LC01 : Liaisons chimiques

Niveau

Lycée

Le constat d'une cohésion à l'échelle macroscopique des liquides et des solides est l'occasion d'introduire, au niveau microscopique, le concept d'interaction entre entités, notamment l'interaction par pont hydrogène. Les différents types d'interaction sont ensuite réinvestis pour rendre compte d'opérations courantes au laboratoire de chimie : dissolution d'un composé solide ionique ou moléculaire dans un solvant et extraction liquide-liquide d'une espèce chimique.

Notions abordées en seconde

Tableau périodique, analyse de configuration électronique, électrons de valence, stabilité des gaz nobles, ions monoatomiques, modèle de la liaison covalente, lecture de schémas de Lewis de molécules, solution, soluté, solvant, concentration maximale d'un soluté (solubilité).

A) De la structure à la polarité d'une entité

Schéma de Lewis d'une molécule, d'un ion mono ou polyatomique. Lacune électronique.	Établir le schéma de Lewis de molécules et d'ions mono ou polyatomiques, à partir du tableau périodique : O_2, H_2, N_2, H_2O, CO_2, NH_3, CH_4, HCl, H^+, H_3O^+, Na^+, NH_4^+, Cl^-, OH^-, O^{2-} .
Géométrie des entités.	Interpréter la géométrie d'une entité à partir de son schéma de Lewis. *Utiliser des modèles moléculaires ou des logiciels de représentation moléculaire pour visualiser la géométrie d'une entité.*
Électronégativité des atomes, évolution dans le tableau périodique. Polarisation d'une liaison covalente, polarité d'une entité moléculaire.	Déterminer le caractère polaire d'une liaison à partir de la donnée de l'électronégativité des atomes. Déterminer le caractère polaire ou apolaire d'une entité moléculaire à partir de sa géométrie et de la polarité de ses liaisons.

Notions de lypophile, hydrophile, amphiphile.

Commentaires du jury

— LC 2020...

Bibliographie

—

Pré-requis

— Electrons de valence
— Solubilité

B) De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques

Cohésion dans un solide. Modélisation par des interactions entre ions, entre entités polaires, entre entités apolaires et/ou par pont hydrogène.	Expliquer la cohésion au sein de composés solides ioniques et moléculaires par l'analyse des interactions entre entités.
Dissolution des solides ioniques dans l'eau. Équation de réaction de dissolution.	Expliquer la capacité de l'eau à dissocier une espèce ionique et à solvater les ions. Modéliser, au niveau macroscopique, la dissolution d'un composé ionique dans l'eau par une équation de réaction, en utilisant les notations (s) et (aq). Calculer la concentration des ions dans la solution obtenue.
Extraction par un solvant. Solubilité dans un solvant. Miscibilité de deux liquides.	Expliquer ou prévoir la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant par l'analyse des interactions entre les entités. *Comparer la solubilité d'une espèce solide dans différents solvants (purs ou en mélange).* Interpréter un protocole d'extraction liquide-liquide à partir des valeurs de solubilités de l'espèce chimique dans les deux solvants. *Choisir un solvant et mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide d'un soluté moléculaire.*

— Stabilité des gaz nobles ? règle de l'octet ?
— miscibilité
— éventuellement VSEPR, géométrie

Expériences

— Différence de solubilité liée à la polarité : dissoudre du sel dans de l'eau et essayer dans de l'huile.
— Polarité de l'eau : dévier un jet d'eau avec une peau de chat et une tige en verre.
— Titrage colorimétrique de sulfate de calcium pour calculer un solubilité.
— Différence d'affinité : ce lien

Table des matières

1 Liaison intra-moléculaire : la liaison covalente **3**
1.1 La liaison covalente . . . 3
1.2 Schéma de Lewis . . . 3
1.3 Bonus :Géométrie . . . 3
1.4 Polarisation d'une liaison . . . 4

2 Liaison inter-moléculaire **4**
2.1 Liaison ionique . . . 5
2.2 Polarité d'une entité moléculaire . . . 5
2.3 Liaison de Van der Walls . . . 6
2.4 Liaison hydrogène . . . 6

3 Application : CCM **7**

4 Application : mesure de solubilité **7**
4.1 Modélisation du phénomène . . . 7
4.2 Principe du dosage . . . 7
4.3 Résultat et interprétation . . . 8

Introduction

Jusqu'à présent, en physique-chimie, on s'est placés à plusieurs niveaux de description : on connaît les atomes et les molécules à l'échelle microscopique, les solides, les liquides et les gaz à l'échelle macroscopique. Si on sait que des atomes s'assemblent pour former des molécules, comment peut on faire le lien avec la cohésion des liquides et des solides ? On voit bien que l'eau a une certaine cohésion : à l'état solide c'est évident, à l'état liquide on peut le voir en déposant des gouttes d'eau : elles ne se séparent pas en plus petites gouttes d'eau. Comment interpréter ce phénomène ? Il doit y avoir des liaisons entre les molécules d'eau. Aujourd'hui on va parler de liaisons chimiques : on va reprendre l'exemple de la liaison covalente, et voir qu'on va en déduire des propriétés à l'échelle de la molécule. Ces propriétés vont nous permettre de comprendre un peu mieux la cohésion des liquides et des solides via des liaisons inter-moléculaires.

On commence donc par une définition :

Liaison chimique : c'est une interaction entre deux entités chimiques, qui les lie.

1 Liaison intra-moléculaire : la liaison covalente

1.1 La liaison covalente

Une liaison covalente est la mise en commun de deux électrons.

Pourquoi ? Parce que les atomes cherchent a se rapprocher de l'octet, c'est à dire de s'entourer de 8 électrons. Pour cela les atomes mettent en commun des électrons de sorte que chacun a plus d'électron.

ODG : L'énergie de liaison = l'énergie nécessaire pour casser la liaison. Pour les liaisons covalentes, 100 à 500 kJ/mol. De plus une liaison a une taille de l'ordre de la centaine de picomètre, c'est environ 10 fois la taille d'un atome.

1.2 Schéma de Lewis

On vas expliquer comment on forme une molécule à travers 3 exemples : CH_4, H_2O et CO_3^{2-}.

— On détermine le nombre d'électrons de valence de chaque atomes : (C : 4,H :1,O :6)

— On utilise la formule $n_{doublets} = \frac{\sum_i n_i}{2}$ pour déterminer le nombre de paquets de 2 électrons (liaisons ou doublet non liant)

— On place les atomes et on fait respecter l'octet

— On rajoute les charges

On peut vérifier ainsi que sur la plupart des molécules on vérifie l'octet

1.3 Bonus :Géométrie

VSEPR ca veux dire "Valence Shell Electron Pair Repulsion" soit a peut près en français :"répulsion des paires électroniques de la couche de valence". Ce que cela signifie c'est que dans cette théorie, on suppose que tous les atomes qui ne sont pas liées et les doublets non liants se repoussent. Ainsi les molécules vont avoir une géométrie qui permet d'éloigner le plus possible ses constituant. Prenons l'exemple de CH_4. Les H doivent être le plus loins possible les uns des autres. C sera alors au centre d'un tétraèdre régulier formé par les H.

AX_nE_p	Figure de répulsion	Géométrie	Exemple
$n+p=2$	Linéaire	Plane (180°)	CO_2
$n+p=3$	Triangulaire	AX_3 : Triangulaire plane (120°) AX_2E_1 : coudée (< 120°)	CO_3^{2-} NO_3^-
$n+p=4$	Tétraédrique	AX_4 : Tétraédrique(109.5°) AX_3E_1 : Pyramidale (< 109.5°) AX_2E_2 : Coudée (109.5°)	CH_4 NH_3 H_2O
$n+p=5$	Bipyramide à base triangle	AX_5 : Bipyramide à base triangle AX_4E_1 : Disphénoïde (osef) AX_3E_2 : Forme de "T" (osef aussi) AX_2E_3 : Linéaire AX_1E_4 : hors octet... osef	PCl_5 SF_4 ClF_3 I_3^-
$n+p=6$	Ocatèdre	AX_6 : octaèdre (osef des autres cas...)	SF_6

On s'interesse jusqu'à $n + p = 4$

Comment ca marche : on compte le nombre de voisin n et de doublet non liant p (paire) d'un atome. On peut l'écrire sous la forme AX_nE_p. La somme $n + p$ nous renseigne sur la figure de répulsion que prend l'ensemble de la molécule, puis on place atomes et doublets (sachant qu'ils prennent un peut plus de place). Le non de la géométrie est donné par la position des atomes.

Par exemple on a coudé pour l'eau et triangulaire plan pour le carbonate (par mésomérie toutes les liaisons sont équivalentes dans cet ion).

1.4 Polarisation d'une liaison

Certains atomes ont une affinité électronique plus grande que les autres. Ils veulent être plus proches des électrons. C'est l'éléctronégativité.

L'électronégativité d'un atome représente sa capacité à attirer les électrons à lui.

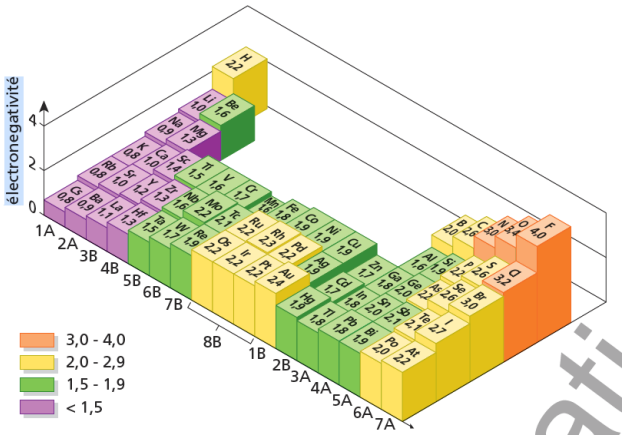


FIGURE 1 – *Electronégativité*

Globalement plus on va vers la droite et vers le haut du tableau périodique des éléments et plus l'électronégativité augmente.

Il existe plusieurs échelle d'électronégativité : l'échelle de Pauling basé sur les énergie de liaison :

$$\Delta\xi_{AB} = 0.102 \left(E_{AB} - (E_{AA} \times E_{BB})^{1/2} \right)^{1/2}$$

L'échelle de Mulliken qui dépend de l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation.

$$\xi = 0.317 \frac{A_e + E_I}{2}$$

Globalement on s'en fiche, ce qui est important c'est que ces définition sont assez d'accord pour les atomes d'électronégativité très différente et c'est ce qui nous intéresse

Du fait de la différence d'électronégativité entre les atomes, les liaison vont être polarisé. C'est à dire que les atomes ne vont pas partager équitablement les électrons mais que l'un des atomes sera plus proche des électrons. C'est le cas de la liaison entre l'oxygène et l'hydrogène dans l'eau, ou encore dans HCl. Dans I_2 c'est équitable et on considère également que CH est équitable

Certains solides sont cohérents car il existe des liaisons covalentes entre les atomes qui le constituent. Exemple : Fer. Mais parfois, ça ne permet pas d'expliquer la réalité : dans le cas du sel, NaCl, on sait que Na et Cl ne font qu'une liaison covalente : comment peuvent-ils s'associer pour former un solide ?

2 Liaison inter-moléculaire

Il faut prendre en compte des interactions entre molécules.

2.1 Liaison ionique

On a vu dans le cas de la liaison covalente que les électrons sont déplacés vers l'atome le plus électronégatif. Il arrive que la différence d'électronégativité soit telle que la liaison covalente se brise.

Exemple : $\chi_{\text{Na}} = 0.93$, $\chi_{\text{Na}} = 3.16$. Les électrons mis en commun par chacun des atomes se retrouvent tous sur le chlore, qui possède alors une charge négative. Le sodium possède une charge positive : les charges sont conservées.

Or, 2 charges de signe opposé s'attirent : il reste une interaction liante entre les deux entités : c'est aussi une liaison. L'interaction éléctrostatique se traduit par une force dont l'expression est donnée par la loi de Coulomb : des charges q_1 et q_2 situées à une distance r interagissent avec une force d'intensité :

$$\mathbf{F} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

La force est orientée dans la direction des 2 charges. Sont signe dépend de celui de $q_1 q_2$. Dans le cas de NaCl, $q_1 = +1$ et $q_2 = -1$: les ions s'attirent.

Cette liaison est appelée liaison ionique. Elle permet la cohésion de solides : en l'occurrence, le sel solide est du NaCl avec des liaisons ioniques. Faire un dessin avec des plus et des moins. On parle alors de cristal ionique : un cristal constitué d'ions.

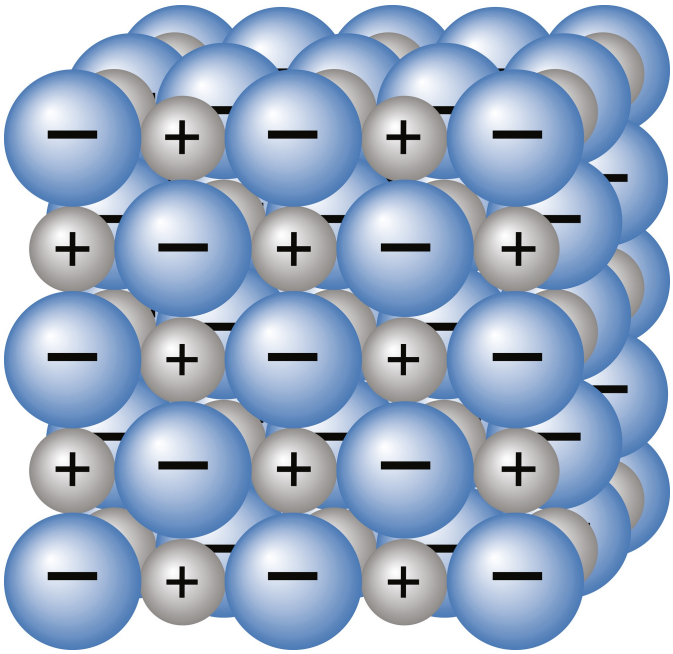


FIGURE 2 – *Solide ionique*

En réalité, les liaisons sont un mélange de covalent et de ionique : on parle de caractère covalent d'une liaison, et de liaisons à X % covalente (pas forcément à inclure dans la présentation). Ce caractère ionique ou covalent dépend aussi de la perméabilité diélectrique du solvant.

2.2 Polarité d'une entité moléculaire

Il ya donc deux choses a prendre en compte pour déterminer si on molécule est polaire ou non :

— Les liaisons la constituant sont polarisé ?

— La géométrie

Exemple : I_2,HCl, H_2O **et** CO_2 Pourquoi c'est important ? Parce que c'est ce qui joue entre les molécules

2.3 Liaison de Van der Walls

Si on prend de l'huile et de l'eau, elles sont non miscible (il y a deux liquide séparés) mais si on prends de l'alcool et de l'eau, ils sont miscible. Il y a donc des interaction qui se font entre l'alcool et l'eau qui leurs permet de se mélanger, mais qui ne se font pas avec l'huile... Ce sont les interactions de Van Der Waals.

Polarité de bout de papier crayonné
Interprétation : Le papier est constitué de cellulose : c'est une molécule polaire (montrer la molécule, c'est un polymère de glucose). Elle fait des interactions avec des molécules polaires. A l'inverse, le graphite de la mine de crayon est un solide constitué de carbone (montrer la structure ?) : c'est complètement apolaire.

L'idée est que les dipôles vont interagir entre eux.

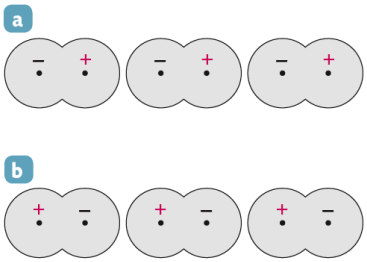
On peut alors imaginer différents types d'interactions :

— *Interaction dipôle permanent - dipôle permanent. C'est l'interaction entre les molécules polaire entre elles (Keesom)*

— *Interaction dipôle permanent - dipôle induit. C'est l'interaction entre les molécules polaire et apolaire (Debye). Globalement celle là elle est faible.*

— *Interaction dipôle induit - dipôle induit. C'est l'interaction entre les molécules apolaire entre elles (London)*

On peut se dire alors que les molécules polaire vont bien interagir entre elle parce qu'il y a des interacgtion entre dipoles, mais pourquoi, les molécules apolaire interagissent bien ensemble ? C'est parce que globalement cetaines molécules comme le diiode sont appolaire, mais il y a plein de fluctuation, ce qui fait qu'à un instant donné, il y a un petit dipole. La cohésion du diiode solide I2 est due aux seules interactions de Van der Waals



Interactions entre les molécules de diiode à un instant t (a) et à un instant t' (b). La valeur moyenne des charges instantanées est nulle, mais les effets des interactions instantanées correspondantes sont permanents.

FIGURE 3 – *Cohésion du diode*

Ce que l'on doit retenir : Les entités polaires font des liaison ensemble et les apolaire ensemble. Qui se ressemble s'assemble. **ODG :** l'énergie des liaison est de l'ordre de 1à50kJ/mol. De plus cela se fait à plus grande distance que les liaison covalente.

Application : non miscibilité entre l'eau et l'huile

les molécules polaires font de bonnes interactions entre elles, les molécules apolaires de même. L'eau est une molécule polaire, l'huile est plutôt un corps gras dont les molécules sont plutôt constituées de chaînes carbonées apolaires. On parle de substance **hydrophile** : substance qui a des affinités avec l'eau, qui est donc miscible avec l'eau. A l'inverse, une substance qui a des affinités avec les molécules apolaires est dite **lypophile**.

Qu'en est-il des molécules à la fois polaires et apolaires ? On les appelle molécules **amphiphiles**. Donner un exemple : la tête polaire fait des liaisons avec l'eau, tandis que la queue apolaire aime le gras. Cette propriété est à la base du savon : il permet de capter les saletés, tout en en partant avec l'eau au rinçage.

2.4 Liaison hydrogène

La température de fusion de l'éthanol CH_3-CH_2-OH est de -117°C alors que son isomère le méthoxyméthane CH_3-O-CH_3 a une température de fusion de -142°C. Comment expliquer que l'éthanol ait une température de fusion plus haute ? C'est grâce à un autre type d'interaction : les liaison hydrogènes

Une liaison hydrogène s'établit quand un hydrogène peut se partager avec deux atomes de O,N ou F. Cela met en jeu les doublet non liant. Ceci explique la grande solubilité de l'ammoniac dans l'eau par exemple. **Savoir représenter les liasion hydrogènes :**

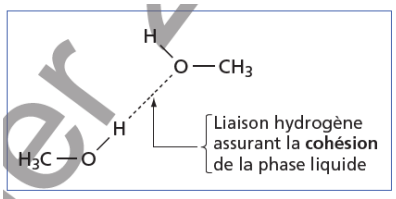


Fig. 8 Représentation de la liaison hydrogène entre molécules d'alcool.

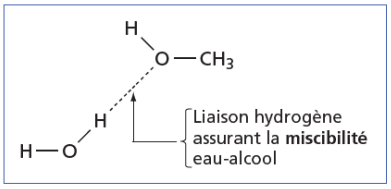


Fig. 9 Représentation de la liaison hydrogène entre une molécule d'alcool et une molécule d'eau.

FIGURE 4 – *Liasons hydrogènes (micromega physique chimie premiere S) manque les doublets non liants*

ODG : Energie de liaison : 10 à 50 kJ/mol

3 Application : CCM

Liaison hydrogène et chromatographie : "La chimie expérimentale 2 Chimie organique et minérale" Barbe et Le Maréchal (page 7)
Mettre très peu de réactif (vraiment quelques grains de solides pour les solide et limite moins d'une goutte pour les liquide (ou diluer plus dans du dichlorométhane)!! On a trouvé comme dans le livre pour l'ordre (phénol : $r = 0.1538$, Nitrobenzène $r = 0.8718$, 2 : $r = 0.8125$, 3 : $r = 0.0227$, 4 $r = 0$ c'est des valeurs un peu éclaté mais l'ordre est bon...) le livre explique bien.

4 Application : mesure de solubilité

Le sulfate de calcium est un solide de formule brute : $CaSO_4$. Dans l'eau, il se dissocie en Ca^{2+}, SO_4^{2-} (ions calcium et sulfate). On ne peut en dissoudre une quantité infinie : vous savez que la solubilité est la grandeur qui caractérise la quantité de solide que l'on peut dissoudre dans un solvant.

4.1 Modélisation du phénomène

Notion de sphère de solvatation. Interprétation avec les charges partielles. Lien avec la polarité.

4.2 Principe du dosage

Pour être sur que la quantité de sulfate de calcium dissous est bien maximale, il faut faire en sorte qu'il en reste sous forme solide dans le bécher. On dit qu'on est à saturation.

Préparation de la solution saturée : A faire en préparation : en agitant longtemps, on se rapproche d'une solution saturée.

- Dans un bécher de 250 mL, verser 150 mL d'eau et un barreau aimanté. Sous agitation, verser du $CaSO_4$ spatule par spatule jusqu'à saturation.
- Filtrer la solution à l'aide d'un entonnoir et d'un papier filtre.
- en direct : Prélever 50 mL de cette solution à la pipette. Y ajouter quelques gouttes de soude concentrée pour atteindre pH = 12 (papier pH).

On a dilué la solution avec la soude... mais c'est pas grave ! Ca ne change pas la quantité d'ions qu'on a prélevé. On a une solution qui contient une quantité d'ions calcium correspondant à la quantité maximale de $CaSO_4$ que l'on peut dissoudre dans 100 mL d'eau. On n'aura plus qu'à réécrire cette valeur dans le système d'unité que l'on veut.

On va effectuer un titrage colorimétrique : l'indicateur coloré est le noir eriochrome T (NET, noté I^{3-}). Il forme un complexe avec les ions calcium, de couleur rouge. Il complexe aussi l'EDTA (éthylènediamminetetraacétique, noté Y^{4-} à $pH = 12$), mais de couleur bleue-noire.

Au début du titrage, le net est sous forme complexée avec Ca^{2+} Tant qu'il y a du Ca^{2+} en solution, on va former du CaI^-. Lorsque le calcium a été consommé, l'EDTA commence à prendre les calciums piégés par le NET. Le NET ainsi libéré se lie à de l'EDTA disponible pour former le complexe : la solution change de couleur.

La réaction de titrage est :

$$Ca^{2+}_{(aq)} + Y^{4-}_{(aq)} = CaY^{2-}_{(aq)}$$

Dresser le tableau d'avancement. L'équivalence est atteinte lorsque les ions calciums ont été épuisés. A l'équivalence, la quantité de calcium consomée est égale à la quantité d'EDTA ajouté dans le milieu : $n_{\text{EDTA versé}} = n_{CA^{2+}\text{consomé}} = n_0$.

- Remplir la burette d'une solution d'EDTA à $C_{\text{EDTA}} = 100\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- On attend V_{eq} =7.5 mL à 20 °C, pour une solubilité de $2.1\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $1.5\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Réaliser

4.3 Résultat et interprétation

On mesure le volume équivalent $V_{eq} = ...$

Cela signifie que l'on a versé la quantité $n_{\text{EDTA}} = C_{\text{EDTA}}V_{eq}$ dans le bécher, donc $n_0 = ...$ On en déduit la solubilité $s = n_0/50mL = ...$

Incertitudes : les sources d'incertitude sont :

- Le volume prélevé de solution saturée v_0 : ΔV_0.
- Le volume d'EDTA versé V_eq : il y a une erreur de lecture sur la burette $\Delta V_e q^{lecture}$.
- Le repérage de l'équivalence : le changement de couleur n'est pas le moyen le plus précis de repérer une équivalence. On prend le volume de 10 gouttes d'eau. On considère en chimie que : $V_{goutte} \approx 0.05$ mL, donc $\Delta V_{eq}^{reperage} = 0.5$ mL.

On écrit la formule des incertitudes. On peut évaluer chacun des termes pour voir s'il y en a des négligeables.

On écrit le résultat avec son incertitude. Commentaires.

Conclusion

Nous avons vu que ce que nous appelons liaison chimique peut avoir lieux à deux échelle. Dans un premier temps, entre les atomes, la liaison chimique est la "colle" élémentaire qui permet de constitué les molécules. Cependant, pour comprendre l'organisation de la matière dans son ensemble il faut aussi prendre en compte des liaisons intermoléculaires, comme les liaison de Van der Waals ou encore les liaison hydrogène. Nous avons vu que la "force" de ses liaison est moins grande mais qu'elles permettent notamment d'expliquer les affinité entre solvants ou encore la solubilité.

Liaison	Energie	Longueur des liaisons
Liaison covalente	$\simeq 150 - 500\text{kJ/mol}$	Courte porté (10Å)
Liaison hydrogène	$\simeq 10 - 50\text{kJ/mol}$	Moyenne porté
Interaction de Van der Waals	$\simeq 1 - 50\text{kJ/mol}$	Longue porté