

LC1 - LIAISONS CHIMIQUES

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : Première (STL avec un bout de générale)

Bibliographie

✦ *Physique-Chimie 1ere S, Dulaurans & Durupthy* → Ancien programme de 1ere S, pour les interactions intermoléculaires

Prérequis

➤ Dérivées

Expériences

- ✦ Mesures de pH diverses
- ✦ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1 La liaison covalente	2
1.1 Rappels	2
1.2 Géométrie 3D : VSEPR	3
1.3 Energie de liaison	3
1.4 Polarité de la liaison covalente	4
2 Liaisons intermoléculaires	5
2.1 Polarité des molécules	5
2.2 Interactions de Van Der Waals	6
2.3 Liaison hydrogène	7
3 Conclusion	8

Remarques sur les leçons précédentes

Bon le programme de générale est pourri (en gros c'est très flou) donc on prend celui de première STL où c'est plus précis et plus riche, mais on prend une partie du programme de général pour faire une expérience de combustion en + du Kofler. L'idée de faire du plus petit au plus grand est bien. Lewis c'est en pré-requis c'est fait en seconde, la première sous-partie sert vraiment de rappel pour redéfinir ce qu'est la liaison cov. Aussi, la correctrice dit que ça peut être bien de parler des interactions ion-ion mais y'a rien de spécifié dans le programme, juste dissolution ion/solvant à la limite. Bon c'est une leçon longue mais facilement adaptable, on peut retirer des applications par ci par là au besoin. La leçon d'Abel est une bonne base mais voir dans des livres peut pas faire de mal pour voir comment ils abordent chaque notion.

Introduction

Resituer pédagogiquement où on est : on a fait schéma de Lewis, config électroniques l'année dernière. Bien insister sur le fait que la liaison covalente et Lewis c'est du déjà vu en seconde, nous on est en première là, comme ça pas de souci pour aller vite dessus.

1 La liaison covalente

1.1 Rappels

Comme vous l'avez vu l'année dernière, dans une molécules, les atomes sont liés par des liaisons covalentes.

Liaison covalente : mise en commun de deux électrons entre deux atomes.

Cette mise en commun d'électrons permet alors aux atomes de se stabiliser en remplissant leur couche électronique externe de manière à obtenir la configuration électronique du prochain gaz noble dans la classification périodique. C'est ainsi que l'on en a déduit la règle du duet et de l'octet : un atome est chimiquement stable s'il possède 8 ou 2 électrons dans sa couche externe (dire que le duet ne s'applique qu'aux 4 premiers éléments). Par exemple, le carbone qui a une configuration électronique en $1s^2 2s^2 2p^2$ va être stabilisé en s'entourant de 4 électrons supplémentaires en formant 4 liaisons covalentes avec des atomes voisins. Je rappelle bien que lorsqu'on fait le décompte, une liaison covalente compte comme deux électrons pour l'atome, c'est bien une mise en commun !

Pour représenter les atomes liés par des liaisons covalentes dans les molécules, vous avez vu l'année dernière le formalisme de Lewis : chaque atome est représenté par le symbole lui correspondant et les liaisons covalentes et les doublets non liants sont représentés par des traits. Mais alors si je vous donne une formule brute d'une molécule, comment déterminer sa structure de Lewis ? Eh bien il y a une marche simple à suivre :

- Trouver les structures électroniques des éléments présents
- Identifier les électrons de valence et le nombre de liaisons covalentes que doit faire chaque atome pour respecter la règle du duet ou de l'octet
- Placer les doublets liants
- Déterminer le nombre d'électrons de valence restants qui n'interviennent pas dans des liaisons covalentes
- Associer ces électrons restants par paires, chacune formant un doublet non-liant
- On représente ces doublets non-liants par des traits autour des atomes

On va appliquer cette méthode à la molécule d'eau et la molécule de dioxyde de carbone. Oh il peut y avoir des liaisons doubles, et même triples !

C'est bien joli sur une feuille mais en vrai c'est comment dans l'espace ? Utilisation du logiciel Avogadro pour montrer que CO_2 et H_2O ça a pas la même géométrie pourtant ça a l'air très similaire.



1.2 Géométrie 3D : VSEPR

🔗 Avogadro pour la visualisation moléculaire, LC03

Pour déterminer la géométrie d'une molécule on utilise une théorie appelée méthode VSEPR. Cette théorie permet de prédire la géométrie d'une structure autour d'un atome central en se basant sur un principe simple : il faut que les doublets, liants ou non-liants, autour de l'atome soient le plus éloignés possible.

Pour ce faire, on établit la formule de la molécule de la manière suivante :

$$AX_nE_m \quad (1)$$

A désigne l'atome central, n désigne le nombre d'atomes qui y sont liés, et m désigne le nombre de doublets liants porté par cette atome.

En regardant alors une table où sont répertorié les géométrie en fonction de la formule VSEPR on peut déterminer la géométrie de la molcécule. **Faire l'exemple de CO2 et H2O.**



Comment caractériser physiquement ces liaisons covalentes ?

1.3 Energie de liaison

Longueur Les liaisons covalentes ont des longueurs de quelques centaines de picomètres, soit à peu près la taille d'un atome. (pas besoin de sortir des chiffres je pense, c'est même pas au programme mais ça donne une idée).

Energie On peut aussi définir les liaisons covalentes par leur énergie. L'énergie d'une liaison covalente est directement reliée à la "force" de cette liaison. Plus une liaison aura une grande énergie de liaison, plus il sera difficile de la rompre. Plus rigoureusement, l'énergie de liaison d'une liaison covalente est l'énergie qu'il faut fournir à la molécule à l'état gazeux pour rompre cette liaison. Cette grandeur s'exprime en J/mol. Joule, c'est logique, c'est une énergie. Pourquoi par mole ? Eh bien parce que nous on casse un nombre macroscopique de liaisons en vrai, donc c'est plus adapté. Elles sont de l'ordre de quelques centaines de kJ/mol (on va voire des valeurs juste après avec l'AN).

Par exemple, si je veux casser toutes les liaisons covalentes d'une mole de méthane gazeuse, je vais devoir fournir $4E(C-H) = x J$. Ce genre de petits calculs simples peuvent être pratiques pour prédire l'énergie dégagée par certaine réactions comme les combustions ! L'énergie dégagée sous-forme de chaleur par la réaction va correspondre toute les énergies de liaison des liaisons rompues moins toutes les énergies de liaison des liaisons formées.

Application Prenons l'exemple de la combustion de l'acide stéarique contenu dans les bougies pour illustrer cela. **Dessiner le bilan avec les molécules en formule développée au tableau et écrire le bilan d'énergie de liaison en-dessous** https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwif_rWohYrxAhXaB2MBHez9APoQFjAHegQICBAD&url=https%3A%2F%2Fphysiquelevavasseur.jimdofree.com%2Fapp%2Fdownload%2F6992430213%2FCorrig%25C3%25A9%2BTP%2B%25C3%25A9nergie%2Bde%2Bliaison.pdf%3Ft%3D1600061204&usg=A0vVaw3WfiN7hhV-2D. Vérifions cela.



Combustion d'une bougie



PROTOCOLE EXPERIMENTAL

- Mettre $m_{eau} = 100$ g d'eau dans une canette vide.
- Placer le thermomètre dans la canette et mesurer la température initiale t_i .
- Mesurer la masse initiale de la bougie.
- Replacer la bougie et attendre que la température atteigne $t_f = 50$ °C.
- Éteindre la bougie et mesurer sa masse finale. En déduire sa variation de masse Δm

On mesure le volume d'eau à la fiole jaugée.

- $m_i = 14,8631$ g
- $T_i = 26^\circ C$
- $T_f = 45,7^\circ C$
- $m_f = 14,4976$ g

On trouve 6,40 MJ/mol à comparer à 11,28 MJ/mol, justifiable par les pertes mais l'ordre de grandeur est bien le bon. Se mettre plus proche de la canette doit pas faire de mal, là c'était plutôt en conditions très défavorables.

↓ C'est bien mignon la mise en commun des électrons, mais est-ce que c'est si équitable que ça ?

1.4 Polarité de la liaison covalente

Eh bien en réalité la réponse est non. En général, dans une liaison covalente, il y a un atome qui attire plus les électrons à lui que l'autre. Pour quantifier ça on utilise une grandeur appelée électronégativité.

Électronégativité : c'est la capacité qu'a un atome à attirer les électrons. On la note χ

Plus un atome est électronégatif, plus il va attirer les électrons à lui. Si l'on regarde l'évolution de cette grandeur dans la classification périodique :

H 2,20						
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66

On voit ici que le fluor est un élément très électronégatif, tout comme l'oxygène, alors que le carbone et l'hydrogène assez peu (bon le code couleur est pas ouf là pour le coup). Ainsi, si on prend l'exemple de la liaison C-O dans le cas de l'éthanol (dessiner la formule développée au tableau), les électrons partagés seront plus attirés par l'atome d'oxygène que par l'atome de carbone. Pour formaliser ça, on inscrit δ^- au-dessus de l'atome d'oxygène car il a "plus" d'électrons et δ^+ au-dessus de l'atome de carbone car il a "moins" d'électrons. On parle alors de charges partielles et on dit que la liaison covalente est polarisée (car on a un pôle + et un pôle -). Attention toutefois, une charge partielle n'est pas une vraie charge comme dans le cas des ions !

Un **dipôle électrique** est l'ensemble constitué de deux charges ponctuelles opposées $+q$ et $-q$ séparées par une distance d .

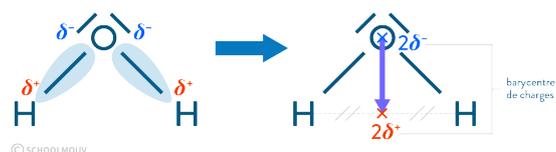
En général, on considère qu'une liaison est polarisée si la différence d'électronégativité entre les deux atomes est supérieure à 0,5. Ainsi, on considère que les liaisons C-H ne le sont pas.

2 Liaisons intermoléculaires

2.1 Polarité des molécules

Reprenons l'exemple de la liaison covalente polarisée. De la même manière que la différence d'électronégativité des deux atomes de la liaison crée des charges électriques partielles, une molécule constituée de plusieurs liaisons covalentes polarisées va présenter plusieurs charges partielles positives et négatives. La position moyenne (barycentre) des charges positives peut se retrouver séparée de celle des charges négatives : la molécule constitue un dipôle électrique, elle est polarisée.

Exemples :

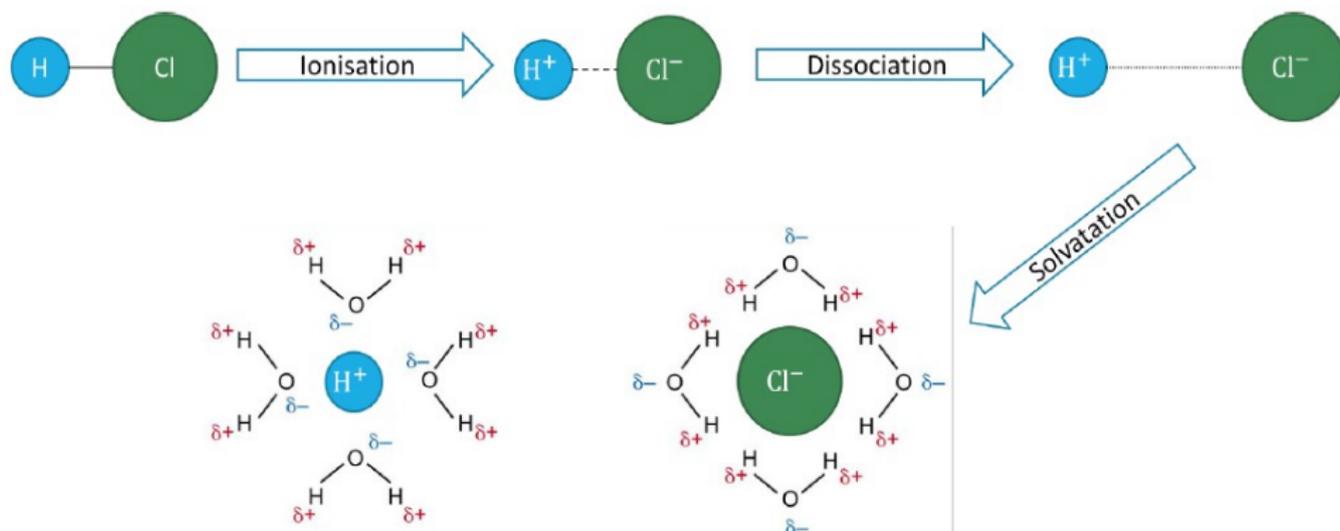


La molécule d'eau est coudée, à cause des doublets non liants de l'oxygène. D'autre part, l'oxygène est nettement plus électronégatif que les hydrogènes. Les charges positives portées par les hydrogènes sont égales, par symétrie de la molécule. Aussi, puisque celle-ci est neutre, l'oxygène se voit ainsi affecté de la charge formelle 2δ . À cause de la géométrie coudée, le barycentre des charges + et celui des charges - ne sont pas confondus, l'eau est une molécule polaire. Attention, il faut que la molécule comporte des liaisons polarisées pour être polaire, mais ce n'est pas suffisant : par exemple pour la molécule de tétrachlorométhane CCl_4 :



Bien que chaque liaison soit polarisée, le barycentre des charges positives et celui des charges négatives sont confondus. Le caractère polaire d'une molécule dépend de la polarité de ses liaisons et de sa géométrie.

➤ Dulaurans p173 La polarité est une caractéristique à prendre en compte dans le choix d'un solvant. En effet plus le solvant sera polaire, mieux il dissoudra un solide ionique. Les molécules de solvant s'orientent de manière à rapprocher le barycentre des charges de l'ion de charge opposée. Les ions s'entourent de molécules du solvant et sont séparés de leur contre-ion : on dit qu'ils sont solvatés. Cela explique par exemple que le sel soit très soluble dans l'eau.



2.2 Interactions de Van Der Waals

➤ Dulaurans p 157-158. Les molécules peuvent donc présenter des charges partielles. Il peut donc y avoir des interactions électrostatiques entre les dipôles : on appelle ces interactions les interactions de Van der Waals.

Dans le cas des molécules polaires comme l'acétone, les molécules sont orientées de manière à ce que l'excès de charge positif soit le plus près possible de l'excès de charge négatif d'une autre molécule (**dessin au tableau**).

Même si les molécules polaires ne présentent pas d'excès de charge en moyenne, elles peuvent aussi participer à des interactions de Van der Waals. En effet les électrons sont en mouvement perpétuel : si en moyenne ils sont uniformément répartis sur la molécule, il peut arriver qu'une polarisation instantanée apparaisse, et la molécule participe alors à une interaction électrostatique avec une molécule polaire, ou avec une autre molécule apolaire polarisée de manière instantanée.

Les interactions de Van der Waals entre les molécules apolaires de I₂ expliquent la cohésion du diiode sous forme de solide cristallin. Elles expliquent aussi que le CO₂ soit sous forme solide à -78°C.

De la même manière qu'on définit une énergie de liaison pour la liaison covalente, on peut définir une énergie associée aux différents types d'interactions de Van der Waals :

Type d'interaction	Énergie de liaison	Exemples
Polaire-polaire	5-25 kJ·mol ⁻¹	HCl - HCl
Polaire-apolaire	2-10 kJ·mol ⁻¹	HCl - I ₂
Apolaire-apolaire	0.05-40 kJ·mol ⁻¹	I ₂ -I ₂

Toutes ces interactions sont appelées interactions de Van der Waals et constituent à l'échelle macroscopique la cohésion de la matière : ce sont elles qui font que les molécules restent liées entre elles et donc elles sont à l'origine de l'existence des liquides et des solides. On remarque au passage que les liaisons ap-ap et pol-pol sont plus fortes que pol-ap... Ce qui explique que les solutés apolaires soient plus solubles dans les solvants apolaires que polaires.

Expérience à la marde : comparer dissolution du sel dans un solvant apolaire et dans l'eau polaire

➤ Albert Einstein



↓ *Ui mais ça n'explique pas tout... Il faut prendre en compte une autre interaction pour expliquer la cohésion de la matière, comme nous allons réaliser avec un exemple*

2.3 Liaison hydrogène

↗ Dulaurans p158

L'acide fumarique et l'acide maléique sont des isomères. Ces molécules ont toutes les deux une faible polarité : si on se limite aux interactions de Van der Waals, leurs énergies de cohésions devraient être semblables et donc leur température de fusion aussi.



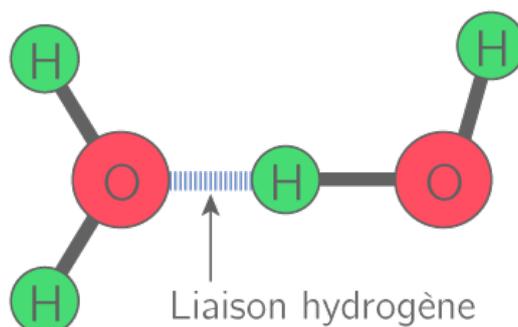
Banc Kofler



Or l'acide fumarique fond à 287°C et l'acide maléique à 131°C. Il doit donc exister une autre interaction qui explique la plus grande cohésion de l'acide fumarique : ce sont les liaisons hydrogène.

Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome A très électronégatif interagit avec un atome B également très électronégatif et porteur d'un doublet non liant. A et B peuvent être par exemple F,O,N,Cl...

Exemple : Dans les molécules d'eau



Par exemple ici, les H portés par les groupes OH dans les deux molécules vont pouvoir former des liaisons hydrogène. Seulement, dans le cas de l'acide maléique, à cause de la géométrie de la molécule ces liaisons vont se faire plus facilement au sein d'une même molécule alors que dans le cas de l'acide fumarique, les H susceptibles de former une liaison H se trouvant en bout de molécule, les liaisons H seront intermoléculaires.

La cohésion de solide étant assurée par des interactions intermoléculaires, on comprend que les liaisons H intermoléculaires vont augmenter cette cohésion alors que les liaisons H intramoléculaires ne vont pas la modifier. La cohésion de l'acide fumarique est donc plus élevée, ce qui explique qu'il faille fournir plus d'énergie pour briser la cohésion du solide et donc que sa température de fusion soit plus haute.

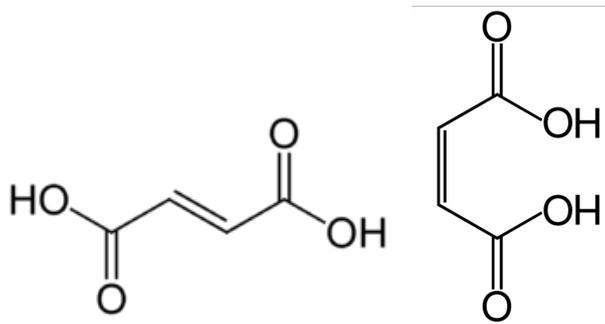
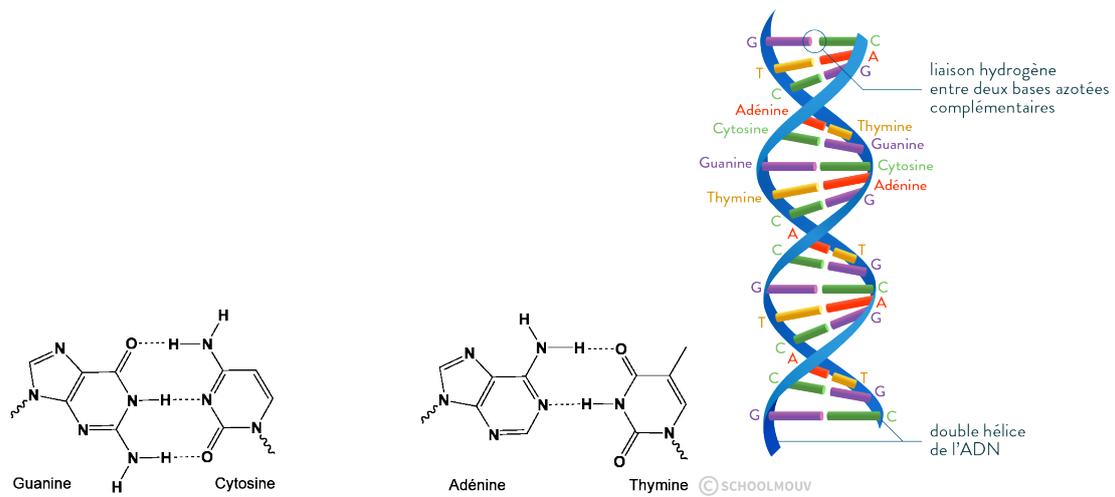


FIGURE 1 – Acide fumarique et acide maléique

La liaisons hydrogène est en général plus forte que les interactions de VdW : de 20 à 40 kJ.mol⁻¹. L'élément hydrogène étant le plus abondant de l'univers, les liaisons hydrogène expliquent la cohésion de la matière dans de nombreuses

situations. Par exemple la complémentarité des nucléotides qui constituent l'ADN et sa structure en double hélice sont expliqués en partie par les liaisons H qui s'établissent entre les nucléotides.



3 Conclusion

Ca explique pleins d'autres trucs (exemple du repliement des protéines)