

De la structure des entités chimiques à leur propriétés physiques macroscopiques

Chapitre C1

Electronégativité

Définition : Electronégativité

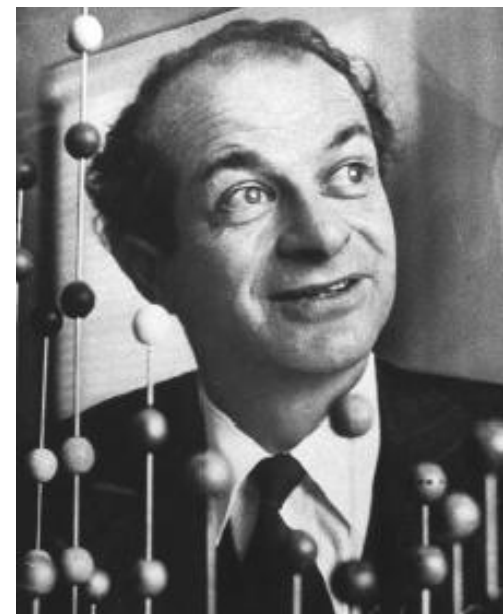
L'**électronégativité** est une grandeur sans dimension, notée χ , qui caractérise la **tendance d'un élément à attirer les électrons dans une liaison chimique**.

Plus l'électronégativité χ est grande, plus les électrons auront tendance à se rapprocher de l'élément lors de la création d'une liaison chimique avec un autre élément.

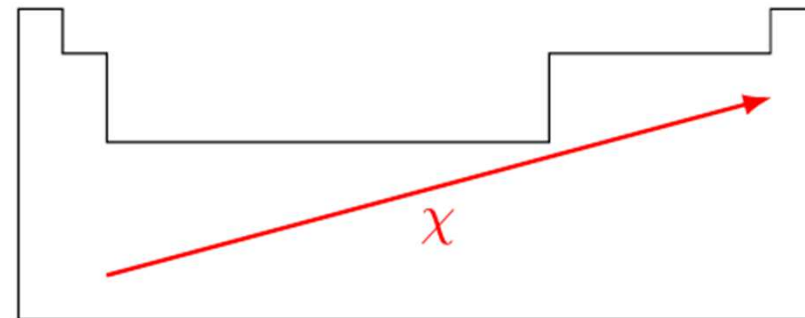
L'électronégativité croît lorsqu'on se déplace de gauche à droite et de bas en haut dans la classification périodique des éléments (exceptés H et He).

Élément le plus électronégatif (en haut à droite) : Fluor F ($\chi(\text{F}) = 4,0$), puis l'oxygène, puis le chlore.

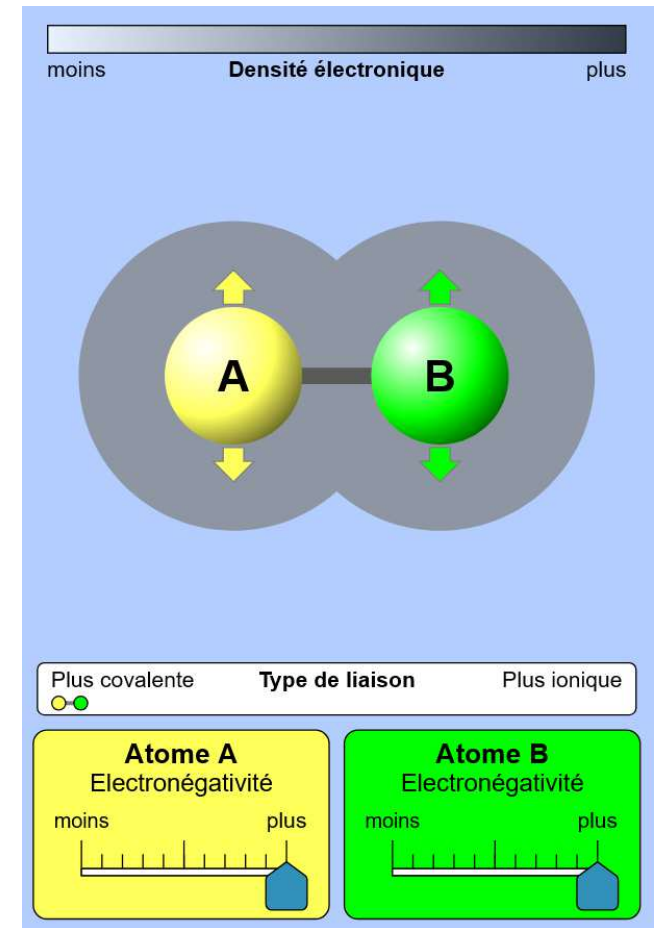
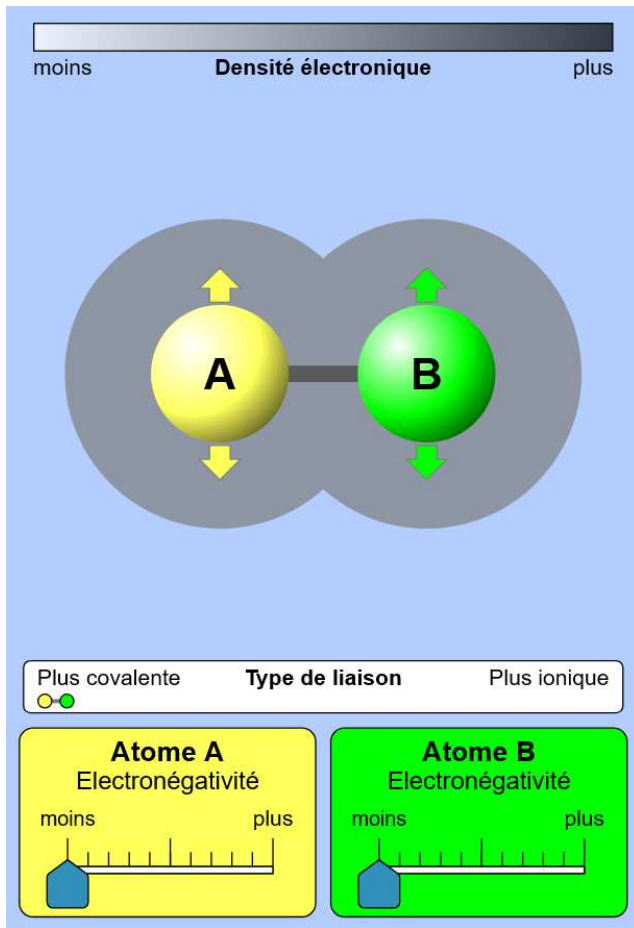
Élément le moins électronégatif (en bas à gauche) : Francium Fr ($\chi(\text{Fr}) = 0,7$)



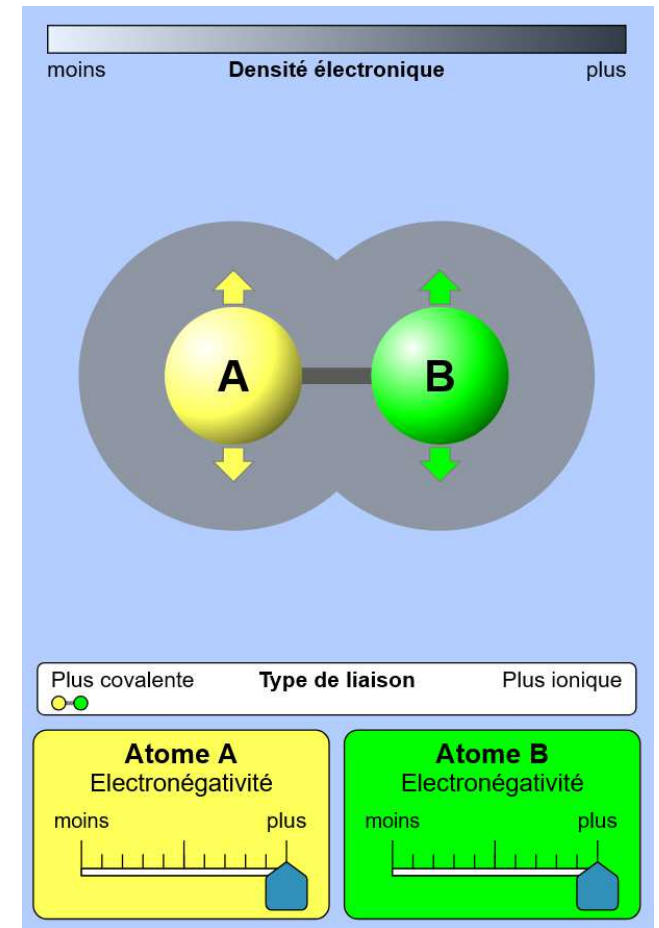
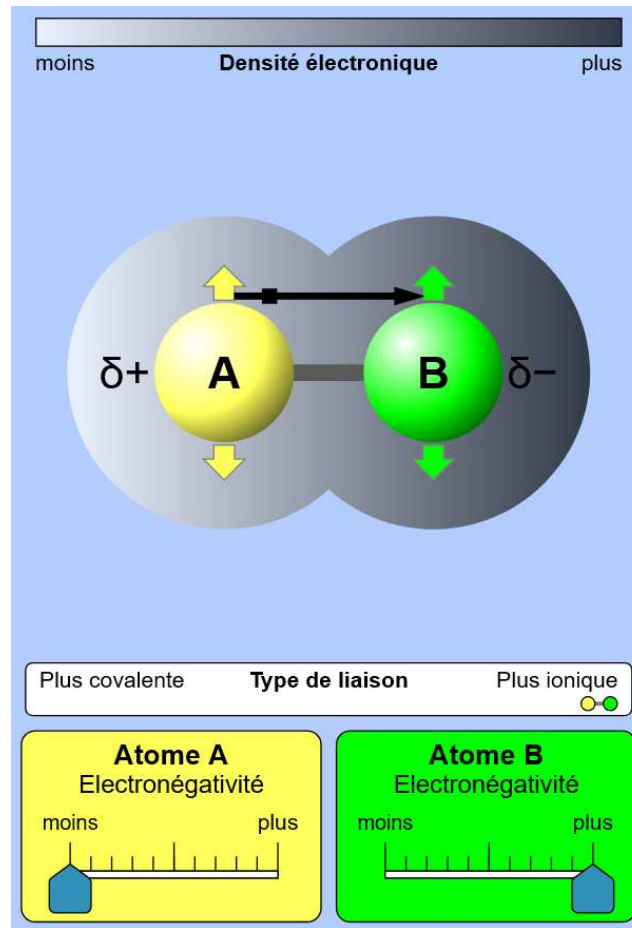
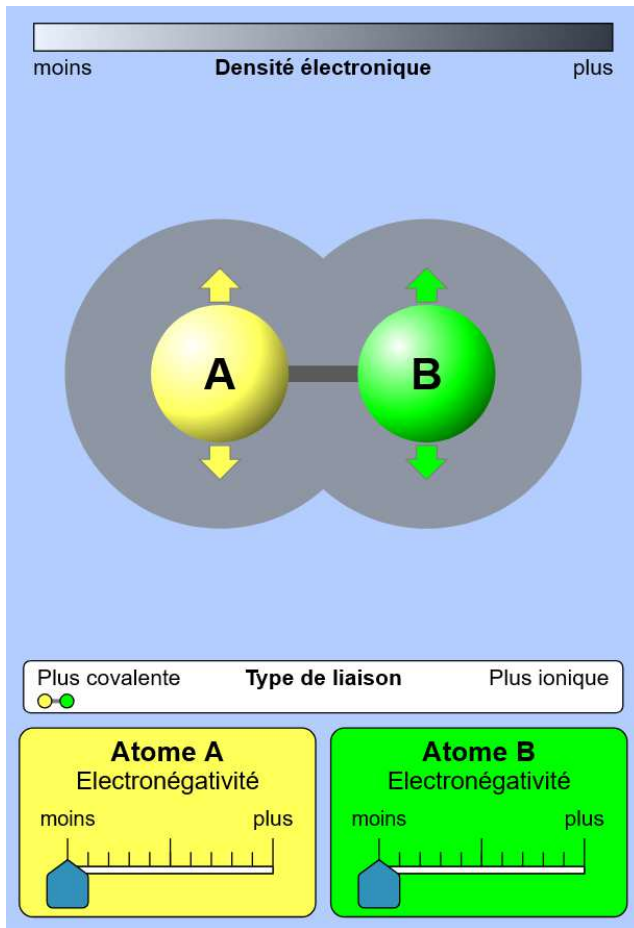
Linus Pauling
(1901 – 1994)



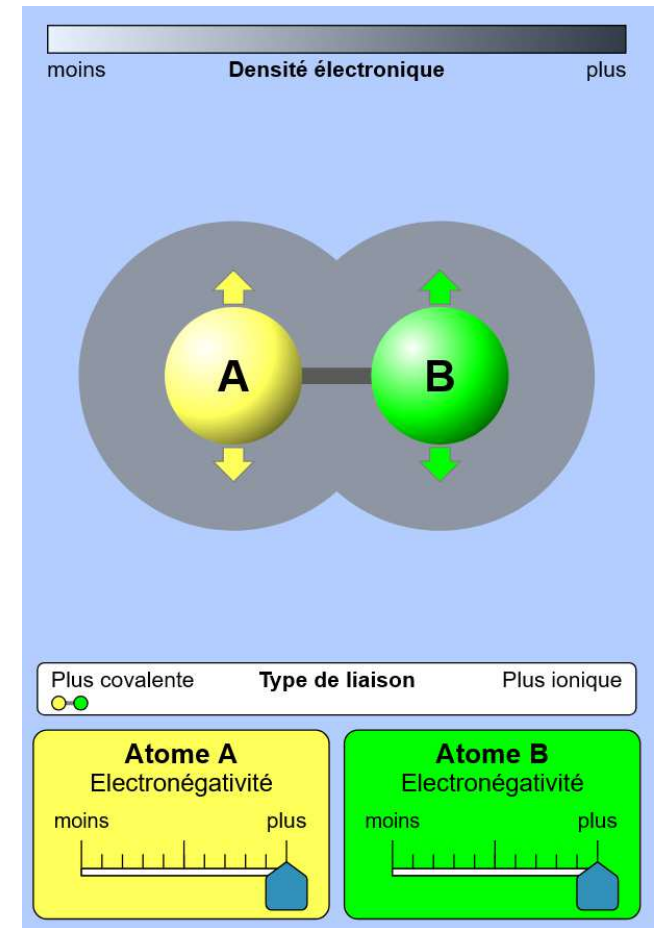
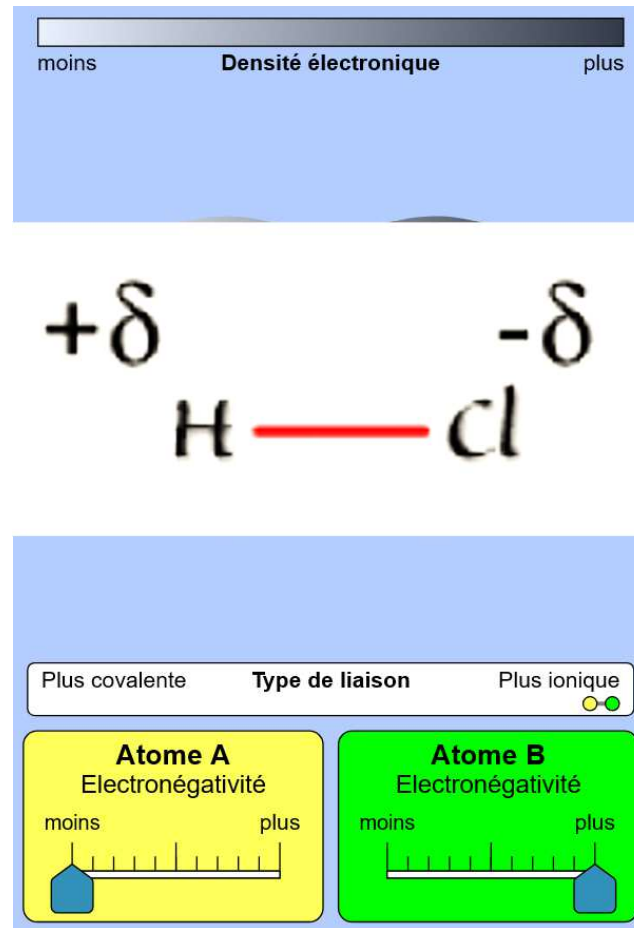
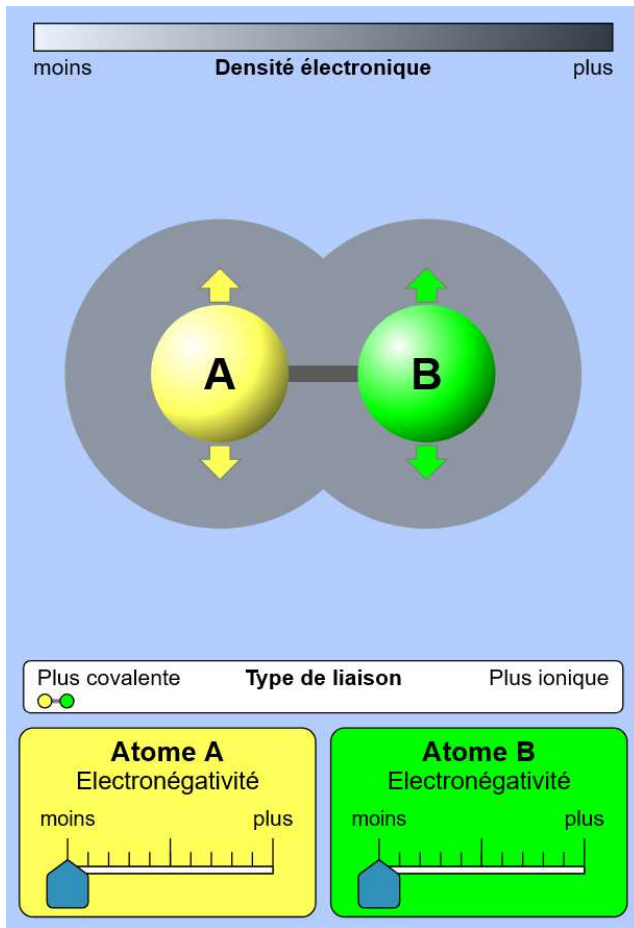
Electronégativité



Electronégativité



Electronégativité

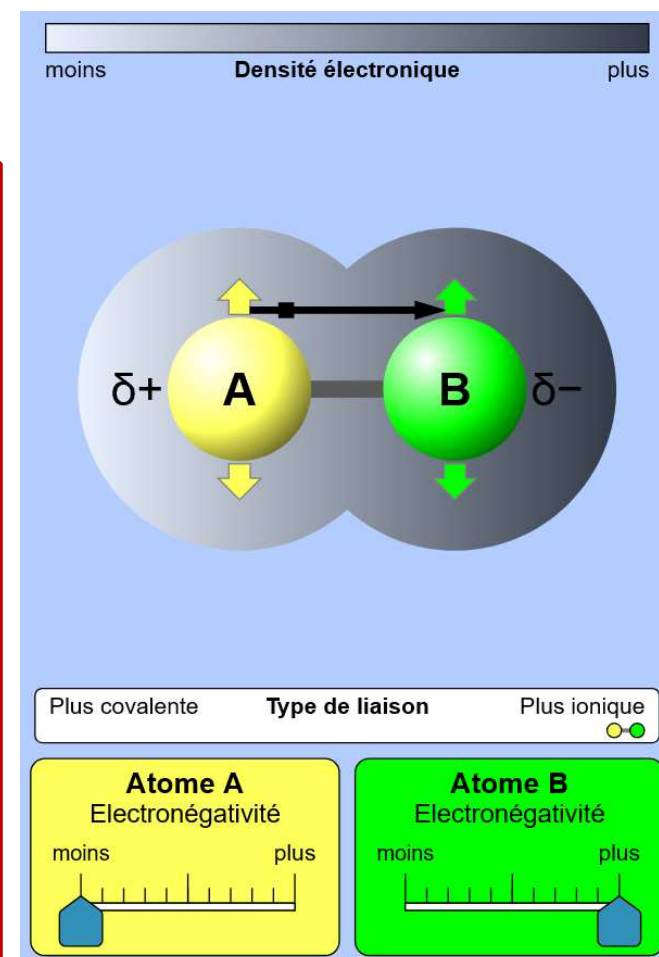


Polarisation de la liaison

Définition : Différence d'électronégativité et liaison polarisée

En fonction de la **différence d'électronégativité** entre les atomes, la liaison interatomique varie entre deux extrêmes :

- quand la différence d'électronégativité est nulle ou très faible (typiquement, inférieure ou égale à 0,4 sur l'échelle de Pauling), les charges partielles sont nulles ($\delta = 0$) et la **liaison est apolaire** : le doublet électronique est réparti équitablement entre les atomes ;
- quand la différence d'électronégativité est intermédiaire (entre 0,4 et 1,7), la **liaison est qualifiée de covalente polarisée** ;
- quand la différence d'électronégativité est très grande (typiquement, supérieure à 1,7), les charges partielles deviennent formelles ($\delta = 1$), la liaison perd de son caractère covalent pour tendre vers une **liaison ionique pure** : les atomes ne partagent plus un doublet, mais s'ionisent pour prendre une configuration de gaz noble, le moins électronégatif cédant un ou plusieurs électrons au plus électronégatif.



Polarisation de la liaison : Moment dipolaire permanent

Définition : Moment dipolaire d'une liaison

Une liaison polarisée possède un **moment dipolaire permanent** $\vec{\mu}$ tel que :

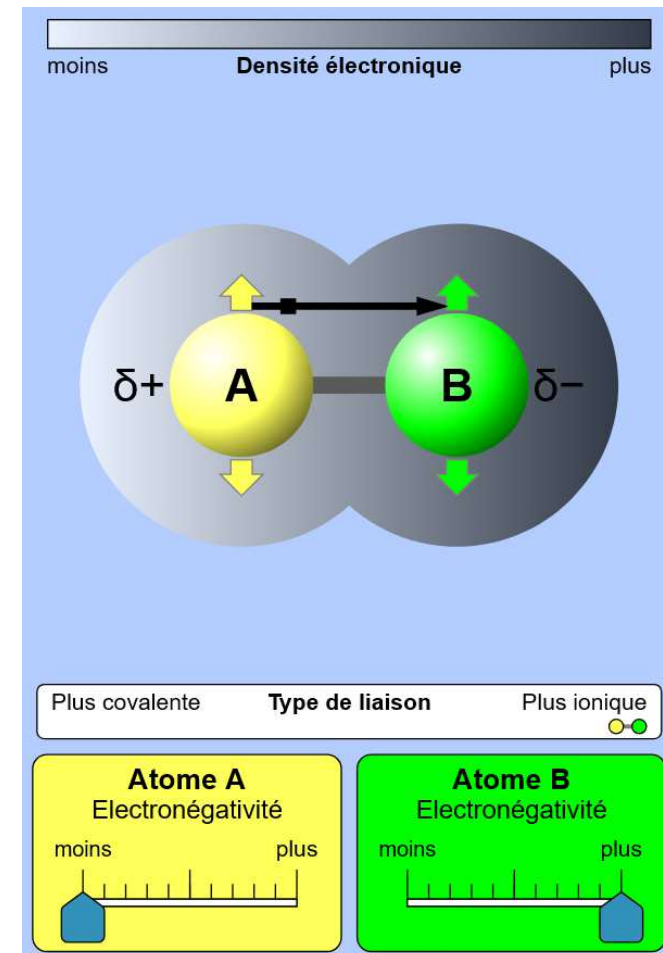
$$\vec{\mu} = \delta \cdot e \cdot \overrightarrow{G_- G_+}$$

où G_- est la position de l'atome portant la charge δ^- et G_+ celle de l'atome portant la charge δ^+ .

L'unité SI du moment dipolaire μ est le coulomb.mètre (C.m) (unité usuelle : le debye (D) avec $1 D = 1/3.10^{-29}$ C.m)

Plus la différence d'électronégativité entre les deux atomes liés est grande, plus le moment dipolaire permanent de la liaison est grand.

⚠ Simulation erronée : le moment dipolaire est dans l'autre sens !



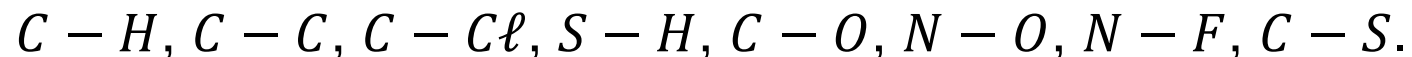
Polarisation de la liaison

Savoir-faire 6 : Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu

Données : Electronégativité (échelle de Pauling)

$$\chi(H) = 2,2 ; \chi(C) = 2,6 ; \chi(N) = 3,0 ; \chi(O) = 3,4 ; \chi(F) = 4,0 ; \chi(S) = 2,6 ; \chi(Cl) = 3,2.$$

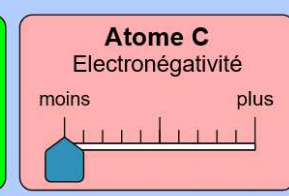
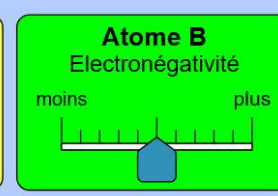
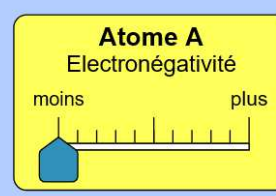
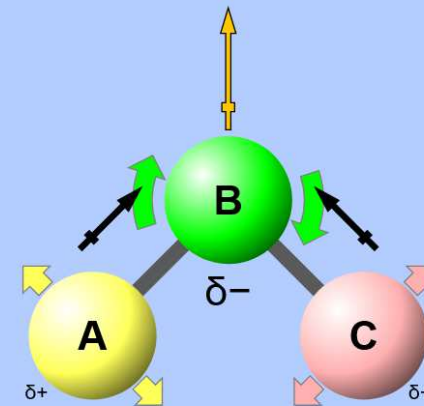
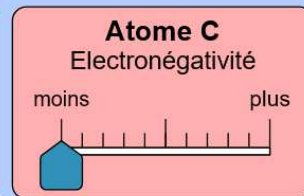
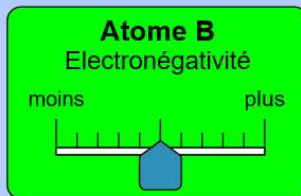
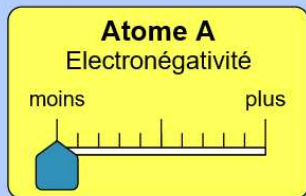
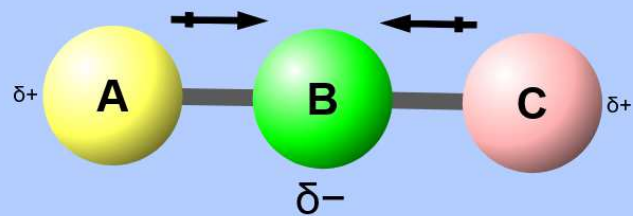
1. Déterminer si les liaisons suivantes sont polarisées :



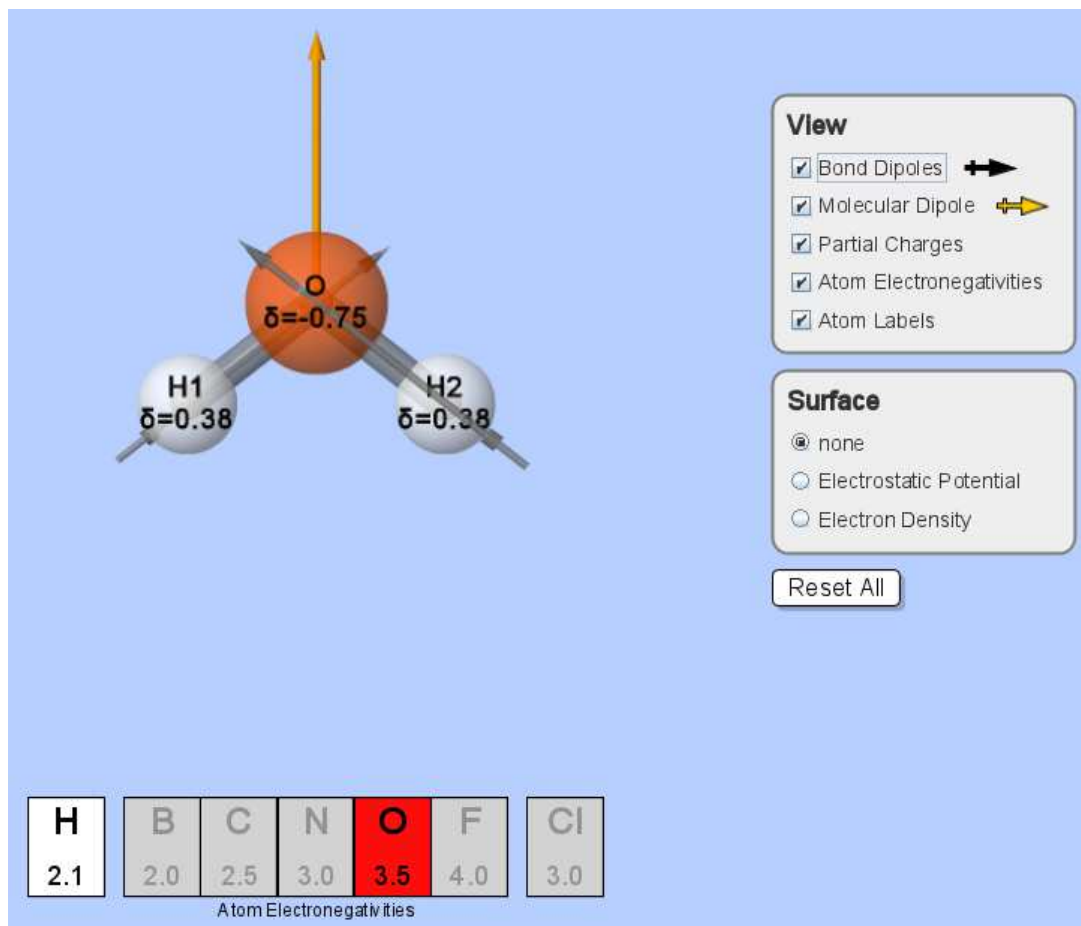
Molécules polaires et apolaires : importance de la géométrie

Méthode : Moment dipolaire d'une molécule

Le *moment dipolaire permanent total* de la molécule s'obtient en additionnant vectoriellement les moments dipolaires de chaque liaison. La géométrie de la molécule intervient donc sur sa valeur.



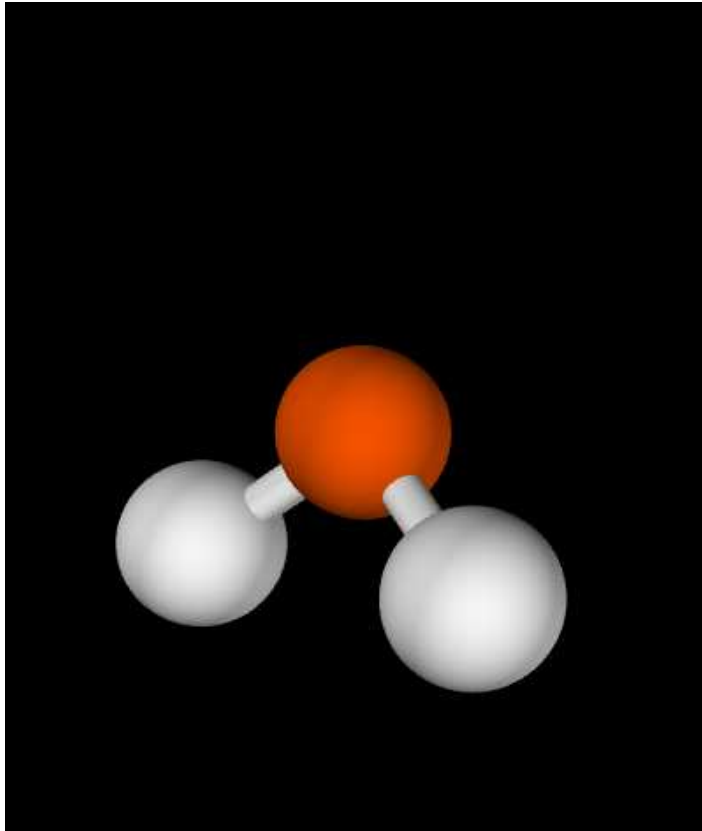
Molécules polaires et apolaires : exemple de l'eau



Définition : Molécule polaire vs. Molécule apolaire

- Si le moment dipolaire total n'est pas nul, la molécule est dite ***polaire***.
- Si le moment dipolaire total est nul, la molécule est dite ***apolaire***.

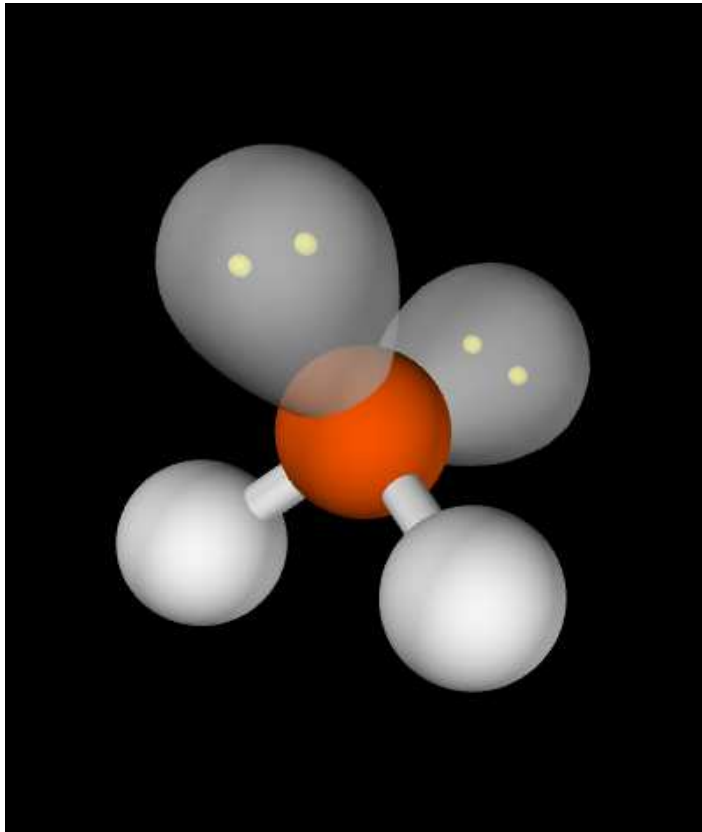
Molécules polaires et apolaires : exemple de l'eau



Loi : Géométrie des molécules

Les molécules adoptent la géométrie qui minimise les interactions entre les charges de même signe. Cette configuration minimise l'énergie électrostatique des molécules.

Molécules polaires et apolaires : exemple de l'eau



Loi : Géométrie des molécules

Les molécules adoptent la géométrie qui minimise les interactions entre les charges de même signe. Cette configuration minimise l'énergie électrostatique des molécules.

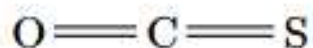
Déterminer la polarité de molécules

Savoir-faire 7 : Déterminer la polarité de molécules

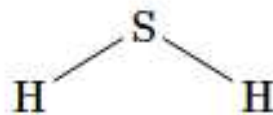
1. Préciser la direction et le sens du moment dipolaire de chacune des molécules suivantes (analyse qualitative).

Pour schématiser la géométrie de la molécule, seuls les doublets liants ont été représentés (représentation de Cram), en omettant les éventuels doublets non liants et les lacunes électroniques.

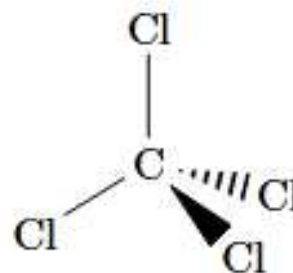
1 - OCS



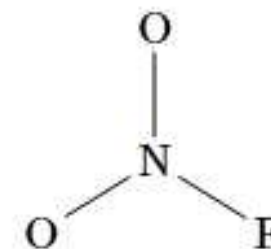
2 - H₂S



3 - CCl₄



4 - NO₂F



Polarisabilité

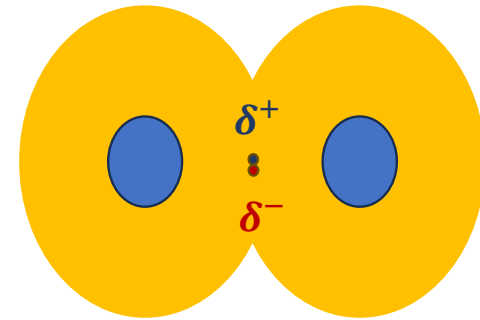
Définition : Polarisabilité

Une molécule soumise à un champ électrique \vec{E} se polarise.

Le **moment dipolaire induit** est donné par : $\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$ où α est la **polarisabilité** de la molécule qui s'exprime en $C.V^{-1}.m^2$.

La polarisabilité représente donc la capacité de déformation du nuage électronique d'une molécule.

Sans champ électrique extérieur



Polarisabilité

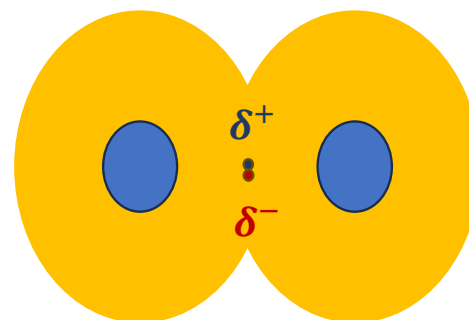
Définition : Polarisabilité

Une molécule soumise à un champ électrique \vec{E} se polarise.

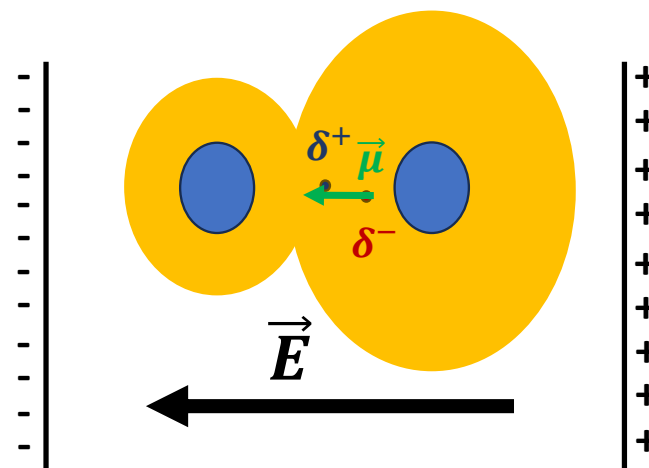
Le **moment dipolaire induit** est donné par : $\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$ où α est la **polarisabilité** de la molécule qui s'exprime en $C.V^{-1}.m^2$.

La polarisabilité représente donc la capacité de déformation du nuage électronique d'une molécule.

Sans champ électrique extérieur



Avec champ électrique extérieur



Polarisabilité

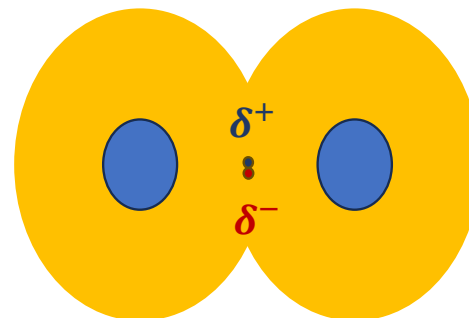
Définition : Polarisabilité

Une molécule soumise à un champ électrique \vec{E} se polarise.

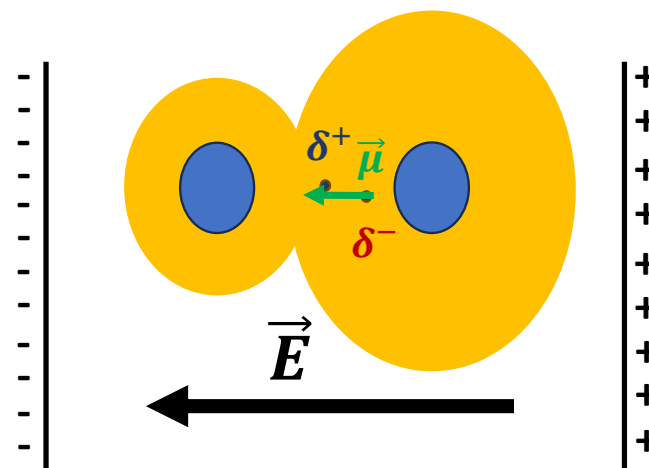
Le **moment dipolaire induit** est donné par : $\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}$ où α est la **polarisabilité** de la molécule qui s'exprime en $C.V^{-1}.m^2$.

La polarisabilité représente donc la capacité de déformation du nuage électronique d'une molécule.

Sans champ électrique extérieur



Avec champ électrique extérieur



Plus une molécule est volumineuse, plus la polarisabilité est importante.

Interactions intermoléculaires : Liaisons de Van der Waals

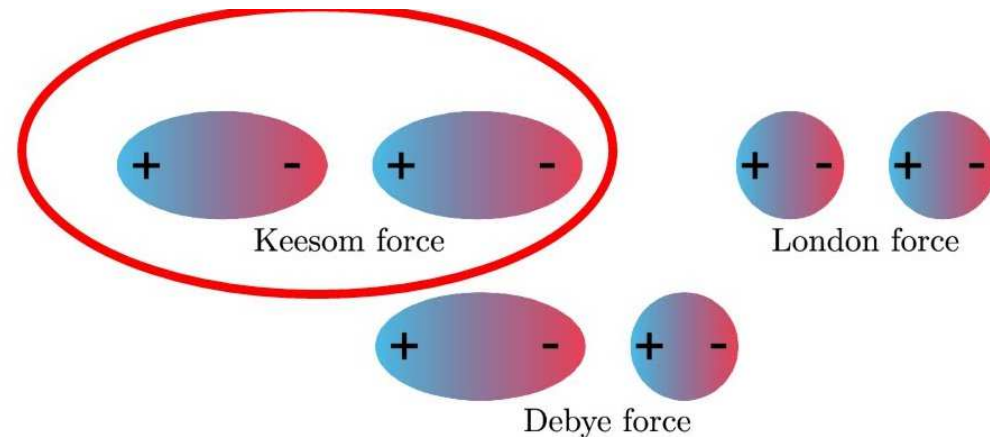
Définition : Liaisons de Van der Waals

Les liaisons de Van der Waals peuvent être de trois natures (non exclusives) selon la nature du moment dipolaire :

- des **liaisons de Keesom** entre deux molécules polaires (dipôles permanent) ;
- des **liaisons de Debye** entre une molécule polaire (dipôle permanent) et un dipôle induit (possiblement une molécule initialement apolaire) ;
- des **liaisons de London** entre un dipôle instantané (moment dipolaire aléatoire apparaissant y compris sur des molécules apolaires) et un dipôle induit (peut-être une molécule initialement apolaire).

L'**énergie** d'une liaison de Van der Waals est plus faible qu'une énergie de liaison covalente :

$$E_{vdw} \cong 1 - 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Interactions intermoléculaires : Liaisons de Van der Waals

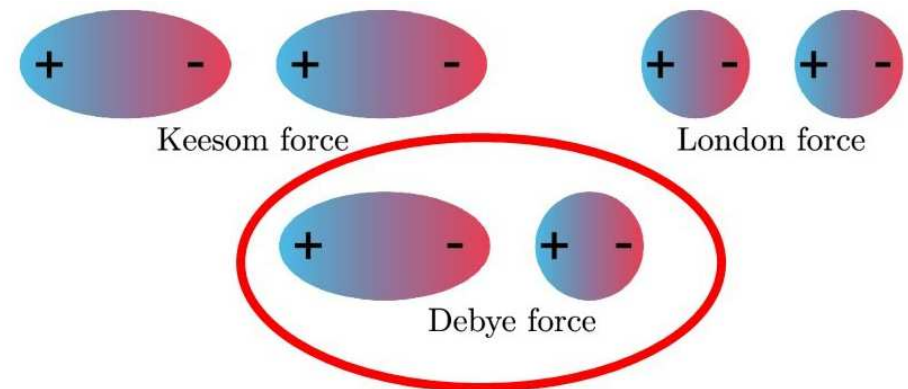
Définition : Liaisons de Van der Waals

Les liaisons de Van der Waals peuvent être de trois natures (non exclusives) selon la nature du moment dipolaire :

- des **liaisons de Keesom** entre deux molécules polaires (dipôles permanent) ;
- des **liaisons de Debye** entre une molécule polaire (dipôle permanent) et un dipôle induit (possiblement une molécule initialement apolaire) ;
- des **liaisons de London** entre un dipôle instantané (moment dipolaire aléatoire apparaissant y compris sur des molécules apolaires) et un dipôle induit (peut-être une molécule initialement apolaire).

L'**énergie** d'une liaison de Van der Waals est plus faible qu'une énergie de liaison covalente :

$$E_{vdw} \cong 1 - 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Interactions intermoléculaires : Liaisons de Van der Waals

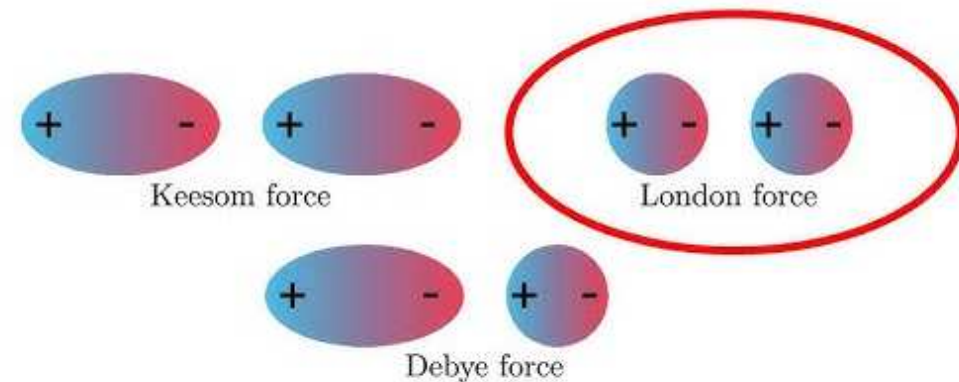
Définition : Liaisons de Van der Waals

Les liaisons de Van der Waals peuvent être de trois natures (non exclusives) selon la nature du moment dipolaire :

- des **liaisons de Keesom** entre deux molécules polaires (dipôles permanent) ;
- des **liaisons de Debye** entre une molécule polaire (dipôle permanent) et un dipôle induit (possiblement une molécule initialement apolaire) ;
- des **liaisons de London** entre un dipôle instantané (moment dipolaire aléatoire apparaissant y compris sur des molécules apolaires) et un dipôle induit (peut-être une molécule initialement apolaire).

L'**énergie** d'une liaison de Van der Waals est plus faible qu'une énergie de liaison covalente :

$$E_{vdw} \cong 1 - 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

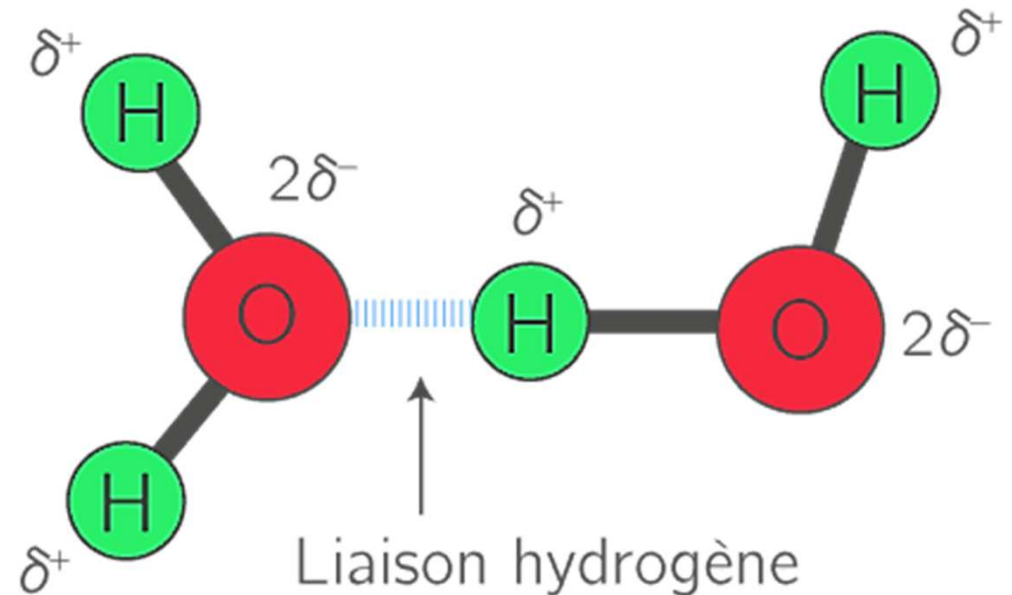


Interactions intermoléculaires : Liaisons hydrogène

Définition : Liaison hydrogène

La ***liaison hydrogène*** est une ***force intermoléculaire*** impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène O, l'azote N ou le fluor F ayant un doublet d'électrons non liant.

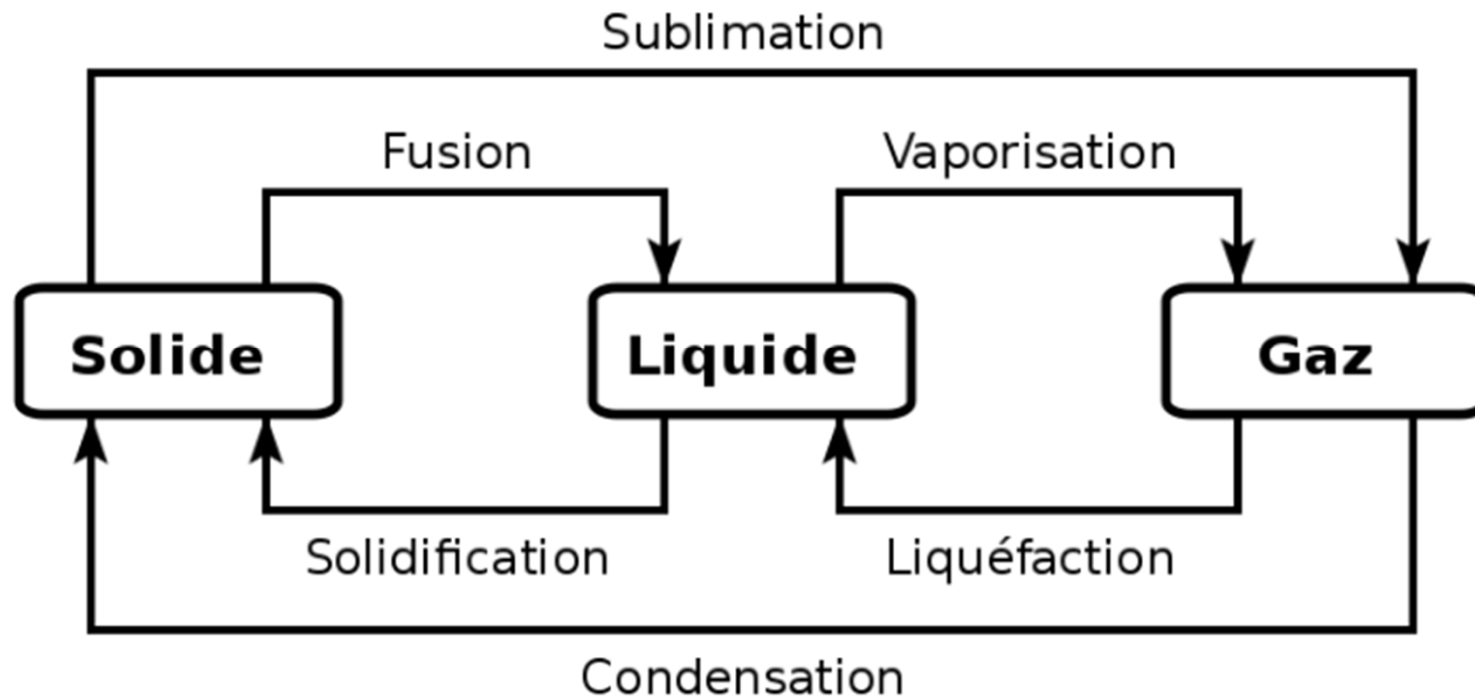
Les liaisons hydrogène sont relativement intenses puisque leur **énergie varie de 10 à 40 kJ.mol⁻¹**



Oui mais à quoi ça sert tout ça?

Relations entre la structure des entités et
leur propriétés physiques

Changement d'état d'un corps pur



Lien entre nature des liaisons et température de changement d'état

Loi : Lien entre nature des liaisons et température de changement d'état

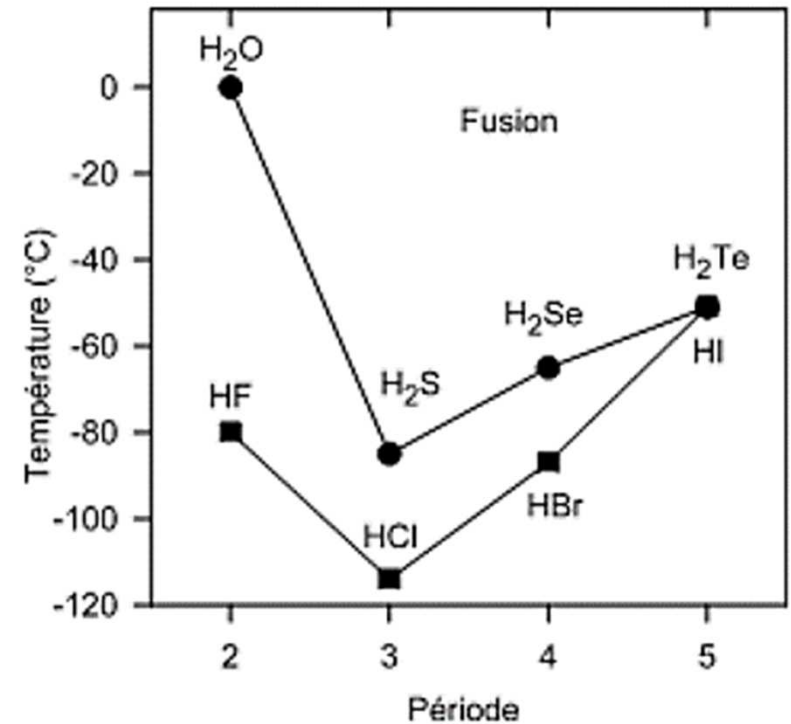
Les liaisons faibles sont responsables de l'existence de changement d'état dans corps purs moléculaires.

La température d'un changement de phase est l'image de l'énergie des liaisons :

Plus l'énergie de liaison est importante, plus la température de changement de phase est élevée.

Les températures de changement de phase augmentent :

- avec la présence de liaisons hydrogène ;
- avec le moment dipolaire ;
- des espèces apolaires aux espèces polaires ;
- avec la polarisabilité de la molécule, donc sa taille et son nombre d'électron.

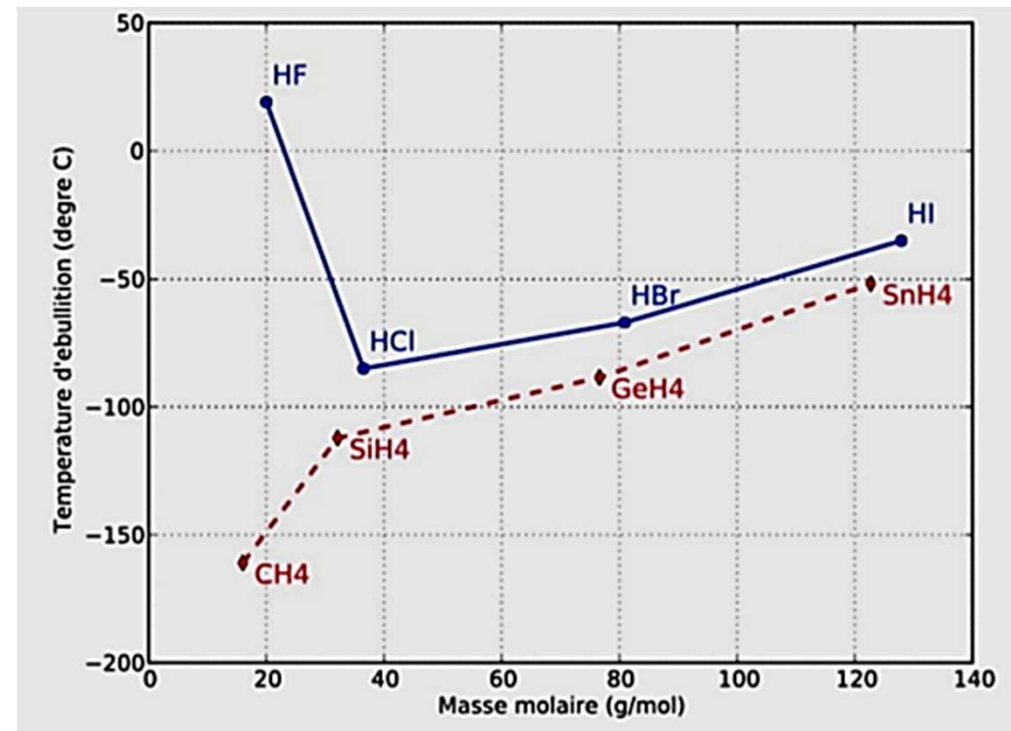


Lien entre nature des liaisons et température de changement d'état

Savoir-faire 8 : Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires

On représente l'évolution des températures d'ébullition sous une pression de 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 de la classification périodique en fonction de leur masse molaire moléculaire sur la figure ci-contre.

1. Pourquoi, à période identique, les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont-ils une température plus basse que celles halogénures d'hydrogène ?
2. Pourquoi la température d'ébullition augmente-t-elle de HCl à HI ?
3. Interpréter l'anomalie apparente observée pour HF .



Solubilité

Définition : Propriétés d'un solvant

Une **solution** est une phase liquide contenant une espèce chimique majoritaire en très grande proportion : le **solvant**, et une espèce chimique en très petite proportion : le **soluté**.

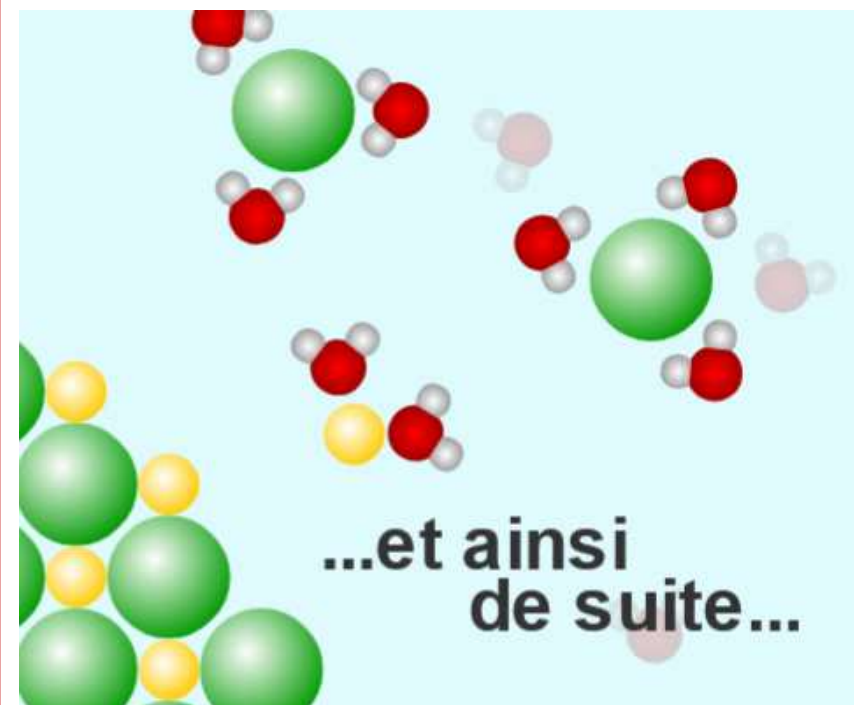
Le solvant se caractérise par les propriétés suivantes :

- son **caractère polaire**, quantifié par son moment dipolaire en Debye ;
- son **caractère protogène** (ou protique).
- son **caractère dispersant**, quantifié par sa **permittivité**

(diélectrique) relative ϵ_r :

$\epsilon_r \leq 15$: le solvant est peu dispersant, les ions restent associés sous forme de paires d'ions,

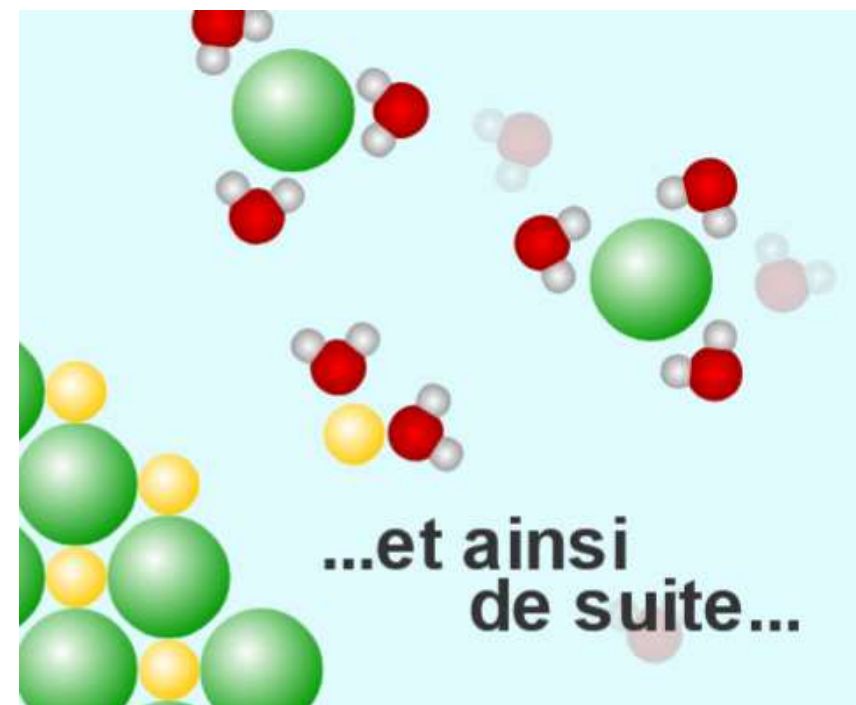
$\epsilon_r \geq 15$: le solvant est très dispersant, les ions sont dispersés et solvatés individuellement.



Solubilité

Définition : Solubilité

La ***solubilité*** indique la capacité du soluté à se dissoudre dans le solvant. Sa valeur est égale à la ***concentration maximale*** du soluté dans le solvant, concentration pour laquelle la solution est dite ***saturée***.



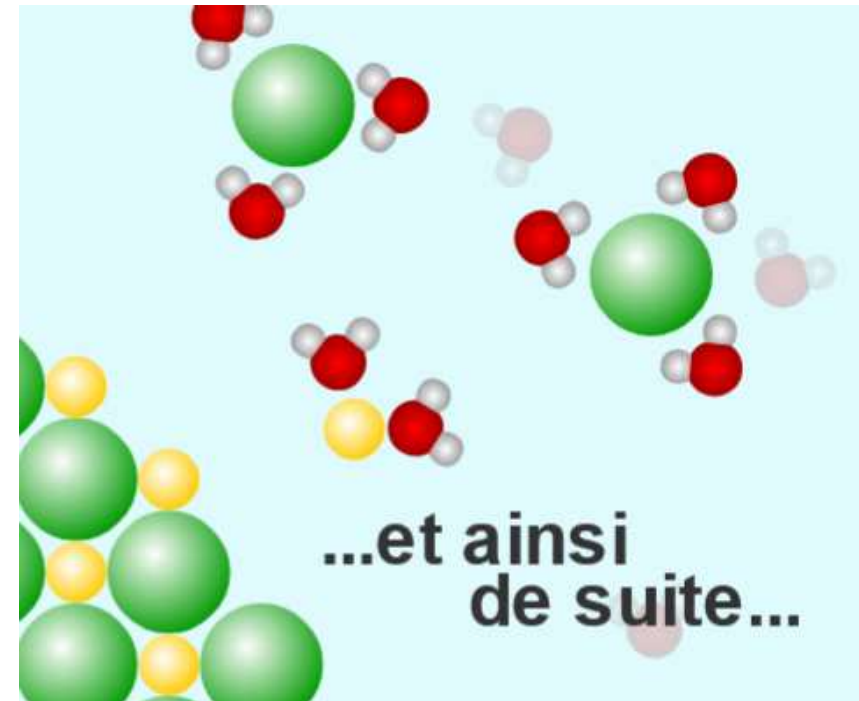
Solubilité

Définition : Solubilité

La **solubilité** indique la capacité du soluté à se dissoudre dans le solvant. Sa valeur est égale à la **concentration maximale** du soluté dans le solvant, concentration pour laquelle la solution est dite **saturée**.

Loi : Qui se ressemblent s'assemblent

- Un **solide moléculaire** se dissout bien dans un solvant s'il forme les **mêmes liaisons faibles** que lui (Keesome, Debye, London, hydrogène).
- Un **solide ionique** se dissout dans un **solvant dispersant** ($\epsilon_r > 15$).



Miscibilité

Loi : Qui se ressemblent s'assemblent

- Deux solvants sont ***miscibles*** s'ils possèdent les ***mêmes propriétés*** (polaire ou non, protique ou non). Ils forment alors une phase homogène. Sinon, ils sont non miscibles, la phase la moins dense en haut, la phase la plus dense en bas.



Expliquer les différences de miscibilité

Savoir-faire 9 : Expliquer les différences de miscibilité

On donne la formule semi-développée de l'acide éthanoïque et la formule topologique du toluène :

1. Expliquer pour l'eau et l'acide éthanoïque sont miscibles, alors que l'eau et le toluène ne le sont pas.

