

LC14 - Liaisons chimiques

Remarque : J'ai laissé les titres de Camille sur ce plan car ils aident à faire la transition à l'oral, mais je les ai modifiés dans le diapo car ils sont super longs.

Niveau : Lycée (1ère STL)

Pré-requis: Atomes et configuration électronique, Électronégativité, règle du duet et octet

Introduction:

Dans le cours sur atome et configuration électroniques, les élèves ont compris que la matière de l'univers est constituée de briques de bases que sont les atomes. Ces derniers sont des entités stables, neutre électroniquement, restent tels qu'elles s'ils sont isolés. On se rend compte qu'en contact d'autres atomes, certains s'assemblent pour former des entités polyatomiques : les molécules, les cristaux (métalliques ou ioniques)... etc. L'objectif de la leçon est de comprendre : **Pourquoi les atomes se lient entre eux et comment ?** Comment ces liaisons se font ? On finira par décrire différents types de liaisons qui peuvent exister.

I- Liaisons chimiques intramoléculaires : pourquoi les atomes créent-ils des liaisons?

1) Rappel : Règles de stabilité atomique

Si les atomes s'assemblent entre eux, c'est simplement une raison de stabilité atomique.

Les atomes, comme on le sait, sont constitués d'un noyau, lui même formé de protons (charges positive) et de neutrons. On a Z neutrons A-Z protons. Autour de ce noyaux, on trouve le nuage électronique, lui même formé de Z électrons. On a réparti les électrons dans les orbitales que l'on nomme 1s,2s,2p, etc... Cette répartition de nos Z e- se fait par ordre croissant d'énergie d'orbitale, pour que l'énergie totale soit la plus faible.

On appelle la dernière couche que l'on remplit la **couche de valence**. Elle correspond, pour les éléments tels que Z<18, à l'ensemble des orbitales avec le chiffre le plus élevée (Remarque : Hors programme mais si on va assez loin dans le tableau périodique, il faut aussi rajouter les sous couches incomplètes).

Exemple : N (Z=7) : (1s)²(2s)²(2p)³ , Ne (Z=10) = (1s)²(2s)²(2p)⁶. (C. de Valence en vert).

Dans le premier cas, la couche de valence n'est pas complète : la (2p) accueille 3 électrons alors qu'elle pourrait en accueillir jusqu'à 6. En revanche le Néon à sa couche de valence pleine. Ce dernier est un gaz noble, c'est à dire qu'il est situé dans la 18ème et dernière colonne du tableau périodique. On remarque que les gaz nobles sont particulièrement stables. Ils ne vont d'ailleurs pas faire de liaisons avec d'autres atomes. Cette stabilité est si intéressante que les atomes (qui ne sont pas des gaz nobles) vont chercher à obtenir la structure électroniques des gaz nobles. Ils font cela de deux manières : soit en devenant des ions monoatomiques (gagner ou perdre électrons), soit en formant des molécules pour "obtenir des électrons supplémentaires) en les partageant..

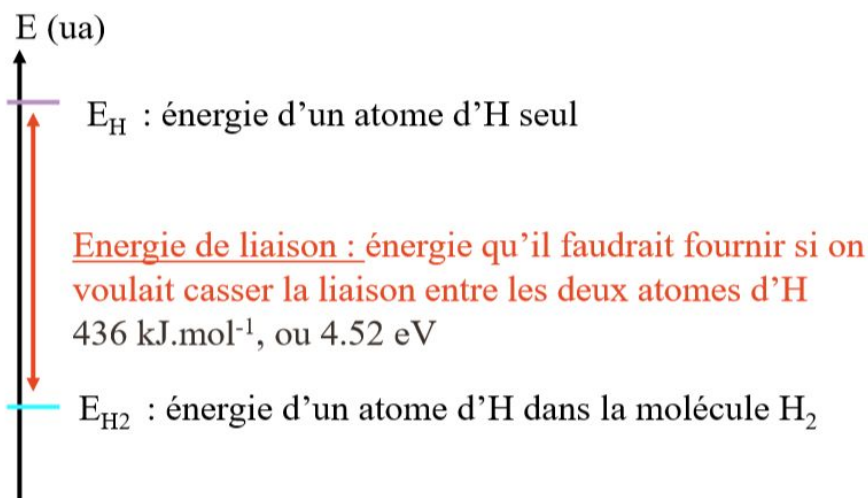
Cette association de plusieurs atomes en molécules est régie par la règle du duet/de l'octet : Les atomes vont partager les électrons de valence pour que leur couche de valence soit celle du gaz noble le plus proche dans la classification périodique : leur couche de valence porte donc 2 (duet) ou 8 (octet) électrons. (Exemple avec le tableau périodique : 1 atome d'hydrogène va chercher à gagner 1 électron, Li va chercher à perdre un électron, d'où l'ion Li^+ , l'oxygène va chercher à gagner 2 électrons...)

Pour les atomes qui nécessitent de gagner des électrons, on a donc la formation de **liaisons covalentes** obtenues par la **mise en commun de deux électrons**. Remarque : Un électron partagé compte pour 1 pour chacun des atomes. Une liaison simple permet donc à chacun deux atomes en jeu de gagner 1 électron dans sa couche de valence.

Exemples: molécules H_2 (duet) et H_2O (duet pour H et octet pour O).

2) Energie de liaison

On vient de dire qu'un atome crée des liaisons covalents afin de gagner en stabilité, c'est à dire abaisser son énergie. On va voir si effectivement, le fait de créer des liaisons covalentes en respectant la règle du duet/octet permet de diminuer l'énergie.



Exemple du H_2 : Comparaison de l'énergie de l'atome H isolé et l'atome H au sein de la molécule.

Energie de liaison: énergie qu'il faudrait fournir si on voulait casser la liaison entre 2 atomes. Elle est donnée en kJ/mol en général, donc pour une mole entière, mais en divisant par le nombre d'Avogadro. Dans le cas de la molécule d'hydrogène, elle vaut 436 kJ/mol , ce qui donne 4,52 eV pour une seule molécule. Cette valeur d'énergie de liaison nous permettra de différencier les liaisons fortes des liaisons faibles.

Attention: L'énergie de liaison n'est pas donnée par atome d'hydrogène, mais pour la molécule globale. Il vaudrait donc mieux écrire "Énergie des 2 atomes séparés" et "Énergie des deux atomes reliés par liaison covalente (H_2)."

II- Liaisons chimiques intramoléculaires : comment les atomes vont-ils s'assembler?

1) Conventions d'écriture des schémas de Lewis

Nos atomes créent des liaisons pour gagner en stabilité, mais pas n'importe comment.

Quelles sont les règles d'assemblage ?

→ Pour anticiper le comportement des atomes, on utilise le schéma de Lewis

Schéma de Lewis pour un atome: représentation de la structure électronique externe de l'atome. Le noyau et les couches électroniques internes (toute sauf celle de valence) sont représentées simplement par le symbole atomique.

Les électrons de valence sont représentés par des points s'ils sont seuls ou des tirets s'ils forment un doublet.

Jusqu'à 4 électrons de valence, pas de doublets. Au delà, les électrons supplémentaires s'ajoutent pour former des doublets.

Pour une molécule : Le schéma de Lewis d'une molécule s'établit en assemblant les schémas de Lewis des atomes. Les électrons célibataires face à face forment alors des liaisons covalentes.

Remarques importante : une liaison covalente peut être simple ou multiple (double ou triple).

Dans le cas d'une liaison double 4 électrons sont mis en commun, 6 pour une triple.

Je pense qu'il peut être bien de faire l'exemple d'une molécule très simple en même temps pour faire comprendre (H_2O ou même juste HCl).

Remarque : il existe des situations où un atome fournit les 2 électrons nécessaires à la liaison covalente. La liaison covalente est alors dite dative.

Exemple formation ion ammonium.

2) Méthode de construction : exemple du CH_3OH (méthanol).

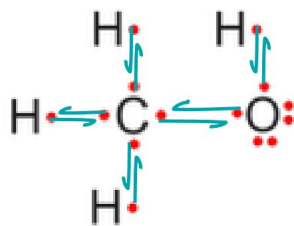
Exemple du méthanol (CH_3OH)

Configuration électronique des atomes de C, O, H pour repérer le nombre d'électrons de valence (1H : $(1s)^1$, 8O ($1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^4$ et ^{12}C ($1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^2$) :



On remarque la présence de doublets sur l'oxygène.

Celui qui a le + d'atomes célibataires : celui qui fait le + de liaisons (ie ici, C). (Faire ça revient à faire une règle de l'octet). C'est souvent ce genre d'atome qu'on a au centre de la molécule. On mettrait ceux qui en font moins en périphérie. (D'où les atomes des carbones tout autour). On fait la molécule :



On remarque la présence de doublets (tirets) entre des atomes, qui sont les doublets liants représentant une liaison covalente, et d'autres doublets autour de l'atome d'oxygène : ces doublets qui ne sont pas partagés entre plusieurs atomes sont dits non liants.

On remarque que désormais : H est entouré de 2 électrons, O et C sont entourés de 8 électrons (règles du duet et de l'octet respectées). On peut vérifier en donnant les configurations électroniques ($1s^2$ pour H et $2s^2 2p^6$ pour C et O).

3) Dédurre la géométrie spatiale du schéma de Lewis : théorie VSEPR

On a vu sur une feuille comment les atomes s'assemblent en formant des liaisons. On va ici s'intéresser, toujours grâce au schéma de Lewis, la géométrie spatiale, grâce à la théorie VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) :

Type	AX_2	AX_3	AX_2E	AX_4	AX_3E	AX_2E_2
n+m	2	3	3	4	4	4
Géométrie	Linéaire	Triangulaire plane	Triangulaire plane	Tétraédrique	Pyramide à base triangle	Plane coudée
Exemples	$BeCl_2$; CO_2	SO_3 ; CO_3^{2-}	SO_2 ; O_3	CH_4 ; $POCl_3$	NH_3 ; H_3O^+	H_2O ; H_2S

Ecriture en : AX_nE_m

avec A : atome central

n le nombre d'atome X lié à A

m le nombre de doublet non liants E porté par A

Le principe est qu'on répartit les éléments X et E de manière à ce qu'ils soient le plus éloignés possible. En effet, on cherche à diminuer la répulsion entre eux.

Permet de déterminer la géométrie de la molécule: faire plusieurs exemples avec le tableau.

III- Liaisons chimiques intramoléculaires : quel type de liaison entre les atomes.

1) Electronegativité et partage des électrons

On a vu les liaisons covalentes mais il existe une grande variété de structure (cristaux ioniques ou métaux par exemple). Pour commencer :

Rappel: Définition de l'électronégativité : Capacité d'un atome attirer à lui les électrons de la liaison covalente. Plus l'électronégativité est grande plus l'atome capte les électrons.

- + Description du sens de l'électronégativité dans un tableau périodique (diapo)

2) Liaison polarisée et charges partielles

Puisque, dans une liaisons covalente, on peut avoir un atome plus électronégatif que l'autre, les électrons peuvent être localisé plus sur un atome que sur l'autre. On peut donc différencier plusieurs types de liaisons.

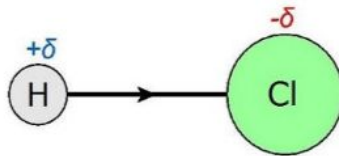
Critère que l'on peut se donner (un peu arbitraire)

$\Delta\chi < 0,5$: liaison covalente. On peut considérer que les atomes se partagent de façon égale.

Exemple : C-H, $\Delta\chi = 2,55-2,2 = 0,35$

$0,5 < \Delta\chi < 1,7$: la liaison covalente est polarisée (on dit aussi liaison iono-covalente). Les atomes ne se partagent pas de façon égale les électrons . ils sont déplacés vers l'atome le + électronégatif. Le + électronégatif prend une charge partielle delta -, l'autre delta +

Exemple : H-Cl, on peut aller voir sur le tableau périodique :



$\Delta\chi > 1,7$: liaison ionique. En fait plus réellement de liaisons, un atome a complètement lâché ses électrons et l'autre les a récupérés. Exemple : NaCl, tous les électrons sont sur le chlore

→ critère empirique!

3) Liaison métallique

Dernier type de liaisons, important à préciser : la liaison métallique. Il existe des solides cristallins, les atomes se sont organisés :

Na (couleur métallisé) cristallise en cubique centrée.

Configuration électronique : Na : $[\text{Ne}](3s)^1$. Si on prend l'électron au centre par exemple, il a un seul électron de valence. Il peut le partager, mais il possède 8 voisins... Il va complètement lâcher son électron et être délocalisé dans le cristal : on l'appelle électron libre. Cette délocalisation permet la cohésion de notre cristal, on parle de liaison métallique.

4) Lien entre le type de liaison et certains propriétés des matériaux

Maintenant que l'on connaît les différents types de liaisons on peut déduire certaines propriétés des matériaux.

Pour les liaisons intramoléculaires (covalente, iono-covalente, ionique, métallique), ce sont des liaisons fortes avec des énergies de liaisons élevées (rappel : 436 kJ/mol pour H-H).

C'est leur point commun entre les 4 types de liaisons mais on différencie :

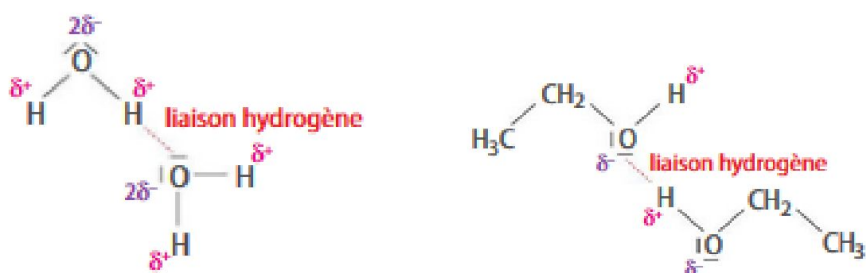
- D'une part cov/iono-cov/ionique qui sont des liaisons dirigées : les électrons sont localisés, ils ne peuvent pas quitter la double liaison. Le matériau est isolant
- D'autre part la liaison métallique : électrons délocalisés, ils peuvent se déplacer dans tous le métal : ces matériaux sont conducteurs.

IV- Exemple d'une liaison chimique intermoléculaire : la liaison (ou pont) hydrogène

On passe ici à l'étape supérieur : on ne va plus regarder simplement les liaisons intramoléculaire mais intermoléculaire (entre plusieurs molécules). On va étudier la liaison hydrogène, que l'on appelle plutôt pont hydrogène dans la nomenclature aujourd'hui.

La liaison hydrogène s'établit entre un atome d'hydrogène liée à un atome plus électronégatif (H porte donc une charge partielle +).

Exemple avec 2 molécules d'eau. Si on met H en face du doublet tu haut, formation de la liaison :



Liaison intermoléculaire : fait partie liaison faible, énergie plus faible. ODG pont H : 4-40 kJ/mol, 100 fois inférieur à l'énergie de liaison entre deux hydrogènes.

Conclusion:

Les atomes créent des liaisons pour se rapprocher de la stabilité des gaz nobles, en copiant leur configuration électronique de valence (règle duet et octet). Il existe différents types de liaison à l'intérieur d'une molécule. Les matériaux possèdent alors des propriétés physiques et chimiques différents. Ce sont des liaisons fortes. Le formalisme de Lewis permet de déterminer le nombre de liaison que fait chaque atome et avec la théorie VSEPR, on peut déduire la géométrie du schéma de Lewis.

A l'échelle supérieur, il existe des liaison intermoléculaires (pont hydrogène). Il en existe d'autres, qui nécessiterait un autre cours pour être présentées. (liaison Van der Waals).

Remarques:

- Niveau lycée peut-être faire plus d'exemples vers le cours.
- Strictement parlant, la définition IUPAC de la «liaison chimique» n'inclut pas les liaisons de Van der Waals ni les liaisons hydrogène. En effet, celle-ci nécessite la mise en commun d'électrons. Cependant, le titre de la leçon semble amener à parler de ces deux notions, notamment dans le cadre du programme de lycée. Dans tous les cas, il vaut mieux éviter de passer trop de temps sur la partie «Cohésion intermoléculaire».
- Modèle moléculaire et simulation important!!

Questions :

- Lacune? mais pourquoi pas de charge + sur l'atome ayant une lacune? Exemple le Bore, lacune correspond à une case quantique vide, alors que la charge + est dû à un déficit d'électron.
- Bien expliquer le principe qui donne la géométrie à partir du calcul de m+n dans la théorie de VSEPR : on répartit les éléments X et E de manière à ce qu'ils soient le plus éloignés possible.
- Différence solide ionique, solide moléculaire,.. ? Dans le cas des solides ioniques, la cohésion est assurée par l'attraction électrostatique entre les anions et les cations. On peut prendre l'exemple du sel NaCl. Pour un solide moléculaire (la glace par exemple), les forces de cohésions sont les forces de Van der Waals et éventuellement les liaisons hydrogènes (plus fortes que VdW mais pas possibles pour toutes les molécules). On a ici une cohésion relativement basse par rapport aux autres solides. Reste les solides covalents, donc liaisons covalentes (à peu près même énergie que ionique), et cristaux métalliques décrits dans le cours.
- Questions liaisons hydrogènes : dans l'idéal il faut que les atomes soient bien alignés pour qu'elles soient le plus fortes. Nécessairement intermoléculaire ? Non, on peut avoir des liaisons intramoléculaires qui peuvent expliquer des différences de température de fusion entre différents stéréoisomères. Exemple : acides carboxyliques cis/trans, acide fumarique et maléique.
- Règle de l'électronégativité à discuter ? Donner des encadrements vite fait pour aider les élèves à s'y retrouver, ces critères ne sont pas exacts en réalité donc juste les évoquer.

Bibliographie :

- Hachette 1ère générale
- Ressources numérique 1ère stl :
<https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/course/view.php?id=58>
- Wikipédia
- Schéma de Lewis :
<https://sbarbati.wordpress.com/2011/11/18/lewis-et-points-cest-tout/>

Manipulation:

- Liaison : point fusion acide maléique/acide fumarique.
<http://www.chimix.net/an16/bac16/usa1.html>
On montre les formules entre les deux acides. Ils sont énantiomères, et seul l'acide maléique peut faire des liaisons hydrogènes intramoléculaire. Celle ci le stabilise en tant que molécule seule, et il y a donc moins de liaisons avec les autres molécules. Sa température de fusion (131 °C) est donc plus faible que celle de l'acide fumarique (287 °C). On peut le visualiser facilement en mettant simplement les solides sur un **banc Koffler**. (éventuellement une vidéo :
<https://www.youtube.com/watch?v=Zow0Tszj380>)
- Montrer la différence entre sel et sucre : le sel est un solide ionique tandis que le sucre est un solide moléculaire (liaison intermoléculaire). Montrer dans la partie liaison ionique que le sel conduit le courant, contrairement au sucre :
<https://www.youtube.com/watch?v=4d3I7bKVmiQ> puis pour faire la liaison avec la partie liaison faible, pourquoi alors le sucre s'est-il dissous dans l'eau?

- Modèle moléculaire pour justifier les liaisons.

Programme :

Première S

- Liaison covalente, formule de Lewis
- Modèles moléculaires et logiciels
- Solides moléculaires et ioniques
- Interactions de Van der Waals, liaison hydrogène
- Électronégativité

Première STI2D-STL

- Liaisons covalentes simple et double, formule de Lewis
- Interactions intermoléculaires, structure des polymères

Terminale S : liaison polarisée (spectres IR)

Terminale SPCL : complexes, liaison de coordination

Plan Maelys

I- De l'atome à la molécule

- 1) La liaison covalente
 - a) règle octet/duet
 - b) énergie de liaison
 - c) représentation Lewis
- 2) Liaison polarisée

II - Les autres liaisons intramoléculaires

- 1) Liaison ionique
- 2) Liaison métallique
- 3) Lien entre liaisons et propriétés des matériaux

III - Les liaisons intermoléculaires (Liaison faibles)

- 1) Liaison hydrogène
- 2) (si le temps en ouverture sinon) Liaison Van der Waals

Remarques: Pas le temps pour faire VSEPR