

LC14 LIAISONS CHIMIQUES

14 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

✦ *Physique-Chimie première S*, collection Dulaurans → Pour le cours
Durupthy

Prérequis

- Structure électronique de l'atome
- Loi de Coulomb
- Tableau périodique

Expériences



Table des matières

1 Des atomes aux molécules	2
1.1 La liaison covalente	2
1.2 La structure de Lewis	2
1.3 Géométrie des molécules	3
2 Cohésion de la matière	4
2.1 Électronégativité	4
2.2 Interactions de Van Der Waals	5
2.3 Solides ioniques	5
3 Influence sur les propriétés macroscopiques	6
3.1 Température de fusion	6
3.2 Cohésion des cristaux ioniques	6
3.3 Couleur d'absorbance d'une espèce	6

Introduction

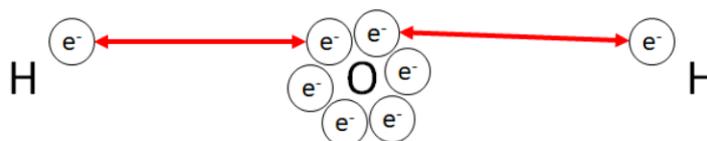
Lorsque l'on donne la formule brute d'une molécule telle que celle de l'eau H_2O , on ne précise ni pourquoi ces trois atomes se mettent ensemble, ni la géométrie qu'ils abordent. Nous allons donc devoir introduire le concept de **liaison chimique**.

1 Des atomes aux molécules

1.1 La liaison covalente

Une **liaison covalente** est une liaison formée d'un électron de chaque atome qui entre en jeu pour former un doublet **liant**.

Prenons l'exemple introductif : l'eau.



Chaque hydrogène met en commun avec l'oxygène un électron pour former un doublet liant ou une liaison covalente. En regardant de plus près la position dans la classification de ses éléments :

Element	Configuration électronique	Nombre d'électrons de valence manquant pour être stable
H	$1s^1$	1
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	2

On se rend compte que le nombre de liaisons formées correspond au nombre d'électrons manquants à l'atome pour être dans une configuration stable.

Quelques ordres de grandeurs :

- **Longueur** : pour l'eau, la liaison fait 96 pm.
- **Energie** : pour OH : 110 kJ/mol.

↓ Maintenant que nous avons défini une liaison covalente, une question se pose : comment les représenter ?

1.2 La structure de Lewis

La structure de **Lewis** est une proposition de représentation 2D d'une molécule. Voici comment elle est faite (**Faire en direct sur la molécule d'eau**) :

- Chaque élément est représenté par son symbole du tableau périodique
- Pour chaque élément, on cherche le nombre de liaisons qu'un atome va faire en utilisant la règle vu précédemment (duet, octet)
- On représente les liaisons covalentes (ou doublets liants) avec des traits
- Avec les électrons restants, on rajoute les **doublets non liants** en regardant combien d'électrons pour chaque atome ne participent pas à une liaison covalente. Un doublet non liant est formé de 2 électrons.

Il peut exister des liaisons covalentes multiples : exemple du dioxygène. **ODG** :

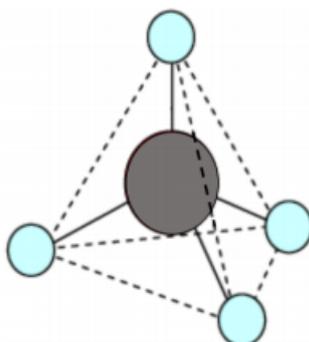
- Une liaison simple C-C a pour longueur 152 pm et une liaison double 134 pm.
- Pour C-C : 350 kJ/mol. Pour la triple liaison C-C : 837 kJ/mol.

Comme dit précédemment, la structure de Lewis est une représentation **2D** de l'agencement des atomes... il manque donc une dimension !

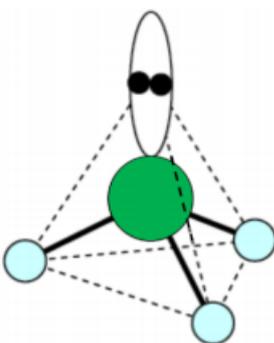
1.3 Géométrie des molécules

La géométrie d'une molécule dépend des différentes interactions entre les différents doublets (liants comme non liants) qui ont tendance à se repousser (force de Coulomb). **Utiliser des modèles moléculaires ou ChemSketch.** On peut faire la **représentation de Cram** en même temps.

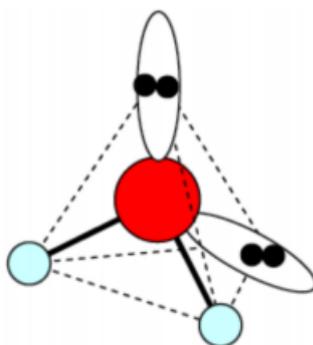
- Le méthane CH_4 . L'atome de carbone est relié par 4 liaisons covalentes avec les atomes d'hydrogène, et se situe au centre d'un tétraèdre qui a pour sommets les atomes d'hydrogène. On parle de géométrie **tétraédrique**.



- L'ammoniac NH_3 . L'atome d'azote est relié par 3 liaisons covalentes avec les atomes d'hydrogène, et se situe également au centre d'un tétraèdre. L'atome d'azote possède un doublet non liant qui est l'analogue de la dernière liaison covalente du carbone dans le méthane. On parle de géométrie **pyramide à base triangulaire**.



- L'eau H_2O . L'atome d'oxygène est relié par deux atomes d'hydrogène et possède deux doublets non liants comme vu précédemment. On parle de géométrie **coudée**, avec un angle de 120° entre les deux liaisons covalentes.



- Le dioxyde de carbone CO₂. L'atome de carbone est relié par deux liaisons doubles avec chaque atome d'oxygène et n'a pas de doublet non liant. On parle de géométrie **linéaire** car la molécule peut être représentée dans une seule dimension.

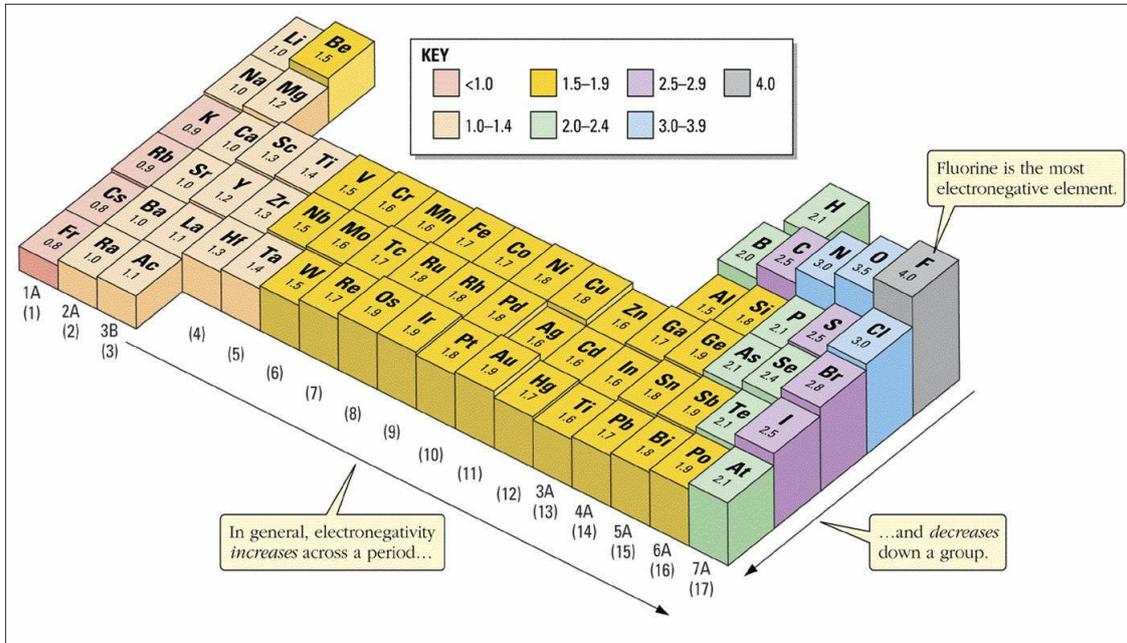
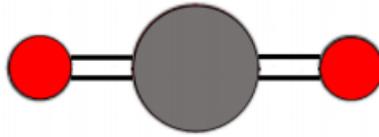


FIGURE 1 – Électronégativité de Pauling <https://kaiserscience.files.wordpress.com/2015/05/electronegativity-periodic-table.jpg>

↓ Pour l'instant, nous avons juste parlé de l'existence des liaisons mais pas de leurs propriétés. Elles sont pourtant nécessaires pour comprendre les réactions entre les molécules!

2 Cohésion de la matière

2.1 Électronégativité

Pour appréhender la réactivité d'un atome, un élément important est l'électronégativité. Elle caractérise la capacité d'un atome à attirer vers lui les électrons de son environnement. Il y a plusieurs types d'échelles d'électronégativité mais nous utiliserons celle de Pauling :

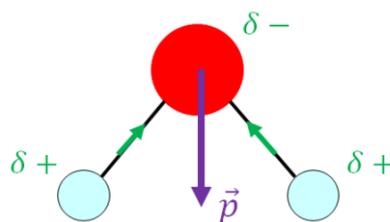
$$\Delta\chi_{AB} = 0.102 \times \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}}$$

avec E_{XY} l'énergie de liaison entre X et Y. C'est une échelle relative pour laquelle on a fixé la valeur de 4 pour le Fluor.

On remarque que plus on s'éloigne du Fluor, plus l'électronégativité descend (en gros).

Remarque : (surement pas le dire à l'oral) il y a aussi l'échelle de Mulliken : $\chi = 0.317 \frac{A_e + E_I}{2}$ avec A_e l'affinité électronique et E_I l'énergie d'ionisation.

On en déduit que sur une liaisons CO par exemple, il électrons sont plus attirés par l'oxygène que par le carbone. Les électrons de la liaison covalente ne sont donc pas parfaitement partagés et cela engendre l'apparition de **charges partielles** δ^- et δ^+ qui font que la liaison est **polaire**.



La molécule d'eau a donc un **dipôle permanent** caractérisé par un **moment dipolaire** \vec{p} , qui traduit à quel point la polarité de la molécule est forte. L'unité est de Debye : $1D = 3.3 \cdot 10^{-30} C.m$. Pour l'eau, $p=1.85 D$.

Il y a aussi des molécules apolaires, malgré la présence d'électronégativités différentes ! Exemple sur CO_2 .

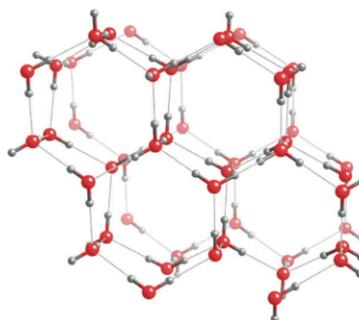
↓ La notion de polarité permet de comprendre les interactions entre les molécules car elles sont à l'origine des interactions de Van Der Waals

2.2 Interactions de Van Der Waals

Il existe des interactions entre des molécules polaires ou polarisables appelées **interaction de Van der Waals**. Elles viennent tout simplement d'interactions par force de Coulomb. Ces énergies varient entre 0.5 et 30 kJ/mol.

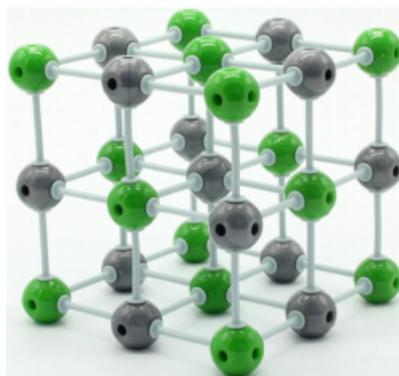
Dans l'eau, on observe aussi des liaisons hydrogènes, qui sont à mi chemin entre les liaisons covalentes et les interactions de Van der Waals : l'oxygène d'une molécule d'eau est attiré par l'hydrogène d'une autre molécule d'eau et on a ainsi une liaison supplémentaire (non covalente) appelée liaison hydrogène.

Les interactions Van der Waals et hydrogènes permettent d'expliquer l'apparition de solides moléculaires. Pour rester sur l'exemple de l'eau, on peut s'intéresser à une forme de glace :



2.3 Solides ioniques

Pour un solide ionique, ce qu'on a dit avant n'est plus valable. Chaque atome est chargé et donc attiré par ses voisins qui sont chargés de sens opposé. On appelle cela une liaison ionique.



Ici, on voit représenter la chlorure de sodium, qui est en fait le sel de table. La charge globale est neutre. L'énergie typique des liaisons ioniques est de 100 kJ/mol.

Maintenant que nous avons complété la description des liaisons chimiques, on peut s'intéresser à la répercussion sur les propriétés physiques macroscopiques des différentes espèces.

3 Influence sur les propriétés macroscopiques

3.1 Température de fusion

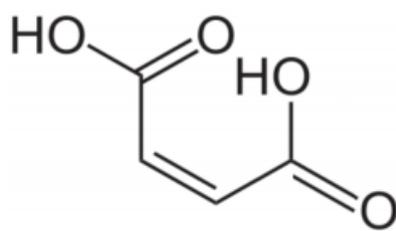


Mesure point de fusion des deux diastéréoisomères

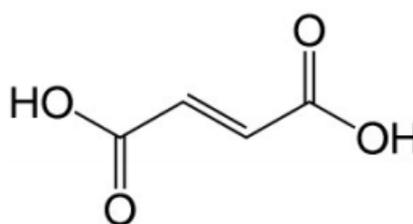
↗ JFLM2 p21



Pas le même point de fusion. En effet dans un cas liaisons hydrogènes.



(a) L'acide maléique.



(b) L'acide fumarique.

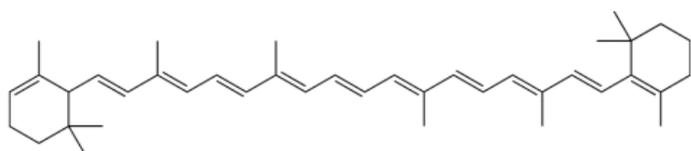
Bien expliquer l'origine de la différence de température de fusion avec les liaisons H.

3.2 Cohésion des cristaux ioniques

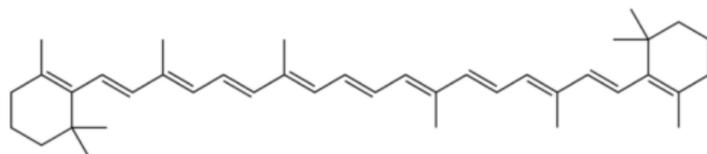
↗ Durupthy p155

OU

3.3 Couleur d'absorbance d'une espèce



(a) L' α -carotène.



(b) Le β -carotène.

La seule différence entre ces deux molécules c'est le nombre de double liaisons conjuguée. Et bien ça change la couleur d'absorption!

Extraction du β -carotène dans les épinards (Daumarie p.167-171 en un peu modifié)

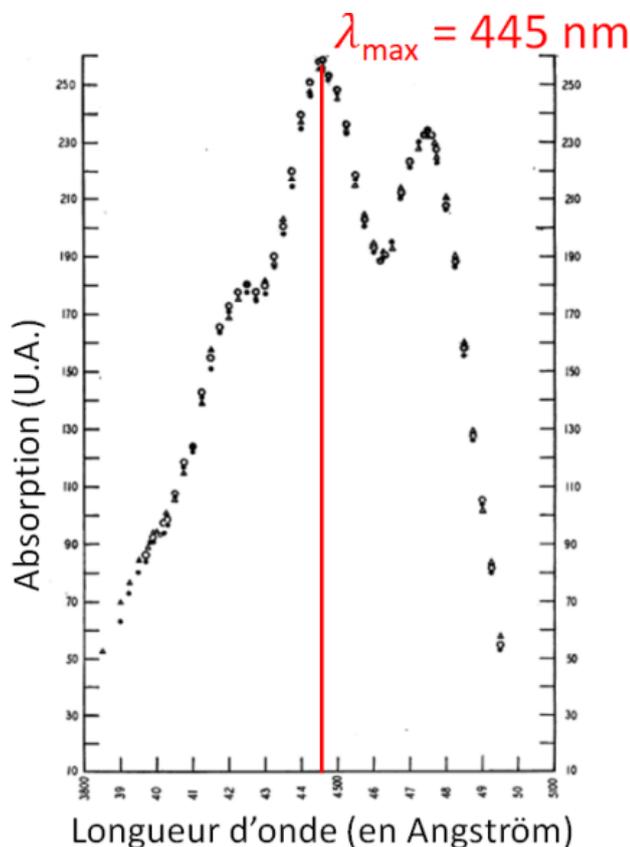
Peser 10 g d'épinards hachés dans un bécher de 50 mL, et ajouter 12 mL d'éthanol absolu pour que le mélange ne soit plus collant. Faire une filtration sous coton pour ne conserver que la pulpe (l'éthanol sert à éliminer l'eau et des sels solubles dans l'eau présents dans les épinards). Ajouter 10 mL de dichlorométhane à la pulpe, agiter bien et filtrer sous coton en ne conservant que le liquide cette fois-ci (**Amélioration** : ajouter du MgSO_4 dans le milieu puis filtrer sous Büchner pour être sûr d'avoir éliminé toute l'eau dans le milieu). Si on ne veut pas faire la chromatographie directement, on s'arrête à cette étape et on conserve le liquide à l'abri de la lumière (alu + bouchon dans un erlenmeyer).

Evaporer le dichlorométhane au rotateur évaporatif sans trop chauffer (max 50 °C) pour ne pas détruire les pigments sensibles à la chaleur. Rajouter une vingtaine de gouttes de dichlorométhane pour redissoudre les pigments.

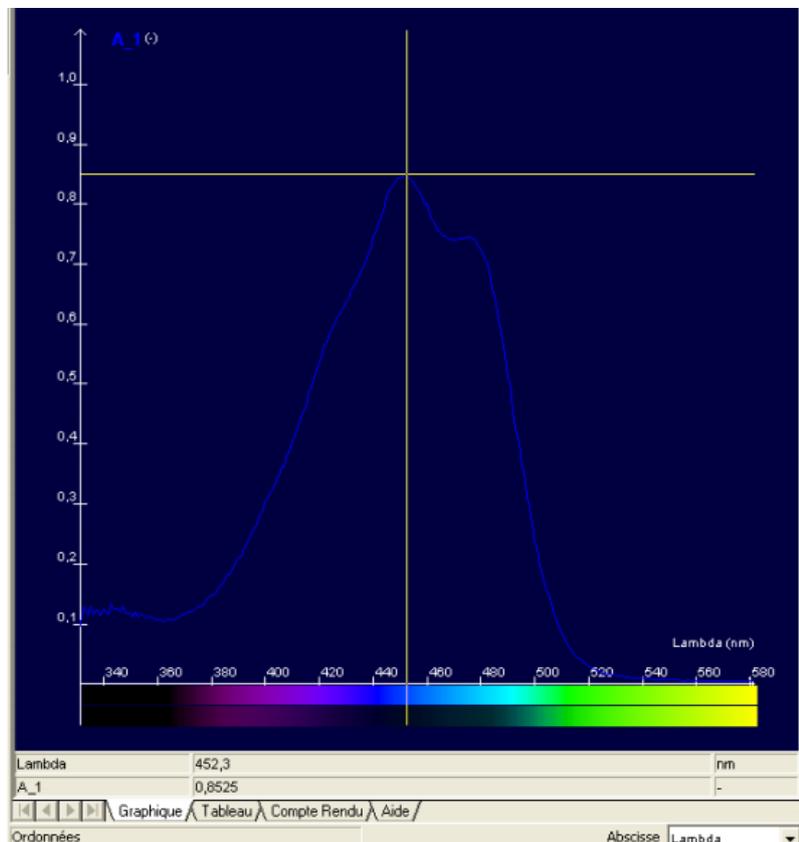
Préparer une colonne avec 3 mm de sable de Fontainebleau, 15-20 mm de silice (**Amélioration** : la silice est mieux que l'alumine comme marqué) et finir en rajoutant à nouveau 3 mm de sable de Fontainebleau. Humidifier la colonne avec de l'éther de pétrole en faisant attention de ne jamais assécher la colonne !

Ajouter en haut de la colonne l'ensemble du mélange (**Amélioration** : pensez à mettre tout le produit extrait précédemment, sinon vous n'en aurez jamais assez pour remplir une cuve de spectrophotomètre) et réaliser la chromatographie. La chlorophylle ne descend pas dans la colonne, contrairement au β -carotène qui s'extrait assez facilement. Le mettre dans une cuve de spectrophotomètre puis analyser son spectre d'absorption.

On attend 452nm pour la β -carotène et 445 nm pour l' α -carotène.



(a) L' α -carotène ($\lambda_{max} = 445$ nm).



(b) Le β -carotène ($\lambda_{max} = 452$ nm).

Questions

-

Remarques

-