

LC14 – LIAISONS CHIMIQUES

26 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

Niveau : 1ere S

Bibliographie

- ✦ *Physique-chimie 1ère S*, **Dulaurans Durupthy** p.100-101 et 189
- ✦ <https://www.maxicours.com/se/cours/determination-experimentale-de-l-energie-mise-en-jeu-lors-d-une-reaction-de-combustion/>
- ✦ https://eduscol.education.fr/rnchimie/phys/electros_m/vanderwaals/vdwaals.htm OdG des interactions de VdW
- ✦ *Physique-Chimie seconde*, **Bordas** Notion de couche électronique

Prérequis

- Classification périodique
- Loi de Coulomb, électrostatique
- Groupements fonctionnels
- Équation de combustion
- Configuration électronique et électrons de valence

Expériences

- ✦ Température de Fusion
- ✦ Calorimétrie

Table des matières

1	Des atomes aux molécules	2
1.1	Liaison covalente	2
1.2	Structure de Lewis (1916)	3
1.3	Géométrie des molécules	4
2	Des molécules aux solides	5
2.1	Électronégativité	5
2.2	Polarité	6
2.3	Interactions de Van der Waals	7
2.4	Les liaisons hydrogène	9
2.5	Les solides ioniques	9
3	Mise en évidence expérimentale des liaisons chimiques	9
3.1	Énergie de liaison	10
3.2	Température de fusion	10
3.3	Dissolution	11

Introduction

Jusqu'ici, nous avons vu que la matière était uniquement constituée d'atomes et de molécules elles-mêmes composées d'atomes. Si on prend comme exemple la molécule d'eau H_2O , constituée de deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène, on se doute qu'il faut qu'il y ait des interactions entre les atomes pour que la molécule existe et soit stable. On a donc besoin de définir une première liaison entre les différents atomes pour caractériser notre molécule.

Si l'on continue avec notre exemple de l'eau et qu'on la regarde sous forme solide à l'échelle macroscopique, on sait qu'elle est constituée d'une multitude de molécules d'eau qui interagissent entre elles à l'échelle microscopique pour que la glace soit stable. On a donc besoin d'une nouvelle liaison entre les molécules pour expliquer l'existence de la glace.

Avec ces deux exemples simples, on voit la nécessité de définir la notion de liaison chimique.

Définition : Une **liaison chimique** est l'attraction **durable** à **courte distance** entre atomes, molécules ou ions pour former un composé chimique.

Voyons comment ces liaisons chimiques influent sur les propriétés de la matière.

On place la partie "construction du tableau périodique et couche électronique" en prérequis.

1 Des atomes aux molécules

Intéressons nous à cet exemple d'introduction sur l'eau, et regardons comment, à partir d'atomes, on peut créer des molécules.

1.1 Liaison covalente

Commençons par définir la liaison qui va nous intéresser ici, la **liaison covalente**.

La liaison covalente est la liaison dans laquelle deux atomes se partagent deux électrons afin de former un **doublet** d'électrons dit **liant**.

Avec cette définition seule, on a l'impression qu'on peut former une liaison covalente entre n'importe quel atome existant. Cependant, la liaison covalente doit obéir à certaines règles, et nous avons besoin pour cela de remonter à la structure électronique des atomes et au tableau périodique des éléments.

Le tableau de Mendeleïev classe les atomes selon leur numéro atomique qui correspond à la répartition des électrons autour du noyau. Voyons quelques exemples de structure électroniques d'atomes simples.

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

Avec ces différents exemples, on peut donner la règle la plus importante pour former une liaison covalente. Le **nombre d'électrons manquants** correspond au **nombre de liaisons covalentes** formées par l'atome pour **être stable**. La règle générale de remplissage que nous venons de voir, on peut la ramener à ce qui a été vu en Seconde : la règle de l'octet et du duet !

Règle du duet et de l'octet : Au sein d'une molécule, les atomes tendent à compléter leur couche électronique externe pour acquérir la structure électronique d'un gaz noble qui possède un duet (Hélium) ou un octet (Néon) d'électrons sur sa couche externe.

Reprenons notre exemple de l'eau :

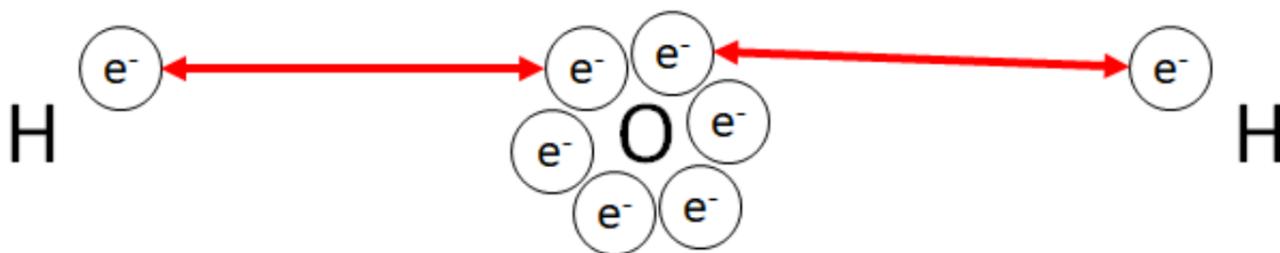


FIGURE 1 – Première idée de la molécule d'eau et de la notion de liaison. Les liaisons sont en fait le partage d'électron.

Nous avons ici une première représentation de la formation de la molécule d'eau. Les liaisons covalentes, représentées par les flèches rouges, se forment entre un des électrons de valence de l'atome d'oxygène et l'électron de valence de l'atome d'hydrogène. L'atome d'oxygène forme donc deux liaisons covalentes et chaque atome d'hydrogène en forme une : on retrouve bien notre condition précédente sur la stabilité des atomes.

Ordres de grandeur

- Une liaison covalente entre deux hydrogènes fait 110 pm. Une entre deux carbones fait 154 pm. La distance qui sépare deux atomes dans une liaison covalente est de l'ordre de leur diamètre, d'où le à *courte distance* dans la définition.
- L'énergie développée est de l'ordre de 100 à 1100 kJ/mol, que l'on va comparer après aux autres types de liaisons. Ça peut paraître abstrait comme ça, mais c'est très fort, et ça assure la cohésion des molécules, d'où le terme *durable* dans la définition.

Maintenant on comprend à peu près ce qu'il se passe, mais le dessin que l'on a effectué n'est pas très satisfaisant. On va regarder comment formaliser ça, à l'aide de la structure de Lewis.

1.2 Structure de Lewis (1916)

La structure de Lewis, c'est la représentation en 2D de la structure électronique des molécules. On va représenter sur une feuille la molécule. Pour se faire on va représenter les atomes par leurs symboles, et les agencer selon la forme de la molécule. Elle doit suivre deux règles :

- Le symbole de l'élément donne le noyau et les électrons de coeur
- Les électrons de valence sont représentés par des points (si ils sont seuls) ou des traits (et alors il y en a deux)

Exemple détaillé de l'eau

Faire la molécule d'eau en modèle moléculaire.

La molécule d'eau c'est ce truc. Regardons les différentes étapes.

- **Étape 1** : chercher la configuration électronique pour déterminer le nombre d'électrons de valence de chaque atome et la règle qu'il doit respecter.
O : $1s^2 2s^2 2p^4$, $6e^-$ de valence, octet. H : $1s^1$, $1e^-$ de valence, duet.
- **Étape 2** : Trouver le nombre de liaisons à former.
O : octet, donc 2. H : duet, donc 1.

- **Étape 3** : Placer les doublets liants



- **Étapes 4** : Placer les électrons qui restent, ici sous forme de doublet. Ils sont dit **Non Liants**.

Ici l'oxygène à deux doublets non liants car il lui reste 4 électrons tout seuls.



Liaisons multiples

Des liaisons multiples sont possibles, comme dans la molécule de O₂ dioxygène. Comme O doit former deux liaisons pour être stable, quand on met deux oxygènes ensemble, ils forment la liaison ensemble.



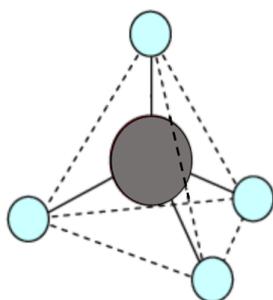
On parle alors de **Liaison Double**, voir parfois de liaisons triples.

Et la géométrie en 3D ?

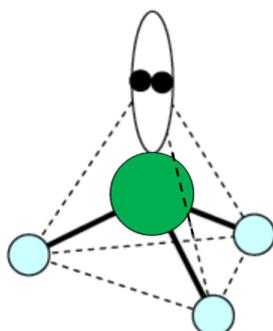
1.3 Géométrie des molécules

La géométrie prend en compte la **répulsion électrostatique** entre les doublets due à la force de Coulomb. Cette nouvelle information implique que les doublets d'électrons, **liants et non liants**, **s'écartent au maximum les uns des autres**. Voyons ici les géométries caractéristiques à connaître et reconnaître dans des molécules simples inconnues (pensez à utiliser des modèles moléculaires)

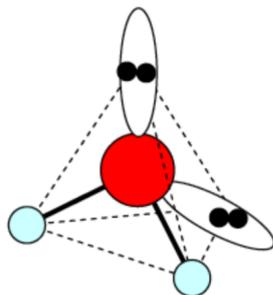
- La géométrie de base : **tétrahédrique**. C'est la géométrie du méthane CH₄. L'atome central de Carbone est lié à 4 hydrogènes, et toutes les liaisons se repoussent le plus possible. Elles se mettent donc comme ça : (109.47°)



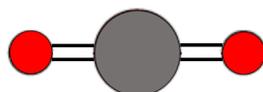
- On enlève une liaison pour mettre un doublet non liant : la géométrie **Pyramidale à base triangulaire**. C'est la géométrie de la molécule d'ammoniac, NH₃. Le doublet non liant repousse les liaisons autant que s'il en était une, donc en fait on remplace juste une liaison par un doublet non liant.



- On enlève ENCORE une liaison pour mettre un doublet non liant : la géométrie **coudée**. C'est la géométrie de la molécule d'eau (à 120°) :



- Et ma préférée, on fait deux doubles liaisons, c'est la géométrie **linéaire**. Il s'agit de la géométrie de la molécule de CO_2 . Pas de doublet non liant, on se repousse au maximum, et paf :



On sait maintenant comment les atomes se lient entre eux pour former des molécules. Cependant, on est encore loin de l'échelle du solide macroscopique, et il faut maintenant s'intéresser aux liaisons inter-moléculaires.

2 Des molécules aux solides

2.1 Électronégativité

On a vu que les liaisons covalentes entre atomes étaient un partage d'électron. Cependant, ce partage n'est pas tout le temps équitable et certains atomes attirent plus les électrons que d'autres.

On appelle **électronégativité** la capacité d'un atome à attirer les électrons vers lui. On la note χ .

Pour comparer les électronégativités de différents atomes, on utilise en général **l'échelle de Pauling** (Prix nobel 1964). Avec cette échelle, on remarque que l'électronégativité augmente quand :

- on se déplace de gauche à droite dans la classification périodique
- on se déplace de bas en haut dans la classification périodique
- les gaz nobles ont une électronégativité nulle puisqu'ils ne forment pas de liaisons covalentes (en réalité on peut quand même définir une électronégativité pour le krypton et le xénon par exemple, donc les électrons de valence sont assez loins et peu attachés au noyau que des liaisons, très instables, sont possibles)

Ainsi, le francium a l'électronégativité la plus basse, $\chi_{\text{Fr}} = 0.7$ tandis que le fluor a l'électronégativité la plus élevée, $\chi_{\text{F}} = 3.98$

H 2,2																	He
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 2,1	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,6
Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2	At 2,2	Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

FIGURE 2 – Échelle de Pauling

↓ Que se passe-t-il au niveau d'une liaison covalente entre deux atomes d'électronégativité différente ?

2.2 Polarité

Lorsque deux atomes d'électronégativité différente partagent des électrons pour former une liaison covalente, le partage n'est pas équitable : les électrons seront plus proches de l'atome de plus électronégatif. La liaison covalente n'est alors plus symétrique, elle devient **polarisée**.

Reprenons comme exemple la molécule d'eau. L'oxygène ($\chi_{\text{O}} = 3.44$) est plus électronégatif que l'hydrogène ($\chi_{\text{H}} = 2.2$) donc les électrons de la liaison O-H seront plus proches de l'oxygène que de l'hydrogène. L'oxygène va alors posséder un excès d'électrons et donc avoir une **charge partielle** δ^- tandis que les hydrogènes auront un défaut d'électrons et donc avoir une charge partielle δ^+ .

La liaison O-H est donc polarisée.

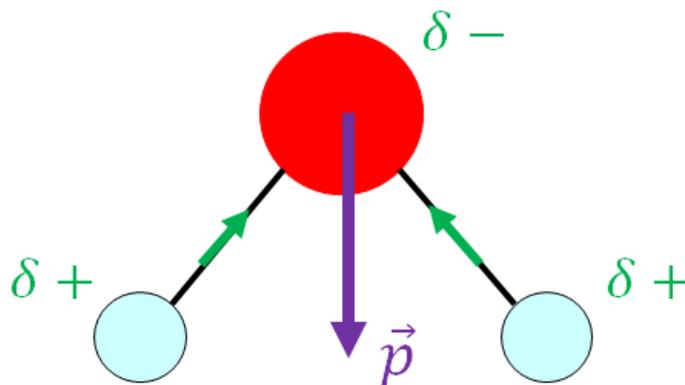


FIGURE 3 – Polarisation de la molécule d'eau.

Pour une molécule donnée, on a donc un barycentre de charges partielles δ^- et de charges partielles δ^+ . Si les deux barycentres ne sont pas confondus, la molécule est dite **polaire**. Elle peut être considérée comme un dipôle permanent avec un moment dipolaire \vec{p} exprimé en C·m qui traduit à quel point la polarité de la molécule est forte. On peut également voir ça en sommant les moments dipolaires de chaque liaison et en obtenant une somme non nulle.

À l'échelle de la molécule, on utilise cependant une autre unité pour \vec{p} : le Debye D qui vaut $3.3 \cdot 10^{-30}$ C·m. Par exemple, la molécule d'eau est polaire et possède un moment dipolaire $\|\vec{p}\| = 1.85$ D.

Attention : Il est tout à fait possible qu'une molécule présente des liaisons polarisées **sans pour autant être polaire!!!** En effet, si les barycentres des charges partielles négatives et positives sont confondus, la molécule ne sera **PAS** polaire. On peut aussi comprendre ça en sommant les moments dipolaires de chaque liaison et en obtenant une somme nulle.

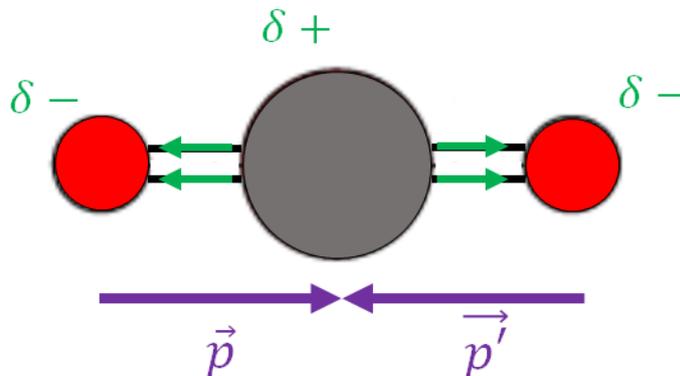


FIGURE 4 – La molécule de dioxyde de carbone n'est pas polaire.

Par exemple, la molécule de CO_2 présente des liaisons polarisées car l'oxygène est plus électronégatif que le carbone. Cependant, la somme des moments dipolaires de chaque liaison est nulle donc cette molécule n'est pas polaire.

Les molécules peuvent donc présenter des charges partielles dues aux différences d'électronégativité des atomes la constituant. On va voir que ces charges sont fondamentales dans la formations de nouvelles liaisons chimiques entre molécules.

2.3 Interactions de Van der Waals

On a vu que les molécules polaires étaient des dipôles électrostatiques permanents. Elles peuvent donc interagir entre elles via des interactions électrostatiques.

Par exemple, l'oxygène d'une molécule d'eau présente une charge partielle négative et est donc attirée par un des hydrogènes d'une autre molécules d'eau qui présente une charge partielle positive.

Cette interaction attractive entre dipôles permanents, *i.e.* entre molécules polaires définit le premier type d'interaction de Van der Waals : **l'interaction de Keesom**. Son énergie est de quelques kJ/mol, ce qui est bien plus faible qu'un liaison covalente qui est entre 100 et 1100 kJ/mol.

Cependant, les interactions de Van der Waals ne se limitent pas aux molécules polaires. En effet, une liaison covalente à la base non polarisée peut se polariser pendant un cours instant et il alors est possible de définir un moment dipolaire **instanté** pour une molécule apolaire, que l'on considère comme un **dipôle instantané**.

Par exemple, la molécule de diiode n'est pas polarisée puisque la seule liaison qui la forme est entre deux atomes d'iode. Cependant, les nuages électroniques des iodés peuvent se déformer à un instant donné et ainsi polariser la liaison.

Il existe donc temporairement une interaction électrostatique entre deux dipôles instantanés. Cette interaction définit le second type d'interaction de Van der Waals : **l'interaction de London**. Son énergie est entre 4 et quelques dizaines de kJ/mol, ce qui en fait la plus forte des interactions de Van der Waals même si ça reste faible comparé aux liaisons covalentes.

Remarque

Il peut paraître étonnant que l'interaction de London soit la plus forte des interactions de Van der Waals. Cela s'explique par le fait que cette interaction a lieu partout sur une molécule contrairement aux autres interactions de Van der Waals.

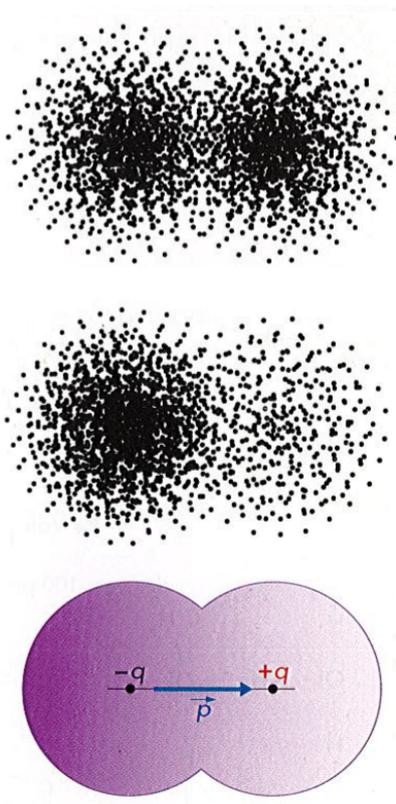


FIGURE 5 – Polarisation instantanée du diiode.

Enfin il existe un troisième type d'interaction de Van der Waals entre un dipôle permanent et un dipôle instantané : **l'interaction de Debye**. Son énergie est inférieure au kJ/mol, donc c'est la plus faible des interactions de Van der Waals.

Ces 3 types d'interactions de Van der Waals permettent à la matière de se structurer au delà de l'échelle de la molécule et de former des **solides moléculaires**, comme par exemple la glace d'eau composée de molécules d'eau.

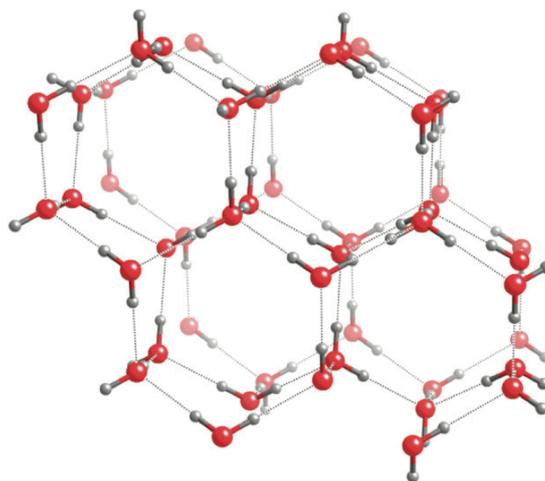


FIGURE 6 – Polarisation de la molécule d'eau.

↓ Il existe cependant un autre type de liaison intermoléculaire.



2.4 Les liaisons hydrogène

Il existe certaines molécules pour lesquelles on ne peut comprendre la force des interactions qu'avec les interactions de Van der Waals, *i.e.* qu'avec la donnée du moment dipolaire.

On observe ce phénomène lorsque la molécule présente un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif, comme par exemple l'azote ou l'oxygène. En effet, une interaction attractive se développe entre le doublet non liant d'un atome électronégatif et l'atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif.

On appelle cette interaction une **liaison hydrogène**. Elle n'implique que les atomes d'hydrogène dont la petite taille et la tendance à se polariser positivement permet une interaction assez forte avec un atome électronégatif voisin. Son énergie est en effet de l'ordre de 50 kJ/mol donc en général supérieure à celle d'une interaction de Van der Waals (mais du même ordre de grandeur).

↓ Les liaisons covalentes puis les interactions de Van der Waals et éventuellement les liaisons hydrogène expliquent comment créer à l'échelle macroscopique certains solides. Cependant, certains solides sont créés autrement...



2.5 Les solides ioniques

Dans ce type de solide, la liaison chimique d'intérêt est radicalement différente de celles vues précédemment.

En effet, deux ions de charges opposées s'attirent et interagissent via des interactions électrostatiques que l'on appelle des **liaisons ioniques**.

Il est donc possible d'avoir une organisation structurée de cations et d'anions dans l'espace et donc de former un **solide ionique**. L'énergie d'une liaison ionique est de l'ordre de 100 kJ/mol donc un solide ionique est plus stable qu'un solide moléculaire.

Un exemple célèbre de solide ionique est celui du chlorure de sodium, plus connu en tant que sel de table. Les charges des anions Cl^- s'annulent deux à deux avec celles des cations Na^+ , ce qui fait que le solide ionique est électriquement neutre.

Dans ces deux premières parties, nous avons vu l'établissement de nombreuses liaisons chimiques. Liaison covalente, interaction de Van der Waals et liaison ionique permettent d'expliquer la création des molécules et des solides du quotidien. Pour finir cette leçon, nous allons tenter de caractériser expérimentalement ces liaisons.

3 Mise en évidence expérimentale des liaisons chimiques

Pour caractériser ces liaisons, la méthode la plus simple est de les détruire ! En effet en les détruisant, on va pouvoir mesurer l'énergie qu'elles libèrent. Commençons par les liaisons covalente.

3.1 Énergie de liaison



Estimation d'une énergie de liaison par calorimétrie

🔗 Le site web en biblio

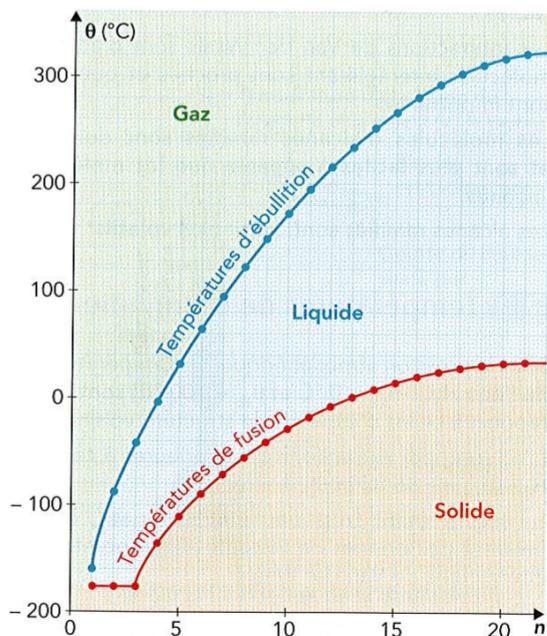


Matériel : Calorimètre, thermomètre, eau, thermoplongeur, générateur, ampèremètre, voltmètre, balance.

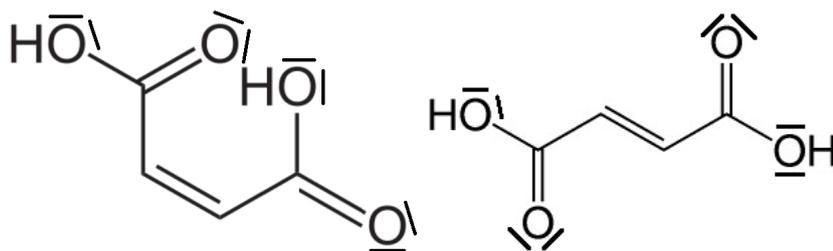
3.2 Température de fusion

Étudions l'influence de la présence de liaisons intramoléculaires sur la température de fusion d'un composé. Plus le composé fait des liaisons avec ses voisins, plus il reste avec eux.

Commençons par regarder la température de fusion des Alcanes. Lorsque le nombre d'atomes de carbone représenté en abscisse augmente dans le squelette carboné, la température de fusion de l'alcane augmente. Ceci peut s'expliquer grâce aux interactions de Van der Waals : celles-ci augmentent lorsque le nombre d'atomes dans une molécule augmente. Il faut alors fournir plus d'énergie pour casser les interactions intermoléculaires, d'où une augmentation de la température de fusion. Voici un premier exemple de l'influence des liaisons chimiques (ici les interactions de Van der Waals) sur les propriétés macroscopiques des solides.



Regardons maintenant le cas des acides maléiques et fumariques. Le premier fond à 131°C, le deuxième à 287°C. On va regarder cela au Kofler. C'est les mêmes, à une rotation près (diastéréoisomères)



T fusion des acides fumariques et maléiques

🔍 ma tête

⊖ 3mn

Tu sais quoi faire.

Si T>T tabulé, c'est parce que l'échantillon est humide.

Comment peut-on expliquer cette différence de température de fusion entre des molécules aussi proches ? Si on regarde plus précisément la géométrie des molécules, on remarque que l'acide maléique possède un atome d'hydrogène avec une charge partielle δ^+ (car lié à un atome d'oxygène plus électronégatif que lui) à proximité d'un atome d'oxygène possédant une charge partielle δ^- (car lié à un atome de carbone moins électronégatif que lui) et deux doublets non liants. Il peut réaliser des liaisons hydrogènes.

On peut alors expliquer les différences de température de fusion dans les deux acides. En effet, les deux acides peuvent interagir par interaction de Van der Waals et par liaison hydrogène intermoléculaire. Cependant, une liaison hydrogène intramoléculaire est également présente dans l'acide maléique : l'atome d'hydrogène impliqué dans cette liaison hydrogène intramoléculaire est donc moins disponible pour former des liaisons hydrogène intermoléculaires. La température de fusion est donc plus faible pour l'acide maléique puisqu'il y a moins de liaisons intermoléculaires formées.

3.3 Dissolution



Dissolution des acides

🔍

⊖

Les liaisons H, c'est vraiment incroyable. Plus précisément, on met les deux acides en même quantité dans un même volume d'eau, y'en a un qui se dissout, pas l'autre

Conclusion

Dans cette leçon, nous avons pu voir à travers de nombreux exemples l'omniprésence des liaisons chimiques. Leurs caractéristiques propres donnent leurs propriétés aux molécules, solides ou tout autre composé chimique. Pour aller plus loin, on peut alors se demander comment peut-on utiliser les différentes propriétés des liaisons chimiques à notre escient pour synthétiser des composés chimiques. C'est tout le principe de la chimie organique et de la stratégie de synthèse dont cette leçon sert d'introduction.

Liaison	Energie de liaison	Longueur de liaison
Liaison covalente	$\sim 150 - 500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Courte (2 atomes voisins)
Liaison ionique	$\sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Courte (2 atomes voisins)
Liaison hydrogène	$\sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Moyenne (2 atomes de mêmes molécules ou non)
Interactions de Van der Waals	$\sim 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Longue (2 atomes de molécules différentes)