



Frédéric Elie on
ResearchGate

Électronégativité des atomes

Frédéric Elie

août 2004

Copyright France.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

Abstract : On a vu succinctement à propos de la nature polaire de l'eau, quelles sont les bases quantiques des liaisons covalentes des atomes constituant une molécule. Dans ce présent article, voici quelques petites précisions sur les notions d'électronégativité des atomes et de polarité partielle des molécules, cette dernière étant due au fait que les liaisons réelles ne sont ni purement ioniques ni purement covalentes...

SOMMAIRE

- 1 - Liaisons covalentes polaires
 - 2 - L'électronégativité des atomes et leurs différentes échelles
 - 2-1 - Échelle d'électronégativité de Pauling
 - 2-2 - Échelle d'électronégativité de Mulliken
 - 2-3 - Échelle d'électronégativité de Gordi
 - 3 - Caractère ionique partiel, ou pourcentage ionique des molécules polaires
- Bibliographie

1 - Liaisons covalentes polaires

Si une molécule est constituée de deux atomes identiques (exemple H-H) reliés par une liaison covalente (existence d'une orbitale moléculaire, voir [article molécules](#)), alors la répartition probabiliste de la charge électrique est la même pour les deux atomes: le doublet des électrons mis en commun n'est pas plus décalé vers un atome que vers l'autre. La molécule ne présente alors pas de polarité électrique: le barycentre des charges négatives coïncide avec celui des charges positives.

Par contre, avec deux atomes différents (exemple H-Cl), le nuage électronique de la molécule est attiré plus par l'un que par l'autre atome: les barycentres de charges négatives et de charges positives sont différents, et par conséquent il apparaît un moment dipolaire électrique de la molécule (molécule dissymétrique).

Plus précisément, l'apparition d'une dissymétrie du nuage électronique arrive si les atomes ont une propriété, appelée électronégativité, différente. Cette notion va être présentée

succinctement ci-après.

Par ailleurs, le moment dipolaire électrique réel n'est pas directement lié à la distance qui sépare les deux atomes. Ce cas extrême (modèle idéal) n'a lieu que si les deux atomes sont reliés par une liaison ionique et non plus covalente. Dans une liaison ionique il n'y a pas d'orbitale électronique mise en commun: la liaison est due au fait que, par suite de transfert d'électrons d'un atome vers l'autre, la charge globale d'un atome est négative et celle de l'autre atome positive, leur cohésion étant alors assurée par l'attraction électrostatique coulombienne, corrigée des effets d'écran dus aux électrons centraux des atomes (voir article [liaisons ioniques](#)). Si une liaison covalente met en jeu des atomes d'électronégativités très différentes, on pourrait s'attendre à ce que, par le biais d'un décalage important des barycentres des charges, la molécule se scinde en deux ions reliés par une liaison ionique. En réalité cette situation n'est jamais observée: le moment dipolaire de la molécule est toujours différente (en fait, inférieure) du moment dipolaire de la molécule si elle était maintenue par une liaison ionique. L'écart entre le moment dipolaire "idéal" (comme si la liaison était ionique) avec le moment dipolaire réel de la liaison covalente introduit la notion de polarité partielle, ou "pourcentage ionique", que l'on verra également ci-après.

2 - L'électronégativité des atomes et leurs différentes échelles

L'électronégativité permet de mesurer l'aptitude d'un atome d'une molécule à attirer des électrons. Il existe plusieurs échelles d'électronégativité: Pauling, Mulliken, Gordi..., toutes basées, selon différents critères, sur l'énergie de liaison.

2-1 - Échelle d'électronégativité de Pauling

Dans cette échelle, initialement adaptée à la chimie organique, on considère que l'électronégativité est directement reliée à l'asymétrie de la molécule et que celle-ci met en jeu les énergies de liaison des deux atomes A et B entre eux, corrigées des énergies de liaison obtenues dans le cas d'une molécule symétrique formée par un couple d'atomes identiques (A-A ou B-B). L'échelle mesure en fait des écarts d'électronégativités, avec pour valeur de référence celle de l'atome d'hydrogène H dont la valeur est prise égale à 2,1 afin de disposer d'une échelle de valeurs toujours positives:

$$\chi(\text{H}) = 2,20$$

(noter que, dans l'échelle de Pauling l'électronégativité est une grandeur sans dimensions). Soit Δ_{AB} l'énergie de liaison de la molécule AB corrigée des énergies de liaison des molécules symétriques AA et BB selon:

$$\Delta_{AB} = |E_{AB} - 1/2.(E_{AA} + E_{BB})| \text{ (en kcal/mol)} \quad (1)$$

où E_{AB} , E_{AA} , E_{BB} sont les énergies de liaison respectivement de AB, AA et BB. L'échelle de Pauling est alors définie par:

$$\chi(A) - \chi(B) = 0,208 \sqrt{\Delta_{AB}} \quad (2)$$

(le coefficient 0,208 disparaît si l'énergie de liaison est exprimée en électrons-volts eV). Avec pour valeur de référence l'électronégativité de l'hydrogène, le fluor, qui est l'élément le plus électronégatif, correspond à la valeur maximale $\chi(\text{F}) = 3,87$, et le césium, qui est l'élément le moins électronégatif, correspond à la valeur minimale $\chi(\text{Cs}) = 0,7$.

Le tableau suivant donne quelques valeurs d'électronégativité:

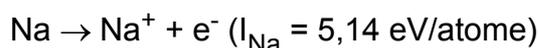
atomes	Fluor F	Chlore Cl	Brome Br	Iode I
Δ_{A-H} (kcal/mol)	64,2	22,1	12,3	1,24
χ (A)	3,87	3,18	2,93	2,43
χ (A) - χ (B)	Cas où le Fluor F est « A » : χ (F) - χ (B)	F-Cl : 0,69		
			F-Br : 0,94	
				F-I : 1,44

2-2 - Échelle d'électronégativité de Mulliken

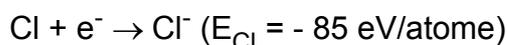
Dans cette échelle, l'électronégativité, exprimée en eV cette fois, est définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation I_A et l'affinité électronique E_A , toutes deux exprimées aussi en eV:

$$\chi'(A) = 1/2.(I_A - E_A) \quad (3)$$

Rappels: on appelle énergie d'ionisation, l'énergie qu'il faut fournir à un atome pour lui enlever un électron. Elle est exprimée en eV par atome: $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ soit 23,07 kcal/mol. L'énergie d'ionisation varie de manière périodique avec le numéro atomique dans le classement périodique des éléments de Mendeleiev. Exemple:



On appelle affinité électronique, l'énergie cédée par un atome pour capturer un électron lors de la formation d'un anion (ion de charge négative): elle est donc négative. Exemple:



Quelques valeurs d'électronégativité de l'échelle Mulliken:

atome	H	F	Cl	Br	I
I	13,595	20,98	15,09	13,72	12,61
E	- 0,747	- 3,65	- 3,82	- 3,69	- 3,55
χ'	7,17	12,32	9,45	8,70	8,08

On remarque que la correspondance entre les échelles de Pauling et de Mulliken suit approximativement:

$$\chi' \text{ (eV/mol)} \approx 3,19 \chi$$

2-3 - Échelle d'électronégativité de Gordi

Rappelons d'abord ce qu'est un électron de valence: les électrons de valence sont les électrons les plus "périphériques" de l'atome, en fait situés sur les orbitales de niveaux d'énergie le plus élevés. Ils correspondent donc aux électrons dans les états s et p au sein de l'état d'énergie n la plus élevée (on rappelle que n désigne le nombre quantique principal, s et p les états correspondant aux valeurs 0 et 1 du nombre quantique azimutal l).

D'après le modèle de Gordi, l'électronégativité est d'autant plus élevée que l'électron de valence est dans un potentiel électrique élevé:

$$\chi'' = aZ^*e/r + b \quad (4)$$

où: Z^* charge apparente du noyau par rapport à l'électron de valence (due à l'**écranage de Slater**), r distance entre le noyau et l'électron de valence (rayon covalent), a et b coefficients.

Pour N électrons périphériques impliqués dans les liaisons covalentes, il reste $Z - N$ électrons des couches électroniques centrales: celles-ci exercent un effet d'écran qui consiste à réduire la charge Ze du noyau à $N_e = (Z - (Z - N))e$. S'il y a 1 électron de valence, il y a $N - 1$ électrons voisins sur la couche externe qui contribuent à l'effet d'écran, soit une modification de $(N - 1)/2$ sur la charge apparente. On obtient finalement comme charge apparente:

$$Z^* = Z - (N - 1)/2 = (Z + 1)/2$$

La définition (4) devient alors, pour N électrons de valence:

$$\chi'' = ae(N + 1)/2r + b \quad (5)$$

En comparant avec les électronégativités de Pauling ou Mulliken de l'hydrogène et du fluor, et compte tenu des rayons covalents et des N de ces atomes (H: $N = 1$, $r = 0,37$ angström; F: $N = 7$, $r = 0,71$ angström), les coefficients a et b , supposés les mêmes pour tous les atomes, sont déterminés: $ae/2 = 0,27$ et $b = 0,66$. D'où la relation valable pour une grande majorité d'éléments chimiques:

$$\chi'' = 0,27(N + 1)/r + 0,66 \quad (6)$$

3 - Caractère ionique partiel, ou pourcentage ionique des molécules polaires

Comme je l'ai mentionné au début, si la liaison entre un atome d'hydrogène H et un atome quelconque X était purement ionique, la molécule formée présenterait un moment électrique dipolaire proportionnelle à la distance séparant les deux noyaux atomiques, celle-ci étant alors la somme des rayons ioniques respectifs:

$$\mu = e r$$

(les grandeurs en gras sont des vecteurs), où $r = H-X$ est la distance entre les noyaux atomiques de H et de X, e est la charge élémentaire. Le moment dipolaire μ est exprimé en C.m ou bien en Debye (D): $1D = 0,33 \cdot 10^{-29}$ C.m.

Mais la liaison covalente réelle entre deux atomes d'électronégativités différentes s'accompagne d'un moment dipolaire où la longueur du dipôle, r' , est différente de la distance entre atomes, suite au fait que les barycentres des charges ne coïncident pas avec les atomes. Le moment dipolaire réel diffère de celui de la liaison ionique d'un facteur δ appelé **pourcentage ionique** de la molécule covalente:

$$\mu' = \mu \delta \quad (7)$$

On symbolise le pourcentage ionique d'une liaison covalente HX par la notation: $H\delta^+ - X\delta^-$. Exemple, pour HF on a $\delta = 0,408$ et on note $H^{0,408+} - F^{0,408-}$.

Voici quelques valeurs de pourcentages ioniques:

H-X	r (en angström)	μ (en debye)	μ' (en debye)	δ
HF	0,92	4,46	1,82	0,408
HCl	1,27	6,15	1,07	0,173
HBr	1,40	6,78	0,79	0,116
HI	1,61	7,80	0,38	0,048

Bibliographie

Maurice Ravaille: *Chimie générale*, éd. Baillière, Paris, 1968