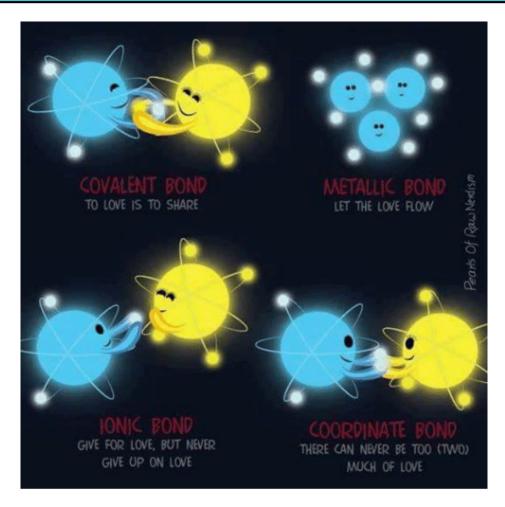
LC01

Liaisons chimiques (Lycée)

Romain Rescanières et Corentin Logé Département de physique, ENS Paris-Saclay, 2020-2021



Types of bonds in chemistry

Sommaire

I Objectifs pédagogiques et disciplinaires					
II	II Introduction				
II	Plan détaillé				
III.1 Liaisons intramoléculaires					
	a Liaisons covalentes				
	b Liaisons ioniques				
	III 2 Liaisons intermoléculaires				

		a b	Interactions de Van der Waals		
IV	Con	clusio	n	4	
V	V.1 V.2 V.3 V.4	Points CCM Petits	etion de l'iode d'une solution aqueuse	5 5	
VI	Crit	tiques	des choix pédagogiques	5	
VI	VIRemarques des correcteurs VII.1Intramoléculaires				
VI	VI Q uestions des correcteurs				
IX	X Bibliographie utilisée				

I Objectifs pédagogiques et disciplinaires

- Comprendre que les atomes interagissent entre eux en formant des liaisons qui stabilisent la structure en minimisant l'énergie.
- Définir des outils de caractérisation de ces liaisons.
- Expliquer l'intérêt de l'étude de ces liaisons : c'est en comprenant pourquoi elles existent et dans quelles conditions qu'on sera capable d'en former de nouvelles, ou d'en rompre.
- Application pratique : le choix d'un solvant.
- Présentation de différents outils usuels en orga : spectres IR, CCM, extraction liquide-liquide.

II Introduction

- Les atomes ne sont en général pas isolés, ils interagissent entre eux pour faire des liaisons.
- Définition IUPAC : assez vaste finalement...

III Plan détaillé

III.1 Liaisons intramoléculaires

a Liaisons covalentes

- Exemple le plus classique de liaison. Elle peut être formée lorsque deux atomes dans leur état fondamental ne présentent pas un nombre d'électrons de valence suffisant pour leur permettre de respecter la règle de l'octet ou du duet.
- Possible mise en commun d'un électron de valence de la part de chacun des deux atomes.

• Manifestation d'une règle générale : ce sont les électrons de valence qui déterminent la réactivité chimique d'un élément.

- On montre que la mise en commun de ces électrons diminue l'énergie du système : c'est une opération stabilisante; la réaction associée est endothermique.
- Exemple : le dihydrogène, le dihélium.
- Définitions de l'énergie de liaison et de la longueur de liaison + ODG. PLus l'énergie est grande, plus la longueur est faible : c'est cohérent avec l'idée qu'on s'en fait.
- Liaisons multiples : exemple de la liaison carbone carbone simple, double ou triple avec énergie associée.
- Critère : $\Delta \chi < 1.7$ (arbitraire, échelle de Pauling).
- Bien que la différence de χ soit faible, elle est non-nulle \Rightarrow notion de moment dipolaire.
- Montrer, sur une échelle d'électronégativité, les liaisons polaires, apolaires.
- Exemples du diiode et de l'eau.
- Outil de caractérisation : les spectres IR [Cf. diapo]. Ce qu'on veut surtout retenir ici c'est l'apparition ou la disparition de pics dans le spectre lorsque de nouvelles liaisons covalentes apparaissent dans les molécules.

Transition Et si $\Delta \chi \geq 1.7$?

b Liaisons ioniques

Exemple de NaCl:

- $\chi(\text{Cl})=3.16 \ge \chi(\text{Na})=0.93$. D'où $\Delta\chi=2.23 \ge 1.7$. Électrons principalement localisés sur Cl.
- Modèle de la liaison ionique : Électrons de la liaison localisés exclusivement sur Cl : interaction entre deux ions Na^+ et Cl^- .
- $d_{\text{Na-Cl}} = 0.24 \text{ nm et } E_{\text{Na-Cl}} = 410 \text{ kJ/mol. Semblable à covalent.}$
- [Cf. diapo] Dissolution :
 - Arrangement de H_2O , du fait des $\delta+$ et $\delta-$.
 - Affaiblit la liaison entre Na⁺ et Cl⁻ : casse.
 - Présence d'ions Na⁺(aq) et Cl⁻(aq) en solution.

Transition Jusqu'ici : description d'interactions fortes entre atomes et zéro interaction entre molécules. On a décrit des phases gaz idéales! Mais il existe des solides, des liquides stables : il y a donc des interactions entre les molécules.

III.2 Liaisons intermoléculaires

a Interactions de Van der Waals

- Définition : Interactions entre molécules ne créant pas de liaisons.
- Caractéristiques : attractive / à courte portée / entre toutes les molécules / énergie (totale) plus importante pour des molécules polaires / $E_{\rm VdW} \sim 1$ à 10 kJ/mol / $d_{\rm VdW} = 500$ pm.
- Application aux mélanges : Une molécule polaire faisant des interactions plus forte avec du polaire, elle ne se mélangera pas avec une moléculaire apolaire.
- [Cf. diapo]

Que des espèces polaires et des ions ensemble : 1 seule phase, car interactions du même type avant et après mélange. Rq : CuSO₄ est un solide ionique. But : Extraire l'élément iode. I₃ en équilibre avec I₂ et I⁻. I₂ apolaire. On choisit un solvant apolaire pour extraire I₂ : le cyclohexane.

- Expérience On réalise une étape d'extraction par 10 mL de cyclo, on sépare, et on remet la phase aqueuse dans l'ampoule. Parler de la suite de l'extraction.
- On obtient deux phases différentes. Caractérisation de ce qu'on a fait?
- Présentation des tests via diapo.
- Bilan tableau: P+P ok, A+A ok, P+A non, A+P non.
- Prévision d'une température de changement d'états :
 - Acétone $\theta_{\rm eb} = 56$ °C VS butane $\theta_{\rm eb} = -0.5$ °C. Cohérent avec polaire/apolaire. (Rq : $E_{\rm acétone} = 6.1~{\rm kJ/mol}$ et $E_{\rm butane} = 3.1~{\rm kJ/mol}$
 - [Cf. diapo] Acide fumarique apolaire VS acide maléïque polaire. Donc, $\theta_{\text{fus, AM}}^{th} \geq \theta_{\text{fus, AF}}^{th}$. Expérience (en direct ou sur diapo si fait en préparation) : Et bah c'est l'inverse...

Transition Il y a nécessairement une autre interaction à prendre en compte...

b Liaisons hydrogène

- A lieu entre un atome d'hydrogène lié à un atome d'électronégativité élevée, et un autre atome d'électronégativité élevée.
- En pratique, le niveau d'électronégativité demandée est tel que seulement avec O, N et F.
- $E_{liais,H} \sim 10 20 \text{ kJ/mol.}$
- Exemple du méthanol.
- Peuvent être inter ou intra moléculaires.
- Expérience + [Cf. diapo] On réalise la CCM décrite dans le protocole de Fosset, page 372, avec le 2, 3 et 4-nitrophénol. On interprète avec les interactions entre chaque espèce et le solvant d'une part, et la silice d'autre part.

IV Conclusion

On a vu au cours de cette leçon comment d'une part les atomes se lient entre eux pour former des édifices chimiques complexes, et d'autre part comment ces édifices interagissent pour former la matière condensée. On a en particulier pu classer ces différentes interactions en fonction de leur énergie molaire [Cf. diapo]. On peut désormais utiliser nos connaissances pour déterminer la réactivité de différentes espèces chimiques en vue de les faire réagir pour rompre ceraines liaisons, ou en créer de nouvelles : c'est là l'esprit de la chimie organique.

V Montages

V.1 Extraction de l'iode d'une solution aqueuse

ATTENTION : Le diiode est toxique! Gants obligatoires et ne pas le jeter comme ça : on le neutralise de préférence avec du thiodène ou avec de la soude (pour former IO_3^-)!

- 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre, environ 1.5 g de solide.
- 50 mL d'une solution iodée préparée par les techniciens.
- 3×10 mL de cyclohexane.
- Tests de caractérisation : thiodène et de la soude + agitateur magnétique.

V.2 Points de fusion de l'acide fumarique et de l'acide maléïque

- Avec le banc Kofler.
- Réfléchir à l'interprétation (et avoir les schémas des molécules sur diapo sinon c'est casse-gueule).

V.3 CCM avec du nitrophénol

Voir Fosset, page 372, Chimie Physique expérimentale.

V.4 Petits papiers (difficile à caser dans la leçon telle quelle, mais assez sympa!)

À filmer! Car pas sûr que ça marche en live!

- De l'eau.
- Du cyclohexane.
- Des carrés de papiers de 1 cm sur 1 cm, coloriés au crayon de bois (ou au crayon à papier pour les non-bretons) sur le recto.
- Une agitation assez coriace
- Résultat : le côté colorié fait face à la phase cyclo car apolaire, le côté non colorié fait face à l'eau car la cellulose fait des liaisons H

V.5 Présence d'ions

- Deux électrodes de graphite
- Pile de quelques volts
- Une mini ampoule
- Des pinces croco
- Du sel (faire une solution saturée) et du sucre (idem)
- Résultat : la lampe s'allume quand on ferme le circuit avec une solution d'eau salée, mais pas avec la solution d'eau sucrée.
- Remarque : C'est une expérience qu'on fait en général au collège, mais elle est en fait assez délicate à expliquer avec précision à un niveau lycée (il y a une réaction rédox aux électrodes qui produit Cl₂ et H₂, donc c'est pas top en termes de sécu...)

VI Critiques des choix pédagogiques

- On ne présente pas la liaison métallique : trop dure à un niveau lycée (quoi qu'avec les nouveaux programmes...), mais surtout assez éloignée des modèles de liaisons covalentes et ioniques.
- On ne parle pas de cristallo : pas sûr que ce soit le sujet de cette leçon, mais on aurait pu parler du diamant par exemple. Mais la partie sur la liaison covalente est déjà un peu longue...
- On a voulu présenter différents outils essentiels pour les élèves de lycée, en particulier au labo : CCM, spectre IR, extraction...
- Il est difficile de ne pas faire une liste des différents types de liaisons, ce qui est assez fade... La transition entre intra et intermoléculaires se fait bien avec la remarque sur les phases condensées.

VII Remarques des correcteurs

VII.1 Intramoléculaires

• Soit mettre le formalisme des flèches courbes avant, soit dire qu'on fait une flèche avec un simple hameçon si 1 électron bouge.

- Équilibrer les $\delta +$ et $\delta -$
- [Cf. diapo] Plutôt avoir Na⁺ et Cl⁻ sur la cristallo
- Parler de liaisons métalliques dans une transition? (C'est hors programme...)

VII.2 Intermoléculaires

- Dire que VdW sont des interactions dipolaires...
- Etre calé sur l'équilibre de partage.

VIII Questions des correcteurs

- 1. D'autres types d'édifices que les molécules? Complexes, métallique
- 2. Pourquoi 0.4 et 1.7? Valeurs phénoménologiques
- 3. Définition de l'électronégativité? Caractéristique d'un élément chimique Plusieurs échelles d'électronégativité? Définition de celle de Pauling? Échelle absolue ou relative? Relative: fluor a une électronégativité de 4. Comment l'électronégativité évolue dans le tableau périodique? Et pour les gaz nobles? Pas définie.
- 4. Principe de la spectr IR? Bien dire: spectre d'absorption: on caractérise des résonances! Pourquoi C-H et O-H si à gauche? Hooke: Masse relative faible, donc nombre d'onde augmente.
- 5. Pourquoi 3 × 10 mL? Rendement de la réaction. Équilibre de partage.
- 6. Différence lavage/extraction?
- 7. Pourquoi "interactions" de VdW? Liaison forte vs liaison faible, c'est du vocabulaire...
- 8. Ca veut dire quoi exothermique?
- 9. Description du cristal de NaCl? Centre des sites octaèdriques. Coordinence.
- 10. Ordre de grandeur de London? Souvent, London prédomine sur Debye et Keesom. Et attention, sur London, on peut avoir une interaction plus forte entre apolaires que entre polaires!
- 11. Couleur des solutions iodées : brune dans eau et violette dans cyclo? Transitions électroniques, rapprochement des niveaux d'énergie. Explication via un changement des coefficients d'extinction molaire dans Beer-Lambert en fonction du solvant.
- 12. Pourquoi comparer les températures d'ébullition de l'acétone et du butane? *Masses molaires* proches : la masse des molécules doit être semblable.
- 13. Principe d'une CCM? Vitesses de migration différentes.

IX Bibliographie utilisée

- Chimie³, Burrows, De Boeck (chapitres 1.8, 5.4, 18.3)
- Physical Chemistry, Atkins (chapitre 18 sur les interactions intermoléculaites)