

LC01 – LIAISONS CHIMIQUES

12 juin 2021

Nicolas Barros & Abel Feuvrier

Examineur
MR C

Niveau : 1^{ère}

Commentaires du jury

Bibliographie

- ✦ *Manuel 1^{ère} généré nouveau programme, lelivrescolaire* → Pour le programme
- ✦ *BOs STL et spé* → Comme d'hab

Préquis

- Physique atomique de seconde générale
- Modèle de Lewis
- Force de Coulomb
- Banc Kofler (principe, utilisation)

Expériences

- ✦ Points de fusion des acides maléique et fumarique au banc Kofler

Table des matières

1 Liaison atome-atome : la liaison covalente	2
1.1 Rappels	2
1.2 Géométrie 3D : modèle VSEPR	2
1.3 Longueur et énergie de liaison	3
1.4 Polarisation de la liaison covalente	3
2 Liaison molécule-molécule : cohésion macroscopique	3
2.1 Polarisation des molécules	4
2.2 Liaison de Van der Waals	4
2.3 Liaison H	4
3 Exercices d'application	5
3.1 Influence sur la températures de fusion des alcanes	5
3.2 Influence sur la solubilité	5

Allumer le banc Kofler au moins une demi-heure avant son utilisation

Introduction

En seconde on a appris que la matière est composée d'atomes. Ces atomes ne se promènent pas tous seuls, on sait déjà qu'ils se lient les uns aux autres pour faire des molécules et que ces molécules se lient les unes aux autres pour former la matière. Il y a donc des liaisons, littéralement.

On définit ici une liaison comme une interaction entre deux entités chimiques qui lie ces entités.

Dans cette leçon on va s'intéresser à la nature et aux propriétés de ces liaisons. On verra que leur description au niveau microscopique permet d'expliquer des phénomènes macroscopiques. On procèdera donc en "dé-zoom", du plus petit au plus grand.

1 Liaison atome-atome : la liaison covalente

1.1 Rappels

Les atomes doivent respecter la règle de l'octet, c'est-à-dire qu'ils cherchent à s'entourer de 8 électrons. Pour y parvenir, ils partagent des électrons avec d'autres atomes. Le marché est le suivant : chacun met en commun un électron de son propre cortège électronique. On forme donc un doublet d'électrons, qui lie les atomes : c'est une liaison covalente.

Ce raisonnement peut être fait comme ça de manière générique, ou avec un exemple du genre formation de F_2 , ce qui me semble mieux. En tout cas il permet de définir la liaison covalente.

Une liaison covalente est un doublet d'électrons partagé par deux atomes.

(Pour la règle de l'octet, l'erreur classique des élèves est de ne pas compter les électrons de la liaison dans le décompte.)

Pour les représenter, on utilise le modèle de Lewis, qui est déjà connu. (Erreur classique des élèves = oublier les doublets non liants.) Mais le modèle de Lewis ne permet pas de rendre compte de la géométrie 3D de la molécule ! Et la géométrie a son importance, comme on le verra par la suite... On va donc voir un modèle de géométrie 3D des liaisons.

1.2 Géométrie 3D : modèle VSEPR

L'expérience montre que l'eau est coudée et le CO_2 linéaire. Pourtant, dans les deux cas, on a un atome central avec deux atomes autour. Lewis en sueur. On fait comment alors ?

Le problème est le suivant : un atome avec n ligands (c'est le terme officiel, "atome" peut être plus clair) et m doublets non liants. On l'écrit AX_nE_m . Comment se répartissent les liaisons autour de l'atome ?

Ce qu'il y a à retenir c'est que les électrons se repoussent (parce que Coulomb), donc ils vont s'écarter au maximum.

On ne peut pas vraiment donner de principe plus précis, ou alors j'ai pas trouvé comment, parce que le choix de vocabulaire ici est délicat. Le plus rigoureux est de parler d'écarter les nuages d'électrons (ou peut-être "groupes" d'électrons, à tester), même si les élèves ont zéro notion de quantique. On ne peut pas parler de maximiser l'écart entre les liaisons, car les liaisons doubles ne s'écarterent pas...

On traite des exemples, en s'aidant des modèles moléculaires du labo (montés au préalable) : méthane, puis ammoniaque, et enfin eau, puis CO_2 .

Les élèves sont pas habitués à voir les molécules dans l'espace. À part les rôlistes du fond de la classe, ils n'ont aucune idée de ce qu'est un tétraèdre par exemple. En plus des modèles moléculaires, on peut envisager un diapo récapitulatif ou un logiciel de visualisation (explicitement au programme).

Pour finir de caractériser les liaisons covalentes...

1.3 Longueur et énergie de liaison

La liaison covalente s'établit à petite distance : longueur $\simeq 10^2$ pm (à peu près l'échelle de taille des atomes, pas surprenant).

L'énergie de liaison = l'énergie nécessaire pour casser la liaison. Pour les liaisons covalentes, 100 à 500 kJ/mol. Justifier qu'on donne une grandeur molaire.

En pratique, les élèves se serviront pas beaucoup de la valeur numérique de l'énergie de liaison. Ce qui est important est le résultat qualitatif que ces liaisons sont plus "fortes" que les liaisons H ou VdW. Les valeurs numériques sont explicitement au programme de STL.

On donne un ordre de grandeur parce que toutes les liaisons ne se cassent pas aussi facilement les unes que les autres. En particulier, un facteur qui entre en jeu est la...

1.4 Polarisation de la liaison covalente

On avait dit "chaque atome fournit un électron" ; mais certains électrons attirent à eux les électrons de la liaison, si bien qu'ils acquièrent une charge partielle δ^- , et que l'autre atome de la liaison acquiert une charge partielle δ^+ . Ces charges sont bien "partielles", il ne s'agit pas d'ionisation. Expliquer tout ça avec un exemple (H_2O fait des merveilles, comme partout dans cette leçon).

La capacité à attirer à soi les électrons de la liaison est appelée "électronégativité", notée χ . Pour la quantifier, l'échelle la plus répandue est celle de Pauling. On donne en figure 1 la valeur des éléments sur cette échelle. Ce qu'il faut retenir : le carbone est à égalité avec l'hydrogène, mais perd contre l'oxygène (et les halogènes et l'azote). Les valeurs numériques n'ont aucune importance, elles sont d'ailleurs arbitraires sur cette échelle.

H																	B	C	N	O	F
2.20																	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
Li	Be															Al	Si	P	S	Cl	
0.98	1.57															1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
Na	Mg																				
0.93	1.31																				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					
0.82	0.95	1.22	1.33	1.6	2.16	1.9	2.2	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.1	2.66					
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					
0.79	0.89		1.3	1.5	2.36	1.9	2.2	2.20	2.28	2.54	2.00	1.62	2.33	2.02	2.0	2.2					
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus					
0.7	0.9																				
*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
	1.1	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.2	1.2	1.1	1.22	1.23	1.24	1.25	1.1	1.27						
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						
	1.1	1.3	1.5	1.38	1.36	1.28	1.13	1.28	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3						

FIGURE 1 – Électronégativité des éléments sur l'échelle de Pauling

Les liaisons polarisées acquièrent un caractère ionique : ce caractère, poussé à l'extrême, donne les liaisons ioniques, qui donnent les solides ioniques comme NaCl. **Attention : le terme dipôle n'apparaît pas au programme.**

La polarisation des liaisons va avoir des conséquences importantes à l'échelle supérieure.

2 Liaison molécule-molécule : cohésion macroscopique

Une définition utile d'abord.

2.1 Polarisation des molécules

Prendre un exemple : charges partielles, barycentres, définition des molécules polaires. Attention : préciser qu'il faut raisonner en 3D et pas seulement sur le schéma de Lewis.

2.2 Liaison de Van der Waals

Les liaisons de Van der Waals agissent à l'échelle moléculaire, existent pour toutes les molécules, et sont d'autant plus fortes que la molécule est polaire.

Ce qui est explicitement au programme : l'existence de ces liaisons, l'ordre de grandeur de leur énergie, point barre. Ce qui est implicitement au programme : le lien avec la polarisation des molécules (ils sont dans la même case du BO STL). À quel point établir ce lien ? On ne peut pas dégainer les dipôles, Keesom, Debye et London, c'est beaucoup trop loin, mais on peut pas non plus complètement découpler les liaisons VdW et les molécules polarisées. Un bon compromis semble être d'invoquer Coulomb : des +, des -, ça va s'attirer.

↓ Une autre conséquence de la polarisation des liaisons.

2.3 Liaison H

En orga, y a des H partout. Or H n'est pas très électronégatif : quand il est lié à O ou N, il se fait piquer ses électrons et se retrouve avec une charge partielle positive. De l'autre côté de la liaison, l'oxygène se noie sous les électrons, et a donc une charge partielle négative importante.

Ca arrange donc tout le monde que l'hydrogène se rapproche des électrons de l'oxygène de la molécule voisine. Là aussi faire un beau schéma. La notation (les pointillés entre H et le doublet) est à savoir.

Cette interprétation électrostatique de la liaison H ne suffit pas (sinon on aurait des liaisons C), y a une carabistouille quantique derrière. Les élèves ne sont pas obligés de le savoir.

Cette interaction est forte (donner l'odg) et importante, en particulier dans le vivant : elle maintient l'ADN en place par exemple. On peut même observer sa puissance à notre échelle, avec la différence de température de fusion entre les acides maléique et fumarique. Le petit schéma qui va bien. Les deux ont même formule semi-développée, la différence est que l'un peut établir plus de liaisons H avec ses voisins que l'autre. Voyons leur température de fusion au banc Kofler.



Point de fusion des acides maléique et fumarique

🚩 ça va

⊖ quelques minutes

On prend le point de fusion de l'acide maléique au banc Köfler (environ 131 °C en théorie, celui qu'on a utilisé à dû prendre la flotte il était à 150), et en tentant de faire la même chose pour l'acide fumarique on constate que son point de fusion est au-delà des capacités de notre banc.

On interprète : les liaisons hydrogènes entre les différentes molécules d'acide fumarique stabilisent sa structure, il faut donc injecter beaucoup plus d'énergie pour rompre ces liaisons et faire passer le solide en phase liquide.

Il y a une subtilité : l'acide fumarique est polaire, contrairement à l'acide maléique, donc les liaisons VdW vont dans le sens inverse de notre raisonnement. Ca a des conséquences importantes, voir la dernière remarque juste avant la conclusion.

↓ D'autres observations macroscopiques peuvent être expliquées par ce qu'on sait sur ces liaisons.

3 Exercices d'application

3.1 Influence sur la températures de fusion des alcanes

On donne les températures de fusion de plusieurs alcanes linéaires. Interpréter.

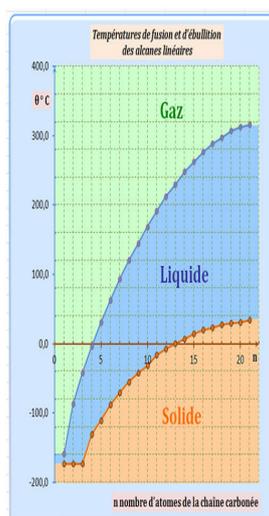


FIGURE 2 – Températures de changement de phase des alcanes linéaires en fonction du nombre de carbones

On a vu qu'une température de fusion élevée correspond à des liaisons inter-moléculaires fortes. De quelles liaisons s'agit-il ici ?

- H ? Non, les liaisons C-H sont pas assez polarisées...
- Van der Waals alors ? Oui, même si les alcanes sont pas polaires. Plus les molécules sont longues, plus les liaisons de VdW sont fortes.

3.2 Influence sur la solubilité

On reprend nos acides fumarique et maléique, qu'on essaye de dissoudre dans l'eau, et on voudrait faire le même raisonnement que tout à l'heure, mais ça marche pas : l'acide fumarique est plus soluble que l'acide maléique. C'est dû au fait que l'acide fumarique est polaire, contrairement au maléique : les liaisons VdW sont donc plus fortes, entre autres subtilités.

Ce couple d'acides est donc plus subtil que prévu. Pour une leçon, ce serait bien de trouver un autre couple, moins ambigu. On y travaille.

Conclusion

On donne le tableau récapitulatif 1, réclamé explicitement par le jury.

On a vu que la connaissance des mécanismes microscopiques qui conduisent à la formation des liaisons permettent d'expliquer des phénomènes aux échelles supérieures, jusqu'à notre échelle macroscopique.

Cependant notre liste de liaison n'est pas exhaustive, on verra ça dans quelques années.

Liaison	Énergie	Longueur de liaison
liaison covalente	150-500 kJ/mol	courte (atomes voisins)
liaison H	10-50 kJ/mol	moyenne (atomes pas forcément de la même molécule)
interactions de Van der Waals	1-50 kJ/mol	longue (atomes de molécules différentes)

TABLE 1 – Tableau récapitulatif des liaisons abordées

Questions

- Quand interviendrait cette leçon en cours d'année? Que placeriez vous avant, et après? Réponse : après les rappels d'atomistiques et de première, avant une leçon sur les solvants par exemple.
- Combien de temps comptez vous passer sur ce cours? Sous quelles formes aborderiez-vous la géométrie des molécules? T.P., activités, cours? Réponse : Etude possible de modules 3D numériques (dans le B.O.).
- Qu'est-ce que les élèves doivent retenir?
- A quoi servent les énergies de liaison?
- Je me place en tant qu'élève. Expliquer la géométrie de CH_4 , tétraèdre? Comment l'aborderiez vous?
- Qu'est-ce que l'électronégativité de Pauling? Est-ce que ça a un sens de l'aborder?
- Sur quoi vous vous basez pour savoir ce que les élèves doivent connaître? Réponse : le B.O.!
- Electronégativité implique la charge partielle?
- Les interactions de VdW sont plus grandes pour les molécules polaires? Expliquer.
- Quelle est la volonté du programme sur le lien entre polarisabilité et liaisons entre molécules?
- Pourquoi parle-t-on de liaison H alors que C possède la même électronégativité? Pas de "liaisons C"?
- Raisonnement liaisons VdW/ H sur l'expérience. L'un semble faire plus de liaisons H, l'autre davantage d'interactions VdW. Comment on départage?
- Comment modifier le nettoyage sur la manipulation du Banc Kofler? (sous-entendu : comment ne pas tousser en prenant des vapeurs de Kofler - ethanol dégradé?)
- Qu'est-ce qu'une entité chimique?
- Pensez vous à un mot plus adapté que ligand pour présenter la théorie VSEPR version lycée? Réponse attendue : atome.
- Quand voit on les alcanes - quel niveau?

Question Valeurs de la République

La formule du Bac a un peu changé, suite aux réformes et aux circonstances sanitaires. Ajouter du contrôle continu diminue-t-il l'égalité des chances entre candidats?

Commentaires

- Sur la QVR : noter plus régulièrement prend en compte l'assiduité. Il ne faut pas aller dans la démagogie au sujet du changement des notes. Pas de réponse simple à la question. Ne pas évoquer le TPE, ça date.
- Niveau 1ere adapté, le B.O. dit quoi mettre dans la leçon
- Approfondir l'exemple de l'ADN?
- Revenir et s'attarder sur Lewis, avec des molécules et géométries plus complexes.
- Beaucoup de nouveau vocabulaire a été introduit. On pourrait essayer d'adapter son langage.
- Passer plus de temps sur les charges partielles.

- Retour sur l'acide maléique et l'acide fumarique, leur solubilité et températures de fusion. Compliqué d'expliquer la différence de solubilité, exemple un peu compliqué et piègeux : préférer d'autres couples. exemples des benzenes bisubstitués type HO C₆H₄ NO₂
- Ne pas forcément aborder quantitativement les énergies de liaisons. *ndlr : approche quantitative explicitement au programme STL mais pas général*
- Les liaisons se font entre entités chimiques : Molécules, ions, atomes.
- Passer plus de temps sur Lewis, ou sur les interactions entre ions (au programme).