié si la pression est maintenue au-dessous de 1 gigapascal. Le néon a tendance à former uniquement des molécules dites de van der Waals. L'argon a tendance à ne former des hydrures diatomiques instables que suivant des processus intenses d'irradiation. Les trois gaz nobles les plus légers ne forment pas de liaisons chimiques conventionnelles dans les conditions standards, et les chimistes ne peuvent pas obtenir les données de dissociation des liaisons dont ils ont besoin pour quantifier la valeur de leur électronégativité de Pauling.

Exemple 2: Comprendre pourquoi certains éléments des gaz nobles n'ont pas de valeur d'électronégativité

Pourquoi n'existe-t-il pas de valeurs dans l'échelle d'électronégativité de Pauling pour l'argon, le néon et l'hélium ?

- A. Ces gaz nobles ont une trop grande densité électronique.
- B. Ces gaz nobles sont des éléments synthétiques et n'existent pas en quantités suffisamment importantes pour être mesurées.
- C. Ces gaz nobles ont besoin de trop d'énergie pour être ionisés.
- D. Ces gaz nobles ne forment pas de liaison ; par conséquent, aucune donnée sur l'énergie de dissociation des liaisons n'est disponible.
- E. Ces gaz nobles existent sous forme d'atomes électriquement neutres.

Réponse

Linus Pauling a proposé une échelle d'électronégativité pour les éléments chimiques qui est basée sur la valeur des énergies de dissociation des liaisons. Les chimistes doivent obtenir les données de dissociation des liaisons pour différents composés homonucléaires et hétéronucléaires s'ils veulent déterminer les valeurs de différences d'électronégativité. Les valeurs de différences d'électronégativité peuvent ensuite être traitées pour déterminer les valeurs de l'électronégativité de Pauling pour des éléments chimiques individuels. Les trois gaz nobles les plus légers ne forment pas de liaisons chimiques conventionnelles dans les conditions standards, et les chimistes ne peuvent pas obtenir les données de dissociation des liaisons nécessaires pour quantifier les valeurs de leur électronégativité de Pauling. Cela explique pourquoi certains des éléments des gaz nobles n'ont pas de valeur d'électronégativité de Pauling indiquées dans les tableaux périodiques normaux ou dans les tables d'électronégativité de Pauling. Ces affirmations sont résumées assez succinctement dans la réponse D.

Les valeurs d'électronégativité ont tendance à augmenter sur une période avec le numéro atomique. Les éléments du côté droit d'une période ont un numéro atomique plus élevé et une charge nucléaire effective plus élevée (Z_{eff}). Cela signifie qu'ils ont tendance à avoir des atomes plus petits. Des atomes plus petits sont plus efficaces pour « tirer » les électrons de valence des liaisons chimiques.

Les valeurs d'électronégativité tendent à augmenter vers le haut d'un groupe. Les éléments au sommet d'un groupe ont un nombre inférieur d'électrons de cœur et ils ont tendance à avoir un rayon atomique plus petit. Les éléments au sommet d'un groupe ont des valeurs d'électronégativité relativement élevées car ils sont petits et les atomes plus petits sont très efficaces pour « tirer » les électrons des liaisons chimiques.

Les valeurs d'électronégativité sont liées aux valeurs de l'énergie de première ionisation, car les deux paramètres atomiques dépendent des rayons atomiques et de la charge nucléaire effective. Les deux paramètres atomiques ont tendance à être grands lorsque les éléments ont de petits

atomes et une charge nucléaire effective élevée. Ceci explique pourquoi l'électronégativité et l'énergie de première ionisation ont tendance à augmenter de manière similaire du coin inférieur gauche coin supérieur droit du tableau périodique. Des comparaisons similaires peuvent être faites entre les paramètres d'électronégativité et d'affinité électronique. Ces deux paramètres atomiques ont tendance à augmenter vers le coin supérieur droit du tableau périodique, car ils dépendent tous deux des rayons atomiques et de la charge nucléaire effective. Les paramètres d'électronégativité et d'affinité électronique ont tendance à être élevés lorsque les éléments ont de petits atomes et une charge nucléaire effective élevée.

Exemple 3: Identifier quel élément a une électronégativité similaire à celle de l'aluminium

Quel élément du groupe 2 est susceptible d'avoir une électronégativité similaire à celle de l'aluminium ?

- A. le béryllium
- B. le calcium
- C. le strontium
- D. le baryum
- E. le magnésium

Réponse

Les valeurs d'électronégativité ont tendance à augmenter sur une période avec le numéro atomique. Les valeurs d'électronégativité tendent également à augmenter vers le haut d'un groupe. Cela signifie que les valeurs d'électronégativité ont tendance à augmenter à mesure que nous nous déplaçons du bas à gauche du tableau périodique vers le haut à droite. L'image suivante montre le tableau périodique des éléments.

Il est clair que l'aluminium est un élément du groupe 13 que l'on trouve dans la troisième rangée du tableau périodique. Les éléments devraient avoir la même électronégativité ou une électronégativité semblable à celle de l'aluminium s'ils sont proches de celui-ci dans le tableau périodique. Les éléments devraient avoir une valeur d'électronégativité beaucoup plus faible que l'aluminium s'ils sont juste à côté ou à proximité du césium ou du francium.

La liste indique cinq éléments du groupe 2 du tableau périodique. Le béryllium et le magnésium sont relativement proches de l'aluminium, mais les autres possibilités ne le sont pas. Les autres possibilités dans la liste peuvent être écartées car elles sont trop proches du césium et du francium.

La valeur de l'électronégativité du béryllium devrait être légèrement supérieure à celle du magnésium, car le béryllium est situé juste au-dessus du magnésium dans le tableau périodique. L'aluminium devrait avoir une valeur d'électronégativité légèrement plus élevée que le magnésium, car il se situe en réalité juste à la droite du magnésium. L'aluminium et le béryllium doivent avoir les valeurs d'électronégativité les plus similaires, car ils ont tous deux une valeur d'électronégativité légèrement supérieure à celle du magnésium. Ce raisonnement peut être utilisé pour déterminer que la bonne réponse à cette question est la A.

L'échelle d'électronégativité de Pauling peut être utilisée pour comprendre pourquoi certains atomes forment des composés moléculaires simples et d'autres atomes forment des réseaux ioniques géants beaucoup plus grands et plus élaborés. Le type de liaison est déterminé à partir des valeurs absolues de différence d'électronégativité.

Les composés sont généralement liés par covalence lorsqu'ils contiennent des éléments ayant des valeurs d'électronégativité identiques ou très similaires. Les composés sont presque toujours liés ioniquement lorsqu'ils contiennent un élément métallique qui a une valeur d'électronégativité très faible et un autre élément non métallique qui a une valeur d'électronégativité beaucoup plus élevée.

Définition : Valeur absolue des différences d'électronégativité (Δx)

La valeur absolue de la différence d'électronégativité peut être définie telle que $\Delta x = |x_1 - x_2|$, où x_1 et x_2 sont les valeurs d'électronégativité de deux éléments liés chimiquement.

Type de liaison	Différence d'électronégativité	Exemples
Covalente pure	0	Dihydrogène gazeux (H) ₂
Covalente non polaire	Inférieure à 0,4	Méthane (CH) ₄
Covalente polaire	Entre 0,4 et 1,7	Fluorure d'hydrogène (HF)
Ionique	Supérieure à 1,7	Fluorure de sodium (NaF)

Les composés sont généralement liés par covalence lorsque la différence entre les valeurs de l'électronégativité est inférieure à 1,7 et par interaction ionique lorsque la différence entre les valeurs de l'électronégativité est supérieure à 1,7. La valeur absolue de la différence d'électronégativité peut même être utilisée pour comprendre pourquoi des composés moléculaires simples forment parfois des molécules non polaires et parfois des molécules polaires. Les composés forment généralement des composés covalents non polaires si la différence entre les valeurs d'électronégativité est inférieure à 0,4. Les composés forment généralement des composés covalents polaires si la différence entre les valeurs d'électronégativité est supérieure à 0,4 mais inférieure à 1,7.

Exemple 4: Prédire le type de liaison formé entre deux éléments différents

La différence d'électronégativité entre deux atomes d'éléments différents est de 0,2, en utilisant les valeurs de l'échelle de Pauling. Quel type de liaison est susceptible de se former entre ces deux atomes lors d'une réaction chimique ?

- A. une liaison covalente non polarisée
- B. une liaison polarisée
- C. une liaison ionique

Réponse

La valeur absolue de la différence d'électronégativité peut être définie grâce à l'équation $\delta x = |x_1 - x_2|$, où x_1 et x_2 sont les valeurs d'électronégativité de deux éléments liés chimiquement. Les composés ont tendance à être liés par covalence lorsque δx est inférieure à 1,7 et de manière ionique lorsque δx est supérieure à 1,7. La valeur absolue de la différence d'électronégativité peut également être utilisée pour déterminer si les paires d'électrons liantes sont partagées de manière égale entre des atomes liés par covalence ou non. Les composés tendent à former des liaisons covalentes non polarisées lorsque δx est inférieure à 0,4 et des liaisons covalentes polarisées lorsque δx est supérieure à 0,4 mais aussi inférieure à 1,7.

La question parle de deux atomes dont la différence d'électronégativité a une valeur absolue qui est inférieure à 0,4. Elle parle de deux atomes dont la différence d'électronégativité a une valeur absolue qui est égale à 0,2. On peut s'attendre à ce que les deux atomes forment une liaison covalente non polarisée, car $\delta x < 0,4$. Les affirmations précédentes peuvent être utilisées pour déterminer que la bonne réponse à cette question est la A.

Les chimistes peuvent examiner les valeurs d'électronégativité de deux éléments qui réagissent pour prédire le type de produit chimique pouvant être formé. Par exemple, le sodium a une valeur d'électronégativité de 0,93, et le chlore a une valeur d'électronégativité de 3,16. La valeur absolue de la différence d'électronégativité est de 2,23 pour le composé formé par le sodium et le chlore, car $\delta x = |x_1 - x_2| = 2,23$ quand $x_1 = 3,16$ et $x_2 = 0,93$. La valeur de 2,23 est très supérieure au seuil de 1,70 pour les composés covalents. Cela suggère que les atomes de sodium et de chlore doivent réagir ensemble et former un sel ionique qui devrait s'appeler chlorure de sodium (NaCl).

Exemple 5: Déterminer quel système a la plus grande différence d'électronégativité

Laquelle des molécules diatomiques suivantes est susceptible d'avoir la plus grande différence d'électronégativité entre ses atomes ?

- A. HBr
- B. O₂
- C. CO
- D. CsF
- E. HF

Réponse

La différence des valeurs d'électronégativité est déterminée par l'équation $\delta x = |x_1 - x_2|$, où x_1 et x_2 sont les valeurs d'électronégativité de deux éléments liés chimiquement. L'option B est la molécule de dioxygène (O₂). L'option B ne peut pas être la bonne réponse à cette question, car les molécules de dioxygène contiennent deux atomes qui ont des valeurs d'électronégativité identiques. L'option C est la molécule de monoxyde de carbone (CO). L'option C ne peut pas être la bonne réponse à cette

question, car les molécules de monoxyde de carbone (CO) contiennent du carbone et de l'oxygène. Le carbone et l'oxygène sont tous deux des éléments non métalliques et ils sont tous deux des éléments de la période 2. Ils devraient avoir des valeurs d'électronégativité très similaires. L'option A est la molécule de bromure d'hydrogène (HBr) et l'option E est la molécule de fluorure d'hydrogène (HF). L'option A peut être écartée par comparaison avec l'option E. Le fluorure d'hydrogène et le bromure d'hydrogène sont tous deux des halogénures d'hydrogène, mais le fluorure d'hydrogène contient l'élément fluor fortement électronégatif et le bromure d'hydrogène contient l'élément brome beaucoup moins électronégatif. On peut s'attendre à ce que le fluorure d'hydrogène ait la plus grande valeur de δx car il contient l'halogène le plus fortement électronégatif. L'option D est la molécule de fluorure de césium (CsF). L'option E peut être écartée par comparaison avec l'option D. Le fluorure d'hydrogène et le fluorure de césium contiennent tous deux l'atome de fluor fortement électronégatif, mais le fluor est lié au césium dans le fluorure de césium, et il est lié à l'hydrogène dans le fluorure d'hydrogène. Le césium a une valeur d'électronégativité beaucoup plus faible que l'hydrogène, car il est beaucoup plus proche du coin inférieur gauche du tableau périodique. Le fluorure de césium doit avoir la valeur de δx la plus grande parce que le césium a une valeur d'électronégativité beaucoup plus faible que l'hydrogène. Ce raisonnement indique que le fluorure de césium doit être la bonne réponse à cette question. On peut conclure que l'option D est la bonne réponse.

La section suivante montre comment on peut déterminer la réponse d'une manière différente. Elle montre comment la réponse peut être déterminée en calculant directement les valeurs correspondantes à la différence d'électronégativité avec la formule $\delta x = |x - x'|$. Le tableau suivant indique les valeurs d'électronégativité de Pauling nécessaires pour déterminer la valeur δx pour tous les composés énumérés.

Élément	Electronégativité de Pauling
F	3,98
O	3,44
Br	2,96
C	2,55
H	2,20
Cs	0,79

Ces données peuvent être trouvées dans la première figure ci-dessous :

La valeur absolue de la différence d'électronégativité est déterminée avec la formule $\delta x = |x - x'|$.

Le premier calcul δx correspond au bromure d'hydrogène (HBr). Le bromure d'hydrogène a une valeur δx de 0,76 car $\delta x = 0,76$ quand $x = 2,96$ et $x = 2,20$. Le deuxième calcul δx correspond au dioxygène (O)₂. Le dioxygène a une valeur δx de 0,00 car $\delta x = 0,00$ quand $x = 3,44$ et $x = 3,44$. Le troisième calcul δx correspond au monoxyde de carbone (CO). Le monoxyde de carbone a une valeur δx de 0,89 car $\delta x = 0,89$ quand $x = 3,44$ et $x = 2,55$. Le quatrième calcul δx correspond au fluorure de césium (CsF). Le fluorure de césium a une valeur δx de 3,19

car $\delta x = 3,19$ quand $x = 3,98$ et $x = 0,79$. Le cinquième calcul δx correspond au fluorure d'hydrogène (HF). Le fluorure d'hydrogène a une valeur δx de 1,78 car $\delta x = 1,78$ quand $x = 3,98$ et $x = 2,20$. Ces calculs peuvent être comparés entre eux pour déterminer que le fluorure de césium a la valeur absolue de la différence d'électronégativité la plus élevée. Deux sortes de raisonnements différents ont été appliqués ici pour montrer que l'option D est la bonne réponse à cette question.

Résumons ce qui a été appris dans cette fiche explicative concernant l'électronégativité.

Points clés

- L'électronégativité mesure la tendance d'un atome à attirer une paire d'électrons à partir d'une liaison chimique.
- Les valeurs d'électronégativité ont tendance à augmenter sur une période avec le nombre atomique, car les éléments les plus à droite ont des atomes plus petits que les éléments à leur gauche.
- Les valeurs d'électronégativité tendent à augmenter vers le haut d'un groupe, car les éléments près du haut du tableau périodique sont petits et les éléments près du bas sont gros.
- Les gaz nobles ont certaines des configurations électroniques les plus stables, et certains d'entre eux n'ont pas de valeur d'électronégativité.
- Le type de liaison est inextricablement lié à la différence absolue des valeurs d'électronégativité.
- Deux éléments auront tendance à former des composés ioniques si la valeur absolue de la différence d'électronégativité est supérieure à 1,7.
- Deux éléments auront tendance à former des composés covalents non polaires si la valeur absolue de la différence d'électronégativité est inférieure à 0,4.
- Deux éléments auront tendance à former des composés covalents polaires si la valeur absolue de la différence d'électronégativité est comprise entre 0,4 et 1,7.