La polarité de la liaison covalente

Electronégativité (E.n.) :

Nous savons que l'énergie d'une liaison est l'énergie (chaleur et travail) qu'il faut pour rompre une mole de telles liaisons. Plus l'énergie de liaison est élevée, plus la liaison est stable. Voici trois énergies de liaison :

Liaison	*E. de liaison (kcal/mol)*
O-O	33,2
F-F	36,6
O-F	44,2

Naïvement, on s'attendrait que l'énergie de la liaison O-F corresponde à la moyenne (p.ex. géométrique) des énergies de liaison O-O et F-F. $=\sqrt{33.2.36.6}$ = 34,8 kcal/mol

Elle est cependant beaucoup plus élevée !

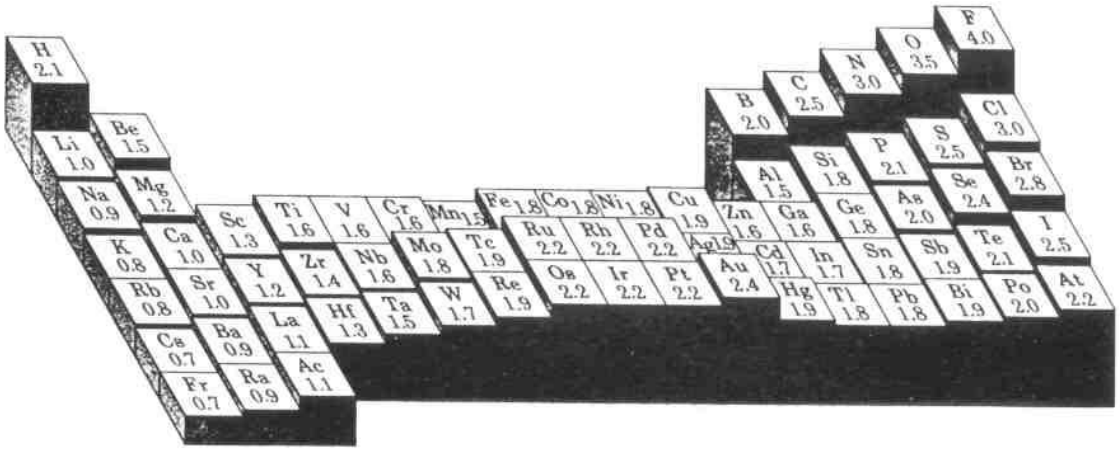
On a trouvé que la différence Δ = 44,2 – 34,8 = 9,4 kcal/mol correspond à un gain de stabilité supplémentaire qu'acquiert la liaison O-F du fait que le fluor attire plus fortement vers lui les électrons de la liaison covalente que l'oxygène. Δ mesure donc la différence entre pouvoirs d'attraction du fluor et de l'oxygène vis-à-vis de leurs électrons engagés dans une liaison covalente simple. Cependant, le prix Nobel Linus Pauling a cru bon, pour des raisons pratiques, de caractériser ce pouvoir d'attraction par des nombres plus simples .

Electronégativité d'un atome = nombre mesurant le pouvoir d'attraction de cet atome vis-à-vis de ses électrons engagés dans une liaison covalente simple.

Dans le but d'avoir des E.n. entre 0 et 4 , Pauling définit les électronégativités par les deux règles suivantes :

Electronégativité du fluor = 4,0 (maximum fixé arbitrairement)
Différence d'électronégativité entre deux atomes = $\sqrt{\Delta/30}$

p. ex : E.n. (O) = 4,0 - $\sqrt{9,4/30}$ = 3,5



(source : Paul Arnaud. Cours de Chimie physique)

Liaisons polaires :

Une liaison covalente est polaire, si la différence des électronégativités des deux atomes formant la liaison n'est pas nulle .

Exemples : H-O, C-F, N-O sont polaires
H-H, C-I, N-Cl ne sont pas polaires

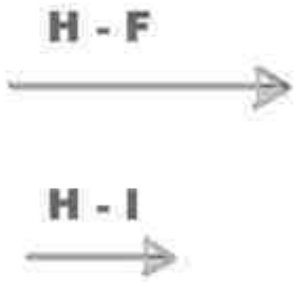
L'atome le plus électronégatif d'une liaison polaire attire plutôt vers lui les électrons de la liaison covalente. Il en résulte l'apparition de charges dans une telle molécule :

Puisque les *deux* électrons de la liaison covalente se trouvent plutôt du côté de l'atome le plus électronégatif, celui-ci a gagné des électrons, il est chargé négativement . Cependant, il n'a pas gagné une charge élémentaire négative entière, puisqu'il n'arrive pas à capter entièrement l'électron supplémentaire. Voilà pourquoi on désigne sa charge par δ- , le δ signifiant entre 0 et 1 (incrément de charge).
Par contre, l'atome le moins électronégatif acquiert par le même mécanisme un incrément de charge positive δ+.
Il est clair que les charges partielles s'approchent d'autant plus de l'unité que la différence des électronégativités est élevée. A la limite, il y aura rupture de la liaison covalente et formation d'une liaison ionique . (Exemple : pas de liaison covalente K-F, mais liaison ionique $K^+ F^-$)

Dipôles :

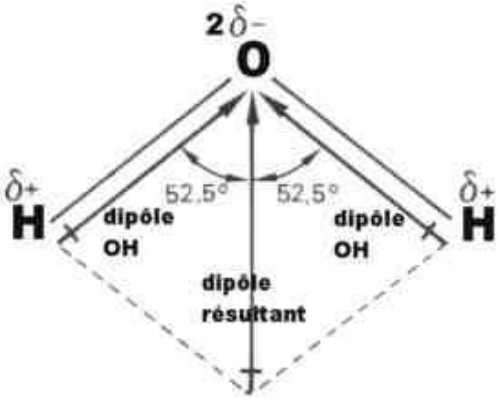
Deux charges opposées situées à une distance donnée forment un dipôle. Chaque dipôle peut être représenté par un vecteur dont le sens va de la charge positive vers la charge négative et dont l'intensité dépend de l'intensité de la charge et de la distance entre les charges.

Exemple :



Les dipôles d'une molécule s'ajoutent par addition vectorielle pour former un dipôle résultant :

Exemple :



Prévision de la structure des molécules : Modèle VSEPR

1) On compte les groupes d'électrons autour de l'atome central. Un « groupe » est

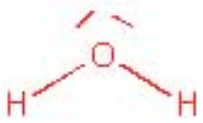
a)Soit un doublet non apparié b) soit une simple liaison c) soit une double liaison d) soit une triple liaison

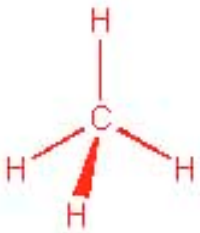
Molécule	Atome central	Nombre de groupes
H_2O	O	4
CH_4	C	4
PF_5	P	5
$COCl_2$	C	3 (!)

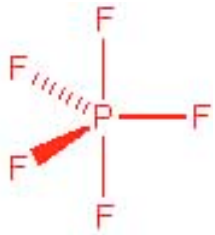
Ces "groupes" se distribuent suivant la géométrie suivante:.

Nombre de groupes	Distribution	Exemple
2	linéaire	BeH_2
3	trigonale planaire	$COCl_2$
4	tetrahédrique	CH_4
5	trigonal bipyramidale	PF_5
6	octahédrique	SF_6

Pour établir la structure des molécules, il faut se rappeler que les doublets non appariés ne fixent pas d'atomes.





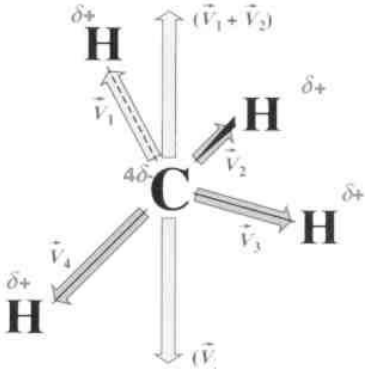


(1) (2) (3) (4)

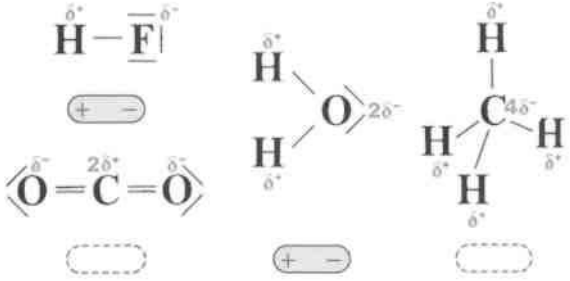
(1) : du tétraèdre (4 groupes) il reste seulement la structure « coudée »
(2) : 4 broupes fixant des atomes, donc tétraèdre
(3) : 3 groupes fixant des atomes, donc trigonal planaire
(4) : 5 groupes fixant des atomes, donc bipyramide trigonale

Substances polaires et non polaires :

Une substance polaire possède des molécules à dipôle résultant non nul.
Une substance non polaire possède des molécules à dipôle résultant nul.
Exemples :
H_2 non polaire, car même électronégativité de H et H
CS_2 non polaire car même électronégativité de C et S
CO_2 non polaire car dipôles s'annullent (structure linéaire) O=C=O
CH_4 non polaire car dipôles s'annullent (structure tétraédrique)
HCl polaire, car électronégativités différentes de H et Cl
H_2O polaire, car dipôle résultant non nul (molécule coudée)
NH_3 polaire, car dipôle résultant non nul (structure de pyramide aplatie, N au sommet)



Le méthane CH_4 a un dipôle résultant nul

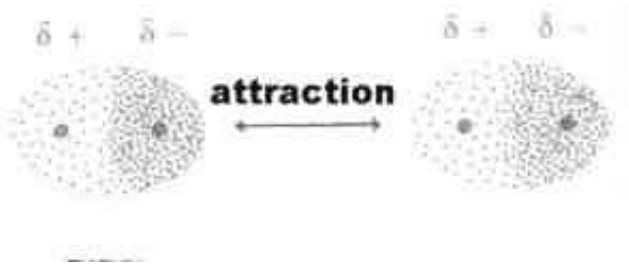


Les molécules polaires se comportent souvent comme si formées d'un unique dipôle, le dipôle résultant

AdM

Polarité et températures de fusion et d'ébullition des substances :

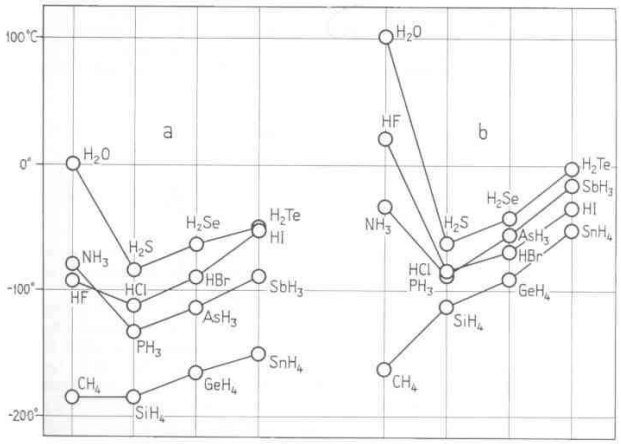
Les molécules polaires tiennent ensemble par leurs dipôles (loi de Coulomb, attraction entre δ+ et δ-)



Cette attraction électrostatique est d'autant plus forte que les charges partielles δ+ et δ- sont élevées (forts dipôles) et que la distance de ces charges est petite (atomes petits) . C'est surtout dans le cas où une charge δ+ réside sur un atome d'hydrogène (très petit !) que l'attraction est considérable (on parle de **« pont » hydrogène** ou « liaison » hydrogène), p.ex :

H-F … H-F … H-F … H-F : des molécules de fluorure d'hydrogène s'associent fortement pour former des "pseudo"-molécules beaucoup plus grandes, le pointillé indique une attraction électrostatique et non des électrons !

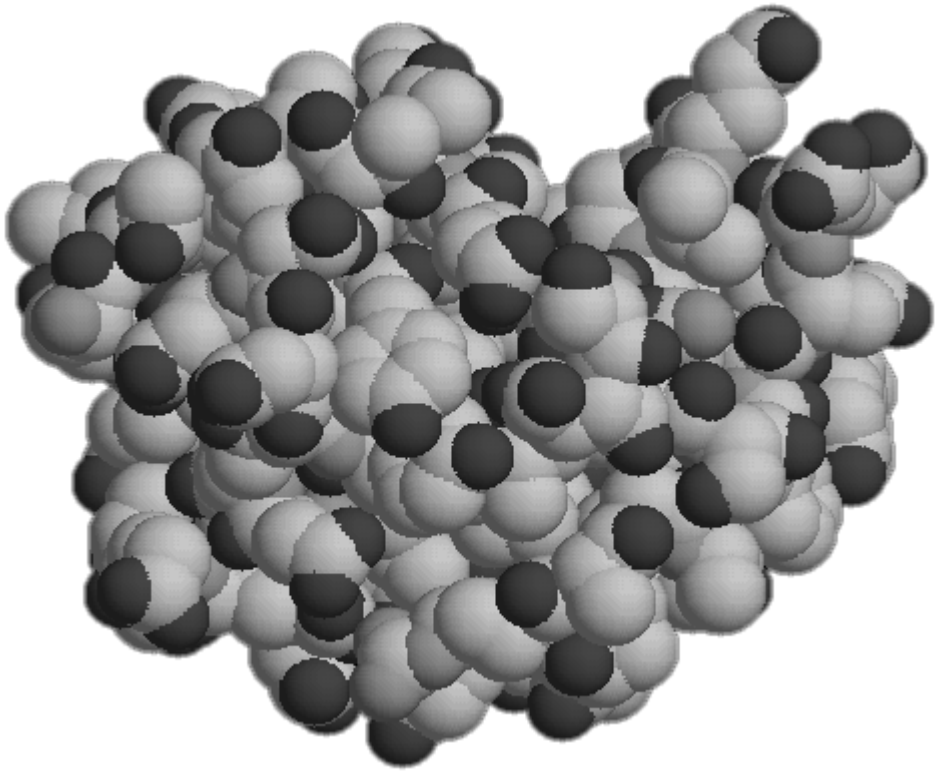
En général les températures d'ébullition des substances augmentent avec leur masse molaire, parce que des molécules plus grosses possèdent plus d'inertie et sont plus difficiles à faire bouger ou à projeter en phase gazeuse. Dans le diagramme suivant, on remarque les températures d'ébullition anormalement élevées dues à la polarité des petites molécules polaires et aux ponts H:



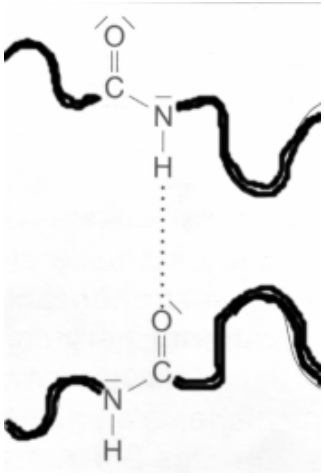
(source : H.-R. Christen Chimie Généraley)

C'est à cause de la polarité que notre planète est bleue ! (que l'eau est liquide et non gazeux)

Polarité et vie ***:***



L'image représente une petite protéine animale. Les protéines, ces admirables machines ne fonctionnent que si chaque atome est maintenu à sa place bien déterminée. Les ponts H entre atome d'hydrogène d'un groupe N-H et atome d'oxygène d'un groupe C=O déterminent la géométrie spatiale des protéines.



Sans polarité, pas de vie !

Polarité et miscibilité :

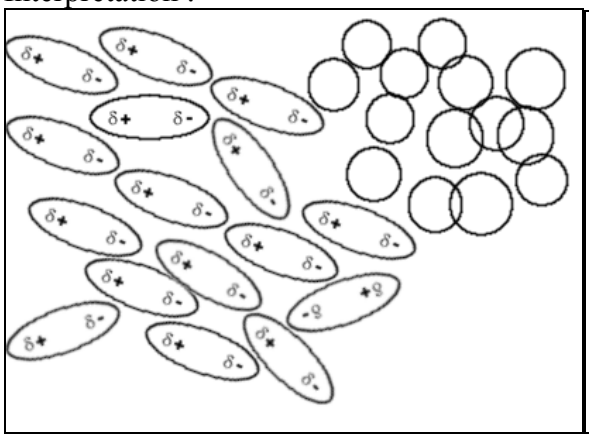
Expérience :

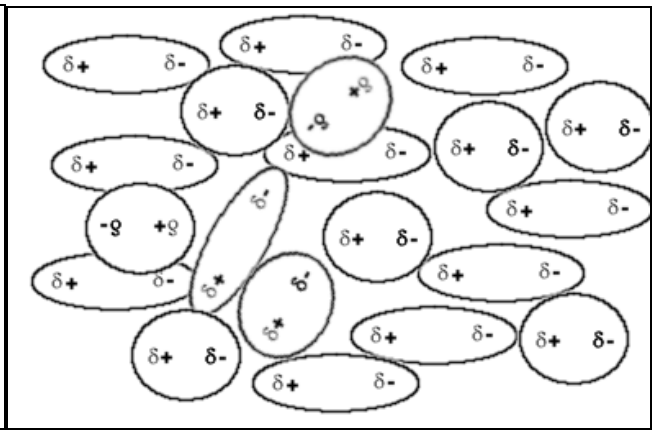
	polaire	**non polaire**	**polaire**	**non polaire**
	CH_4O	**CCl_4**	**H_2O**	**CS_2**
CH_4O	miscible	non miscible	miscible	non miscible
CCl_4		miscible	non miscible	miscible
H_2O			miscible	non miscible
CS_2				miscible

Conclusion :

Des substances polaires (un liquide au moins) sont miscibles
Des substances non polaires (un liquide au moins) sont miscibles
Des substances non polaires et polaires ne sont pas miscibles entre elles

Interprétation :

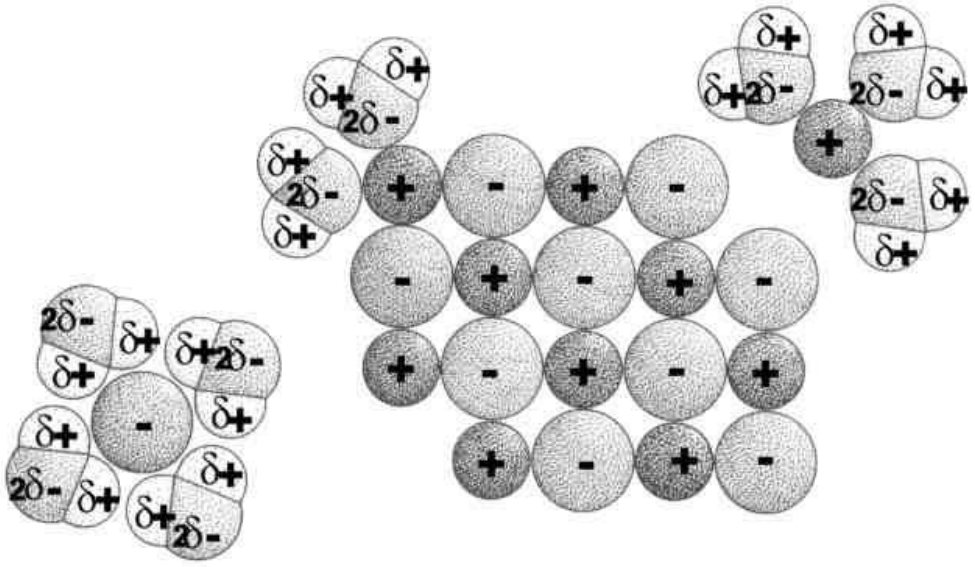




L'attraction mutuelle des molécules polaires empêche les molécules non polaires de pénétrer entre elles	Les molécules des deux substances polaires s'attirent mutuellement et s'interpénètrent

Sans polarité, pas de vin ! (L'alcool est polaire)

Polarité, hydratation et dissolution des substances ioniques dans les solvants polaires :



Le dessin montre un cristal ionique (p.ex. Na+Cl-) en train de se dissoudre dans l'eau. Les molécules d'eau polaires se fixent autour des anions et cations, on dit qu'elles **hydratent** les ions.
Les ions hydratés peuvent pénétrer facilement dans l'eau à cause de la polarité des molécules d'eau d'hydratation.

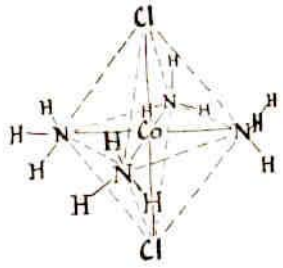
Les ions hydratés ont souvent une couleur différente des ions correspondants non hydratés, p.ex Cu^{2+} aq est bleu, Cu^{2+} anhydre est blanc.

Souvent, les cations métalliques cristallisent ensemble avec leurs molécules d'eau d'hydratation, exemple $CuSO_4.5H_2O$ où les 5 molécules d'eau entourent l'ion Cu^{2+}

Sans polarité la soupe est fade !

Polarité et complexes

Définitions :
Les cations de petite taille peuvent s'entourer de molécules polaires ou d'anions pour former des ions complexes, par exemple



(source : L. Pauling, General Chemistry)

L'ions cobalt(III) Co^{3+} s'est entouré ici de trois molécules d'ammoniaque (polaires, car de structure pyramidale aplatie, δ– sur N) ainsi que de deux ions chlorure Cl^-
Co^{3+} est appelé *ion central*
NH_3 et Cl^- sont les *ligands*
L'ion $[Co\ Cl_2\ (NH_3)_4]^+$ s'appelle *ion complexe*
Les 4 NH_3 et les deux Cl^- forment la *sphère de coordination*
Le *nombre de coordination* est 6

Nature des ligands :
Expérience : Le sulfate de nickel pur est jaunâtre. Introduit dans l'eau, il se dissout pour former une solution verte. En ajoutant progressivement de l'ammoniaque dilué, puis concentré, la couleur de la solution passe du vert au bleu clair, puis au bleu profond violacé.
Interprétation :

$$Ni^{2+} \xrightarrow{eau} [Ni(H_2O)_6]^{2+}\ (vert) \xrightarrow{ammoniaque} [Ni(NH_3)(H_2O)_5]^{2+} \xrightarrow{ammoniaque} [Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$$

$$\xrightarrow{ammoniaque} [Ni(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+} \xrightarrow{ammoniaque} [Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} \xrightarrow{ammoniaque} [Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$$

$$\xrightarrow{ammoniaque} [Ni(NH_3)_6]^{2+}\ (bleu\ violacé)$$

Il y a remplacement progressif de l'eau d'hydratation par le ligand ammoniac
La couleur d'un complexe dépend de la nature et du nombre de ligands.
Certains ligands (comme NH_3) sont plus « forts » que d'autres (comme H_2O)

Noms des complexes :

1) L'ion central a le nom de l'élément, si le complexe est positif ou neutre, le nom indiqué dans le deuxième tableau dans le cas contraire.
2) Les préfixes di, tri, tetra, penta, hexa, etc.. indiquent le nombre de chacun des ligands. Si le ligand renferme déjà ces préfixes, on utilise bis, tris, tétrakis,..
3) Un chiffre romain entre parenthèses est utilisé pour indiquer le nombre d'oxydation de l'atome métallique central.
4) Les ligands sont écrits par ordre alphabétique dans le nom, les anions précèdent dans la formule.

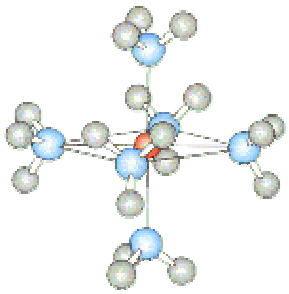
H_2O	aqua
OH^-	hydroxo
O^{2-}	oxo
NH_3	ammine
CN^-	cyano
SCN^-	thiocyano
NO_2^-	nitro
NO	nitrosyl
Br^-	bromo
I^-	iodo
F^-	fluoro
SO_4^{2-}	sulfato
SO_3^{2-}	sulfito
$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato
CO_3^{2-}	carbonato
CH_3COO^-	acetato
$C_2O_4^{2-}$	oxalato
S_2^{2-}	thio
CO	carbonyl

Ions:

$[Co\ Cl_2\ (NH_3)_4]^+$ tétramminedichlorocobalt(III)
$[Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ pentammineaquanickel(II)
$[Cu(CN)_4]^{2-}$ tétracyanocuprate(II)

Sels :

$[Co\ Cl_2\ (NH_3)_4]Cl$ chlorure de dichlorotetramminecobalt(III)
$[Co\ Cl\ (NH_3)_5]Cl_2$ chlorure de chloropentamminecobalt(III)
$K_3[Co(NO_2)_6]$, hexanitritocobaltate(III) de potassium (sel de Fischer)
$[Pt\ Cl\ (NH_3)_3]_2[PtCl_4]$ tétrachloroplatinate(II) de di(monochlorotriammineplatine(II)) (sel rose de Magnus)
$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ tétrathiocyanatodiamminechromate(III) d'ammonium (sel de Reinecke)
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ chlorure d'hexammineplatine(IV) (sel de Drechsel)
$K[Cl_3Pt(NH_3)]$ trichloroammineplatinate(II) de potassium (premier sel de Cossa)
$K[Cl_5Pt(NH_3)]$ pentachloroammineplatinate(IV) de potassium (deuxième sel de Cossa)



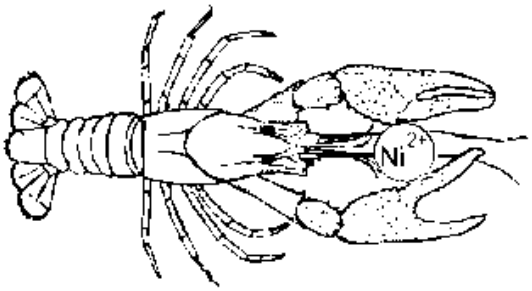
L'ion hexamminecobalt(III)
(source : Dr Blume http://www.chemieunterricht.de/dc2/komplexe/)

Pb	plombate
Cu	cuprate
Au	aurate
Al	aluminate
Ag	argentate
Fe	ferrate
Zn	zincate
Ni	nickelate
Co	cobaltate
Hg	mercurate
Sn	stannate

AdM

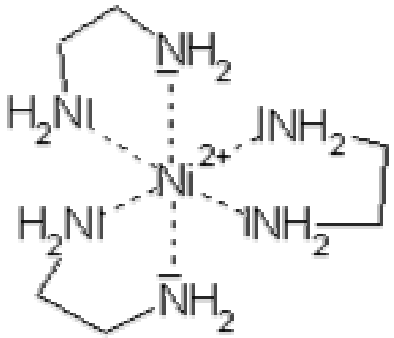
Chélates :

Certains ligands possèdent plusieurs points d'attache (partiellement) négatifs. Ils peuvent insérer le cation central comme le homard dans ses pinces (chélicères):



Exemples:

1) Le 1,2-diaminoéthane (éthylènediamine) $H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ possède un δ- sur chacun des deux atomes d'azote:



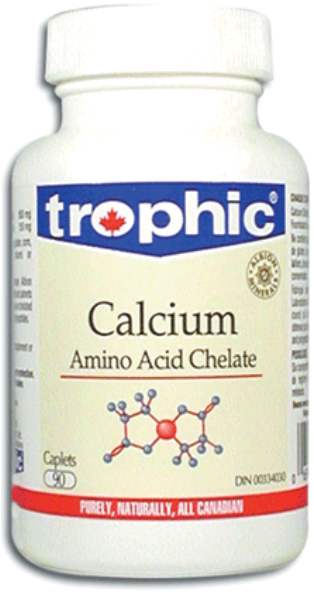
$[Ni(en)_3]^{2+}$
bis(éthylènediamino)nickel(II)

2) Donnez la formule du chélate représenté sur le flacon pharmaceutique !

Indication :

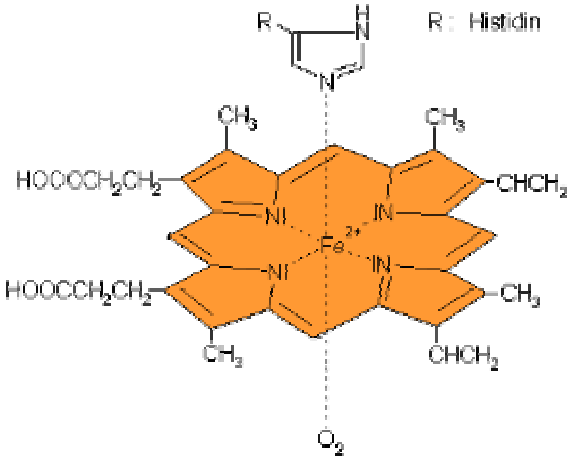
Le ligand est sans doute la forme basique de l'acide aminé glycine

$H_2N\text{-}CH\text{-}COO^-$

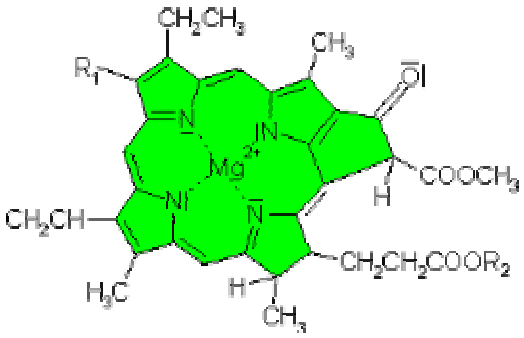


Enzymes et Vitamines:

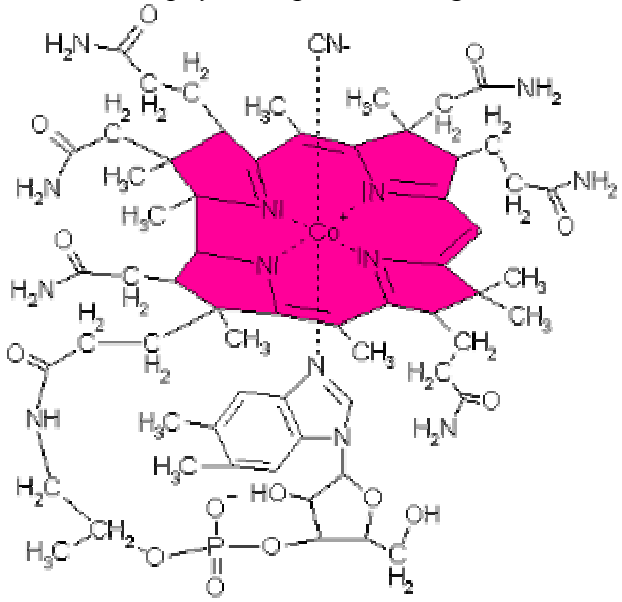
Les substances les plus importantes de la vie sont des complexes ou chélates :



L' hème, constituant central de l'*hémoglobine*, l'oxygène O_2 transporté est lié lâchement au cation central



La *chlorophylle*, capteur d'énergie solaire



La *vitamine B12*

Sans polarité, pas de plantes vertes !