

# LC 01 : Liaisons chimiques

Elio Thellier & Dihya Sadi

14/04/2021

En bleu, à dire à l'oral

En magenta, bon à savoir mais ni à dire ni à écrire

---

## 1 Objectifs et messages forts de la LP (disciplinaire)

- 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.

## 2 Introduction générale de la leçon

On sait que la matière est faite d'atomes, on connaît l'existence des molécules, qui sont des groupes d'atomes liés entre eux par des liaisons, et on observe que les molécules sont liées entre elles pour former des structures plus grandes et plus complexes. Il existe donc apparemment différentes liaisons chimiques, et ce sera l'objet de notre focus ici.

Définition IUPAC : assez vaste finalement... [diapo 2](#)

## 3 Proposition de plan pour "Liaisons chimiques"

### 3.1 Interactions faibles

#### 3.1.1 Liaisons covalentes

C'est la [liaison chimique la plus classique](#). Elle intervient lorsque deux atomes dans leur état fondamental ne présentent pas un nombre d'électrons de valence suffisant pour respecter la règle de l'octet/duet. [La mise en commun d'électron de valence permet de respecter la règle et donc de grandement stabiliser la structure en abaissant l'énergie totale du système. La formation d'une liaison est donc exothermique.](#)

Règle générale : ce sont les électrons de valence qui déterminent la réactivité chimique d'un élément.

Définition : L'énergie de liaison c'est l'énergie qu'il faut fournir pour rompre (clivage) homolytiquement une mole de liaisons, exprimée en kJ/mol.  $E_{covalente} \approx 100 - 1000 \text{ kJ/mol}$  [En fait il y a une](#)

différence entre énergie de dissociation (c'est à 0°K) et enthalpie de dissociation (condition normale de T°, et pression) ce qui amène une différence de 6kJ/mol pour une liaison H de grande molécule

Définition : Longueur de liaison : c'est la distance moyenne entre les deux noyaux des atomes impliqués dans la liaison. Mesurée dans les solides par diffractométrie de rayons X, et en phase gaz on obtient un ODG par spectro micro onde

Exemples : diapo 3, 4, 5 "Je fais une demi flèche car mise mouvement d'un seul électron" dihydrogène 74pm 436kJ/mol , dihélium pas de liaison car il est déjà dans sa configuration la plus stable.

Liaisons multiples : Quand la multiplicité d'une liaison augmente, son énergie augmente et sa longueur diminue.

Critère :  $\Delta\chi < 1.7$  où  $\chi$  est donné sur l'échelle de Pauling.

*Faire dessein H-Cl avec nuage déformé en moyenne, charge partielle qui apparaît. Electronegativité Cl=3.0 et H=2.1*

Définition : On dit qu'une liaison est polarisée si  $0.4 < \Delta\chi < 1.7$  Il apparaît alors des charges partielles. diapo 6 et 7 (liées), voyons ensemble comment déterminer si une molécule est polaire ou non diapo 8 pour insister sur l'importance de la forme 3D.

On peut observer le mouvement des charges partielles sous une excitation extérieure : spectroscopie IR, il suffira de retenir que des bandes correspondent à des liaisons, et qu'on peut donc identifier. diapo 9 Si il ya le temps faire le spectre IR en live ? (d'un produit déjà pur au labo)

**Transition didactique** : et si  $\Delta\chi > 1.7$ , on ne dit plus que la liaison est polaire ?

### 3.1.2 Liaisons ioniques

Exemple : Na-Cl  $\chi_{Cl} = 3.16$  et  $\chi_{Na} = 0.93$  donc  $\Delta\chi = 2.23 > 1.7$ , les électrons sont en fait principalement localisés sur Cl. Le modèle de la liaison ionique considère que tous les électrons de la liaison sont sur le chlore : interaction entre un anion  $Cl^-$  et un cation  $Na^+$

$$E_{liaison} \approx 40kJ/mol$$

$$L_{liaison} = 240pm$$

C'est semblable en ODG aux liaisons covalentes.

Particularité : dissolution. Les molécules d'eau s'arrangent selon leur polarité autour des charges partielles du cristal et affaiblissent la liaison ionique jusqu'à la rupture. On retrouve donc  $Cl^-_{(aq)}$  et  $Na^+_{(aq)}$  en solution. diapo 10, bien dire que c'est visuel, les anions sont plus gros que les cations, H2O s'oriente dans le bon sens, et la structure en traits gris ça n'a aucune réalité, c'est pour bien voir. L'espace entre les molécules n'est pas digne d'une phase condensée mais sinon on ne verrait rien.

**Transition didactique**: Jusqu'ici nous avons décrit des interactions fortes entre atomes ou ions, mais pas entre molécule... Nous avons donc décrit les phases gaz idéales. Pourtant il existe des phases condensées stables, observons donc les liaisons intermoléculaires.

## 3.2 Interactions faibles

### 3.2.1 Interactions de Van Der Waals

Pour se faire un petit rappel VdW + exemple cool de gecko <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-du-vivant/les-forces-de-van-der-waals-et-le-gecko>

diapo 11 : Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), prix Nobel de physique en 1910, qui fut le premier à introduire leurs effets dans les équations d'état des gaz en 1873 permettant d'aller au delà de la description simpliste du gaz parfait.

Définition : Interaction entre molécules qui n'aboutissent pas à la formation de liaison [au sens IUPAC, qui forme une molécule stable](#)

Caractéristiques :

- Attractives
- A courte portée
- Divisée en 3 catégories London ([induit induit](#)), Debye, et Keesom ([permanent permanent](#))
- Entre toutes les molécules grâce à London
- Énergie totale plus importante pour les molécules polaires
- $E_{VDW} \approx 1 \text{ à } 10 \text{ kJ/mol}$
- $L_{VDW} 500 \text{ pm}$

Application aux mélange, "les semblables s'associent" (Sur le diapo 12 à 20 cyclohexane, [mais on préfère l'éther-diétylique car moins toxique et rempli les mêmes fonctions](#)): interprétation mélanges biphasiques : les molécules polaires font des interactions plus fortes entre elles, elles laissent les molécules apolaires seules **Application à l'extraction cf manip 1**

[Ici manipulation de l'extraction du diiode + identification, protocole en fin de CR](#)

diapo 21 : Une autre application des interactions faibles : prévision d'une température d'ébullition : Pour l'acétone  $T_{eb} = 56^\circ\text{C}$  alors que pour le butane  $T_{eb} = -0.5^\circ\text{C}$  Cohérent avec polaire VS apolaire (Remarque :  $E_{VDW_{acétone}} = 6.1 \text{ kJ/mol}$  alors que  $E_{VDW_{butane}} = 3.1 \text{ kJ/mol}$ ). On compare ce qui est comparable : leurs masses molaires sont voisines

**Transition didactique : diapo 22 à 25** Menons le même raisonnement avec l'acide fumarique VS maléique ([diastéréoisomères, revoir un peu le vocabulaire là dessus](#)): l'expérience met à défaut ce modèle ! Il existe donc forcément une autre interaction entre molécules...  
**Liaisons H**

### 3.2.2 Liaisons hydrogène

- La liaison hydrogène a lieu entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif, et un autre atome ayant un doublet non liant et très électronégatif (en pratique N, O et F seulement).
- $E_{liaison.H} \approx 10 - 40 \text{ kJ/mol}$
- Une molécule est dite "protique" lorsqu'elle a des hydrogènes disponibles pour cette liaison.

[diapo 26 et 27](#) : On comprend mieux les  $T_{fus}$  de l'acide maléique et fumarique.

Maintenant que l'on connaît toutes les interactions qu'il peut y avoir entre différentes molécules, nous allons pouvoir prédire l'allure d'une chromatographie sur couche mince (CCM) : Le but : identifier différents composés, voir dans le cas de la chromatographie sur colonne séparer des constituants. Le principe : différences d'affinités entre silice et éluant. Cherchons les affinités de chacun pour prédire le résultat de l'expérience.

[Reviser rapidement cette vidéo, faire la manipulation et calculer les rapports frontaux.](#)

Dire uniquement que l'éluant est apolaire (solvant organique), et que la silice est polaire protique. Donc plus l'échantillon est polaire (resp protique) plus il reste accroché à la plaque et migre peu. Inversement plus il est apolaire (resp aprotique), plus il est entraîné par l'éluant.

## 4 Conclusion et ouverture

## 5 Subtilités de la leçon et points disciplinaires essentiels

- Trouver le centre géométrique des charges partielles, particulièrement en 3D et avec des liaisons simples (qui tournent).
- Appréhender les ordres de grandeur des différentes interactions, et faire le lien avec le formalisme/ la représentation (c'est pas 1 trait = 1 liaison, exemple VdW)
- Inclure dans leur imaginaire scientifique que les semblables aiment les semblables (CCM, extraction par solvant....)

## 6 Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon

- Extraction du diiode : ATTENTION le diiode est toxique, il faut manipuler avec des gants et ne pas le jeter tel quel, on le neutralise à la soude pour former  $IO_3^-$ . 50mL d'eau dans lesquels on dissout environ 1.5g de sulfate de cuivre. 50mL d'une solution iodée préparée par les techniciens.  $3 \times 10$  mL de diéthyl-éther (moins toxique que le cyclohexane). Pour les tests de caractérisation : thiodène + soude + agitateur magnétique.
- Les bouts de papiers crayonnés dans un erlenmeyer avec eau et solvant organique au dessus, ils s'orientent par affinité (cf video)
- Point de fusion de l'acide fumarique et maléique : penser à ALLUMER TÔT le banc Köfler.
- Pour la CCM, cf le lien sur powerpoint, **slide à supprimer avant la présentation**
- La CCM : ethyle benzène (apolaire aprotique, s'évapore, il faut donc bien le concentrer et le déposer en dernier, juste avant d'insérer la plaque), acétophénone polaire aprotique (pas l'aldéhyde car il s'oxyde trop facilement en acide carboxylique, ça fait 2 taches sur la CCM), et alcool benzylique polaire protique. Ces trois produits sont dilués dans l'acétone (car est bien miscible avec tout, et très volatile), 3 gouttes du produit à la pipette pasteur pour 1/2 pilulier d'acétone environ. L'éluant c'est 8:2 en volume de ether de pétrole:éthanoate d'ethyle (aussi appelé acétate d'éthyle). En préparer uniquement 10mL à l'éprouvette, c'est le bon volume pour faire moins d'1cm dans les pots a confiture. Laisser l'éluant + filtre dans le pot fermé pour que les vapeurs saturent. Puis insérer la plaque avec une pince, bien droite, sans faire de remous, et refermer. On oublie pas de faire un co-dépot, c'est cool. Visible en UV 230nm environ.

## 7 Entretiens

- On a choisi de ne pas parler des liaisons métalliques, préparer question dessus.
- On a voulu présenter différents outils essentiels pour les élèves de lycée, en particulier au labo : CCM, spectre IR, extraction...
- Spectre IR : spectre d'absorption, on caractérise une résonance ! C-H et O-H autant à gauche car loi de Hook : masse relative faible donc nombre d'onde augmente.
- L'électronégativité des gaz nobles n'est pas définie, car elle est définie relativement (Pauling fixe le fluor à 4.0)
- Pourquoi  $3 \times 10$  mL ? Rendement de la réaction, équilibre de partage.
- Différence lavage vs extraction ? Ca dépend de qui est le produit d'intérêt.
- Préparer des question cristallographie NaCl, centre des sites octaédriques, coordinence...

- ODG London ? Souvent London prédomine sur Debye et Keesom. Et attention sur London, on peut avoir une interaction plus forte entre apolaires qu'entre polaires !
- 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.

## 8 Biblio

- Chimie, Burrows, De Boeck (chapitre 1.8, 5.4, 18.3)
- Physical Chemistry, Atkins (chapitre 18 sur les interactions intermoléculaires)
- Pour la CCM, cf le lien sur powerpoint, slide à supprimer avant la présentation