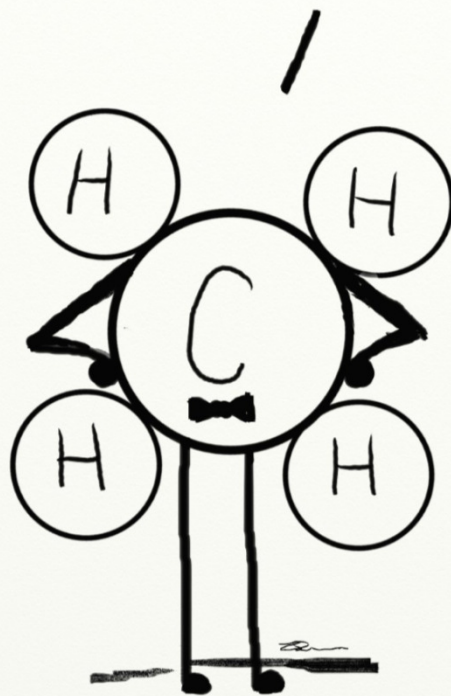


THE NAME'S BOND.
COVALENT BOND.



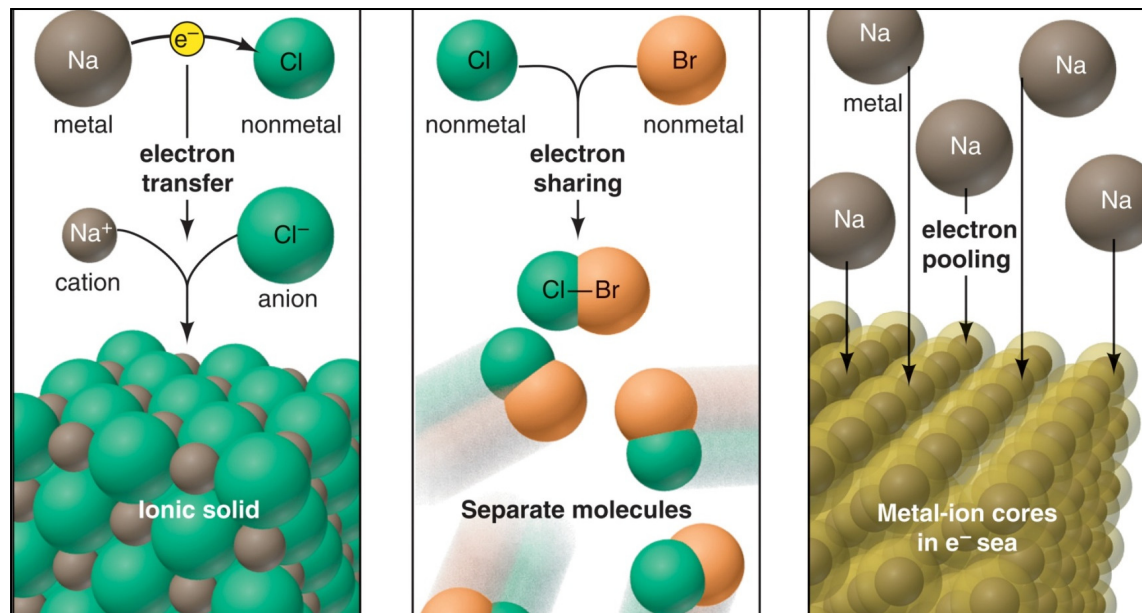
- CHM2711 -

Partie 2: Structure Moléculaire et Liaison
(Section 1)

Introduction

Les Trois Types des Liaisons Chimiques

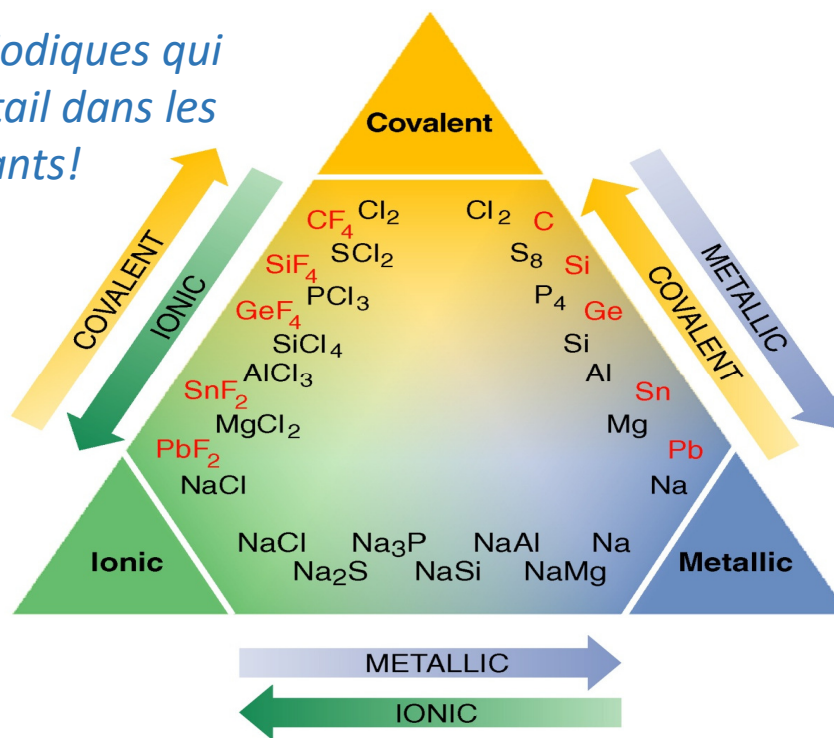
- **COVALENTE:** Les électrons sont partagés entre des atomes dans un composé.
- **METALLIQUE:** Les électrons sont délocalisés dans tout le cristal.
- **IONIQUE:** Attractions électrostatiques entre des ions.



Introduction

Les Trois Types des Liaisons

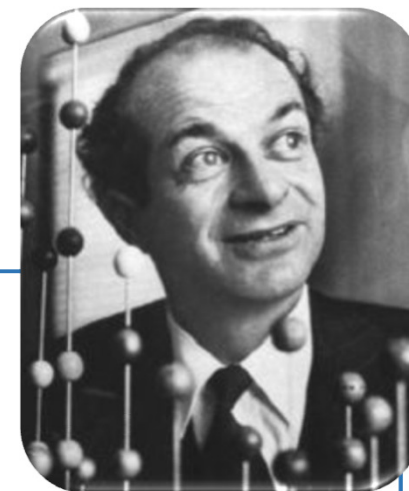
☞ Des tendances périodiques qui seront discutés en détail dans les chapitres suivants!



Les différents genres de liaisons auront comme conséquence différentes propriétés physiques observables

Introduction

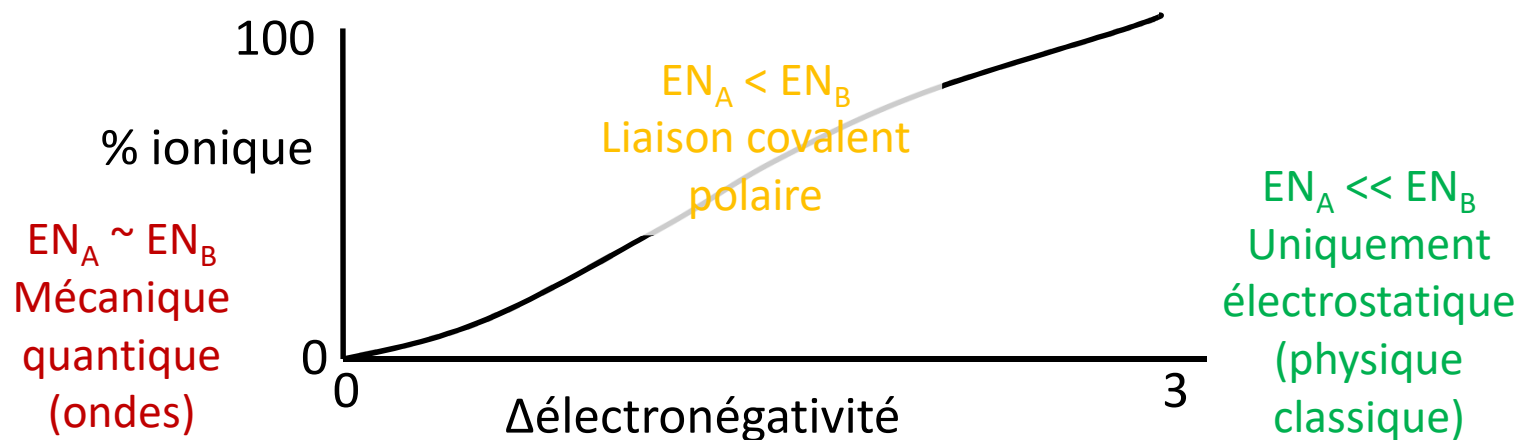
L'Électronégativité et la Liaison Chimique



Linus Pauling
(1901 – 1994)

- **L'échelle de Pauling** : Li = 1.0 et F = 4.0

- Quand $\Delta EN \sim 0$ → liaison
- Quand $\Delta EN \sim 3$ → liaison
- Quand $\Delta EN \sim 1 \text{ à } 2$ → liaison



Modèles de Structure et de Liaison

Les modèles de liaison appartiennent à deux grandes catégories:

1. Modèles de liaisons localisés

- Les électrons d'une liaison sont considérés comme entre les deux atomes reliés par la liaison.
- Les électrons restent entre ces atomes; ils ne peuvent changer d'emplacement et ils ne se déplacent pas autour de la molécule.
- **Théorie de Lewis, théorie de la liaison de valence**

2. Modèles de liaisons délocalisés

- Les électrons d'une molécule ne sont plus considérés comme appartenant à
.....
- Ils ne sont pas bloqués à un endroit donné.
- Au contraire, tous les électrons appartiennent à dans son ensemble et peuvent se déplacer dans la molécule.
- **Théorie de la résonance, théorie orbitale moléculaire**

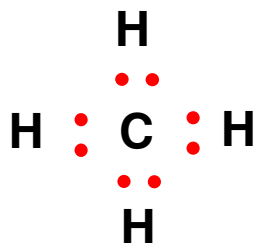
Modèles de Structure et de Liaison

Les Théories de la Liaison Covalente

1. Les structures de Lewis (*révision*)
2. Le modèle RPECV (*révision?*)
3. L'hybridation
4. Les orbitales moléculaires

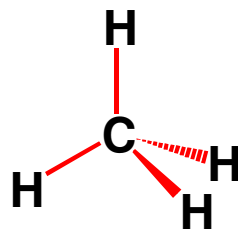
Répulsions des Paires d'Électrons de la Couche de Valence (RPECV).

Les atomes recherchent une configuration de gaz inerte.



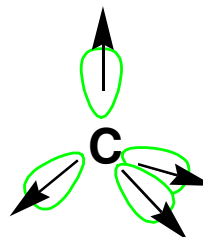
Lewis

Les paires d'électrons s'évitent les unes les autres comme des charges sur une sphère.



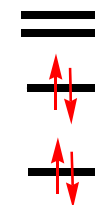
RPECV

Des combinaisons d'orbitales atomiques fournissent des liaisons de paires d'électrons. Les hybrides orientent les paires d'électrons (valence band theory).



Hybridation

Orbitales Moléculaires (OM). Niveaux d'énergie dans les molécules.



Théorie OM

Liaisons Localisées

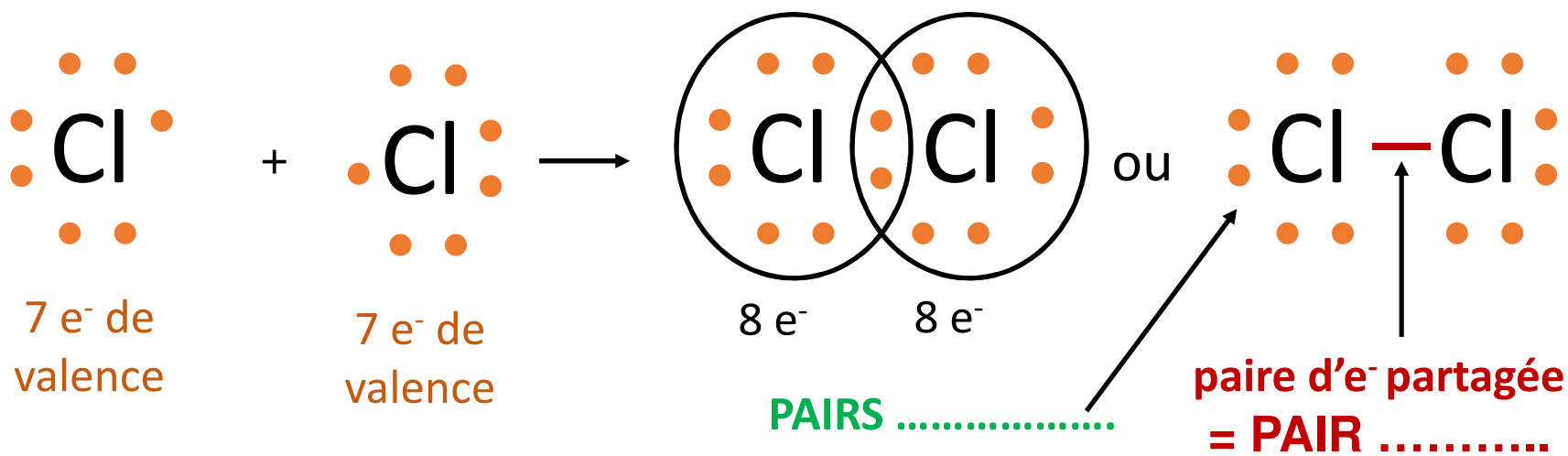
Le modèle de liaison d'électrons localisé comprend essentiellement trois parties:

1. Description des arrangements d'électrons dans les modèles utilisant le modèle de **points de Lewis**.
2. Une prédiction de la de la molécule à l'aide du modèle de points de Lewis et de la théorie de la Répulsion des Paires d'Électrons de la Couche de Valence (**RPECV**).
3. À un niveau plus sophistiqué, les utilisées pour contenir les électrons sont incluses (c'est ici que l'**hybridation** est introduite).
 - ↳ Le modèle de points de Lewis a été introduit environ 10 ans avant que la mécanique des ondes ne soit utilisée pour la liaison.

La Représentation de Lewis



- Les électrons de valence sont représentés par des points:



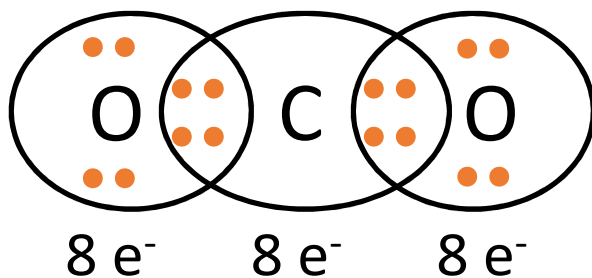
LE RÈGLE DE L'OCTET:

Les gaz rares possèdent la configuration électronique la plus stable. Ils ont huit électrons sur la couche de valence (à l'exception de l'atome d'hélium He: 2 électrons). Alors, les liaisons formeront quand chaque atome a 8 électrons de valence, c.-à-d. qu'ils ont un « octet » d'électrons. Les liaisons sont représentées par des traits.

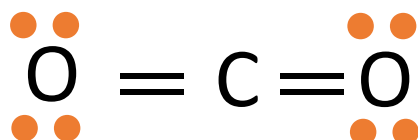
La Représentation de Lewis

- **Liaison simple**: 2 atomes partagent paire d'électrons.
- **Liaison double**: 2 atomes partagent paires d'électrons.
- **Liaison triple**: 2 atomes partagent paires d'électrons.

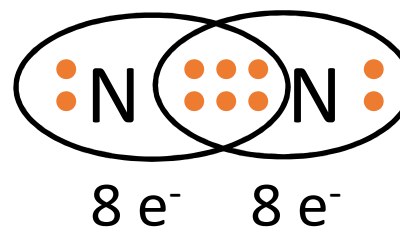
LIAISON DOUBLE



ou



LIAISON TRIPLE



ou



La Représentation de Lewis

Les Liaisons Covalentes Multiples - Observations Expérimentales

- **Longueur de la liaison:** La distance entre les noyaux de deux atomes dans une liaison covalente dans une molécule.
- Les liaisons multiples sont **PLUS** que les liaisons simples.
- **L'énergie de dissociation :** L'énergie nécessaire pour rompre une liaison covalente.
- Les liaisons multiples sont **PLUS** que les liaisons simples.

Liaison	Longueur (pm)
C–N	143
C=N	138
C≡N	116

Liaison	Énergie (kJ/mol)
C–C	347
C=C	620
C≡C	812

La Représentation de Lewis

Les Exceptions au Règle de l'Octet

- La **règle de l'octet** s'applique principalement aux éléments de la **2^e période** .

- Trois catégories d'exceptions:



- 1) Moins que 8 électrons de valence (**octet incomplète**)
- 2) Nombre **impair** d'électrons
- 3) Plus que 8 électrons de valence (**octet augmenté**)

La Représentation de Lewis

Les Exceptions au Règle de l'Octet

- La **règle de l'octet** s'applique principalement aux éléments de la **2^e période** .

- Trois catégories d'exceptions:



- 1) Moins que 8 électrons de valence (**octet incomplète**)
- 2) Nombre **impair** d'électrons
- 3) Plus que 8 électrons de valence (**octet augmenté**)

La Représentation de Lewis

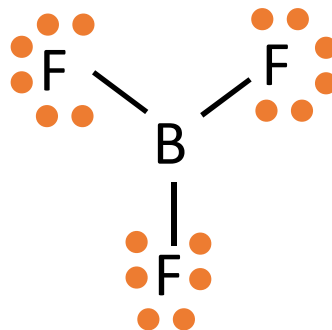
Les Exceptions au Règle de l'Octet

1. Octet Incomplète

- Les éléments du **Groupe 2 (2A)** ont besoin de seulement 4 électrons de valence, par exemple béryllium:



- Les éléments du **Groupe 13 (3A)** ont besoin de seulement 6 électrons de valence, par exemple bore et aluminium:



La Représentation de Lewis

Les Exceptions au Règle de l'Octet

2. Nombre Impair d'Électrons

- Quelques molécules sont stables même s'ils contiennent un nombre impair d'électrons (et ainsi un octet incomplet).



- *Les atomes d'azote ont parfois un octet incomplet.*

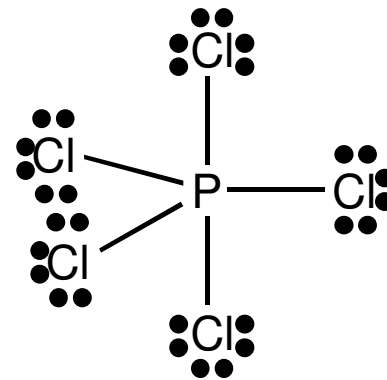
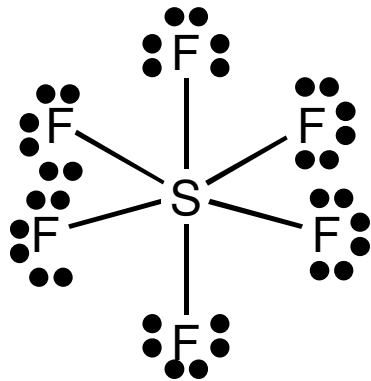
La Représentation de Lewis

Les Exceptions au Règle de l'Octet

3. Octet Augmenté

- Pour les éléments où $n \geq 3$, les orbitales d peuvent être utilisés pour former des liaisons, qui permet un atome d'avoir un octet augmenté (contient plus que 8 électrons).

S en SF_6 est entouré par **12** électrons **P** en PCl_5 est entouré par **10** électrons



La Représentation de Lewis

Les Formules de Lewis des Ions

- Ajoutez 1 électron pour chaque **charge négative**.
- Soustrayez 1 électron pour chaque **charge positive**.

• Exemple:

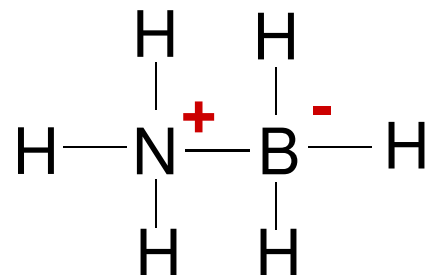
CO_3^{2-}	Atome	Config. élec.	# é de valence	# atome
	C			
	O			
# é totale				

NH_4^+	Atome	Config. élec.	# é de valence	# atome
	N			
	H			
# é totale				

La Représentation de Lewis

Les Charges Formelles

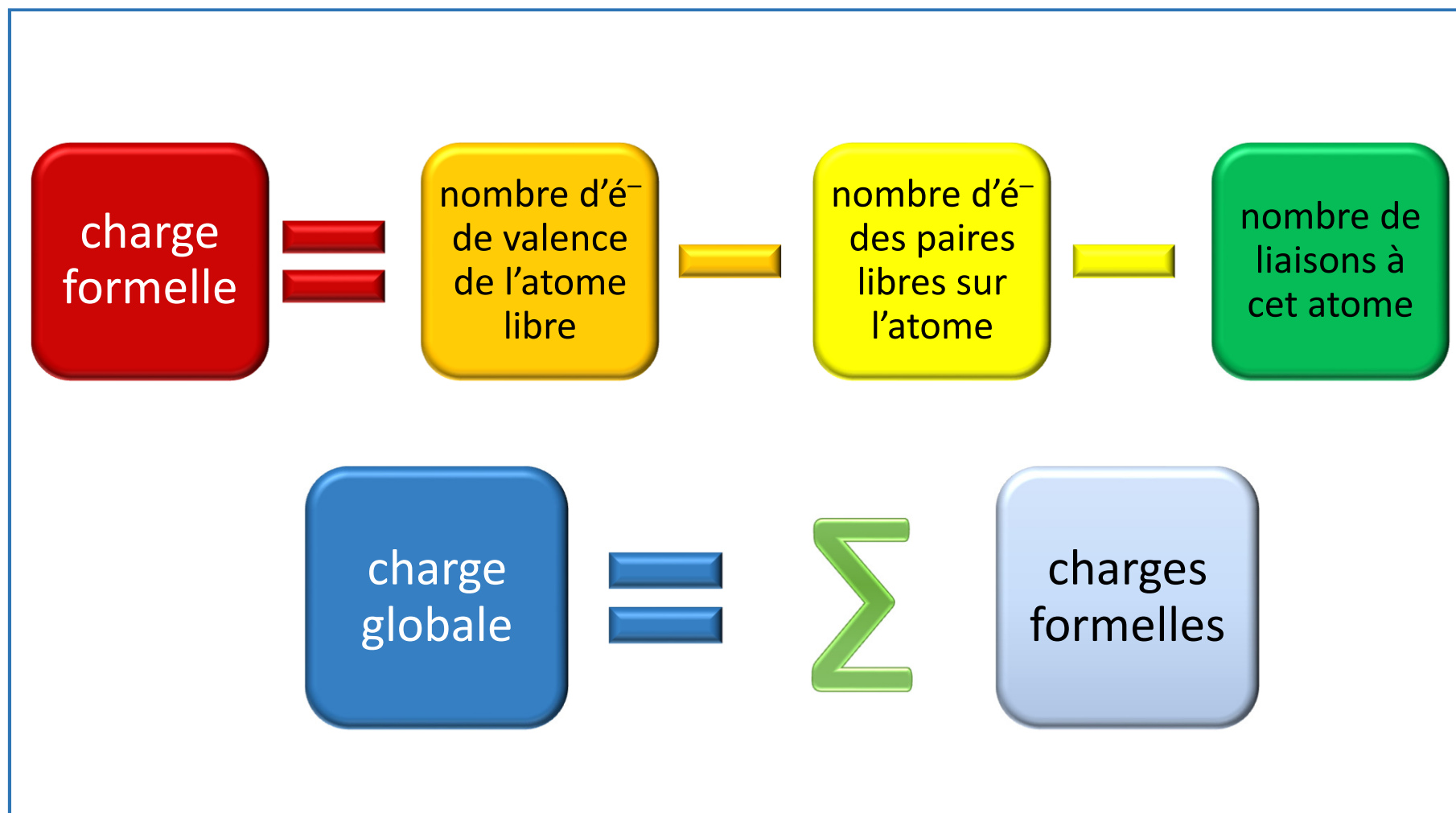
- **Charge formelle:** mesure quantitative d'un surplus ou manque d'électrons sur un atome
- Si la charge formelle pour un atome est zéro, on *ne lui montre pas*. N'importe quelle charge formelle autre que zéro doit être indiquée:



- Le structure le plus probable = charge formelles minimisées

La Représentation de Lewis

Comment calculer la charge formelle

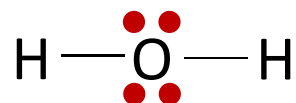


La Représentation de Lewis



Comment Calculer la Charge Formelle

- La charge formelle est déterminée en comparant **# des électrons sur l'atome libre** au **# des électrons liés à cet atome dans la molécule**.
- **Exemple:** Quelle est la charge formelle sur l'atome d'oxygène dans une molécule d'eau ?



1. Un atome d'oxygène libre et neutre a combien d'électrons de valence?
2. Dans une molécule d'eau, l'atome d'oxygène "possède" combien d'électrons?
3. Est-ce que la charge de l'atome d'oxygène augmente ou diminue en formant des liaisons à l'hydrogène?

La Représentation de Lewis

Comment Calculer la Charge Formelle

1. Un **atome d'oxygène libre** et neutre a combien d'électrons de valence?

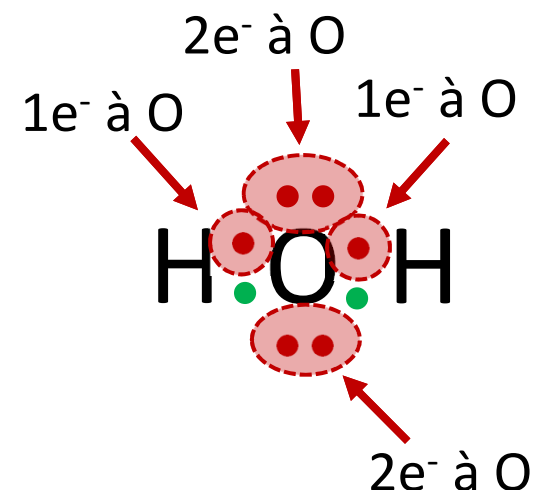
e⁻ de valence =



Un atome d'O libre a électrons de valence.

2. Dans une **molécule d'eau**, l'atome d'oxygène "possède" combien d'électrons?

- Tous les paires non-liantes sur O sont complètement "possédés" par O.
- La moitié des paires liantes appartiennent à O (l'autre moitié appartiennent à H).
- *O en H₂O "possède" ... e⁻ de valence (encerclés)*



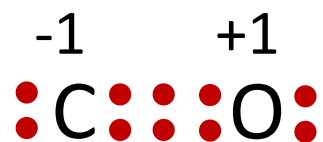
La Représentation de Lewis



La Charge Moléculaire

La somme des charges formelles = Charge Moléculaire

- CO n'a aucune charge globale. Par conséquent, la somme des charges formelles sur ses atomes constitutifs doit être zéro.



<u>Atome</u>	<u>Charge Formelle</u>
C	-1
O	+1
<hr/>	
Charge Moléculaire Totale	0

La Représentation de Lewis

Exercice (Echo)

- Quelle serait la charge formelle de l'atome de soufre?

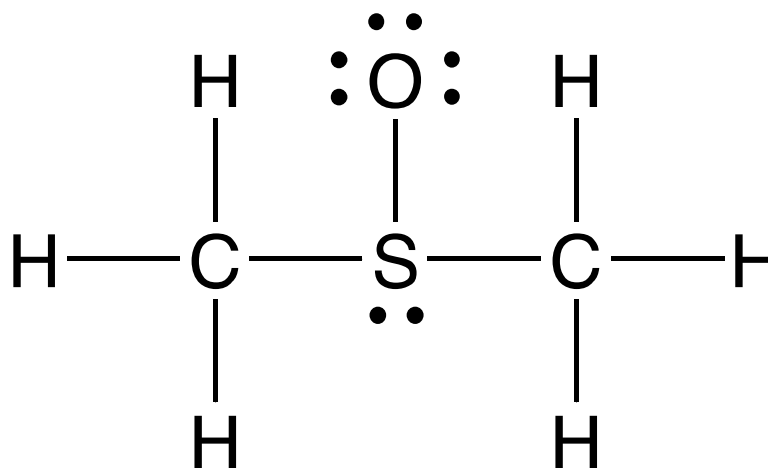
A. +2

B. +1

C. 0

D. -1

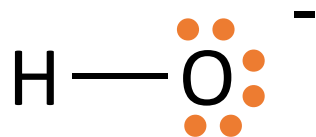
E. -2



La Représentation de Lewis

La Préviation des Propriétés Chimiques des Molécules

- Lorsqu'on dessine la structure de Lewis d' OH^- , on remarque que l'oxygène a une charge formelle de -1 .



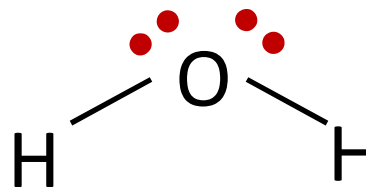
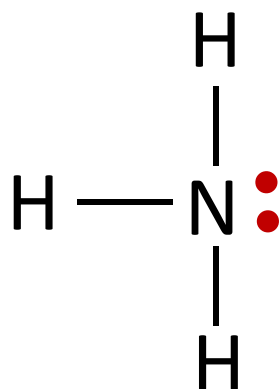
- Ceci veut dire qu'il y a une *densité du charge négative* sur l'atome d'oxygène plus haute que l'atome neutre.
- Ainsi, nous pourrions prévoir que l'oxygène agira comme un **de Lewis** (donneur d'une paire d'électrons).



La Représentation de Lewis

La Prévision des Propriétés Chimiques des Molécules

- Les atomes qui contiennent des *paires libres d'électrons* agiront comme des **bases de Lewis** (*donneurs d'électrons*), même si la charge formelle est zéro:



La Représentation de Lewis

La Prévision des Propriétés Chimiques des Molécules

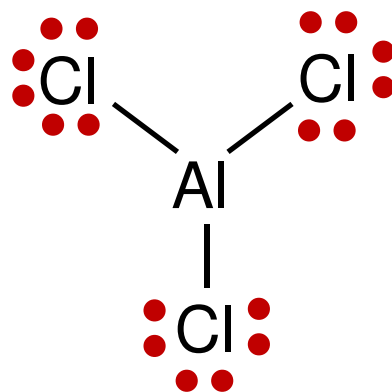
- *En utilisant les structures Lewis nous pouvons prévoir que des atomes qui manquent d'un octet rempli pourront agir comme des **acides de Lewis** (*accepteur d'une paire d'électrons*).*

Important!

- **Exemple :** Al manque d'un plein octet

☞ Il réagit expérimentalement comme un de Lewis.

☞ AlCl_3 est généralement utilisé comme catalyseur d'acide de Lewis.



La Représentation de Lewis

Exercice (Echo)

- Pour le méthanol, CH_3OH , quel propriété acido-basique prévoiriez-vous?
 - A. acide de Lewis
 - B. base de Lewis
 - C. les deux
 - D. aucun des deux

La Représentation de Lewis

La Prédiction des Propriétés Chimiques des Molécules

La théorie de Lewis peut nous donner une bonne idée de la réactivité chimique si nous l'associons à d'autres concepts:

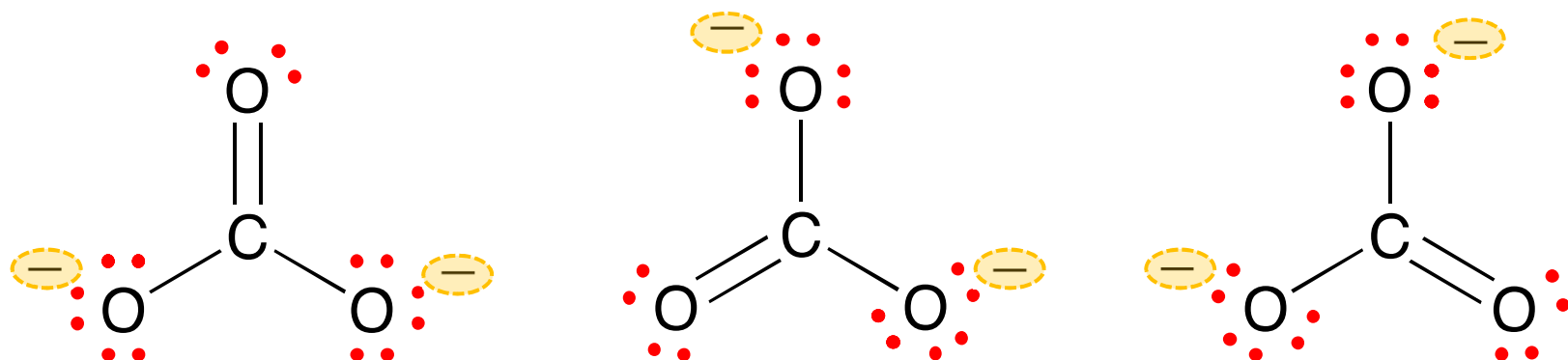
- électronégativité et polarité
- géométrie moléculaire
- énergies de liaison et thermodynamique



Ainsi, la théorie de Lewis seule est peu utile. Mais en conjonction avec ces autres outils, c'est un concept très utile.

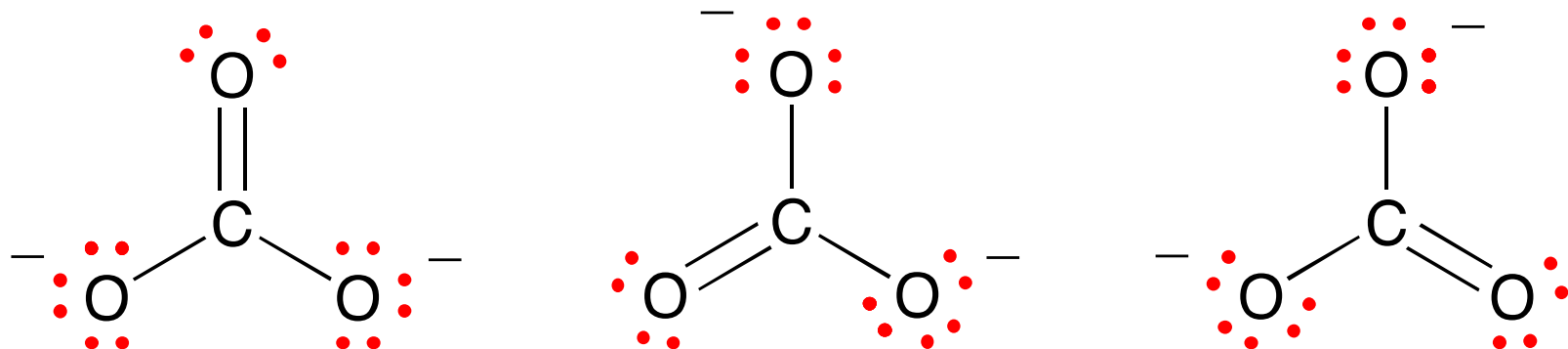
La Théorie de Résonance

- La structure de Lewis pour CO_3^{2-} peut être dessinée de plusieurs façons:



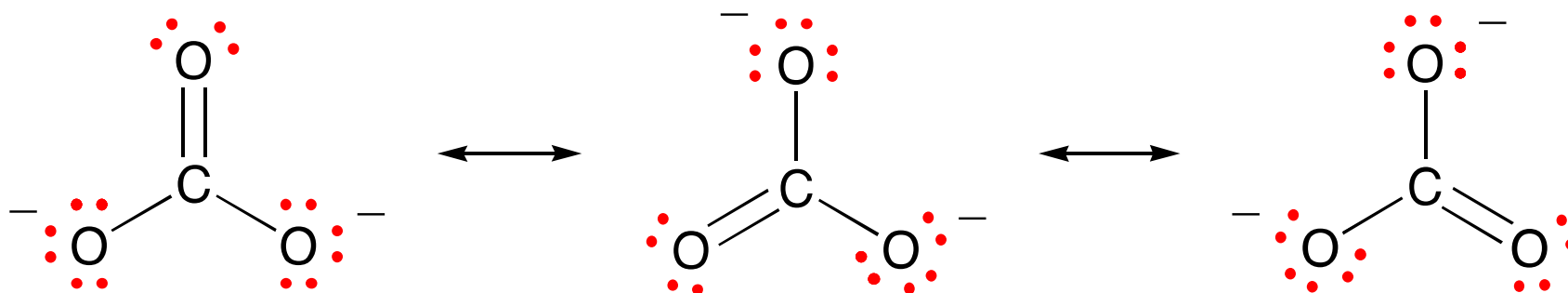
- Selon la théorie simple de Lewis, CO_3^{2-} existera dans n'importe laquelle de ces 3 formes... **C'EST ERRONÉ !!!**

La Théorie de Résonance



- De ces structures, on prévoirait qu'une liaison (*la double liaison*) devrait être *plus courte* que les deux autres liaisons.
- **MAIS** : L'évidence expérimentale prouve que toutes les liaisons C-O sont *égales*.
- La structure actuelle est un *hybride* de chacune des trois structures. Chaque structure qui contribue à l'hybride s'appelle **une structure de résonance**.
- La résonance est indiquée par *l'utilisation d'une flèche double* entre les structures de résonance.

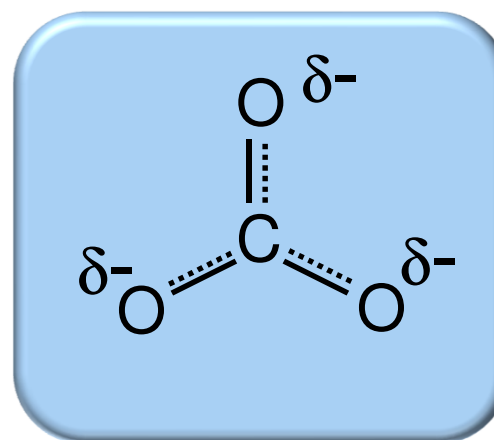
La Théorie de Résonance



AUCUNE DE CES STRUCTURES DE RÉSONANCE N'EXISTE !

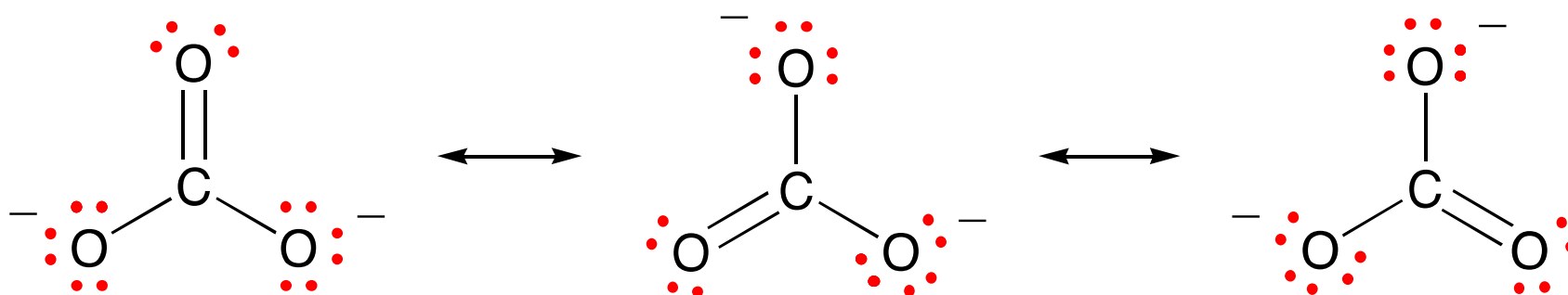
La structure actuelle :

- Les électrons sont
- Les longueurs des liaisons C-O sont tous *égales*.
- Les atomes d'oxygène ont tous la même charge formelle (une *charge partielle*).



La Théorie de Résonance

- Si *plusieurs structures possibles de résonance* pour une molécule ont la **même énergie**, elles sont **équivalentes**.
- Chaque structure contribue également à la molécule composée.



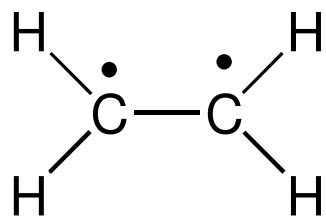
Structures de résonance

La Théorie de Résonance

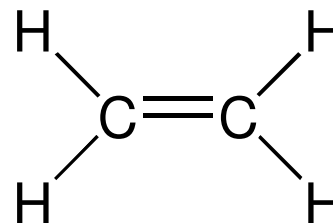
Les Règles de Résonance

- **Règle 2:**

Les structures sont *plus stables* énergétiquement quand on maximise le nombre de liaisons et quand les atomes ont une octet complet.



STRUCTURE
..... STABLE



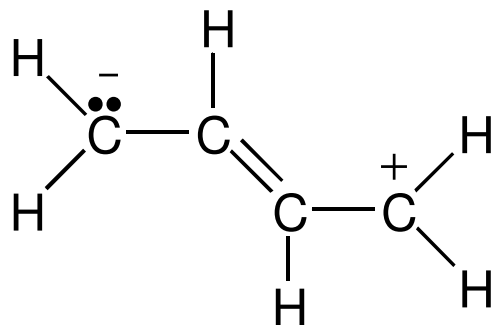
STRUCTURE
..... STABLE

La Théorie de Résonance

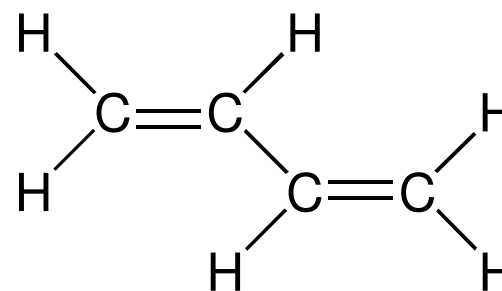
Les Règles de Résonance

- **Règle 3:**

Les structures sont *plus stables* énergétiquement quand on minimise le nombre des charges formelles et leur séparation.



STRUCTURE
..... STABLE



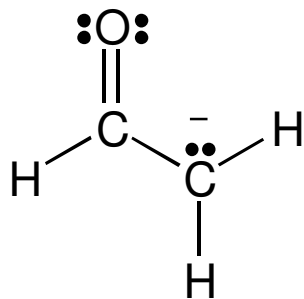
STRUCTURE
..... STABLE

La Théorie de Résonance

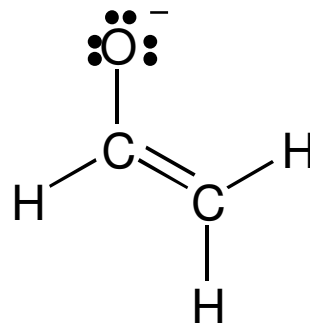
Les Règles de Résonance

- **Règle 4:**

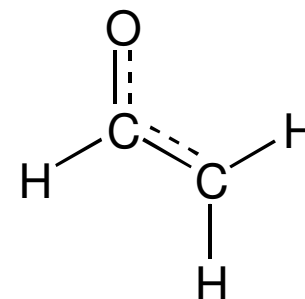
Les structures sont *plus stables* énergétiquement quand on met les charges formelles négatives sur les atomes plus ÉN.



Contribue



Contribue

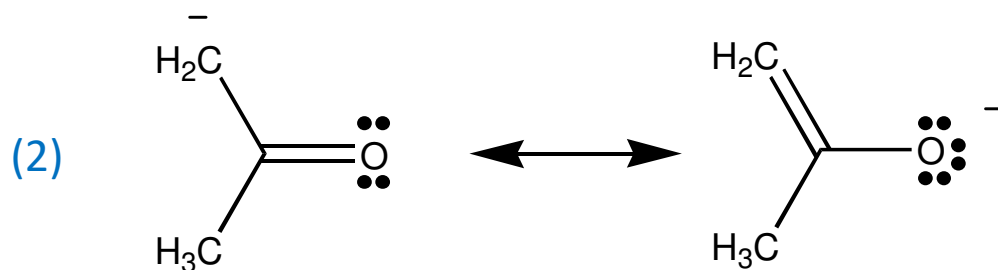
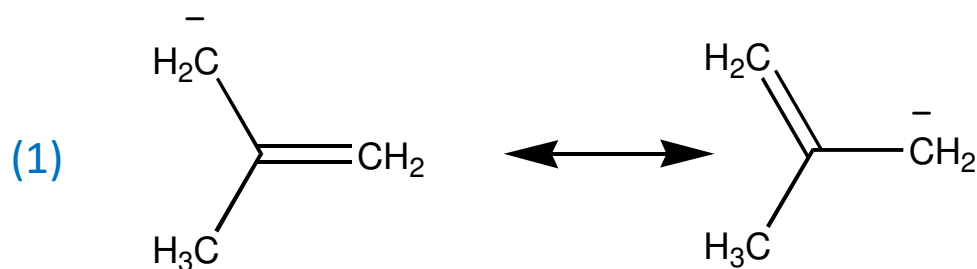


Hybride

La Théorie de Résonance

Exercice

- Pour chacun des ensembles suivants de structures de résonance, déterminez si les structures sont équivalentes ou non équivalentes.
- Si elles sont non équivalentes, indiquez laquelle des structures de résonance contribue le plus à l'hybride et expliquez pourquoi.
- Lequel des deux anions est la base la plus forte?



Le Modèle RPECV

- Répulsions des Paires d'Électrons de la Couche de Valence (RPECV)

- LA THÉORIE VSEPR

(Valence Shell Electron Pair Repulsion)

- La prévision des géométries et les formes des molécules

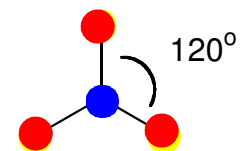
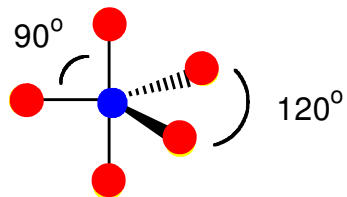
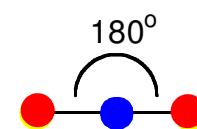
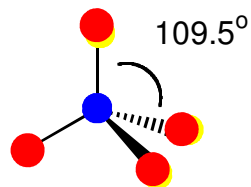
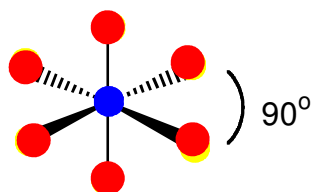
 De 2D à 3D...

Le Modèle RPECV

- Le **modèle RPECV** ou modèle de **répulsion des paires d'électrons de valence** repose sur le fait que les doublets d'électrons de valence d'un atome lié se repoussent mutuellement.
 - Les doublets d'électrons sont aussi éloignés que possible les uns des autres pour obtenir la molécule avec le niveau d'énergie le plus bas.
 - Ce modèle est basé sur le principe d'exclusion de Pauli.
- ⇒ *La structure d'une molécule est déterminée entièrement par son désir de minimiser la répulsion entre les paires d'électrons.*

Le Modèle RPECV

- Les électrons s'orientent de telle façon à être **aussi loin l'un de l'autre** que possible.



Le Modèle RPECV

La Notation

- Les molécules sont donné une notation qui refléchit le nombre des paires d'électrons liantes et non-liantes autour l'atome centrale:

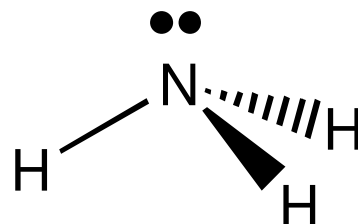


A = l'atome centrale

B_x = # paires d'électrons **liantes**

E_y = # paires d'électrons **non-liantes**

Exemple :



est AB_3E

Le Modèle RPECV

La Notation

- *Molécules dont l'atome central n'a aucun doublet libre:*



- On aura 5 géométries possible liées aux 5 formules suivantes :

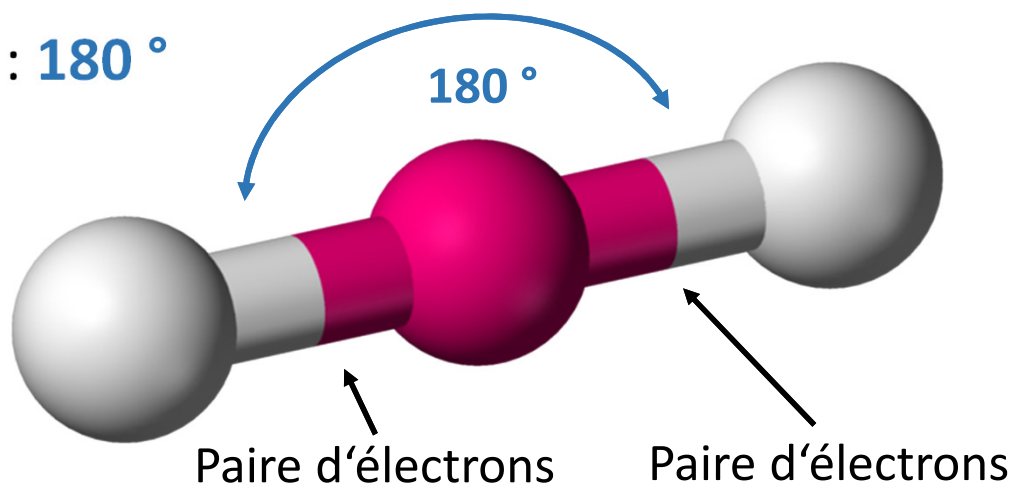
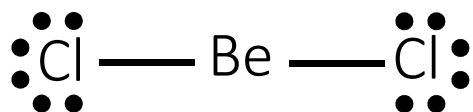


Le Modèle RPECV



Molécules AB₂ - Géométrie Linéaire

- Deux liaisons à l'atome central peuvent minimiser leurs répulsions en se déplaçant aux côtés d'opposés de l'atome central.
- Ceci a comme conséquence une géométrie **LINÉAIRE** des électrons.
- Angle de liaison B—A—B : **180 °**
- Exemple : BeCl₂



Le Modèle RPECV

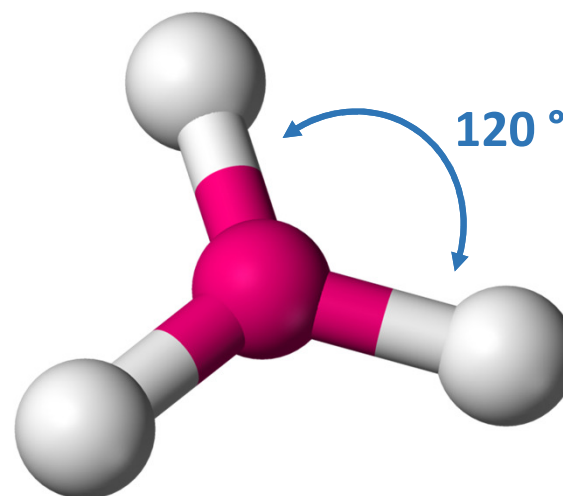
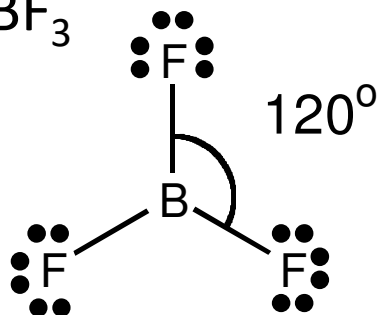


Molécules AB₃ - Géométrie Planaire Trigonale

- Trois liaisons à l'atome central peuvent minimiser leurs répulsions en se déplaçant à aux 3 coins d'une triangle équilatérale où l'atome central est au centre de la triangle.
- Ceci a comme conséquence une géométrie **PLANAIRE TRIGONALE**.

- Angle de liaison B—A—B : **120°**

- Exemple : BF₃



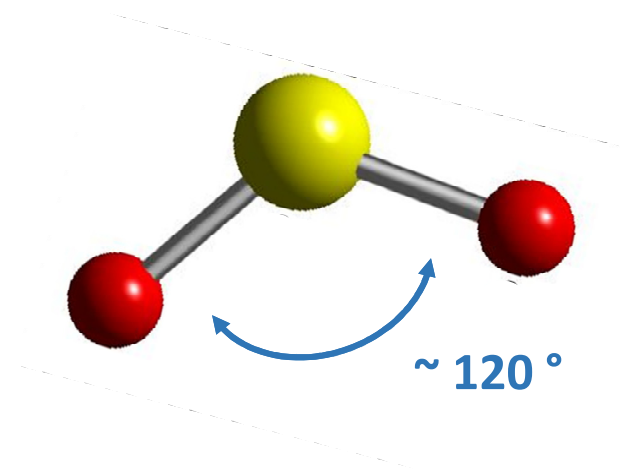
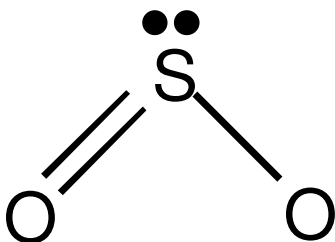
Tous les atomes sont dans le même plan.

Le Modèle RPECV



Molécules AB₂E - Géométrie Coudée

- Si l'atome central est entouré de 2 voisins et d'un doublet libre, ainsi, il a une **géométrie** (géométrie *globale*)
- MAIS! Un groupe = paire e⁻ libre, donc la géométrie *moléculaire* est **COUDÉE**.
- Angle de liaison B—A—B : ~ **120 °**
- Exemple : SO₂



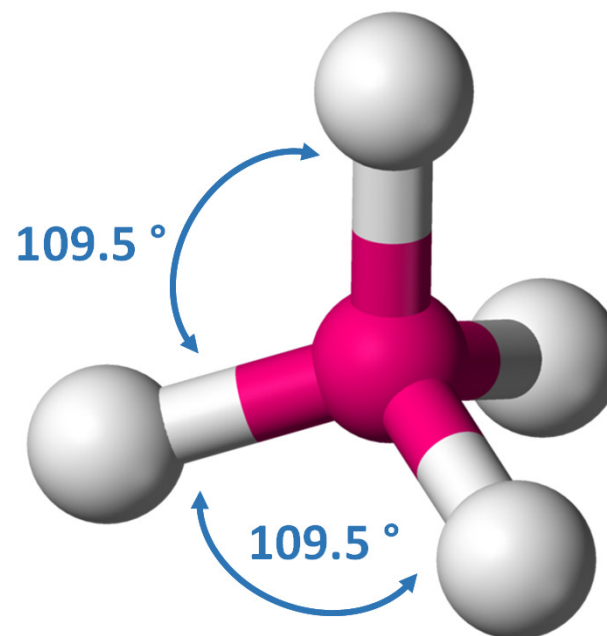
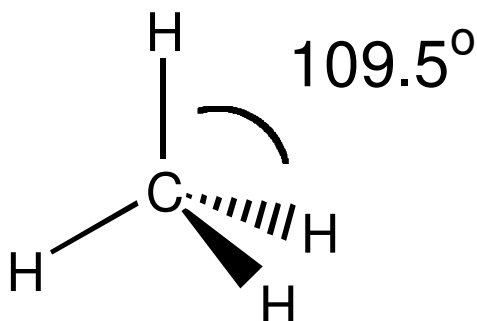
Tous les atomes sont dans le même plan.

Le Modèle RPECV



Molécules AB₄ - Géométrie Tétraédrique

- Quatre liaisons à l'atome central peuvent minimiser leurs répulsions en se déplaçant à aux 4 coins d'un tétraèdre où l'atome central est au centre du tétraèdre. Ceci a comme conséquence une géométrie **TÉTRAÉDRIQUE**.
- Angle de liaison B—A—B : **109.5 °**
- Exemple : CH₄

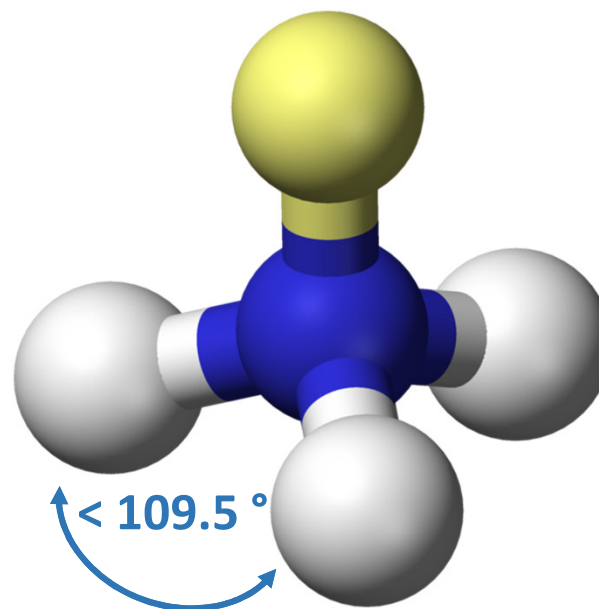
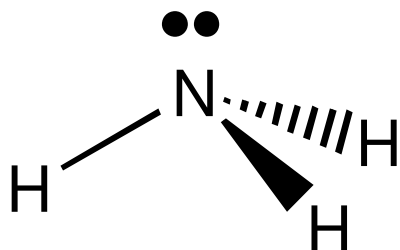


Le Modèle RPECV



Molécules AB₃E - Géométrie Pyramide Triangulaire

- Si l'atome central est entouré de 3 voisins et d'un doublet libre, ainsi, il a une **géométrie**
- MAIS! Un groupe = paire libre, donc la géométrie moléculaire est **PYRAMIDE TRIANGULAIRE**.
- Angle de liaison B—A—B : **< 109.5 °**
- Exemple : NH₃

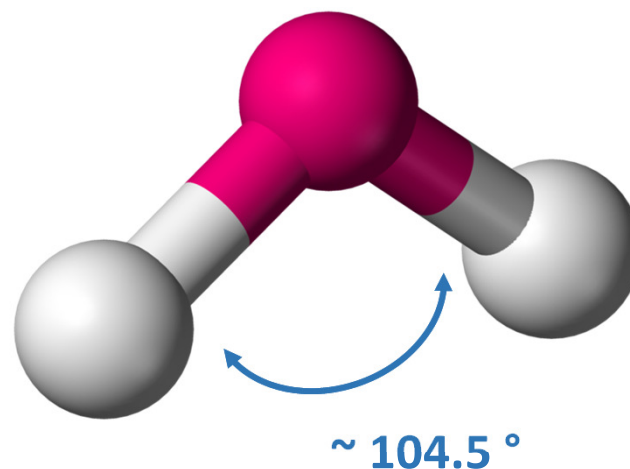
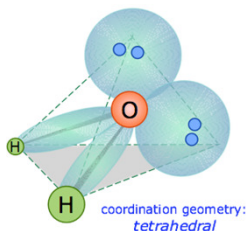
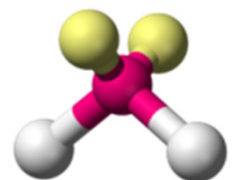
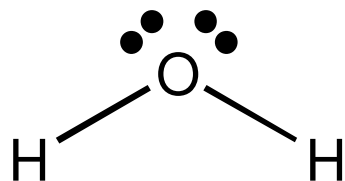


Le Modèle RPECV



Molécules AB₂E₂ - Géométrie Coudée

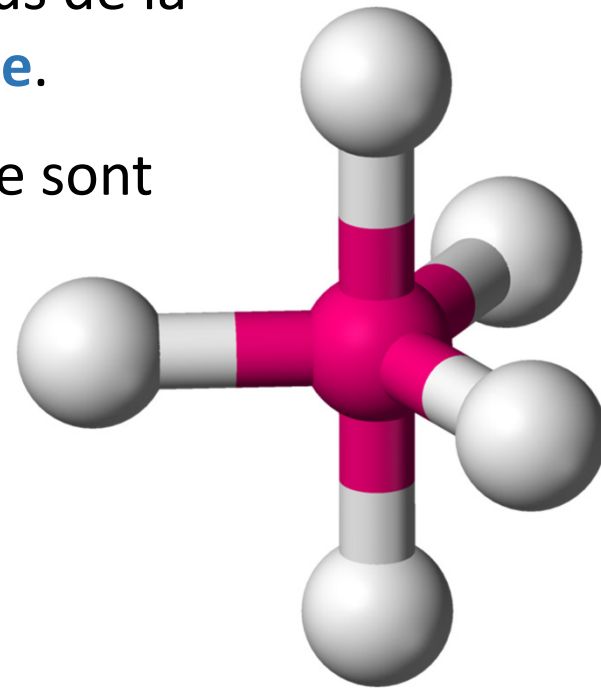
- Si l'atome central est entouré de 2 voisins et de deux doublets libres, ainsi, il a une **géométrie**
- MAIS! Deux groupes = paires libres, donc la géométrie moléculaire est **COUDÉE** (semblable à AB₂E!).
- Angle de liaison B—A—B : < **109.5 °**
- Exemple : H₂O



Le Modèle RPECV

Molécules AB_5 - Géométrie Bipyramidale Trigonale

- Cinq liaisons à l'atome central peuvent minimiser leurs répulsions en formant une géométrie **BIPYRAMIDALE TRIGONALE**.
- Atomes situés au-dessus et en dessous de la base trigonale sont en **position axiale**.
- Atomes situés dans le plan du triangle sont en **position équatorial**.



Le Modèle RPECV



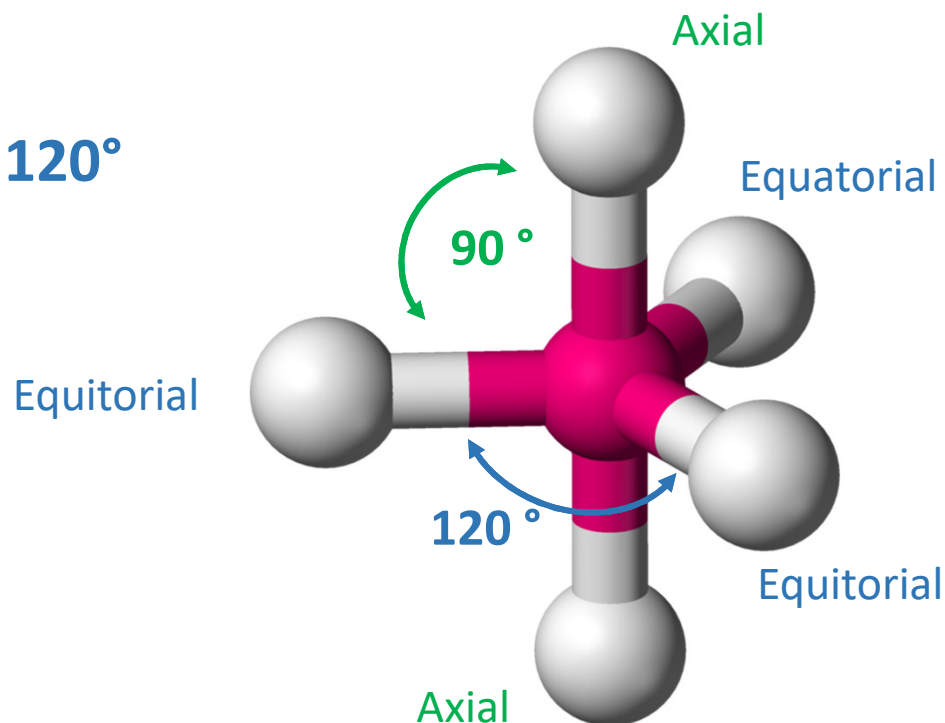
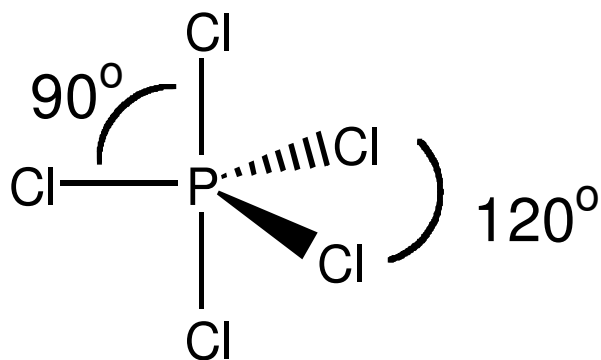
Molécules AB₅ - Géométrie Bipyramidale Trigonale

- Cinq liaisons à l'atome central peuvent minimiser leurs répulsions en formant une géométrie **BIPYRAMIDALE TRIGONALE**.

- Angle de liaison

- 3 groupes équatoriaux à **120°**
- 2 groupes axiaux à **90°**

- Exemple : PCl₅



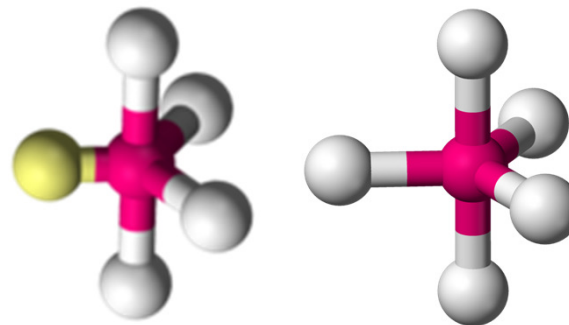
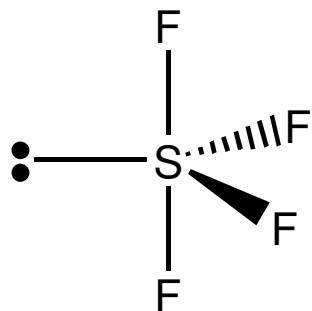
Le Modèle RPECV



Molécules AB₄E - Géométrie Balançoire

- Si l'atome central est entouré de 4 voisins et d'un doublet libre, ainsi, il a une **géométrie**
- MAIS! Une groupe = paire libre, donc la géométrie moléculaire est **BALANÇOIRE**.
- La **paire non-liante** occupe une **position équatoriale** parce que cette position a peu de voisins les plus proches et est donc moins répulsive qu'une position axiale.

• Exemple : SF₄

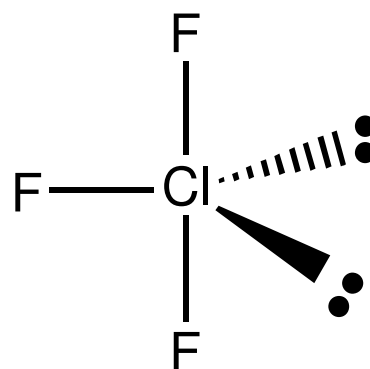


Le Modèle RPECV



Molécules AB_3E_2 - Géométrie en Forme T

- Si l'atome central est entouré de 3 voisins et de deux doublets libres, ainsi, il a une **géométrie**
- MAIS! Deux groupes = paires libres, donc la géométrie moléculaire est **EN FORME T**.
- Les **deux paires non-liantes** occupent des **positions équatoriales** pour minimiser les répulsions.
- Exemple : ClF_3

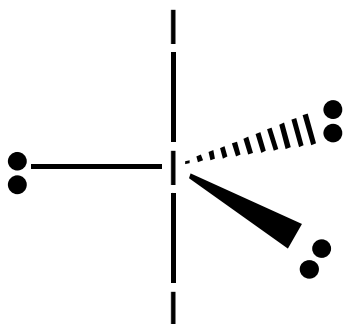


Le Modèle RPECV



Molécules AB_2E_3 - Géométrie Linéaire

- Si l'atome central est entouré de 2 voisins et de trois doublets libres, ainsi, il a une **géométrie**
- MAIS! Trois groupes = paires libres, donc la géométrie moléculaire est **LINÉAIRE**.
- Les **trois paires non-liantes** occupent des **positions équatoriales** pour minimiser les répulsions.
- Exemple : I_3^-

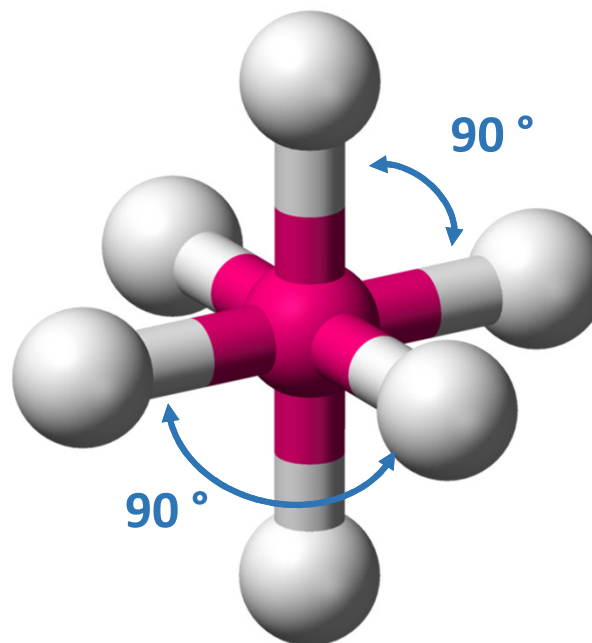
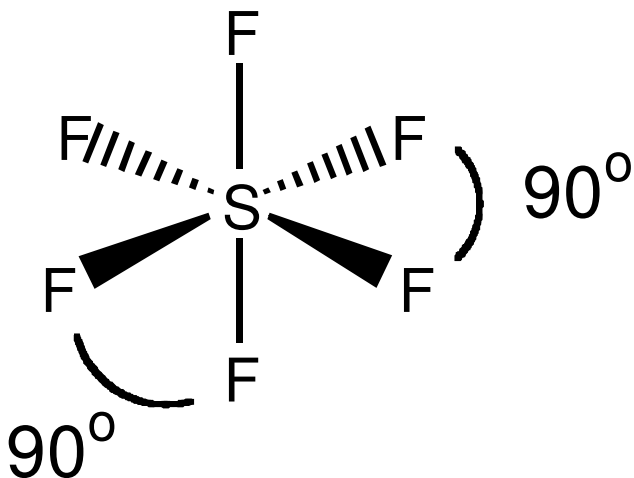


Le Modèle RPECV



Molécules AB₆ - Géométrie Octaédrique

- Six liaisons à l'atome central peuvent minimiser leurs répulsions en formant une géométrie **OCTAÉDRIQUE**.
- Angles de liaison : **90°**
- Exemple : SF₆

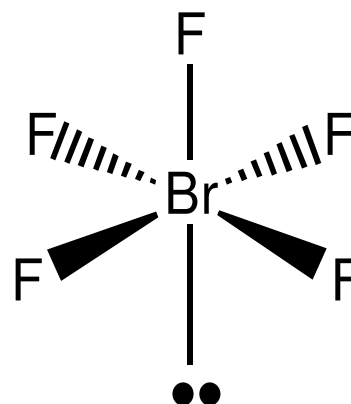


Le Modèle RPECV



Molécules AB₅E - Géométrie Pyramide à Base Carré

- Si l'atome central est entouré de 5 voisins et d'un doublet libre, ainsi, il a une **géométrie**
- MAIS! Une groupe = paire libre, donc la géométrie moléculaire est **PYRAMIDE À BASE CARRÉ**.
- Tous les coins sont équidistant. Alors, la **paire non-liante** peut occuper **n'importe quel position**.
- Exemple : BrF₅

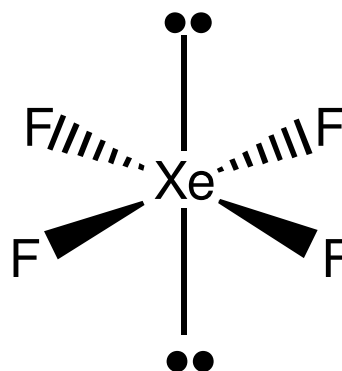


Le Modèle RPECV



Molécules AB_4E_2 - Géométrie Carré

- Si l'atome central est entouré de 4 voisins et de deux doublets libres, ainsi, il a une **géométrie**
- MAIS! Deux groupes = paires libres, donc la géométrie moléculaire est **CARRÉ**.
- La 2^e paire non-liante est placée à l'opposé de la 1^{ère} paire non-liante pour minimiser la répulsion.
- Exemple : XeF_4



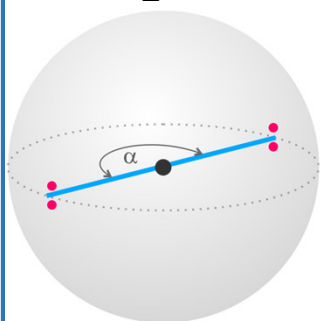
Le Modèle RPECV

Important!

Résumée Molécules AB_x

de liaisons:

2

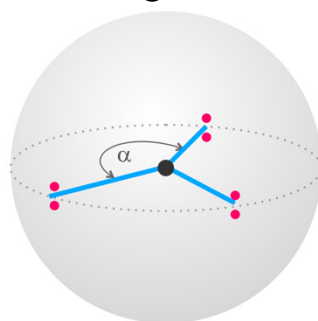


Droite
 $\alpha = 180^\circ$

Linéaire

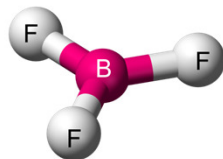


3

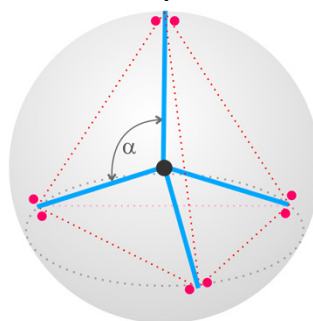


Triangle équilatéral
 $\alpha = 120^\circ$

Planaire Trigonale

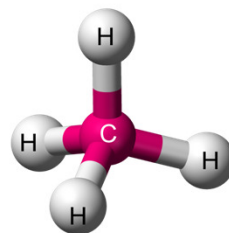


4

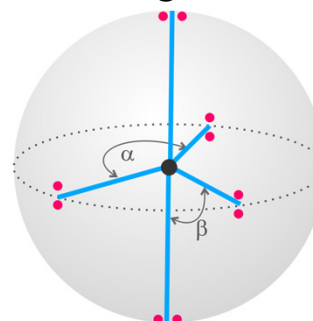


Tétraèdre
 $\alpha = 109^\circ 28'$

Tétraédrique

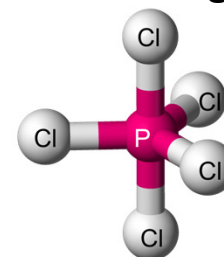


5

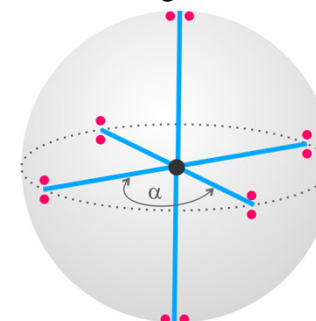


Bipyramide trigonale
 $\alpha = 120^\circ$
 $\beta = 90^\circ$

Bipyramidale Trigonale

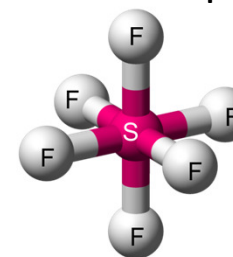


6



Octaèdre
 $\alpha = 90^\circ$

Octaédrique



© 2011 Stéphane Barbati

Le Modèle RPECV



Comment Prévoir les Géométries Moléculaires?

1. Dessinez la **structure de Lewis** pour la molécule.
2. Comptez le nombre de groupes d'électrons pour **déterminer la géométrie globale**.
3. Comptez le nombre de paires d'électrons non-liantes pour **déterminer la géométrie RPECV et la forme de la molécule (géométrie moléculaire)**.

Le Modèle RPECV

Exercices (Echo)

- Quelle est la géométrie globale et la géométrie moléculaire de SiH_3^- ?
 - A. tétraédrique, pyramide triangulaire
 - B. triangulaire, coudée
 - C. pyramide triangulaire, tétraédrique
 - D. tétraédrique, tétraédrique
 - E. tétraédrique, coudée

Le Modèle RPECV

Variations des angles de liaisons

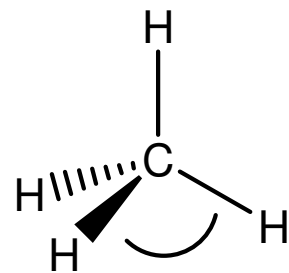
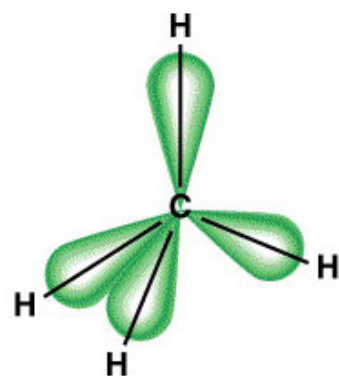
Les variations des angles de liaison résultent de:

- Paires d'électrons libres (non-liantes)
- Liaisons multiples
- Taille / électronégativité de l'atome central
- Taille / électronégativité des atomes terminaux

Le Modèle RPECV

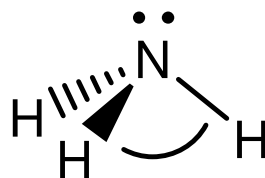
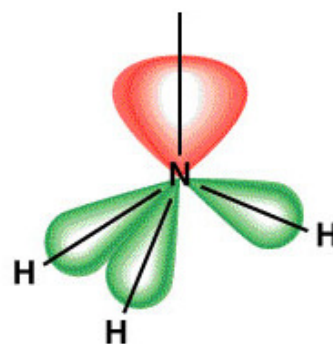
Variations des angles de liaisons

- Les paires d'électrons non-liantes sont plus répulsives que les électrons liantes.
- Cela entraînera des angles de liaison légèrement modifiés.



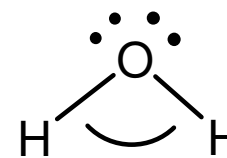
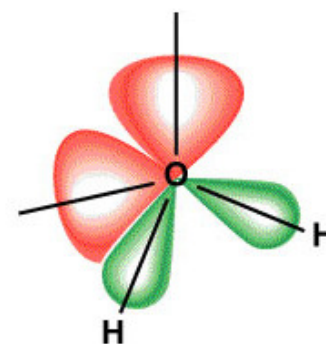
109.5°

répulsion
paire liante / paire liante



106.6°

répulsion paire
libre / paire liante



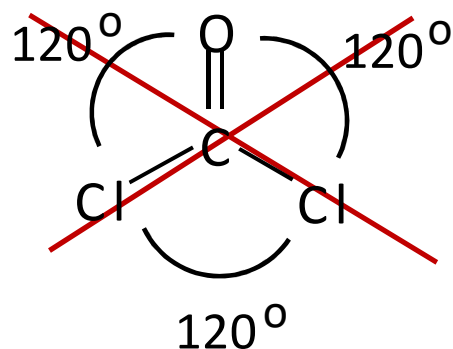
104.5°

répulsion paire
libre / paire libre

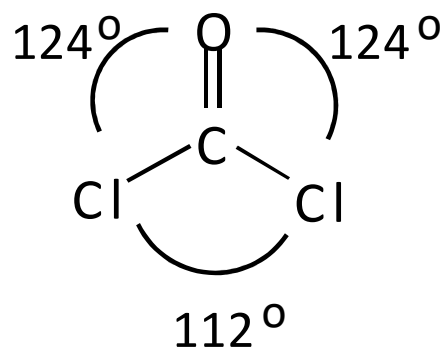
Le Modèle RPECV

Variations des angles de liaisons – Liaisons multiples

- Afin de prédire les formes et les géométries selon RPECV, les **liaisons multiples** sont traitées *comme s'il s'agissait d'une seule paire d'électron liante*.
- Cependant, les liaisons multiples influencent les angles de liaison.
- Les liaisons multiples ont une densité électronique plus concentrée entre les atomes.
- Ainsi, **les liaisons multiples ont un effet plus répulsif que les liaisons simples**.



Structure trigonale planaire parfaite



Angles de liaison en réalité

- Les effets répulsives sont de l'ordre:

paire libre ... liaison triple liaison double ... liaison simple

Le Modèle RPECV

Taille / Électronégativité d'atome central

Pour une série de molécules similaires avec

- les mêmes atomes terminaux
- mais un atome central différent

la variation de **la taille / électronégativité** de l'atome central provoque des variations des angles de liaison.



Les angles de liaison H-X-H sont différent.

atome central **grand** → longueur de liaison ↑ → de **répulsion** entre les paires liants

atome centrale **moins électronégatif** → densité d'électron sur l'atome ↓ → de **répulsion** entre les paires liants

⇒ Si une molécule *contient des paires d'électrons libres*, les angles de liaison **diminuent** lorsque la taille de l'atome central **augmente** et l'électronégativité de l'atome central **diminue**.

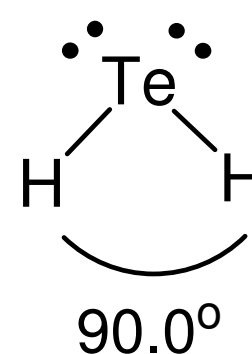
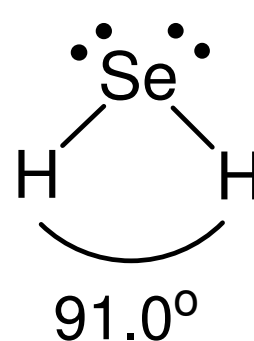
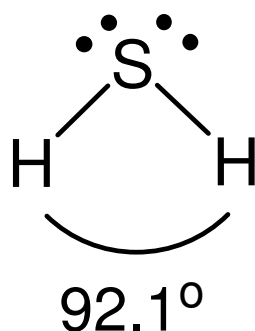
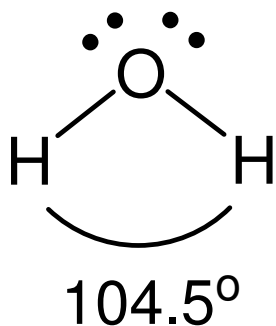
Le Modèle RPECV

Taille / Électronégativité d'atome central

La taille de l'atome central augmente.
L'électronégativité de l'atome central diminue.



L'angle de liaison



Lorsque l'EN de l'atome central augmente, il attire plus fortement les électrons dans les paires liantes vers lui-même, augmentant la densité électronique près de l'atome central.

☞ Par conséquent, **augmentation de l'angle de liaison.**

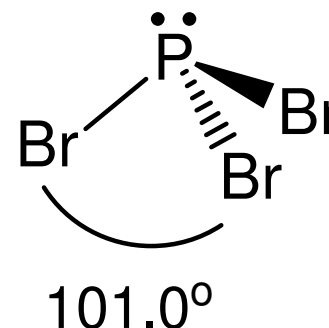
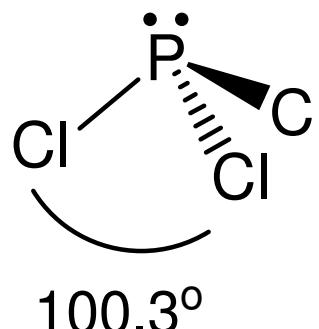
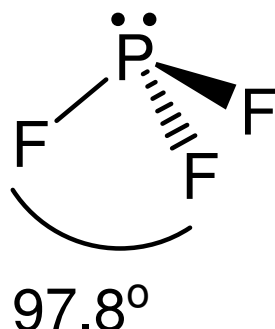
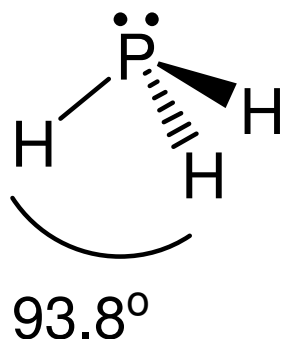
Le Modèle RPECV

Taille / Électronégativité d'atome terminal

Les atomes terminaux plus grands se repoussent, ce qui augmente les angles de liaison.
Des atomes terminaux plus EN réduisent la densité électronique sur l'atome central



L'angle de liaison



Lorsque l'EN de l'atome terminal augmente, il exerce une attraction plus forte sur la paire d'électrons qu'elle partage avec l'atome central, réduisant ainsi la densité électronique près de l'atome central, permettant ainsi à la paire libre de se propager et de **réduire les angles de liaison.**

Le Modèle RPECV

Remarque sur l'angle de liaison:

- 1) Les paires d'électrons libres des atomes terminaux ne sont pas considérées comme ayant une influence sur les angles de liaison. Seules les paires d'électrons libres sur l'atome central sont considérées.
- 2) Souvent, plusieurs effets (taille, paires libres, électronégativité, liaisons multiples) doivent être pris en compte pour une molécule donnée.
- 3) Le but n'est pas de prédire ou de mémoriser les angles de liaison *exacts*, mais de prédire ou de rationaliser les tendances des angles de liaison.

Le Modèle RPECV

Support expérimental pour les formes moléculaires

- 1) Les prévisions d'un modèle doivent être cohérentes avec les résultats expérimentaux. Sinon le modèle n'est pas très bon.
- 2) Les angles de liaison et les géométries moléculaires peuvent être déterminés expérimentalement par **crystallographie aux rayons X**.
- 3) Bien que la théorie RPECV ne nous indique pas les angles exacts des liaisons, elle prédit **des tendances** qui montrent une cohérence raisonnable avec les résultats expérimentaux.

Le Modèle RPECV

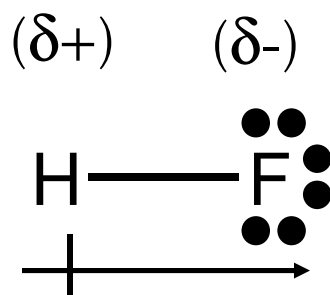
Un application du modèle de RPECV:

☞ La prévision de la **polarité des molécules**

Le Modèle RPECV

Les Moments Dipolaires

- Les électrons dans une molécule s'approchent de l'atome le plus électronégatif.
- Ceci donne une liaison polaire, ou un **dipôle**.
- La région **en électrons** aura une charge partielle positive ($\delta+$).
- La région **en électrons** aura une charge partielle négative ($\delta-$).

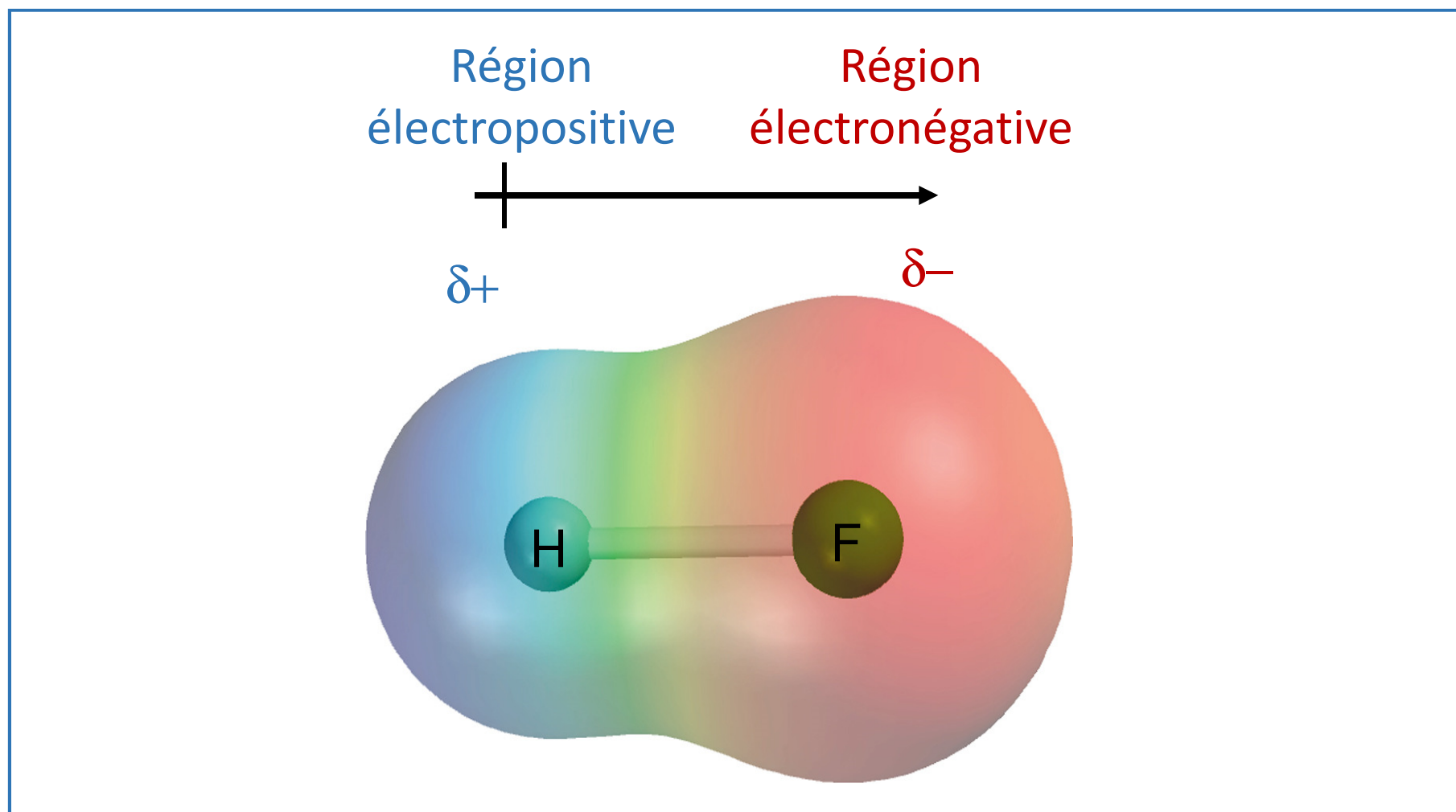


F est plus électronégatif que H

Nous représentons les dipôles avec les flèches ci-dessus.

Le Modèle RPECV

Les Moments Dipolaires



Le Modèle RPECV

Les Polarités des Molécules Diatomiques

- Les molécules diatomiques **homonucléaires** sont **NON-POLAIRES** (ils n'ont pas un moment dipolaire).

H-H O=O N≡N sont tous

- Les molécules **hétéronucléaires** sont **POLAIRES** (ils ont un moment dipolaire).



H-Cl est

Le Modèle RPECV

Les Polarités des Molécules Diatomiques

Exercice :

- Parmi les liaisons suivantes, identifiez laquelle serait le plus et le moins polaire, respectivement.

1. C-H

2. C-O

3. C-C

4. C-F

A. 2, 1

B. 2, 3

C. 3, 1

D. 4, 3

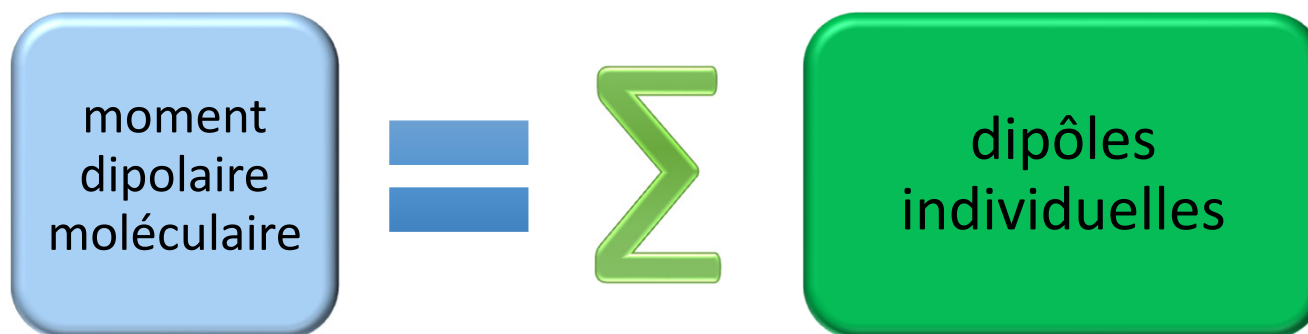
E. 4, 1

Le Modèle RPECV



Les Polarités des Molécules Polyatomiques

- Le moment dipolaire d'une **molécule polyatomique** dépend de:
 - Les moments dipolaires des liaisons individuels
 - La géométrie de la molécule



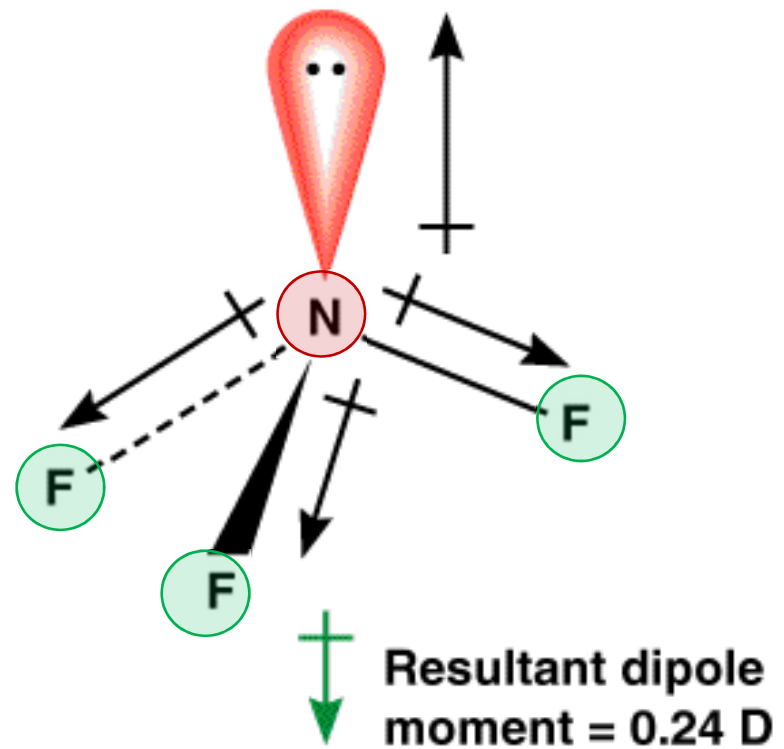
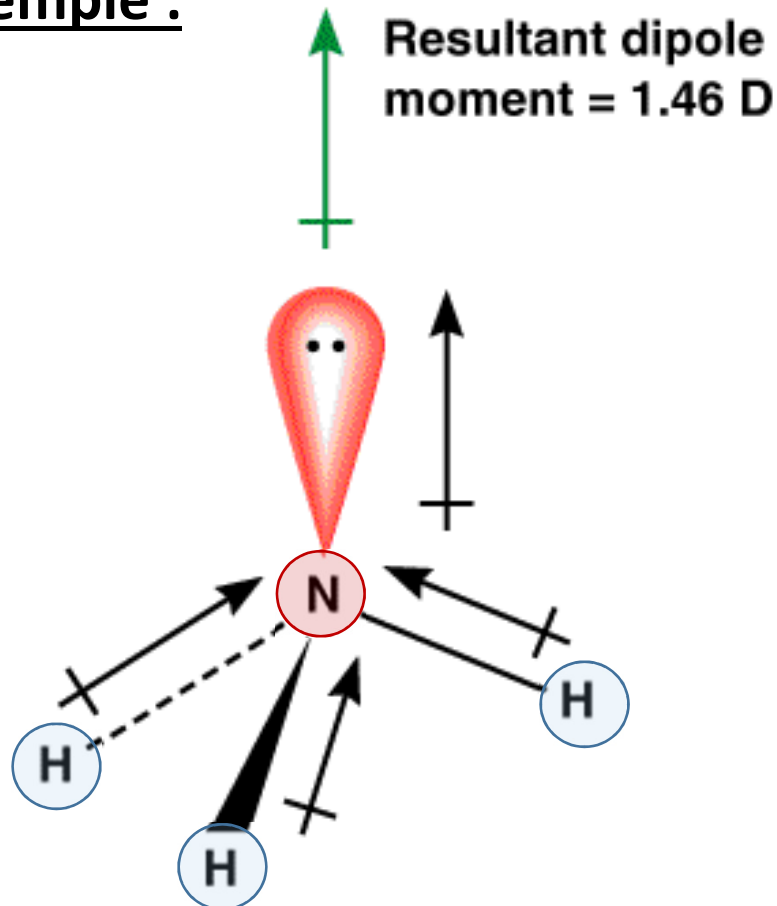
- Les **paires libres** ont des effets significatifs sur les moments dipolaires.

Le Modèle RPECV

Les Polarités des Molécules Polyatomiques

- **Exemple :**

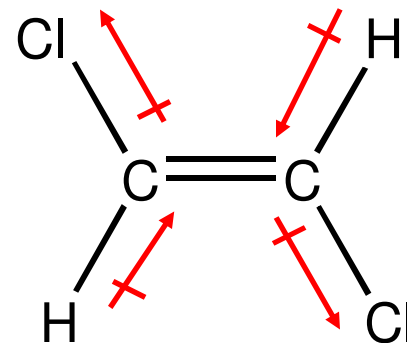
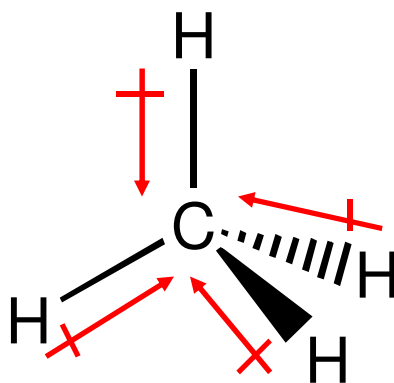
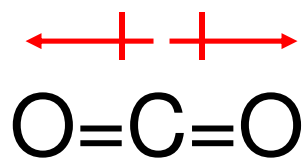
unité: D = Debyes



Le Modèle RPECV

Les Polarités des Molécules Polyatomiques

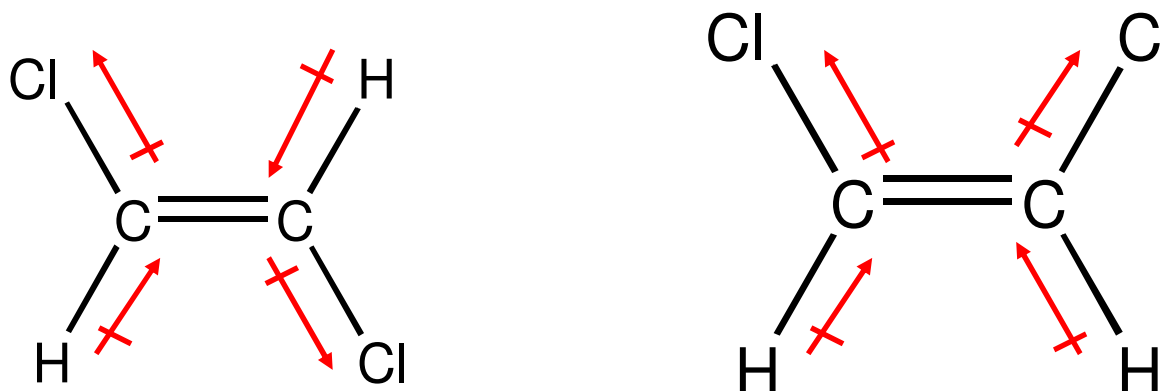
- Si les moments dipolaires individuels s'annulent, la molécule sera non-polaire:



Le Modèle RPECV

Les Polarités des Molécules Polyatomiques

- Les molécules polaires vs. non-polaires:



Le Modèle RPECV

Les Limites du Modèle RPECV

- Le modèle RPECV, basé principalement sur les structures de Lewis, a ses **limites**.
- Dans le modèle RPECV les caractéristiques des liens entre 2 atomes sont les mêmes quelque soit les atomes reliés. *Or ce n'est pas le cas.*

Le Modèle RPECV

Les Limites du Modèle RPECV

Les théories de Lewis et VSEPR sont précédentes à la mécanique quantique!

- Électrons non vus comme des vagues
- Pas de concept d'orbitales
- Aucune notion de niveaux d'énergie orbitale ou de formes orbitales
- Aucun concept de Z_{eff}
- Aucune compréhension de la variation de taille, de l'énergie d'ionisation ou de l'affinité électronique des atomes

Le Modèle RPECV

Les Limites du Modèle RPECV

Mettre les modèles à l'épreuve:

- Un bon modèle devrait expliquer et prédire avec précision les résultats expérimentaux.
- Quelques propriétés importantes des molécules, déterminées expérimentalement, comprennent:
 - 1) Géométries moléculaires
 - 2) Énergies de liaison (énergie nécessaire pour rompre une liaison)
 - 3) Longueur des liaisons (distance entre les noyaux liés)
 - 4) Paramagnétisme ou Diamagnétisme

Le Modèle RPECV

Les Limites du Modèle RPECV

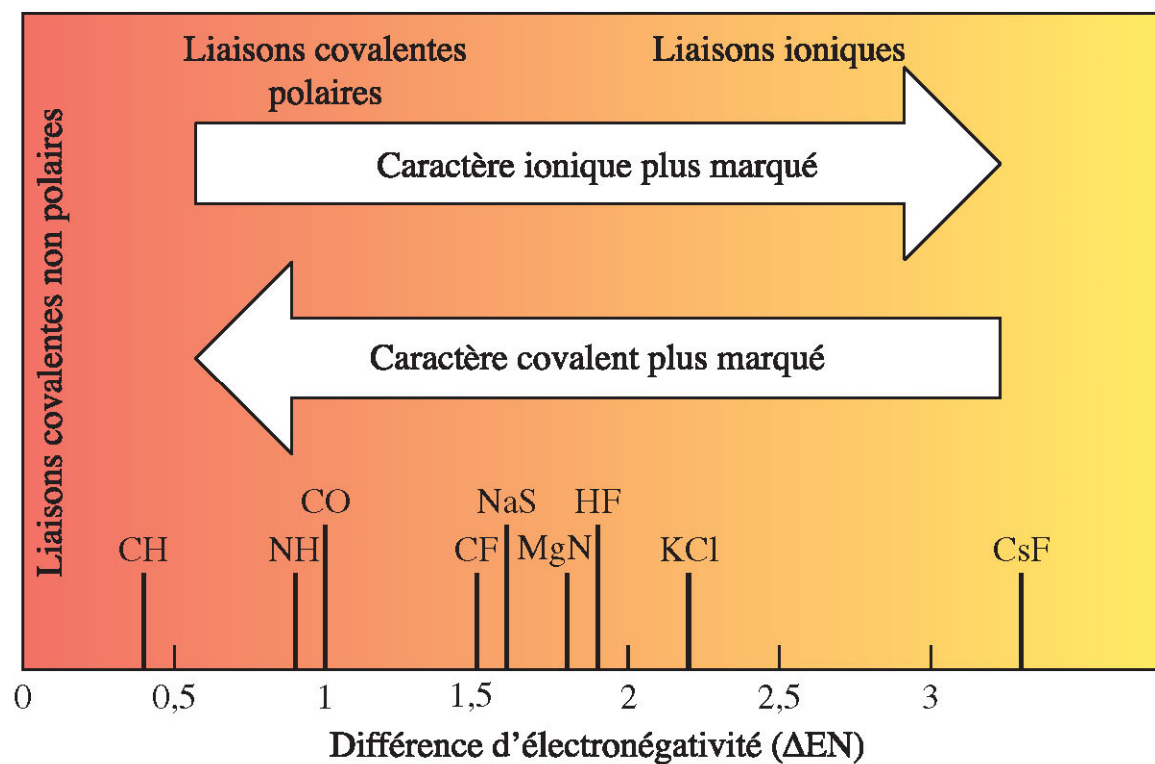
- La **chimie orbitale (mécanique quantique)** donne une meilleure compréhension de la liaison chimique et de la géométrie moléculaire.
- Deux théories permettent de décrire la formation de liaisons covalentes et la structure électronique des molécules :
 1. La théorie de la liaison de valence (LV)
 2. La théorie des orbitales moléculaires (OM)
- Ces 2 théories ont permis une meilleure compréhension du lien chimique tout en ayant chacune leurs limites.

Plus d'Information....

Introduction

L'Électronégativité et la Liaison Chimique

- **L'échelle de Pauling :**



La Représentation de Lewis



Comment Déterminer les Formules de Lewis

- **Étape 1:** Déterminez le **nombre total des électrons de valence**
- **Étape 2:** Déterminez **l'atome central**
- **Étape 3:** Montrez le placement des atomes (*sans électrons!*)
- **Étape 4:** Créez des **liaisons** à l'atome central (2 e⁻/liaison)
- **Étape 5:** Complétez l'**octet** autour des **atomes périphériques**
- **Étape 6:** Complétez l'**octet** autour de l'**atome central**

La Représentation de Lewis

Comment Déterminer les Formules de Lewis

- **Exemple:** Déterminez le formule de Lewis de l'ammoniac, NH_3 .

- **Étape 1:**

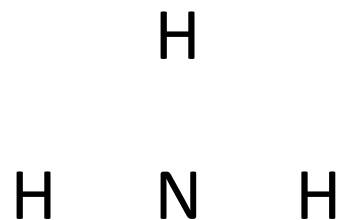
électrons de valence dans un atome = $ns + np + nd + \dots$

NH_3	Atome	Config. élec.	# é de valence	# atome
	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	5	1
	H	$1s^1$	1	3
# é totale			8	

La Représentation de Lewis

Comment Déterminer les Formules de Lewis

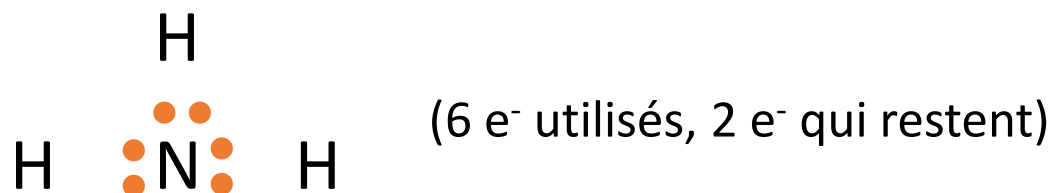
- **Exemple:** Déterminez le formule de Lewis de l'ammoniac, NH_3 .
- **Étape 2:** L'atome central
- L'atome central est **normalement** l'atome du plus bas électronégativité. H et halogènes sont habituellement terminaux.
- Pour NH_3 , N sera l'atome central.
- **Étape 3:** Le placement des atomes



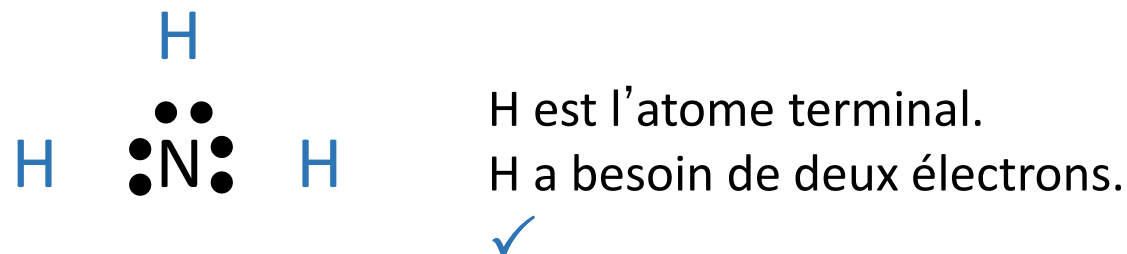
La Représentation de Lewis

Comment Déterminer les Formules de Lewis

- **Exemple:** Déterminez le formule de Lewis de l'ammoniac, NH_3 .
- **Étape 4:** Les liaisons à l'atome centrale



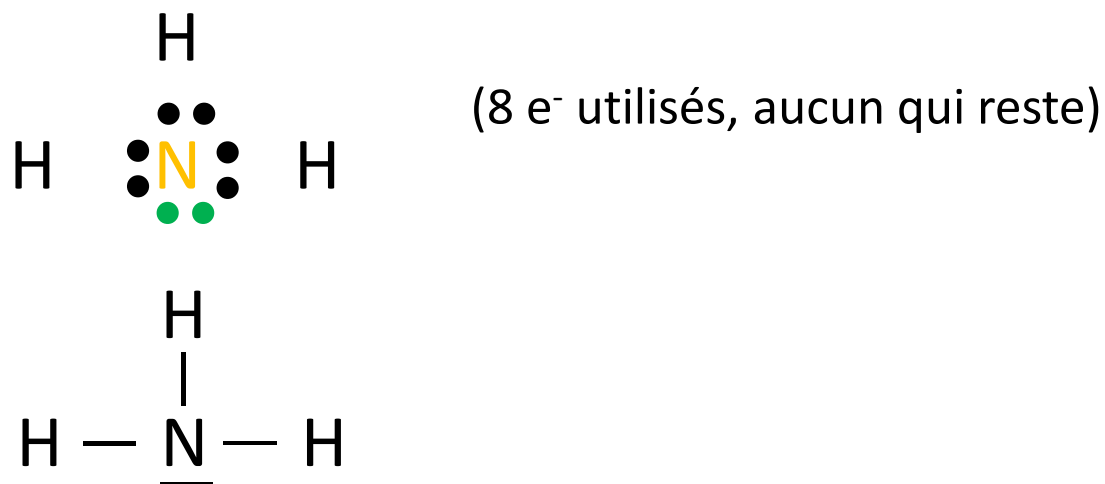
- **Étape 5:** Complétez l'octet autour des **ATOMES TERMINAUX**



La Représentation de Lewis

Comment Déterminer les Formules de Lewis

- **Exemple:** Déterminez le formule de Lewis de l'ammoniac, NH_3 .
- **Étape 6:** Complétez l'octet autour du **L'ATOME CENTRAL**



- Chaque atome devrait être entouré par 8 électrons (avec quelques exceptions (H: 2 e⁻)).

La Représentation de Lewis

Comment Calculer la Charge Formelle

- **Exemple:** Calculez les charges formelles sur les atomes de carbone et d'oxygène dans un molécule de CO.



Nos Questions:

1. Les atomes libres et neutres ont combien d'électrons de valence?
2. Dans une molécule de CO, chaque atome "possède" combien d'électrons?
3. Est-ce que la charge de chaque atome augmente ou diminue en formant des liaisons?

La Représentation de Lewis

Comment Calculer la Charge Formelle

- **Exemple:** Calculez les charges formelles sur les atomes de carbone et d'oxygène dans un molécule de CO.



Nos Questions:

1. Les atomes libres et neutres ont combien d'électrons de valence?

Carbone: 4 électrons de valence

Oxygène: 6 électrons de valence

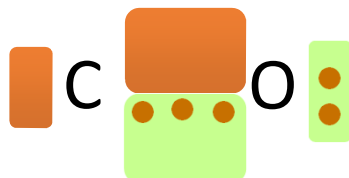
La Représentation de Lewis

Comment Calculer la Charge Formelle

- **Exemple:** Calculez les charges formelles sur les atomes de carbone et d'oxygène dans un molécule de CO.

Nos Questions:

2. Dans une molécule de CO, chaque atome “possède” combien d'électrons?



Chaque atome “possède”:

- Tous ses e⁻ non-liantes
- La moitié des e⁻ liantes

Dans CO:

Carbone possède 5 électrons (i.e. la charge associée avec 5 électrons réside sur l'atome de carbone)

Oxygène possède 5 électrons (i.e. la charge associée avec 5 électrons réside sur l'atome d'oxygène)

La Représentation de Lewis

Comment Calculer la Charge Formelle

Nos Questions:

3. Est-ce que la charge de chaque atome augmente ou diminue en formant des liaisons?

	# électrons de valence		
	<u>Atome Libre</u>	<u>Atome Lié</u>	<u>Difference</u>
Carbone:	4	5	+1 electron
Oxygène:	6	5	-1 electron

- Le carbone a un plus d'électron dans CO qu'il a dans l'état libre.
- Ajouter 1 électron donnera au carbone dans CO une charge formelle de **-1**.



La Représentation de Lewis

Comment Calculer la Charge Formelle

Nos Questions:

3. Est-ce que la charge de chaque atome augmente ou diminue en formant des liaisons?

	# électrons de valence		
	<u>Atome Libre</u>	<u>Atome Lié</u>	<u>Difference</u>
Carbone:	4	5	+1 electron
Oxygène:	6	5	-1 electron

- L'oxygène a un moins d'électron dans CO qu'il a dans l'état libre.
- Perdre 1 électron donnera à l'oxygène dans CO une charge formelle de

+1

