

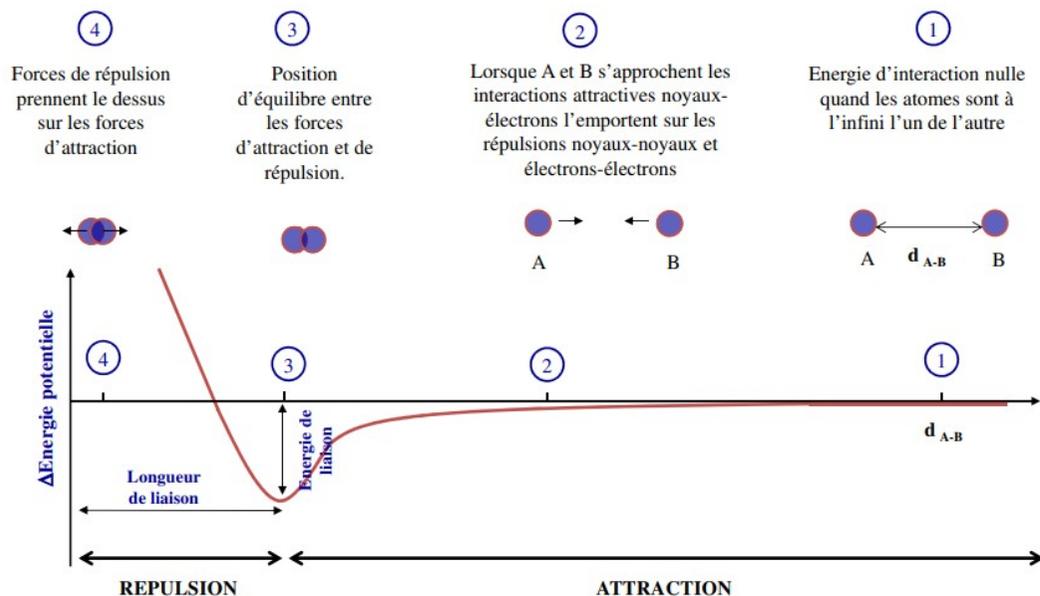
# Liaisons chimiques et moléculaires – Fiche de cours

## 1. La liaison chimique

### a. Caractérisation

Les atomes de la nature sont regroupés par :

- des molécules
- des cristaux

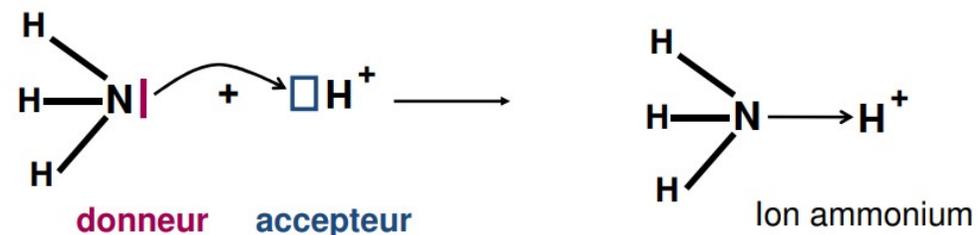


### b. Liaison covalente

La mise en commun de 2 électrons provenant de 2 atomes est appelée liaison covalente

### c. Liaison dative

La mise en commun de 2 électrons provenant d'un seul atome (un atome donne un électron à un deuxième atome qui le reçoit sur une case quantique vide), on parle de liaison dative



### d. Valence et représentation de Lewis

La valence est le nombre de liaisons covalentes que un atome peut réaliser  
La représentation de Lewis permet de connaître avec précision l'enchaînement des atomes mais ne donne pas d'indication sur la géométrie des molécules

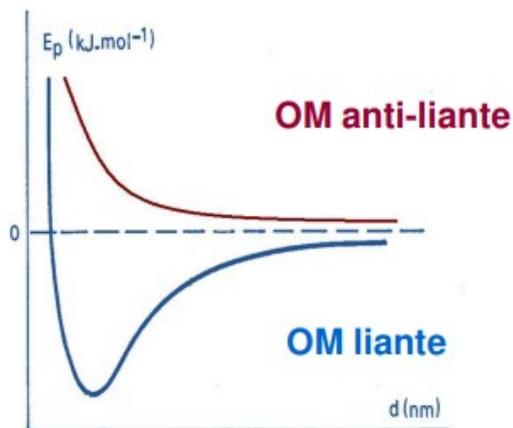
## 2. Les orbitales moléculaires

### a. LCAO

Les liaisons covalentes sont réalisées par recouvrement des orbitales atomiques conduisant à des orbitales moléculaires  
La Linear Combination Atomic Orbitales étudie les OM par la résolution de l'équation de Schrödinger

Lorsque 2 atomes s'approchent alors il apparaît 2 OM :

- liante
- antiliante \* plus énergétique



### b. Remplissage des orbitales moléculaires

Les principes de remplissage des orbitales moléculaires sont les suivantes :

- par énergie croissante
- règle de Hund (remplissage par ordre de spin parallèle)
- règle de Pauli (2 électrons d'une case quantique ne sont pas dans le même état)

### c. Ordre de liaison

L'ordre de liaison d'une orbitale moléculaire est défini par :

$$OL = \frac{(\text{nombre } e^- \text{ liants} - \text{nombre } e^- \text{ anti-liants})}{2}$$

- $OL=0$  ; pas de liaison covalente
- $OL=1$  ; 1 liaison covalente
- $OL=2$  ; 2 liaisons covalentes

### d. Type de liaison

Le rapprochement de 2 atomes peut conduire à des liaisons :

- $\sigma$  (orbitales s-s s-p<sub>z</sub> p<sub>z</sub>-p<sub>z</sub> axiale, de plus grande énergie)
- $\pi$  (orbitales p<sub>xy</sub>-p<sub>xy</sub> latérale d'énergie plus basse)

### e. Paramagnétisme – Diamagnétisme

Lorsque tous les électrons d'une molécule sont appariés on dit que la molécule est diamagnétique (la molécule a un moment magnétique nul)

Une molécule est dite paramagnétique lorsqu'elle a 1 ou plusieurs électrons célibataires (la molécule a un moment magnétique non nul)

### f. Théorie de l'hybridation

#### - hybridation sp<sup>3</sup>

Un atome est hybridé sp<sup>3</sup> lorsqu'il est entouré uniquement de liaisons  $\sigma$  et a des électrons sur les orbitales s et p

Exemple :  $CH_4$  ,  $NH_3$  ,  $H_2O$

#### - hybridation sp<sup>2</sup>

Un atome est hybridé sp<sup>2</sup> lorsqu'il est entouré de liaisons  $\sigma$  dont l'une est associée à une liaison  $\pi$  et a des électrons sur les orbitales s et p

Exemple :  $C_2H_4$

#### - hybridation sp

Un atome est hybridé sp lorsqu'il est entouré de liaisons  $\sigma$  dont l'une est associée à 2 liaisons  $\pi$  et a des électrons sur les orbitales s et p

Exemple :  $C_2H_2$

- méthode pour déterminer le type d'hybridation

Pour connaître l'hybridation  $sp^x$  d'un atome on étudie :

- le nombre de ses voisins appelé  $m$
- le nombre de ses doublets non liants appelé  $n$

Puis l'on résout  $1+x=m+n$  et l'on détermine  $x$

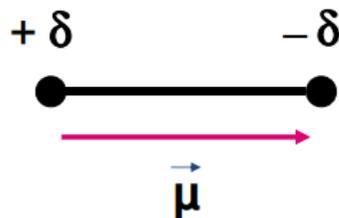
**g. Longueur et énergie des liaisons**

	Longueur de liaison	Energie de liaison
$C \text{ --- } C$	0,154 nm	344 kJ.mol <sup>-1</sup>
$C = C$	0,135 nm	615 kJ.mol <sup>-1</sup>
$C \equiv C$	0,120 nm	812 kJ.mol <sup>-1</sup>

**h. Polarisation des liaisons**

- Moment dipolaire

On définit le moment dipolaire d'une liaison par :



avec  $\vec{\mu} = \delta \cdot \vec{\ell}$  et  $\ell$  la longueur de la liaison

- Liaison ionique

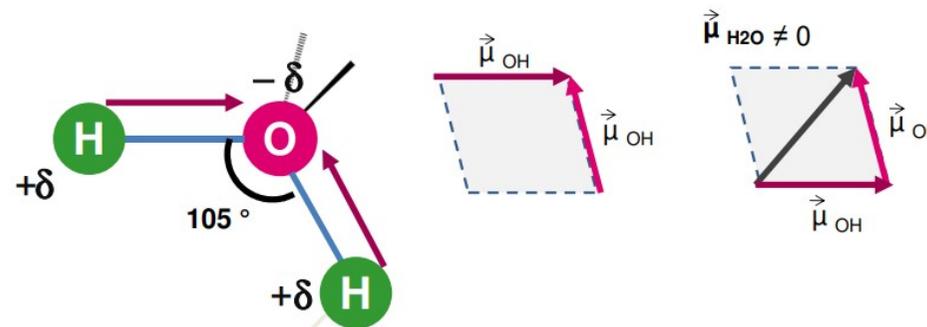
Une liaison ionique est polaire de part la nature des constituants de la liaison (cations / anions)

- Polarité des molécules

Le moment dipolaire d'une molécule est égale à la somme des moments dipolaires de chaque liaison

Lorsque le moment dipolaire est nul alors la molécule est apolaire, sinon elle est polaire

- Exemple de molécule polaire



**3. Les liaisons intra et intermoléculaires**

Les molécules peuvent s'associer selon 2 types d'interactions faibles:

- les forces de Van-der-Waals (intermoléculaires)
- les liaisons hydrogène (intra et intermoléculaires)

**a. Interactions de Van-der-Waals**

- force de Keesom (effet d'orientation)

Interaction de type dipôle permanent – dipôle permanent

Il s'agit de l'action d'un composé polaire sur un autre composé polaire

- force de Debye (effet d'induction)  
Interaction de type dipôle permanent – dipôle induit  
Il s'agit de l'action d'un composé polaire sur un autre composé apolaire (qui se polarise temporairement en présence d'un composé polaire)
- force de London (effet de répulsion)  
Interaction de type dipôle induit – dipôle induit  
Il s'agit de l'action de 2 composés apolaires qui sous leur propre action se polarisent temporairement rendant l'interaction possible  
Il peut également s'agir de l'action d'un composé polaire sur un composé apolaire

## **b. Liaisons hydrogène**

La liaison hydrogène est plus énergétique que les forces de Van-der-Waals

Un atome d'hydrogène placé sur une liaison polaire  $R-H$  peut interagir à distance avec l'un des atomes suivants : N, O, F, Cl

- liaisons hydrogène intramoléculaires : diminution des températures de changement d'état
- liaisons hydrogène intermoléculaires : augmentation des températures de changement d'état