

Évolution du concept d'électronégativité

APPLICATIONS

par Gaston LÉVY,

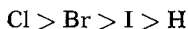
Service C.A.P.E.S. - Agrégation,
Université Paul-Sabatier, 31062 Toulouse Cedex.

Le présent article a pour buts de donner les grandes lignes de l'évolution du concept d'électronégativité et de ses principales applications telles qu'un étudiant de premier cycle ou des classes de préparation aux grandes écoles peut les rencontrer quotidiennement. Il ne s'agit en aucun cas d'un développement exhaustif sur ce sujet. D'autres articles () sont plus complets et plus spécialisés sur ce concept qui est ouvert à toutes les applications possibles mais dont il peut être utile de voir quelles en sont les limites.*

I. RAPPEL HISTORIQUE.

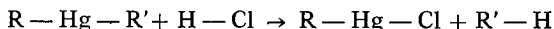
Le concept d'électronégativité a été évoqué pour la première fois en 1835 par BERZÉLIUS [1] afin d'introduire une systématique dans les résultats expérimentaux de l'époque et de justifier « l'affinité » des entités chimiques les unes pour les autres : « ce que nous appelons affinité n'est rien d'autre que l'action de la polarité électrique des particules ; l'électricité est la cause première de toute activité chimique ».

Ce concept d'électronégativité, né en fait de la chimie inorganique, ne va pas connaître un développement important à l'aube de la chimie organique car on ne voit pas, évidemment, l'intérêt qu'il peut présenter pour les liaisons homopolaires de composés essentiellement covalents. Paradoxalement, c'est pourtant grâce à la chimie organique qu'il va connaître un nouveau développement. L'addition des molécules HX sur les oléfines procure à MARKOWNIKOW [2] l'occasion de réexaminer ce concept, cependant que MICHAEL [3] établit la première échelle relative d'électronégativité :



(*) Voir par exemple : H. CHERMETTE et R. LISSILLOUR, L'actualité chimique, avril 1985, p. 59.

[4], qui propose une échelle d'électronégativité des « groupements organiques » déterminée au moyen de la vitesse de la réaction :



dans laquelle R' est plus électronégatif que R .

Après ces premiers travaux, c'est à PAULING [5] que l'on doit l'utilisation généralisée et quotidienne du concept d'électronégativité.

II. LA CONTRIBUTION DE PAULING.

1) Définition.

En reconnaissant dans l'électronégativité une propriété atomique caractéristique et en la définissant comme étant le pouvoir que possède un atome dans une molécule d'attirer à lui les électrons, PAULING a établi le fondement de ce concept tel qu'il est maintenant accepté. On remarquera que d'après cette définition, l'électronégativité n'est pas une propriété de l'atome isolé mais d'un atome soumis à l'influence de ses voisins. En tant que telle, il s'agit donc d'une propriété potentielle qui nécessitera le choix d'une référence arbitraire dans l'établissement d'une échelle quantitative.

2) Echelle de Pauling.

La raison essentielle du succès du concept d'électronégativité tel que le décrit PAULING est due au fait qu'il relie celle-ci aux énergies de dissociation des molécules et qu'on a là un moyen expérimental, donc chimique, d'établir une échelle d'électronégativité.

En effet, l'énergie d'une liaison $A-B$ entre deux atomes différents A et B est toujours supérieure à celles des liaisons homopolaires $A-A$ et $B-B$. Ainsi, par exemple, on a pour HF : 566 kJ mol^{-1} , pour H_2 : 436 kJ mol^{-1} et pour F_2 : 158 kJ mol^{-1} . C'est la raison pour laquelle PAULING suggéra de considérer que les molécules formées à partir d'atomes d'électronégativité différente étaient stabilisées par une énergie de résonance « ionique » ou « extra ionique » entre les formes :



qui permettent d'écrire une fonction d'onde :

$$\psi_{A-B} = a \phi_{A-B} + b \phi_{A^+B^-} + c \phi_{A^-B^+}.$$

Si A et B sont identiques, les contributions ioniques sont négligeables ; si B est plus électronégatif que A , les contributions à considérer sont $A-B$ et A^+B^- tandis que A^-B^+ est négligeable. Reste à évaluer cette énergie de résonance ionique. Pour

ce faire, PAULING postule que les énergies de liaison ou de dissociation d'une molécule covalente sont des grandeurs additives, c'est-à-dire que :

$$D_{A-B} = \frac{1}{2} [D_{A-A} + D_{B-B}] \quad (1)$$

D_{A-B} , D_{A-A} et D_{B-B} étant les énergies de dissociation des molécules $A-B$, $A-A$ et $B-B$. En fait, aucune liaison n'est parfaitement covalente et PAULING définit l'énergie de résonance ionique par :

$$\Delta_{A-B} = D_{A-B} - \frac{1}{2} [D_{A-A} + D_{B-B}]. \quad (2)$$

De manière empirique, il trouve que $\sqrt{\Delta}$ est aussi une grandeur additive. Cette observation lui fait tout naturellement choisir $\sqrt{\Delta}$ comme base pour établir la différence d'électronégativité entre les atomes A et B, et il pose :

$$\sqrt{\Delta_{AB}} = |X_A - X_B| \quad (3)$$

avec : Δ_{A-B} en kJ mol^{-1} ou eV.

L'électronégativité apparaît ainsi comme une propriété potentielle (bien que l'unité ne soit pas ici le volt), et seules, des différences de X peuvent être obtenues. Une référence est donc nécessaire et pour avoir une échelle relative d'électronégativité, PAULING pose $X_H = 2,1$ valeur affinée par la suite à 2,2.

Remarque.

L'application de (2) conduit parfois à des $\Delta < 0$, ce qui est gênant. Pour éviter cet inconvénient, PAULING suggère, sur la base de considérations mathématiques de remplacer (2) par (4) :

$$\Delta'_{A-B} = D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}} \quad (4)$$

Δ_{A-B} et Δ'_{A-B} sont reliés de façon approximativement linéaire, de sorte que les différences entre les échelles basées sur Δ_{A-B} et sur Δ'_{A-B} sont mineures ; (4) a l'avantage de conduire à des Δ toujours positifs. On a donc en unités SI ($1 \text{ eV} = 96,49 \text{ kJ mol}^{-1}$) les formules de PAULING suivantes :

moyenne arithmétique Δ_{AB}

$$\Delta X_P = \sqrt{\frac{\Delta_{A-B} \text{ (kJ)}}{96,49}} = 0,102 \Delta_{A-B}^{1/2}$$

moyenne géométrique Δ'_{AB}

$$\Delta X_P = \sqrt{\frac{\Delta'_{A-B} \text{ (kJ)}}{125}} = 0,089 \Delta'_{AB}^{1/2}$$

Le facteur 125 est un facteur de conversion pour qu'il y ait compatibilité entre Δ et Δ' . Le tableau suivant donne les valeurs des électronégativités de PAULING pour les différents éléments de classification périodique.

3) Corrélation de propriétés moléculaires avec les électronégativités de Pauling.

Différentes propriétés moléculaires ont été reliées aux électronégativités de PAULING. A titre indicatif nous donnons ci-après quelques exemples de telles corrélations.

a) MOMENTS DIPOLAIRES. Dès 1933 MALONE [7] remarquait une proportionnalité des moments dipolaires de liaison avec les ΔX de PAULING et proposait $\mu = 10^{-8} \Delta X_p$. Mais, cette formule est en défaut quand on utilise des moments dipolaires expérimentaux car ceux-ci comprennent les contributions dues aux paires libres.

b) CONSTANTES DE FORCE. Elles ont été reliées aux électronégativités par GORDY [8] au moyen de la formule empirique :

$$k_{AB} = aN \left(\frac{X_A \cdot X_B}{d_{AB}^2} \right)^{3/4} + b$$

N est l'ordre de liaison, d_{AB} la distance interatomique et a, b des constantes déterminées séparément pour différents types de liaisons. Cette formule est bien vérifiée sans qu'aucune justification n'ait pu être apportée.

c) DÉPLACEMENTS EN RMN. De l'étude des déplacements δ de molécules du type $R-CH_2-CH_3$, SHOOLERY a établi la relation suivante [9] :

$$X_p^R = 2,1 + 4,5 (\delta_{CH_2} - \delta_{CH_3}).$$

Cette relation est intéressante pour la détermination des électronégativités de groupes en chimie organique. D'autres relations de ce type ont été établies ultérieurement.

4) Critique du point de vue de Pauling.

Si la définition de l'électronégativité selon PAULING est très intéressante, la méthode d'évaluation des X autorise certaines critiques :

a) Le postulat de l'additivité des énergies de dissociation des molécules covalentes n'a pas été justifié théoriquement.

b) L'énergie extra-ionique utilisée pour la définition des différences de X est une propriété moléculaire. Cette énergie semble représenter essentiellement le gain d'énergie dû au déplacement de charge et serait ainsi davantage relié au caractère

Table des électronégativités de Pauling [11]

1 - H 2,20	41 - Nb 1,60	81 - Tl 1,62
2 - He	42 - Mo 2,16	82 - Pb 1,87
3 - Li 0,98	43 - Tc 1,90	83 - Bi 2,02
4 - Be 1,57	44 - Ru 2,20	84 - Po 2,00
5 - B 2,04	45 - Rh 2,28	85 - At 2,20
6 - C 2,55	46 - Pd 2,20	86 - Rn
7 - N 3,04	47 - Ag 1,93	87 - Fr 0,70
8 - O 3,44	48 - Cd 1,69	88 - Ra 0,90
9 - F 3,98	49 - In 1,78	89 - Ac 1,10
10 - Ne	50 - Sn 1,80	90 - Th 1,30
11 - Na 0,93	51 - Sb 2,05	91 - Pa 1,50
12 - Mg 1,31	52 - Te 2,10	92 - U 1,70
13 - Al 1,61	53 - I 2,66	93 - Np 1,30
14 - Si 1,90	54 - Xe 2,60	94 - Pu 1,30
15 - P 2,19	55 - Cs 0,79	95 - Am 1,30
16 - S 2,58	56 - Ba 0,89	96 - Cm 1,30
17 - Cl 3,16	57 - La 1,10	97 - Bk 1,30
18 - Ar	58 - Ce 1,12	98 - Cf 1,30
19 - K 0,82	59 - Pr 1,13	99 - Es 1,30
20 - Ca 1,00	60 - Nd 1,14	100 - Fm 1,30
21 - Sc 1,36	61 - Pm	101 - Md 1,30
22 - Ti 1,54	62 - Sm 1,17	102 - No 1,30
23 - V 1,63	63 - Eu	103 - Lr
24 - Cr 1,66	64 - Gd 1,20	104 - Ku
25 - Mn 1,55	65 - Tb	105 - Ha
26 - Fe 1,83	66 - Dy 1,22	
27 - Co 1,88	67 - Ho 1,23	
28 - Ni 1,91	68 - Er 1,24	
29 - Cu 1,90	69 - Tm 1,25	
30 - Zn 1,65	70 - Yb	
31 - Ga 1,81	71 - Lu 1,27	
32 - Ge 2,01	72 - Hf 1,30	
33 - As 2,18	73 - Ta 1,50	
34 - Se 2,55	74 - W 2,36	
35 - Br 2,96	75 - Re 1,90	
36 - Kr 3,00	76 - Os 2,20	
37 - Rb 0,82	77 - Ir 2,20	
38 - Sr 0,95	78 - Pt 2,28	
39 - Y 1,22	79 - Au 2,54	
40 - Zr 1,33	80 - Hg 2,00	

ionique. Ceci est en accord avec le fait que Δ_{A-B} cesse d'être additif si la différence de X entre A et B devient grande. Le caractère ionique ne peut plus alors être supposé proportionnel à la différence d'électronégativité.

c) Plus sérieuse est l'inaptitude de la méthode de PAULING à rendre compte des changements d'hybridation. L'électronégativité y apparaît comme un concept purement empirique qui ne tient pas compte des caractéristiques des atomes et de la nature des orbitales impliquées dans l'édification des liaisons chimiques. Les échelles d'électronégativité qui ne sont pas directement reliées à celle de PAULING sont obtenues en leur attribuant une signification physique. Nous examinerons les plus importantes d'entre elles.

III. LES ECHELLES PHYSIQUES D'ELECTRONEGATIVITE.

1) Echelle de Mulliken.

Peu de temps après PAULING, MULLIKEN relie le concept d'électronégativité au transfert électronique qui peut s'établir entre deux atomes, soit : $X^+ Y^- \leftrightarrow X^- Y^+$. Si ces deux paires ioniques sont d'égale énergie, MULLIKEN en conclut que les électronégativités de X et Y sont identiques [10]. L'énergie de la première paire dépend du potentiel d'ionisation (énergie) de X (I_X) et de l'affinité électronique de Y (A_Y); tandis que celle de la deuxième paire dépend de I_Y et A_X . Partant des atomes neutres X et Y , la formation du système $X^+ Y^-$, les ions n'étant pas liés, nécessite l'énergie $I_X - A_Y$. Pour former la paire $X^- Y^+$ il faut $I_Y - A_X$. Si les atomes sont d'égale électronégativité, les quantités $I_X - A_Y$ et $I_Y - A_X$ sont égales car les électrons peuvent aller aussi facilement sur X ou sur Y . Donc :

$$I_X - A_Y = I_Y - A_X$$

$$\text{soit : } I_X + A_Y = I_Y + A_X.$$

Rappelons que les conventions de signes pour I et A sont inverses l'une de l'autre sauf si on raisonne en terme d'enthalpie. Les électrons de liaison sont d'autant plus attirés par X que A_X est grand et d'autant mieux retenus par X que I_X est grand. Il est donc logique, comme l'a fait MULLIKEN, de chiffrer en première approximation l'électronégativité d'un atome combiné à un autre atome par la moyenne arithmétique de son potentiel d'ionisation et de son affinité électronique :

$$X_M = \frac{1}{2} (I + A)$$

$$\text{soit en eV : } X_M = 0,168 (I + A - 1,23).$$

Les quantités I et A sont tirées de l'étude spectroscopique des atomes et non mesurées expérimentalement, les affinités électroniques étant difficilement évaluables.

Cette conception de MULLIKEN diffère donc totalement dans son principe de celle de PAULING qui s'adresse aux molécules. Cependant les deux échelles coïncident. Avec les conventions admises on a les relations suivantes entre les deux échelles d'électronégativité :

$$X_M \sim 2,98 X_P + 0,61$$

$$X_P \sim 0,34 X_M - 0,21.$$

La justification théorique de cette équivalence dépasse le cadre de cette mise au point. L'échelle de MULLIKEN est cependant plus précise que celle de PAULING. En effet, les quantités I et A dépendent des états de valence, et par conséquent des hybridations. Ainsi, on pourra distinguer les électronégativités du carbone dans les hybridations sp^3 , sp^2 et sp , soit respectivement : 2,49, 2,75, et 3,29. L'importance de l'hybridation dans la détermination des électronégativités apparaît donc clairement avec la définition de MULLIKEN. Ainsi, le béryllium forme dans ses composés des liaisons divalentes au moyen de deux hybrides digonales sp . L'énergie d'ionisation qu'il faut considérer n'est pas celle qui correspond à l'état fondamental du béryllium $1s^2 2s^2$, mais la moyenne de celles nécessaires pour arracher un électron à partir de l'état activé : $1s^2 2s^1 2p^1$, soit :

$$1s^2 2s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^0 \quad (I_p)$$

$$1s^2 2s^1 2p^1 \rightarrow 1s^2 2s^0 2p^1 \quad (I_s).$$

On arrive ainsi progressivement à définir l'électronégativité des orbitales, l'électronégativité de l'atome étant la moyenne pondérée de celle des orbitales [11].

2) Extension de la définition de Mulliken.

HINZE et JAFFE relient le concept d'électronégativité non seulement à l'hybridation mais aussi à la charge [12]. La fonction représentant l'énergie totale (ionisation et affinité) en fonction de la charge ionique est une quadratique de la forme $E = aq + bq^2$, E étant l'énergie totale de l'atome et q la charge ionique. C'est la pente de la courbe représentée par cette fonction, soit dE/dq qui a été proposée comme une mesure de l'électronégativité. Pour l'atome neutre, on retrouve la définition de MULLIKEN, mais X est fonction de la charge :

$$X = \frac{dE}{dq} = a + 2bq$$

et peut même s'exprimer en terme de charge partielle δq au lieu de charge ionique q :

$$X = \frac{dE}{d(\delta q)}.$$

L'électronégativité apparaît ainsi comme une fonction linéaire de la charge partielle portée par un atome. L'extension à une orbitale a été proposée par HINZE qui suggère de définir l'électronégativité d'une orbitale comme la dérivée de la fonction représentant l'orbitale par rapport au nombre d'électrons qu'elle renferme :

$$X_j = \frac{dE}{dn_j}$$

n_j : nombre d'occupation de la j^{me} orbitale dont l'électronégativité est X_j .

- 1) n_j est une variable continue ;
- 2) si l'hypothèse précédente est satisfaite, E est une fonction continue et différentiable de n_j .

Aucune de ces deux hypothèses n'est strictement valable (en particulier n est entier).

3) Echelle de Allred et Rochow.

Il s'agit d'une échelle purement physique puisqu'elle a pour origine l'application de la loi de COULOMB. Ces auteurs définissent l'électronégativité comme étant la force électrostatique d'attraction entre un atome et un électron séparé du noyau de cet atome par une distance égale au rayon covalent de l'atome. Rappelons que le rayon covalent d'un atome r_A est la demi-distance entre les noyaux de deux atomes A d'une molécule diatomique A—A.

La force d'attraction s'écrit donc : $F = \frac{Z_{\text{eff.}} \cdot e^2}{r^2}$, $Z_{\text{eff.}}$ repré-

sentant la charge nucléaire effective, c'est-à-dire la charge du noyau diminuée de l'effet d'écran des électrons périphériques. Il est possible de calculer $Z_{\text{eff.}}$ pour chaque élément par application des règles de SLATER. ALLRED et ROCHOW proposèrent ainsi en 1958 [13] la formule empirique :

$$X = \frac{0,359 Z_{\text{eff.}}}{r^2} + 0,74 \quad \text{avec} \quad r \text{ en } \text{\AA}.$$

Dans cette formule, les constantes sont choisies de telle sorte que $X_H = 2,1$.

Remarque.

L'échelle de GORDY est une échelle similaire à celle d'ALLRED et ROCHOW mais elle est obtenue en utilisant une fonction en $1/r$ (potentiel) au lieu d'une fonction en $1/r^2$ (force).

IV. QUELQUES APPLICATIONS DU CONCEPT D'ELECTRONEGATIVITE.**1) Principe d'égalisation des électronégativités.**

Quand deux ou plusieurs éléments, ayant initialement des électronégativités différentes, se combinent chimiquement, ils acquièrent dans le composé obtenu la même valeur de l'électronégativité, intermédiaire entre les valeurs initiales. Ce principe dû à SANDERSON [14] abandonne l'idée d'électronégativité fixe et redéfinit les valeurs des tables comme des quantités caractéristiques de l'atome isolé avant qu'une liaison soit formée.

a) DÉTERMINATION DES CHARGES PARTIELLES [15].

Les propriétés physiques et chimiques des substances sont largement déterminées par les charges partielles des atomes qui les constituent et l'évolution de ces charges partielles est une application importante de l'électronégativité. Le principe de SANDERSON revient à dire que la charge partielle acquise par un atome lors de sa combinaison chimique avec un autre atome est proportionnelle à la différence entre les électronégativités finale et initiale de cet atome. Il est donc nécessaire de connaître l'électronégativité finale et le facteur de proportionnalité. On est donc amené à écrire la conservation de la charge : dans une espèce polyatomique de charge totale q , la somme pondérée de toutes les charges partielles doit être égale à q :

$$\Sigma (\nu \delta) = q \quad (1)$$

ν est le nombre d'atomes du même élément et δ est la charge partielle sur un atome d'un élément donné. HUHEEY [16] observe que l'électronégativité de MULLIKEN d'un atome varie linéairement avec la charge, doublant quand celle-ci est voisine de 1 et devenant nulle quand elle approche -1 . Les échelles de MULLIKEN et de PAULING étant proportionnelles, l'observation de HUHEEY peut être développée en utilisant les valeurs de PAULING.

On a :

$$\begin{aligned} X_{eq.} &= X_A + \delta_A X_A \\ \delta_A &= \frac{X_{eq.} - X_A}{X_A} = \frac{X_{eq.}}{X_A} - 1. \end{aligned} \quad (2)$$

En combinant avec (1), on obtient :

$$\Sigma \left[\delta_A \left(\frac{X_{eq.}}{X_A} \right) - 1 \right] = q$$

et :

$$X_{eq.} = \frac{N + q}{\sum_{A=1}^N \left(\frac{\nu}{X} \right)_A}$$

$N = \sum(\nu)$ est le nombre total d'atomes dans la formule.

Exemple 1. — Molécule H_2O .

$$X_H = 2,20 \quad X_O = 3,44 \quad N = 3 \quad q = 0$$

$$X_{eq.} = \frac{3}{(2/2,20) + (1/3,44)} = \frac{3}{1,20} = 2,50$$

$$\delta_H = \frac{2,50 - 2,20}{2,20} = +0,14$$

$$\delta_O = \frac{2,50 - 3,44}{3,44} = -0,27$$

$$\text{Vérification : } 2 \delta_H + \delta_O = 0,28 - 0,27 = 0,01 \sim 0.$$

Exemple 2. — Ion SiF_6^{2-} .

$$X_{Si} = 1,90 \quad X_F = 3,98 \quad N = 7 \quad q = -2$$

$$X_{eq.} = \frac{7 - 2}{(1/1,90) + (6/3,98)} = \frac{5}{2,04} = 2,45$$

$$\delta_{Si} = \frac{2,45 - 1,90}{1,90} = +0,24$$

$$\delta_F = \frac{2,45 - 3,98}{3,98} = -0,38.$$

$$\text{Vérification : } \delta_{Si} + 6 \delta_F = +0,24 - 2,28 = -2,04 \sim -2.$$

b) DÉTERMINATION DES ÉLECTRONÉGATIVITÉS DE GROUPES [17].

De façon similaire, l'électronégativité d'un groupe peut être calculée par :

$$X_G = \frac{N_G}{\sum \left(\frac{\nu}{X} \right)}$$

N_G est le nombre d'atomes dans le groupe considéré.

$$X_{eq.} \text{ est calculé avec la formule : } X_{eq.} = \frac{N + q}{\Sigma \left(\frac{v}{X} \right)}.$$

Quant à la charge nette du groupe, elle est donnée par :

$$\delta_G = N_G \left[\frac{X_{eq.} - X_G}{X_G} \right].$$

Exemple 1. — Groupe SCN dans HSCN.

$$X_H = 2,20 \quad X_S = 2,58 \quad X_C = 2,55 \quad X_N = 3,04.$$

$$X_{SCN} = \frac{3}{(1/2,58) + (1/2,55) + (1/3,04)} = \frac{3}{1,11} = 2,70.$$

Exemple 2. — Groupes CH_3 et OH dans CH_3OH .

$$X_{CH_3} = \frac{4}{(1/2,55) + (3/2,20)} = 2,28$$

$$X_{OH} = \frac{2}{(1/3,44) + (1/2,20)} = 2,70.$$

2) Électronégativité et classification périodique.

Dans la mesure où il existe une périodicité pour les variations du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique, cette périodicité doit se retrouver pour la variation de l'électronéga-

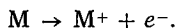
tivité puisque $X = \frac{1}{2} (I + A)$. En fait, on retrouve pour X les

mêmes variations que pour I car $I \gg A$; par contre, on peut dire que A « corrige » les anomalies constatées dans les variations de I (par exemple les inversions $B - Be$ ou $O - N$). De cette périodicité, on retiendra :

a) LA DISTINCTION MÉTAUX - NON MÉTAUX.

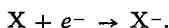
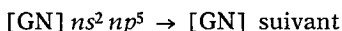
Les métaux sont peu électronégatifs. Leur structure électronique est telle qu'ils peuvent perdre facilement des électrons pour acquérir une structure de gaz noble. Ceci est lié à la relative faiblesse de leur potentiel : ce sont des RÉDUCTEURS.

Exemple des alcalins :



Les non métaux sont très électronégatifs. Leur structure électronique est telle qu'ils peuvent capter facilement des électrons pour acquérir une structure de gaz noble. Ceci est lié à la relative importance de leur affinité électronique : ce sont des OXYDANTS.

Exemple des halogènes

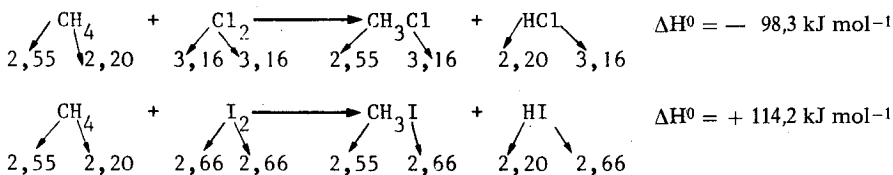


b) POSITION DU CARBONE DANS LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE.

Les électronégativités de l'hydrogène (2,20) et du carbone (2,55) expliquent que ces deux éléments doivent être voisins dans la classification périodique et que la polarité des liaisons C—H est très faible dans les alcanes (PARAFFINES). Il est toutefois nécessaire de nuancer cette affirmation pour les alcènes et les alcynes dans la mesure où un carbone sp^3 est moins électronégatif qu'un carbone sp^2 et *a fortiori* qu'un carbone sp . Quoi qu'il en soit, la chimie organique sera quand même une chimie essentiellement covalente.

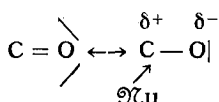
3) Electronégativité et réactivité chimique (*).

En principe, la réactivité va dans le sens d'un accroissement de la différence d'électronégativité entre les éléments unis dans les produits initiaux et ceux unis dans les produits finals [18] :



Le concept d'électronégativité permet aussi d'expliquer la réactivité particulière de certains composés ou de certaines entités chimiques notamment en chimie organique. Ainsi, les additions nucléophiles sur le carbonyle sont justifiées par l'électronégativité de l'atome d'oxygène qui polarise la liaison $\text{C}=\text{O}$:

(*) On ne tient pas compte ici du principe d'égalisation des électronégativités de SANDERSON.



De même, le caractère acide des acétyléniques vrais se justifie par la valeur élevée de l'électronégativité du carbone *sp* qui attire à lui les électrons de liaison et permet ainsi un départ facile de proton d'où le caractère acide de ces composés (formation des acétylures).

Remarque.

Anomalies apparentes de réactivité.

L'azote a une électronégativité plus importante que celle du phosphore d'autant que dans la molécule $\text{N} \equiv \text{N}$ l'azote est hybridé *sp*. Pourtant le phosphore est beaucoup plus réactif que l'azote dont l'étymologie même signifie « privé de vie ». La raison de cette anomalie apparente provient du fait que la réactivité concerne les molécules, et que la molécule N_2 comporte une triple liaison très courte et très stable alors que la molécule de phosphore est sous forme de tétraèdres P_4 .

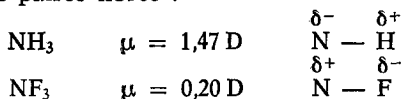
4) Polarité des liaisons chimiques.

Elle est évidemment liée à la différence d'électronégativité entre les atomes qui sont unis. On fera cependant deux remarques :

- 1) Il peut y avoir un changement de polarité à l'intérieur d'un même groupe de la classification périodique [19] :



- 2) A la polarité des liaisons peut s'ajouter ou se retrancher une polarité des paires libres :



Dans NH_3 , le doublet libre de l'azote s'ajoute à celui des liaisons $\text{N}-\text{H}$; dans NF_3 , il se retranche des liaisons $\text{N}-\text{F}$.

5) Electronégativité et acido-basicité.

a) ACIDITÉ.

α) Hydracides.

Le facteur déterminant pour l'évolution « horizontale » (période) de l'acidité est l'électronégativité du non métal. Plus celle-ci est grande et plus le composé est acide :

	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
pk	50	35	14	3

Dans un groupe donné, par contre, comme avec les halogénohydracides, c'est essentiellement la diminution de l'énergie liée à la longueur de liaison qui fixe l'acidité. La liaison entre l'iode et l'hydrogène étant plus faible (298,8 kJ mol⁻¹) que la liaison entre l'hydrogène et le fluor (563,3 kJ mol⁻¹), l'acide iodhydrique est plus fort que l'acide fluorhydrique bien que le fluor soit plus électro-négatif que l'iode qui possède un certain caractère métallique.

H — F	pk = 3
H — Cl	pk = -7
H — Br	pk = -9
H — I	pk = -10.

β) Oxacides.

La force des oxacides dans une série homologue augmente avec le nombre d'atomes d'oxygène que les composés de la série contiennent (règles de BELL-PAULING) [20] :

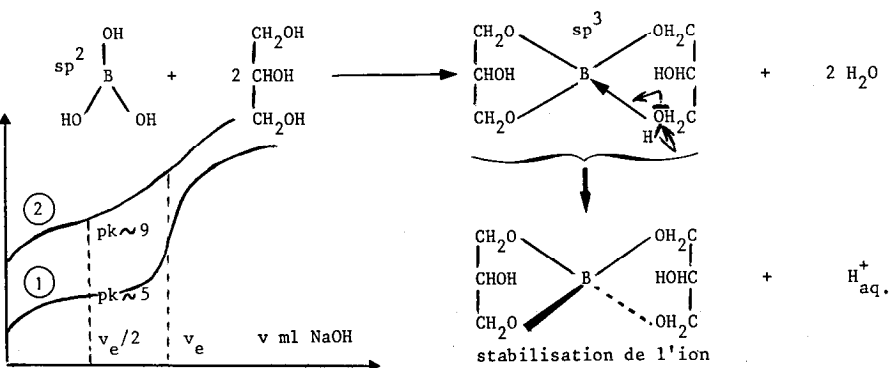
	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
pk	7,5	2	-1	-10

Plus précisément, la force d'un oxacide augmente avec le nombre d'atomes d'oxygène qui ne sont pas impliqués dans des groupements OH. Dans les composés AO_n(OH)_m, l'acidité augmente avec *n* car plus il y a d'atomes d'oxygènes, plus ceux-ci attirent à eux les électrons (rôle de l'électronégativité) et plus les atomes d'hydrogène deviennent libres (acidité croissante) :

<i>n</i> = 0	pk ~ 9	As(OH) ₃	ou H ₃ AsO ₃
<i>n</i> = 1	pk ~ 4	OP(OH) ₃	ou H ₃ PO ₄
<i>n</i> = 2	pk ~ -1	O ₂ N(OH)	ou HNO ₃
<i>n</i> = 3	pk ~ -6	O ₃ I(OH)	ou HIO ₄

Les règles de BELL-PAULING sont pédagogiquement intéressantes pour retrouver la géométrie des molécules. Ainsi, l'acide borique a un pk égal à 9. On doit écrire sa formule B(OH)₃. Cette molécule ayant une forme triangulaire avec des angles de 120°, l'atome de bore y est hybridé sp². L'acide borique est donc un acide faible difficilement titrable directement. Un moyen détourné de le doser est d'opérer en présence de glycérol (ou de mannitol). Il se forme alors un ester glycéroborique dans lequel

le bore est hybridé sp^3 tandis qu'il y a libération d'un proton H_{aq}^+ facilement titrable (courbes pH-métriques avec (1) et sans (2) glycérol) :



Remarque.

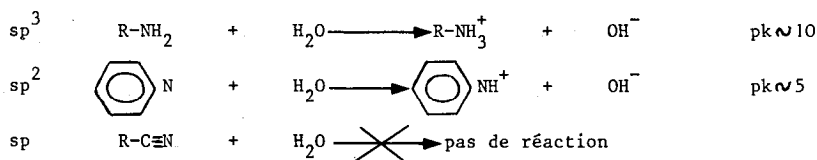
On sait que LAVOISIER a donné le premier le nom de l'élément oxygène (qui engendre l'acidité) parce qu'il croyait, à tort, que tous les composés acides renfermaient cet élément dans leur formule. Les règles de BELL-PAULING réhabilitent un peu son erreur en ce sens que quand un composé est acide, plus il renferme d'atomes d'oxygène et plus cet acide est fort.

b) BASICITÉ.

Comme pour le carbone, l'électronégativité de l'azote est fonction de l'hybridation :

	sp^3	sp^2	sp
X_N	3,68	4,13	5,07
% caractère s	25	33	50

Ainsi, la basicité des amines est inversement proportionnelle au pourcentage de caractère s. Plus l'électronégativité de l'azote est élevée, plus l'acidité de la base conjuguée de l'amine est grande et plus la basicité de cette amine est faible [21] :



6) Electronégativité et oxydo-réduction.

Comme on l'a déjà dit, en général les éléments très électro-négatifs sont des oxydants (halogènes) et les éléments peu électro-négatifs sont des réducteurs (alcalins). Par contre, il n'y a pas de correspondance absolue avec la classification périodique et parfois on observe des inversions :

$$\begin{array}{ccc} \text{Li}^+/\text{Li} & E^\circ = -2,98 & \downarrow & X = 0,98 & \uparrow \\ \text{Cs}^+/\text{Cs} & E^\circ = -2,92 & \downarrow & X = 0,79 & \uparrow \end{array} \quad \text{en unités SI}$$

Le lithium plus électro-négatif que le césium est aussi plus réducteur, ce qui est apparemment paradoxal. L'intervention est due, comme l'a dit BERNARD [22], à l'énergie d'hydratation de Li^+ plus petit (0,06 nm) que Cs^+ (0,17 nm). Celle-ci (ΔG_h°) est liée à E° comme suit :

$$\begin{array}{c} \text{M}_{\text{aq.}}^{n+} \xrightarrow{-\Delta G_h^\circ} \text{M}_g^{n+} \xrightarrow{-\Delta G_i^\circ} \text{M}_g \xrightarrow{-\Delta G_s^\circ} \text{M}_s \\ \text{avec } \Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad \text{et} \quad E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{\Delta G_h^\circ + \Delta G_i^\circ + \Delta G_s^\circ}{nF} \end{array}$$

CONCLUSION.

Le concept de l'électronégativité apparaît donc indispensable pour le chimiste qu'il soit enseignant ou chercheur et quelle que soit sa spécialité. Utilisé avec discernement, il est très utile pour la prédiction ou la justification de la réactivité chimique tout comme pour celles des propriétés physico-chimiques. Toutefois, avant de lui « faire porter la responsabilité entière » de tel ou tel comportement, il convient d'établir l'inventaire précis de tous les paramètres susceptibles d'intervenir dans ce comportement. A cette condition, mais à cette condition seulement, le concept d'électronégativité est irremplaçable.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.-J. BERZÉLIUS, « *Lehrbuch der Chemie* », traduit par F. WOHLER, Arnoldsche Buchhandlung, Dresde et Leipzig, 1835, p. 163.
 - [2] W. MARKOWNIKOW, *Ann.*, 153, 1870, 228.
 - [3] A. MICHAEL, *Ber.*, 39, 1906, 2138.
 - [4] M.-S. KHARASCH et R. MARKER, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, 3130.
 - [5] L. PAULING, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, 3570.
 - [6] L. PAULING, « *The Nature of the Chemical Bond* », 3^e édition, Cornell Univ. Press, Ithaca, New-York, 1960, p. 88.
 - [7] J.-G. MALONE, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, 197.
 - [8] W. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, 305.
 - [9] J.-N. SHOOLERY, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, 1899.
 - [10] R.-S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, 782.
 - [11] J.-E. HUHEEY, « *Inorganic Chemistry* », 3^e édition, Harper et Row, New-York, 1983, p. 152 et suivantes.
 - [12] J. HINZE et H.-H. JAFFE, *J. of Amer. Soc.*, 84, 1962, 540.
 - [13] A.-L. ALLRED, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 17, 1961, 215.
 - [14] Voir, par exemple : R.-T. SANDERSON, *Science*, 114, 1951, 670.
 - [15] S.-G. BRATSCH, *J. of Chem. Educ.*, 61, 1984, 589.
 - [16] J.-E. HUHEEY, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, 3284.
 - [17] S.-G. BRATSCH, *J. of Chem. Educ.*, 62, 1985, 101.
 - [18] R.-T. MYERS, *J. of Chem. Educ.*, 56, 1979, 711.
 - [19] F.-A. COTTON et G. WILKINSON, « *Basic Inorganic Chemistry* », Wiley, New-York, 1976, p. 52.
 - [20] Voir, par exemple : L. PAULING, « *General Chemistry* », 3^e édition, Freeman, San Francisco, 1970, p. 499.
 - [21] Voir, par exemple : référence [11], p. 150.
 - [22] M. BERNARD, *Bulletin de l'Union des Phys.*, 524, 1970, 699.
-