

# LC15 - liaisons chimique

May 12, 2019

## Contents

<b>1</b>	<b>Nécessité de la liaison chimique</b>	<b>2</b>
1.1	Préambule : nécessité de la liaison covalente . . . . .	2
1.2	Schéma de Lewis . . . . .	3
1.3	Bilan : les liaisons covalentes . . . . .	4
<b>2</b>	<b>(Interlude expérimental)</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Autres interactions intermoléculaires</b>	<b>6</b>
3.1	Polarisation de liaisons ? . . . . .	6
3.2	Wan der Walls . . . . .	7
3.3	Liaisons H . . . . .	8
<b>4</b>	<b>Application</b>	<b>8</b>
4.1	Vaporisation de l'eau . . . . .	8
4.2	Températures de fusions des acides fumariques et maléiques . . . . .	9
<b>5</b>	<b>Annexe :</b>	<b>11</b>
5.1	Liaisons ioniques . . . . .	11
5.2	Interaction $\pi$ . . . . .	11

- Nouvelle leçon. Bon courage !

## Références :

- Techniques expérimentales en Chimie - J'intègre - A.-S. Bernard, S. Clède, M. Émond  
→ pour l'expérience du banc Koffler.
- Chimie organique - Les cours de Paul Arnaud → voir chapitre 4 pour en savoir plus sur la théorie.

# Niveau : Lycée (transversale)

## Prérequis :

- Structure de l'atome
- Tableau périodique
- Formule électronique
- Nombre d'électrons de valence des éléments usuels
- changement d'état des corps purs.
- règle du duet et de l'octet
- quantités de matières (2<sup>nde</sup>)

## Introduction

La chimie est la science qui étudie les transformations de la matière. Dans une transformation chimique, l'identité des atomes n'est pas modifiée. Ce qui l'est c'est la structure des composés.

La question d'écrire des transformations (physico-)chimiques est de savoir comment changent les liaisons entre les constituants au cours de la transformation.

Aujourd'hui, on va s'intéresser à la nature de ces liaisons dans le cas des molécules principalement. On va commencer par justifier l'existence des liaisons covalentes .

## 1 Nécessité de la liaison chimique

Comme on l'a vu au dernier cours, les atomes des trois premières lignes de la classification périodique obéissent à la **règle du duet et de l'octet**. On s'en est déjà servi pour construire les ions monoatomiques stables de chaque éléments et on a dégagé la notion d'électrons de valence (ceux qui font partie d'un duet ou un octet incomplet) :

**Un atome est stabilisé si il est entouré de deux ou huit électrons.**

### 1.1 Préambule : nécessité de la liaison covalente

On regroupe plusieurs observations :

- Les atomes d'oxygène, d'hydrogène, d'azotes indépendamment ne respectent pas la règle du duet/octet. De plus, on en croise peu sur Terre.
- Cependant, on sait de source sûre que les molécules diatomiques de ces composés existent bel et bien :  
 $O_{2(g)}$  nous permet de respirer,  $N_{2(g)}$  constitue près de 80% des gaz de l'atmosphère en quantité de matière. Vous avez déjà mis en évidence la production de dihydrogène  $H_{2(g)}$  avec des allumettes.
- De plus, l'eau ou le dioxyde de carbone sont des molécules où l'on retrouve plusieurs atomes de type différents et on les retrouve aussi en abondance à l'état naturel.
- Par ailleurs On a en particulier vu que les gaz nobles  $He_{(g)}, Ne_{(g)}, \dots$  étaient inertes, c'est à dire qu'ils ne réagissaient pas chimiquement. Ils sont sous forme de gaz monoatomiques. Or, on a vu que ces derniers respectent déjà la règle du duet et de l'octet.

On propose donc une première explication :

### Hypothèse :

**Les atomes qui ne respectent pas la règle du duet et de l'octet vont s'associer pour former des molécule**

Ce faisant, ils vont mettre en commun des électrons en créant des liaisons que l'on qualifiera de **covalentes**. En fait, **la mise en commun des électrons est souvent telle qu'elle permet à chaque atome de respecter la règle de l'octet**

mais nous manquons d'outils pour pouvoir déjà l'apprécier.

On introduit donc un formalisme pour rendre compte de ce comportement : le schéma de Lewis :

## 1.2 Schéma de Lewis

### Règles du formalisme

L'écrire sur transparent :

### Règles :

On veut représenter les **molécules** et leur squelette en tenant compte de la répartition des électrons. Il y a des règles :

- les atomes doivent respecter la règle de l'octet
- les paires d'électrons sont repérées par des traits (plus rarement par deux points). Ils peuvent être localisés sur un atome (doublet libre ou non liant) ou entre les atomes (doublet liant)
- les électrons célibataires sont notés par des points
- Si un atome a des défauts d'électrons par rapport à la règle de l'octet/duet, on lui attribue une lacune électronique.
- On attribue les charges aux atomes les plus électronégatifs.

### Exemple :

- $O_2 \rightarrow 12$  électrons à placer
- $N_2 \rightarrow 10$  électrons à placer
- $H_2 \rightarrow 2$  électrons à placer
- $H_2O \rightarrow 8$  électrons à placer
- $CO_2 \rightarrow 16$  électrons à placer
- $He \rightarrow 8$  électrons à placer
- $Cl^-$ ,  $OH^-$  On peut aussi représenter des ions

## Conclusion

On est capable de vérifier que chaque atome dans chacune de nos formes vérifie la règle de l'octet (on attribue le doublet liant aux deux atomes). On peut donc valider notre proposition.

On a cependant vu trois types de mise en commun de doublets :

 **hypothèse validée :**  
**Les atomes qui ne respectent pas la règle du duet et de l'octet vont s'associer pour former des molécule**  
 Ce faisant, ils vont mettre en commun des électrons en créant des liaisons que l'on qualifiera de **covalentes**. En fait, **la mise en commun des électrons est souvent telle qu'elle permet à chaque atome de respecter la règle de l'octet**

## 1.3 Bilan : les liaisons covalentes

Je propose de dresser un tableau avec toutes les infos que l'on dévoilera au fur et à mesure...

Dans cette leçon, on va mettre en avant quelques propriétés des liaisons chimiques : directivité, énergie typique et le phénomène physique

Voir : [Ici](#)

### Liaisons simples

- Principe : **mise en commun d'un seul doublet électronique.**
- **Directive.** Mais liberté de rotation des liaisons sur les atomes autour de la liaison simple (donc plusieurs isomères de conformations possibles montrer un modèle moléculaire de L'éthanol et faire tourner les liaisons.)
- **Énergie typique : entre 200 et 400 kJ/mol**

### Liaisons double

- Principe : **mise en commun de deux doublets électroniques.**
- **Directive.** toute rotation des liaisons sur les atomes autour de la liaison simple est impossible (donc plusieurs dia-stéréoisomères *Z/E* possibles montrer un modèle moléculaire de l'éthène-1-ol et faire tourner les liaisons... impossible). Remarquer que le **site est plan** sur cet exemple
- **Énergie typique : entre 400 et 750 kJ/mol**

### Liaisons triple

- Principe : **mise en commun de trois doublets électroniques.**
- **Directive.** pas de liberté : chaîne linéaire<sup>1</sup>

<sup>1</sup>On pourrait montrer le cyanure d'hydrogène (HCN) mais à avoir à l'esprit que le H est faiblement acide par effet inductif attracteur de l'azote. C'est un poison mortel : il empêche les cellules d'utiliser O<sub>2</sub>...

- **Énergie typique : supérieure à 750 kJ/mol**

Tr

On vient de justifier les liaisons covalentes. Elles sont à l'origine de la cohésion des molécules ainsi que de certains solides très rigides comme le diamant. Cependant, Ce ne sont pas les seules interactions qu'il faudra prendre en compte pour comprendre la cohésion de la matière.

Je vous propose deux expérience pour les mettre en évidence.

## 2 (Interlude expérimental)

### Comparaison des températures d'ébullition des corps purs semblables à l'eau

On prend la molécule d'eau. Et on construit les molécules

- $H_2S$  : température d'ébullition  $T_{eb} = -60,7\text{ °C}$  à  $P = P_0$ .
- $H_2O$  : température d'ébullition  $T_{eb} = 100\text{ °C}$  à  $P = P_0$ .

On remarque que la température d'ébullition de l'eau est très grande par rapport à celle des autres composés équivalents du point de vue des liaisons covalentes.

Pour se convaincre que ce n'est pas un effet de l'atome central différent, je propose une expérience sur deux composés ayant la même formule brute ainsi que les mêmes liaisons covalentes aux mêmes endroits.

### température de fusion de l'acide malléique et fumarique.

Le Banc Koffler :

## ON ENLÈVE LES GANTS !

Voir *Techniques expérimentales en chimie p117*

La température de fusion est une caractéristique physique des corps purs.

Le banc Koffler est une plaque graduée sur laquelle s'est installée un gradient de température. A gauche, on est à 260 °C et à droite à 45 °C. Il permet de mesurer la température de fusion des produits.

### Expérience



#### Expérience :

Il faudra l'étalonner juste avant de faire la mesure. Pour le nettoyage, on balaye avec un coton suivant la largeur du banc pour ne pas casser le gradient thermique

Mesurer la température de fusion de l'acide maléique (**E-butènedioïque**) et de l'acide

fumarique (**Z-butènedioïque**) au banc Koffler.

Normalement, on trouve deux températures différentes :

- Acide maléique :  $T_f = 131\text{ °C}$
- Acide fumarique :  $T_f = 287\text{ °C}$  (sachant que l'extrémité du banc Koffler est à  $250\text{ °C}$ , il se peut qu'on ne l'observe même pas).

Pourtant, ces composés ont la même formule semi-développée.

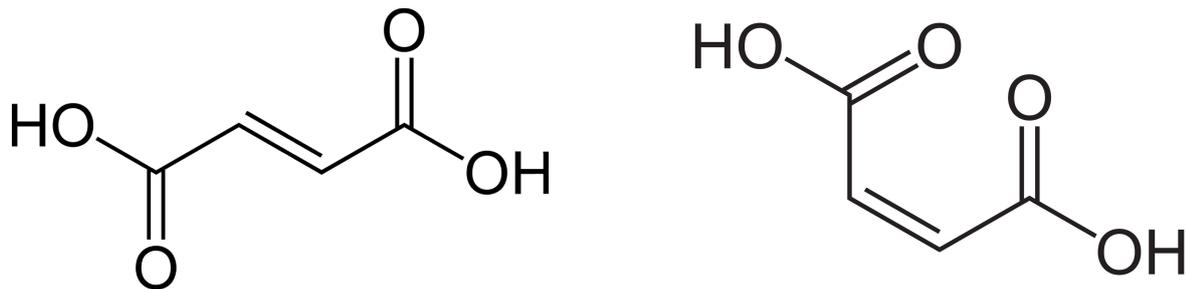


Figure 1: Gauche : acide fumarique, droite : acide maléique. Issu de Wikipedia.org

D'après ce que l'on a dit, ces espèces ont les mêmes liaisons internes. Pourtant elles n'ont pas les mêmes températures d'ébullition. On a du manquer quelque-chose ... Mais oui, dans un cristal, il y a  $10^{20}$  molécules !

### Hypothèse :

Il y a des "liaisons chimiques" (comprendre des interactions) qui se font entre les différentes molécules.

## 3 Autres interactions intermoléculaires

Avant de parler de ces interactions, il nous faut introduire un dernier concept. L'électronégativité.

### 3.1 Polarisation de liaisons ?

Pour expliquer cela, nous introduisons la notion de polarité d'une molécule.

Nous avons précédemment dit que des doublets liants unissent des atomes. Cependant, le doublet d'électrons n'est pas forcément partagé de façon équitable entre les deux atomes.

Les chimistes ont décidé de quantifier cette propriété. Ils ont donc introduit un nouveau concept :



### Électronégativité :

une grandeur relative qui traduit l'aptitude d'un atome à attirer vers lui le doublet d'électrons qui l'associe à un autre atome dans une liaison covalente

Plus un atome est électronégatif, plus il va avoir tendance à s'approprier les électrons lors d'une liaison covalente.

Elle augmente de gauche à droite et de bas en haut dans la classification périodique<sup>2</sup> : Les atomes les plus électro-négatifs sont donc  $N, O, F$ .

Exemple : Des mesures expérimentales nous permettent de conclure que la molécule d'eau est bien polaire (déviation d'un jet d'eau sous l'action d'un champ) et sont donc en accord avec l'idée que les électrons sont plus localisés sur l'oxygène que sur l'hydrogène. C'est parce que l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène.

On dit alors que la liaison  $O - H$  est polarisée. On peut représenter ceci en associant des charges partielles à chacun des atomes. Comme les électrons se concentrent autour de  $O$ , il aura une charge  $\delta^-$  mais le  $H$  lui, aura une charge partielle  $\delta^+ = -\delta^-$ . (La neutralité de l'ensemble est bien conservé. On peut associer à la liaison un vecteur  $\vec{p}$  appelé dipôle électrique<sup>3</sup>.

## 3.2 Wan der Walls

On sait déjà que les objets chargés exercent des forces les uns sur les autres. C'est encore vrai pour des dipôles électriques puisqu'ils sont constitués de charges distantes. Il y aura donc des interactions électrostatiques<sup>4</sup> entre molécules<sup>5</sup>.



### Wan der Walls

On appelle interactions de Wan der Walls<sup>a</sup> les interactions attractive ou répulsives d'origine dipolaires

<sup>a</sup> (1837 ? 1923), prix Nobel de physique 1910 a été le premier à introduire leur effet dans une équation d'état des gaz en 1873

<sup>2</sup>Pour les gaz nobles qui ne se lient pas, la question ne se pose pas vraiment.

<sup>3</sup> Pour une petite molécule, en faisant la somme des moments dipolaires de chacune des liaisons, on obtient le moment dipolaire total de la molécule. Ceci et la distinction molécule polaire et molécule apolaire sera établi dans une prochaine leçon sur les solvants; Ce n'est pas l'objet ici.

<sup>4</sup>Elles sont en  $1/r^6$

<sup>5</sup>

- **Forces de Keesom** : l'interaction électrostatique attractive ou répulsive entre deux multipôles permanents selon leurs orientations (effets d'orientation).
- **Forces de Debye** : l'interaction attractive entre un multipôle permanent et un multipôle induit (effets d'induction).
- **Forces de London** : l'interaction électrostatique attractive entre deux multipôles instantanés (effets de dispersion).

- origine : interactions électrostatiques entre dipôles
- entre deux molécules.
- peu directives
- de faible énergie :  $< 15 \text{ kJ/mol}$
- Toujours présentes mais d'intensité variable en fonction de la nature des molécules mise en jeu.

Ce sont ces interactions qu'on prendra en compte lorsqu'on parlera de miscibilité et qu'on choisira les solvants. Elles permettront d'expliquer la non miscibilité de l'eau dans l'huile.

**Exemple :** Ce sont les interactions de Van der Waals seules qui assurent la cohésion des cristaux de diode ou de  $\text{CO}_2$  par exemple<sup>6</sup>.

### 3.3 Liaisons H

L'atome d'hydrogène, est un cas un peu particulier : il ne possède qu'un proton et un électron. Comme on l'a vu, il est avantageux à l'atome d'hydrogène de prendre part à une liaison covalente pour respecter la règle du duet.

Cependant, lorsque  $H$  est lié avec un atome très électronégatif comme  $N$ ,  $O$ ,  $F$ , La densité électronique autour de  $H$  va devenir très faible. Cependant, là où les autres atomes ont des couches électroniques de coeur pour écranter la charge du noyau, elle se retrouve ici à nu. Elle est alors capable par interaction de Coulomb d'attirer un doublet non liant par exemple. En pratique, ce genre de doublet est porté par un autre atome de  $N$ ,  $O$ ,  $F$ .

On définit alors :

 **Liaison hydrogène :**

Il s'agit d'une interaction attractive, entre un atome très électronégatif faisant une liaison covalente avec un atome d'hydrogène ( $N - H$ ,  $O - H$ ,  $F - H$ ), et un autre atome très électronégatif portant un doublet non liant ( $N |$ ,  $O |$ ,  $F |$ ).

On la représente par trois points :  $O | \cdots H - O$

Elle est :

- directives
- de faible énergie : entre 15 et 40  $\text{kJ/mol}$
- La liaison  $H$  peut s'établir soit entre un groupe et un atome d'une même molécule ou entre plusieurs molécules.

**Exemple :** La molécule d'eau est le candidat idéal. Faire un dessin.

Ce sont les liaisons  $H$  qui assurent la cohésion de la glace par exemple.

<sup>6</sup>Ce sont ces forces qui permettent aux gecko (lézards) de tenir sur des surfaces très lisses comme du verre. Ils ont des mini poils sur leurs pâtes qui font beaucoup de telles forces et donc adhèrent au verre. Pour plus amples informations, je renvoie le lecteur à l'analyse qui en est faite dans l'excellent jeu vidéo "Gex".

Tr

Nous venons de voir qu'il pouvait également y avoir des interactions intermoléculaires. Maintenant, on propose d'interpréter les expériences précédentes à la lumière de nos nouvelles connaissances.

## 4 Application

### 4.1 Vaporisation de l'eau

L'Oxygène est beaucoup plus électronégatif que les autres atomes de la même colonne comme le soufre par exemple.

Pour chaque molécule d'eau, on va donc pouvoir observer deux liaisons hydrogènes possible en plus des liaisons de Wan-der-Walls.

Pour vaporiser l'eau, il faut donc apporter toute cette énergie supplémentaire. On va proposer de calculer un ordre de grandeur de cette énergie : L'énergie à fournir pour vaporiser l'eau sous pression atmosphérique est  $L = 2257 \text{kJ kg}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ . Or, sa masse molaire est de  $M = 18,015 \text{g mol}^{-1}$ . Donc, l'énergie  $l$  à fournir pour vaporiser une molécule d'eau est :

$$l = \frac{L}{M} = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1)$$

On retrouve une valeur haute mais de l'ordre de grandeur de celle donnée pour les liaisons hydrogènes.

### 4.2 Températures de fusions des acides fumariques et maléiques

Reprenons les formules des deux composés :

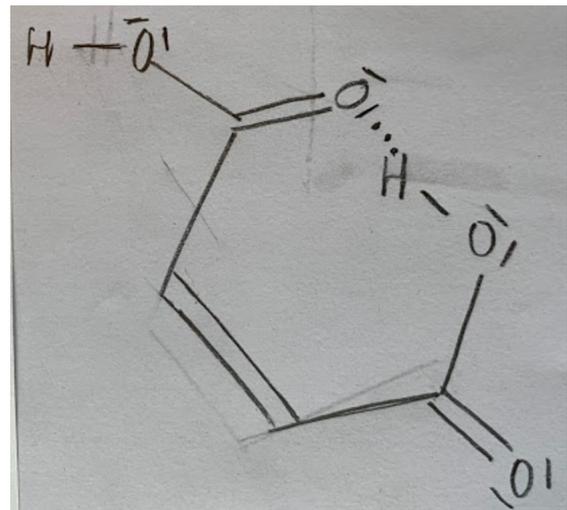
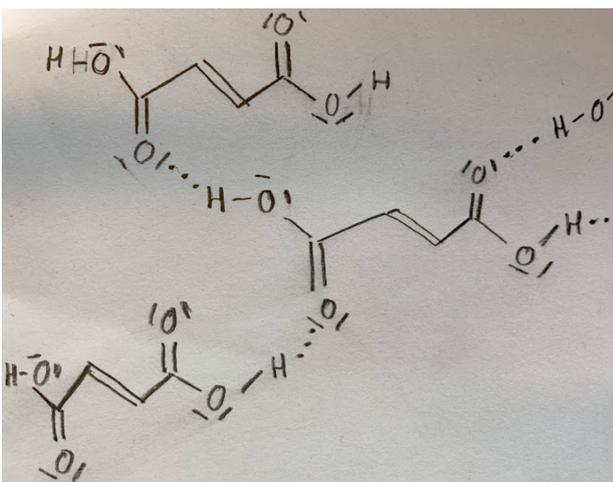


Figure 2: Gauche : acide fumarique, droite : acide maléique. Issu de Wikipedia.org

De par la position des groupes (**carbonyles**) de part et d'autre de la double liaison, on peut remarquer que :

- **L'acide fumarique** peut réaliser **jusqu'à 4 liaisons hydrogènes avec d'autres molécules** d'acides fumarique (2 par  $=O$  et 2 par  $-OH$  (**hydroxile**)).
- **L'acide maléiques** peut réaliser seulement deux liaisons  $H$  avec d'autres molécules car ses groupes  $=O$  et  $-OH$  qui se font face (sont très proches et) vont toujours donner lieu à une liaison  $H$  intramoléculaire.

Or, on a vu précédemment que l'apparition de liaisons  $H$  intermoléculaires augmentaient la température de changement d'état du corps pur.

On peut donc expliquer le résultat de l'expérience.

## Conclusion

Nous avons vu que les molécules existaient grâce à la mise en commun d'électrons : les liaisons dites covalentes.

La matière quant à elle s'explique par la présence d'interaction de Van der Waals et de liaisons hydrogènes (interactions beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes). Ces liaisons jouent un rôle essentiel dans la compréhension de propriétés physiques tels que la température de changement d'état.

La prochaine fois, nous allons étudier la cohésion des solides ioniques. Puis, nous allons nous intéresser au choix du solvant.

## 5 Annexe :

### 5.1 Liaisons ioniques

Lorsque la différence d'électronégativité entre deux atomes est très grande (supérieure à 1,7), les électrons ne sont plus seulement attirés par l'un des deux atomes. L'élément le moins électronégatif se voit arracher un (ou plusieurs électrons). Il ne s'agit donc plus d'une mise en commun d'ion (donc de liaison covalente dont on a parlé précédemment), mais d'un don d'électron. On parle alors de liaison ionique.

Il s'agit des liaisons que nous retrouvons dans le sel de table. En effet, le chlorure de sodium est constitué d'anions (ion chlorure  $\text{Cl}^-$ ) et de cations (ion sodium  $\text{Na}^+$ ). qu'on peut assimiler à des petites sphères disposées régulièrement dans l'espace.

De manière générale, dans un solide ionique, chaque ion s'entoure d'ions de signes opposés. Encore une fois, c'est l'interaction électrostatique qui assure la cohésion du solide. Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés aux solides. La notion de polarité s'applique également aux liquides. Dans cette dernière partie, nous allons mettre en avant des propriétés physiques qui découlent de la nature des liaisons.

### 5.2 Interaction $\pi$

Quand une molécule possède un doublet ou liant, celui-ci peut interagir de manière électrostatique avec :

- un métal (c'est ce qui permet la catalyse de l'hydrogénation des alcènes.
- un cation
- une autre liaison  $\pi$

Ce type d'interactions est primordial pour les systèmes biologiques. Voir la page wikipédia consultable [Ici](#).