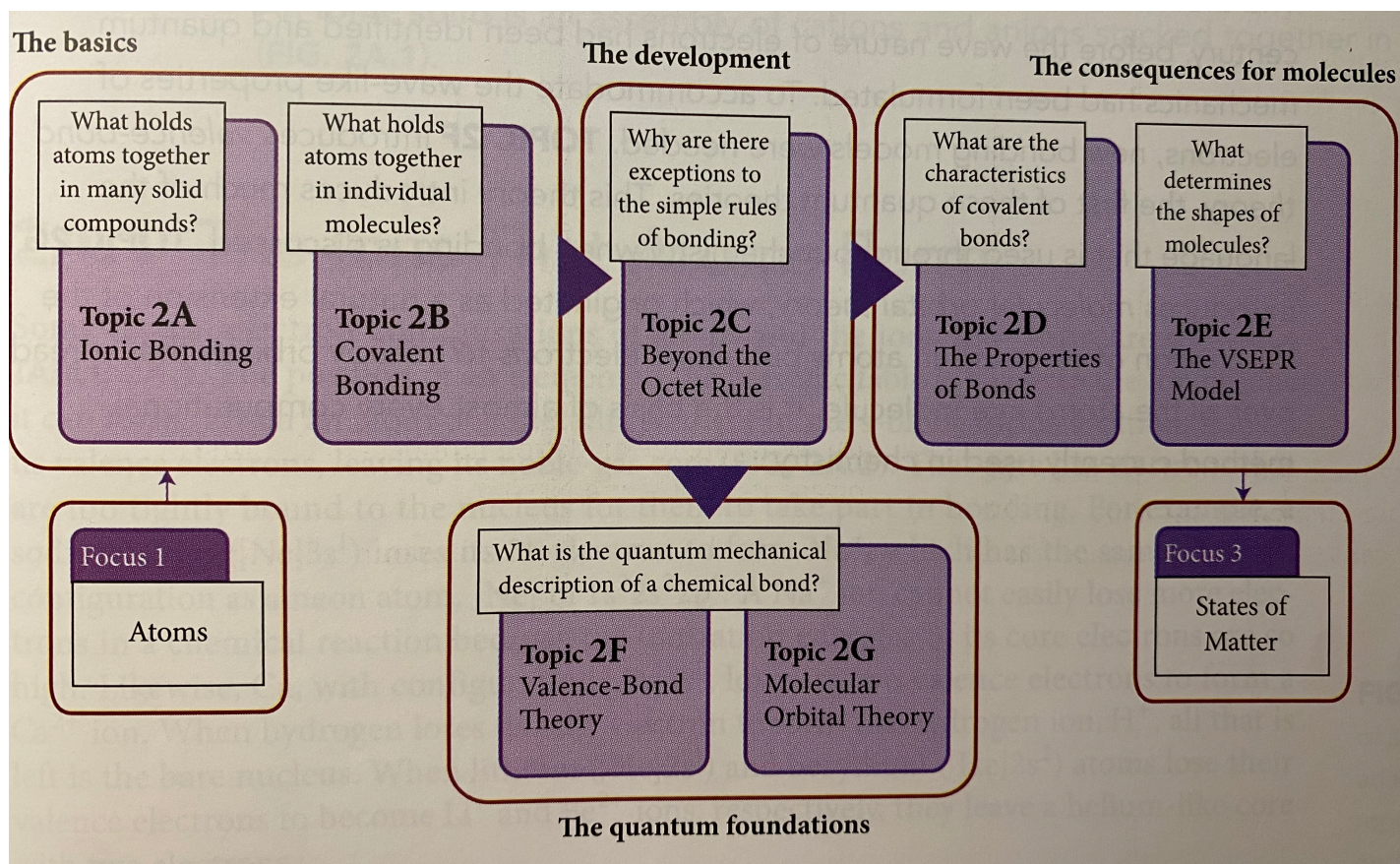




**CH-110 Chimie  
Générale Avancée I**

Prof. A. Steinauer  
[angela.steinauer@epfl.ch](mailto:angela.steinauer@epfl.ch)

# Prévisualisation du chapitre 2 (Thème 2 : Liaisons entre les atomes)



Quelle est la forme 3D d'une  
molécule ?



## 2E.1 Le modèle VSEPR de base

### La méthode

1. Écrivez la structure de Lewis. S'il existe des structures de résonance, choisissez-en une.
2. Compter le nombre de doublets d'électrons (liants et non liants) autour de l'atome central (ou des atomes centraux). Traiter une liaison multiple comme une seule unité de haute densité électronique.
3. Identifiez *l'arrangement des électrons*. Placez les doublets d'électrons le plus loin possible les uns des autres.
4. Localisez les *atomes* et classez la *forme* de la molécule..
5. Optimisez les *angles de liaison* pour les molécules comportant des *doublet libres* sur le ou les atomes centraux en gardant à l'esprit que les répulsions se font dans cet ordre :  
doublet libre-doublet libre > doublet libre-doublet liant > doublet liant-doublet liant

## 2E.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central

### La formule générique du VSEPR $AX_nE_m$

$A$  = l'atome central

$X_n$  =  $n$  atome(s) lié(s)

$E_m$  =  $m$  doublet libre

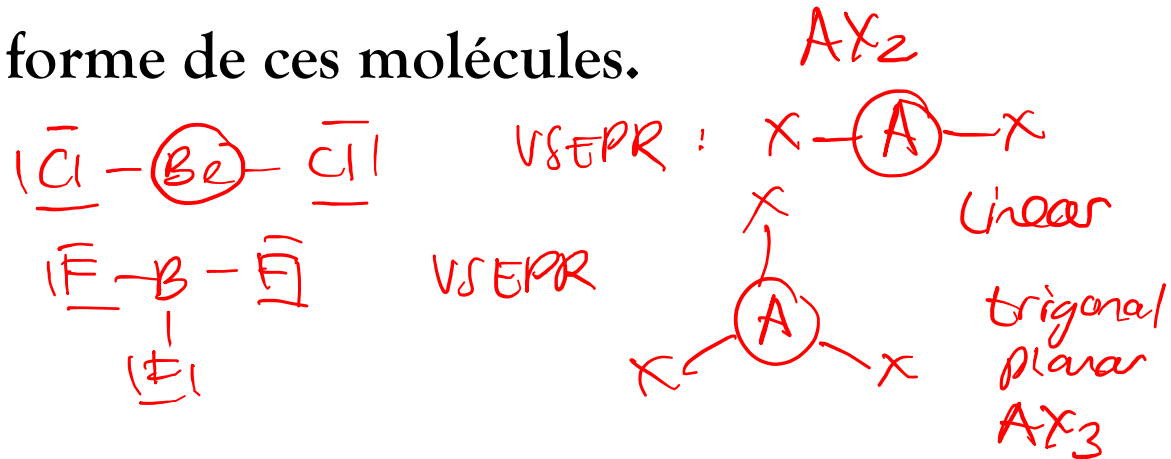
Les molécules ayant la même formule VSEPR ont le même arrangement électronique et la même forme.

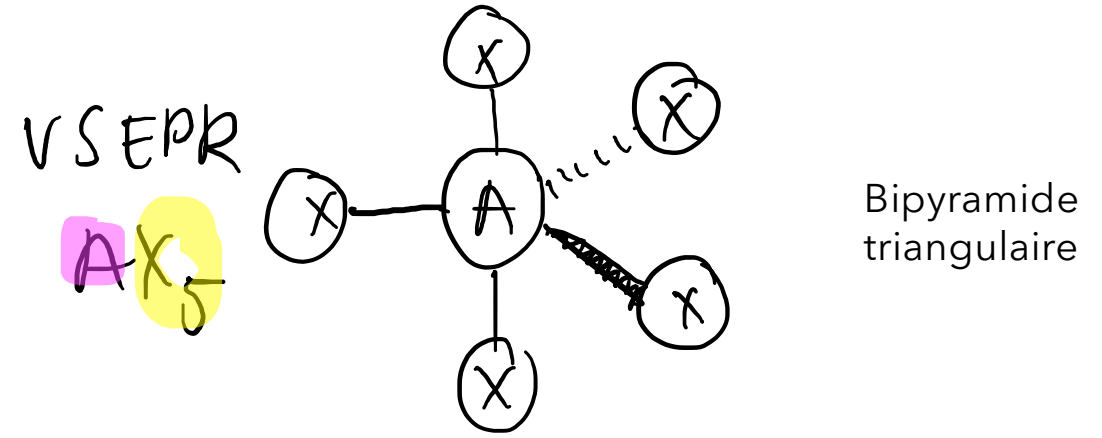
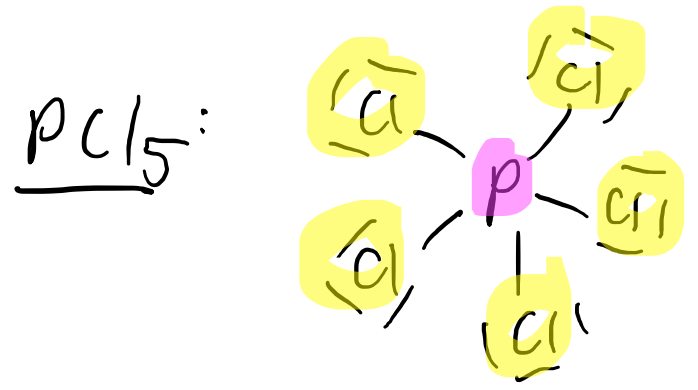
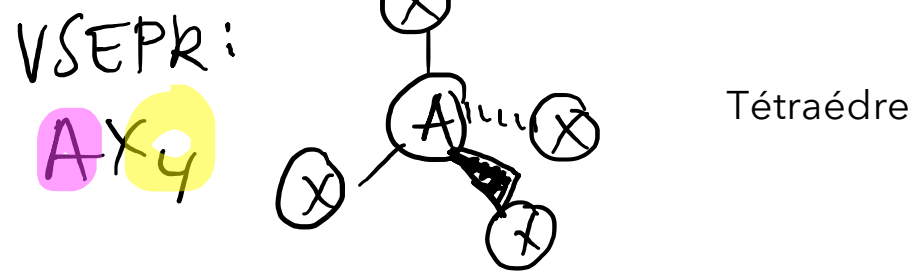
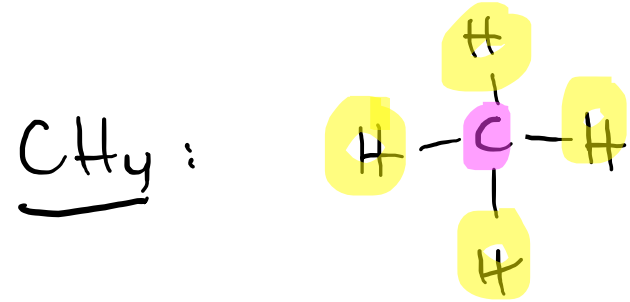
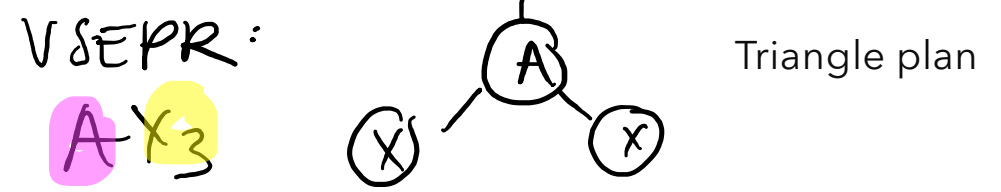
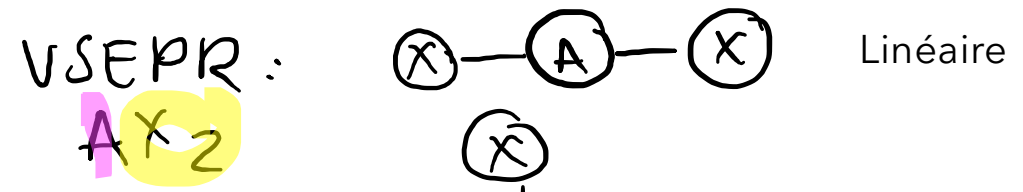
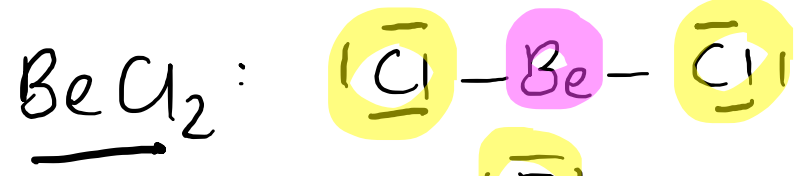
E.g.  $BF_3$  et  $NO_3^-$  sont des exemples d'espèces  $AX_3$ .

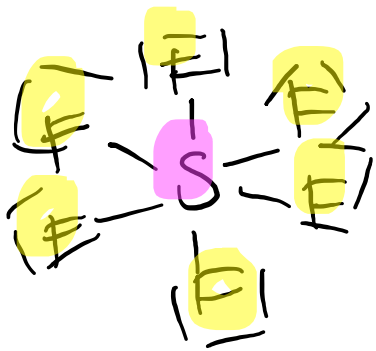
## 2E.1 Le modèle VSEPR de base

Quelques exemples : prédire la forme de ces molécules.

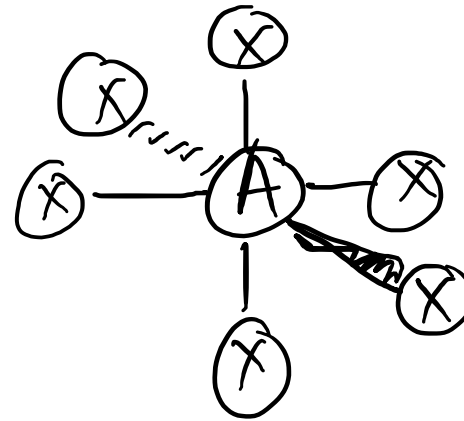
- Chlorure de béryllium,  $\text{BeCl}_2$
- Trifluorure de bore,  $\text{BF}_3$
- Méthane,  $\text{CH}_4$
- Pentachlorure de phosphore,  $\text{PCl}_5$
- Hexafluorure de soufre,  $\text{SF}_6$
- Dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2$
- Ion carbonate,  $\text{CO}_3^{2-}$
- Ion nitrate,  $\text{NO}_3^-$
- Éthène,  $\text{C}_2\text{H}_4$



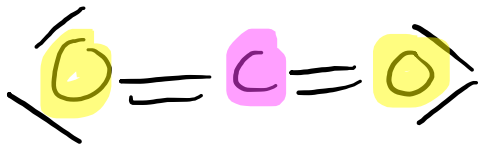




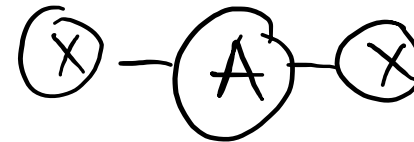
VSEPR:



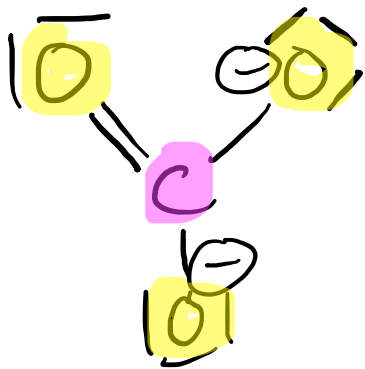
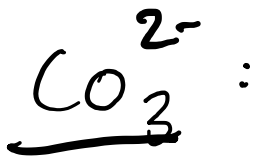
Octaèdre



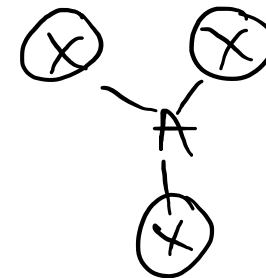
VSEPR:



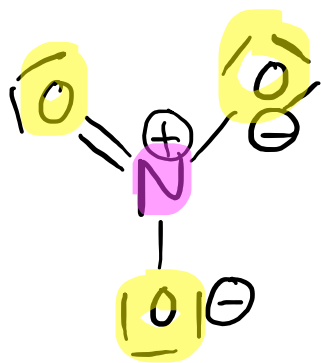
Linéaire



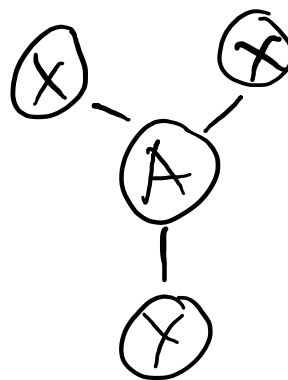
VSEPR:



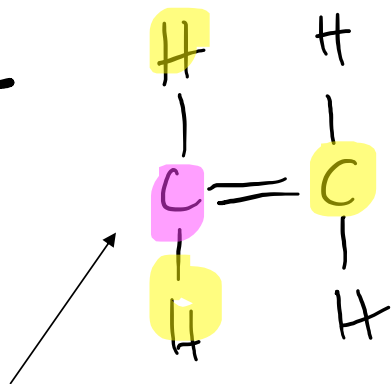
Triangle plan



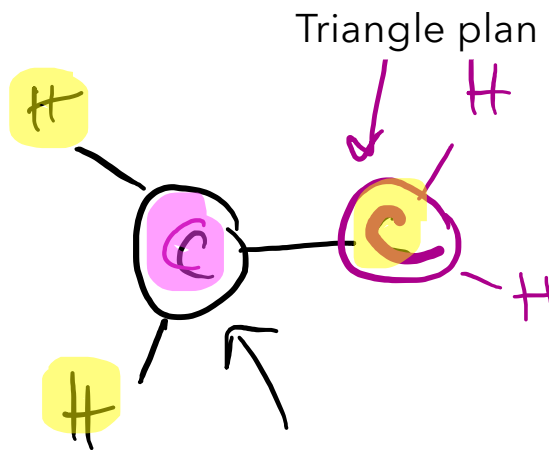
VSEPR:



Triangle plan



VSEPR



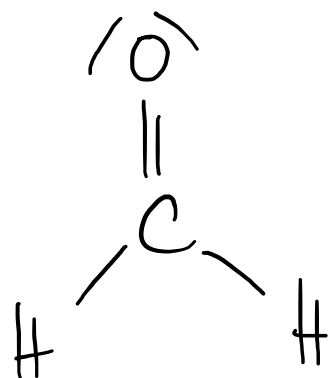
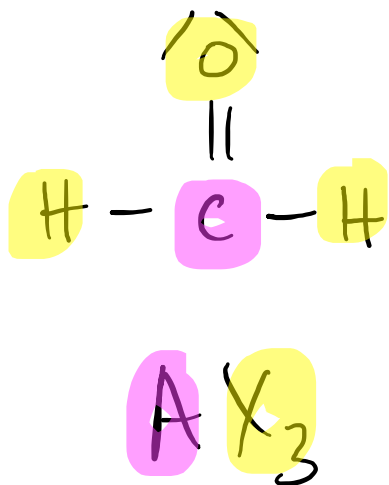
Triangle plan

Examinez chaque  
carbone central  
séparément.

## 2E.1 Le modèle VSEPR de base

### Exemple 2E.1

Prédire la forme d'une molécule de méthanal (formaldéhyde,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ).



Triangle plan

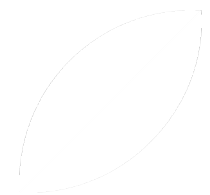
## 2E.1 Le modèle VSEPR de base

### Résumé

Selon le modèle VSEPR, les régions à forte concentration électronique occupent des positions qui maximisent leur séparation ; les paires d'électrons d'une liaison multiple sont traitées comme une seule unité. La forme de la molécule est alors déterminée à partir de la position relative de ses atomes.

# Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central

Sujet 2E.2



## 2E.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central

### Arrangement des électrons vs forme moléculaire

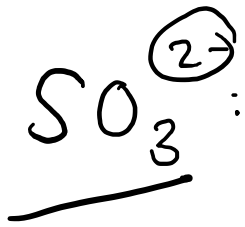
**Règle 3:** Toutes les zones de forte concentration électronique, les doublets libres et les liaisons, sont prises en compte pour la description de la figure de répulsion, **mais seules les positions des atomes** sont prises en compte pour indiquer la forme de la molécule.

Un électron célibataire sur l'atome central est traité comme une zone de forte densité électronique (= doublet libre).

Exemples (tableau) :

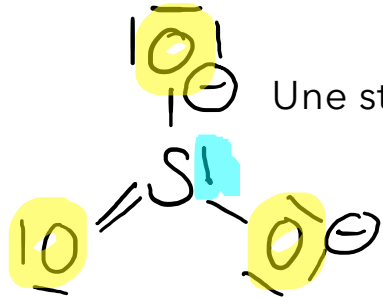
Ion sulfite,  $\text{SO}_3^{2-}$

Dioxyde d'azote,  $\text{NO}_2$

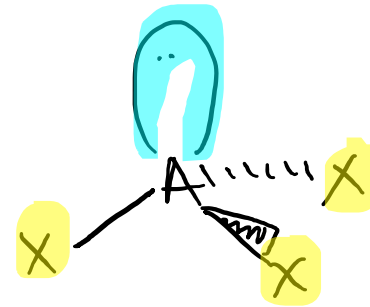


$$6 + 3 \cdot 6 + 2 = 26 e^-$$

$$13 e^- \text{ pairs}$$

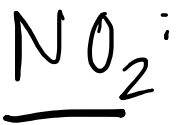
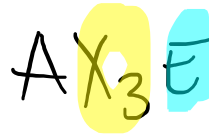


Une structure de résonance



Pyramide triangulaire

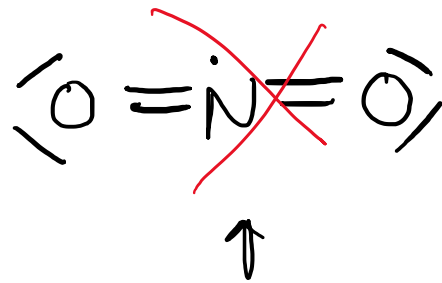
4 unités de densité électronique:



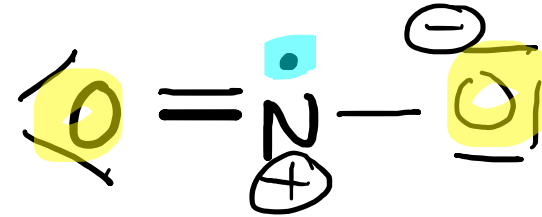
$$5 + 2 \cdot 6 = 17 e^-$$

Nombre impair

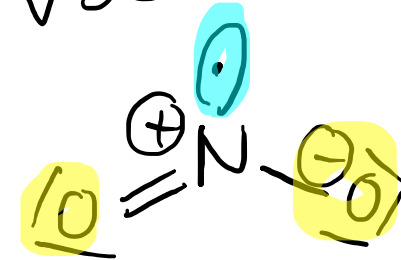
Électron non apparié !



N est dans la 2<sup>ème</sup> période et ne peut pas être hypervalent



VSEPR:  $\text{AX}_2\text{E}$

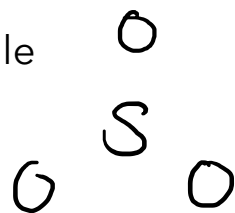


coudée

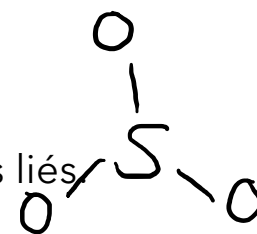
## Pas à pas : Structure de Lewis de $\text{SO}_3^{2-}$

Étape 1 : Compter les électrons de valence  $6 + 3 \cdot 6 + 2 = 26$

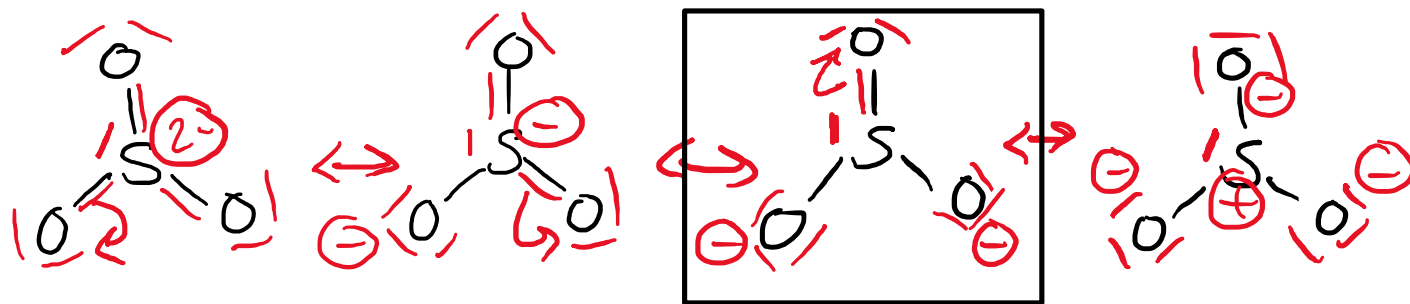
Étape 2 : rédiger l'arrangement le plus probable  $13 e^-$  pairs



Étape 3 : Placer un doublets d'électrons entre chaque série d'atomes liés



Étape 4 : Compléter les octets/doublets  $26 - 18 e^- \text{ pairs} = 8$  remaining

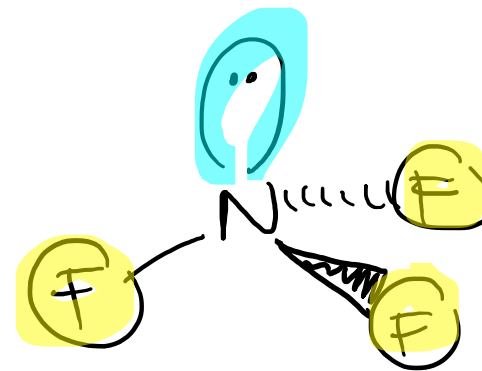
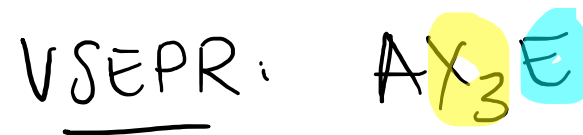
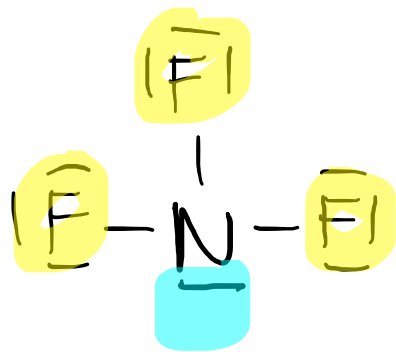


Ce sont toutes des structures de résonance théoriquement possibles, la plus stable (encadrée) minimise les charges formelles et place les charges formelles sur l'atome le plus électronégatif (l'oxygène).

## 2E.1 Le modèle VSEPR de base

### Exemple 2E.2

Prévoir l'arrangement électronique et la forme d'une molécule de trifluorure d'azote,  $\text{NF}_3$ .



## 2E.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central



### Raffinement du modèle VSEPR

- Jusqu'à présent, les doublets libres ont été considérés comme équivalents aux liaisons pour ce qui est de leur effet sur la forme. Est-ce vraiment le cas ?
- $SO_3^{2-}$  ion est tétraédrique : Un angle de liaison O-S-O de **109,5° attendu**
- **Trouvé : 106°**
- Pourquoi ? Les doublets libres ont un effet plus fortement répulsif que les électrons des liaisons. Le doublet libre rapprochent les atomes liés à l'atome central. Le nuage électronique d'un doublet libre peut s'étendre sur un plus grand volume que celui d'un doublet liant. Un doublet liant est maintenue en place par deux atomes, le doublet libre par un seul.

- **Règle 4:** L'ordre des intensités des répulsions est **doublet libre-doublet libre > doublet libre-atome > atome-atome.**

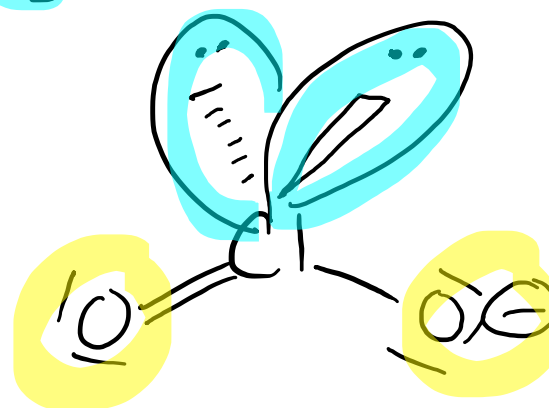
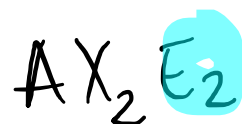
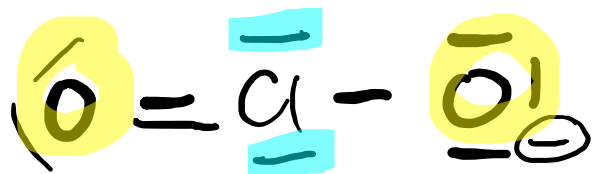
- État d'énergie le plus bas : doublet libre aussi éloignées que possible l'un de l'autre.
- Vous pouvez vous attendre **à ce que l'angle XAX soit inférieur à 109,5° pour toutes les espèces  $AX_3E$ .**

## 2E.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central

### Auto-test

- Donnez la formule VSEPR d'un  $\text{ClO}_2^-$  ion. Prédire son arrangement électronique et sa forme

$$7 + 2 \cdot 6 + 1 = 20 \text{ électrons} \mid 10 \text{ e}^- \text{ pairs}$$



Tétraédre

Coudée

## 2E.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central

### AX<sub>4</sub>E

**Règle 4:** L'ordre des intensités des répulsions est doublet libre-doublet libre > doublet libre-atome > atome-atome.

La règle 4 permet de prédire la position dans laquelle un doublet libre sera trouvé.

Par exemple, l'arrangement électronique dans une molécule ou un ion AX<sub>4</sub>E, tel que IF<sub>4</sub><sup>+</sup>, est bipyramide triangulaire. Il existe deux emplacements possibles pour le doublet libre:

- a) Un doublet libre axial
- b) Un doublet libre équatorial

Conclusion : **b) est préféré.**

**Cette forme est connue sous le nom de « bascule ».**

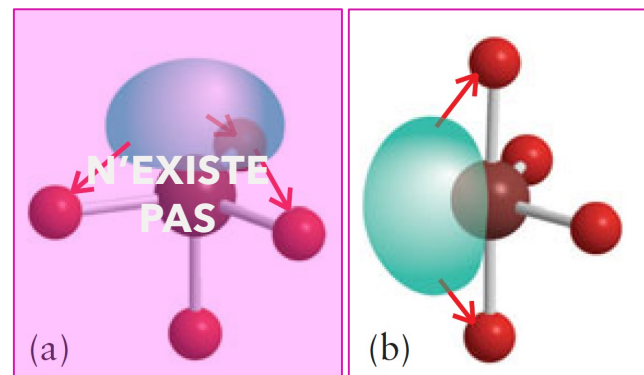
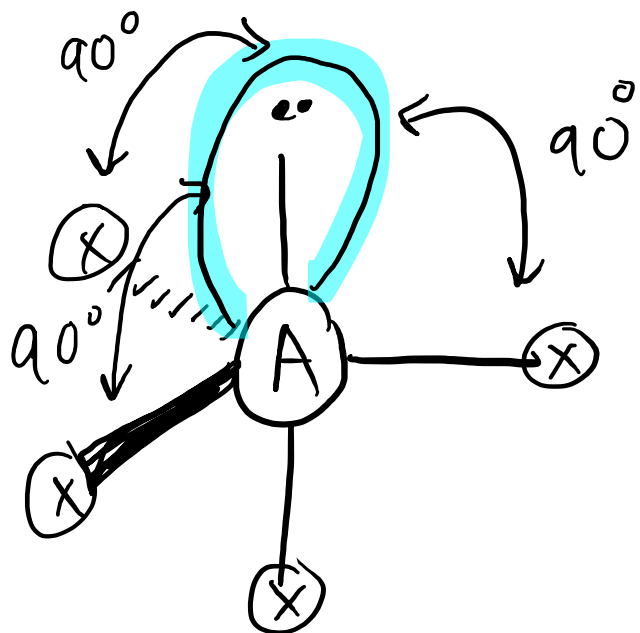


Figure 2E.4

AX<sub>4</sub>E :

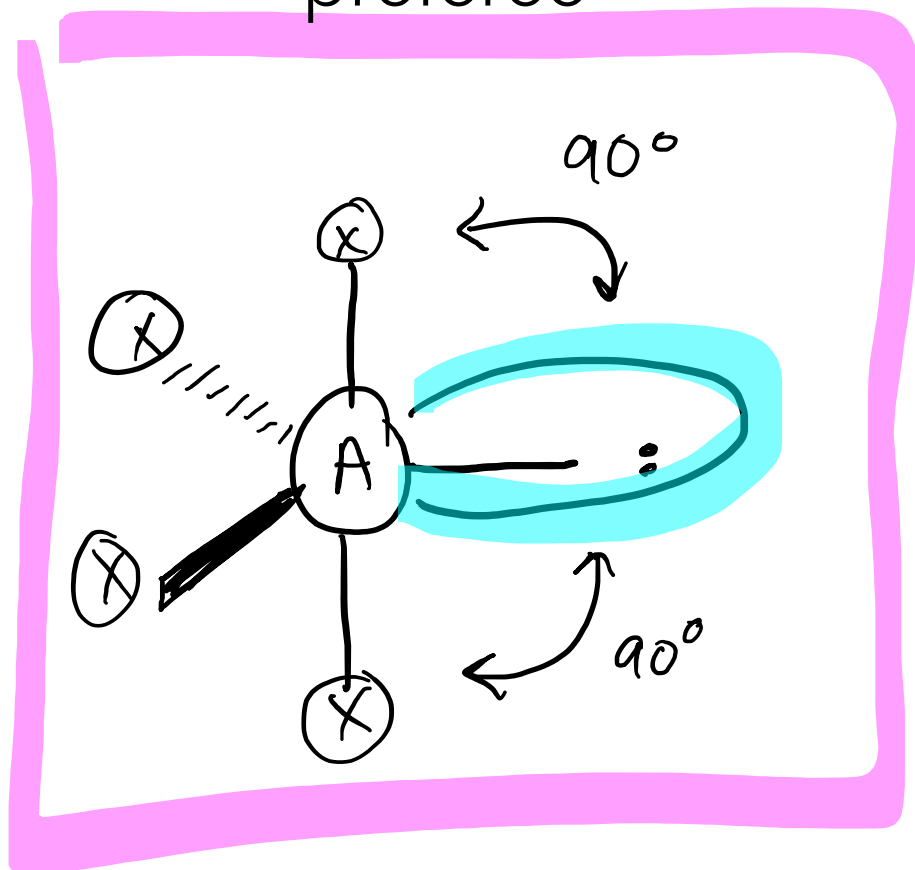


doublet libre axial

3 repulsive interactions

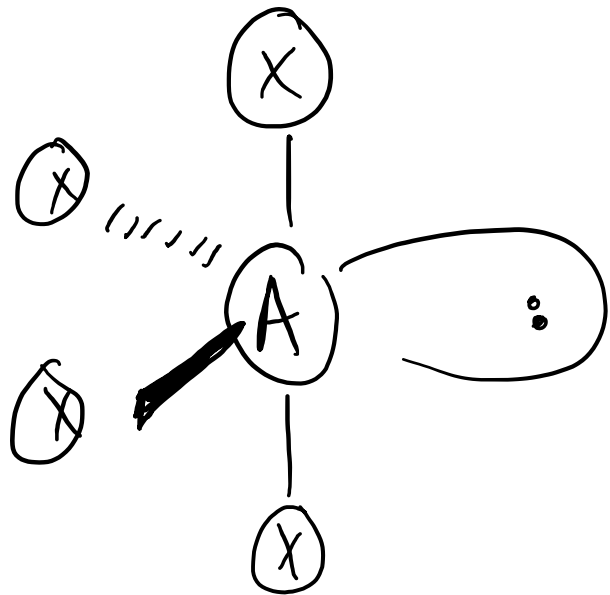
vs.

préférée

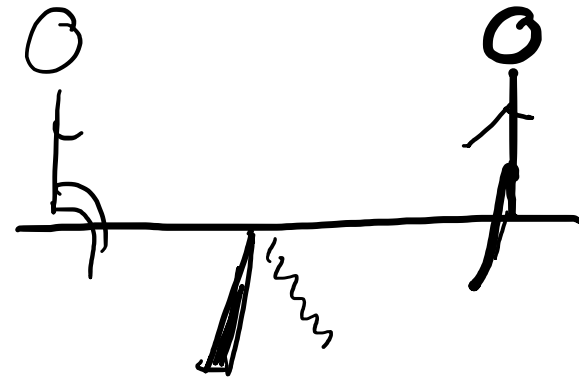


Un doublet libre équatorial

2 repulsive interactions



90°



Seesaw

(bascule)

## 2E.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central

### $AX_3E_2$

- Arrangement des électrons : bipyramide triangulaire
- Forme moléculaire : **En forme de T**
- Pourquoi ? Les doublets libres sont les plus éloignés les uns des autres ( $120^\circ$ ). Dans le cas axial, ils auraient été à  $90^\circ$  des positions équatoriales.

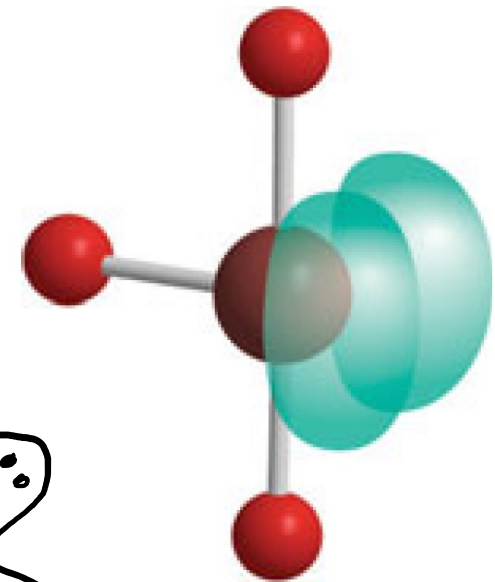
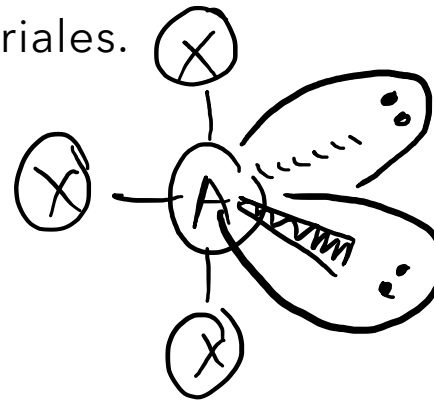


Figure 2E.5

## 2E.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central



- Arrangement des électrons : octaèdre
- Forme moléculaire : **carré plan**
- Pourquoi ? Les deux doublets libres sont plus éloignés l'un de l'autre lorsqu'ils se trouvent en face l'un de l'autre.

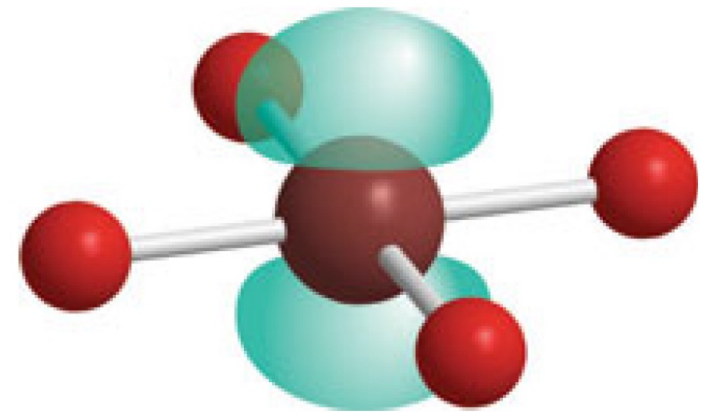
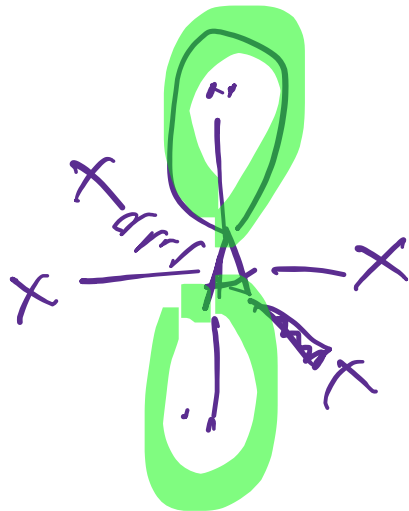


Figure 2E.6

## 2E.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central

### TOOLBOX 3.1

### HOW TO USE THE VSEPR MODEL

#### CONCEPTUAL BASIS

Regions of high electron concentration—bonds and lone pairs attached to a central atom in a molecule—arrange themselves in such a way as to minimize mutual repulsions.

#### PROCEDURE

The general procedure for predicting the shape of a molecule is as follows:

*Step 1* Decide how many atoms and lone pairs are present on the central atom by writing a Lewis structure for the molecule.

*Step 2* Identify the electron arrangement, including lone pairs and atoms, and treating a multiple bond as equivalent to a single bond (see Fig. 3.2).

*Step 3* Locate the atoms and identify the molecular shape (according to Fig. 3.1). The molecular shape describes only the positions of the atoms, not the lone pairs.

*Step 4* Allow the molecule to distort so that lone pairs are as far from one another and from bonding pairs as possible. The repulsions are in the order

Lone pair–lone pair > lone pair–atom > atom–atom

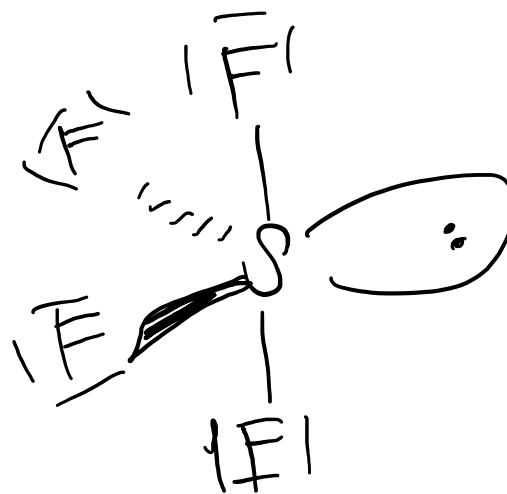
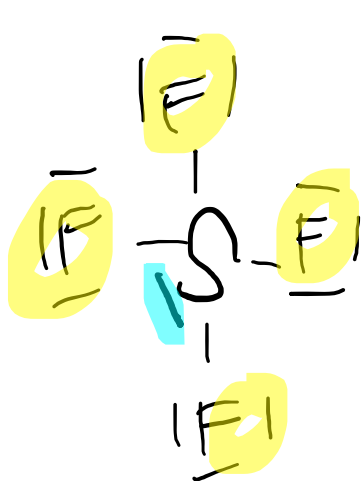
**Example 3.3 shows how this procedure is used.**

## 2E.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central

### Exemple 2E.3

$$6 + 4 \cdot 7 = 34 e^- \rightarrow 17 e^- p$$

Prévoir la forme d'une molécule de tétrafluorure de soufre, SF<sub>4</sub>.



Forme moléculaire : bascule

## 2E.2 Molécules ayant des doublets libres sur l'atome central

### Résumé

Dans une molécule qui possède des doublet libres ou un seul électron non liant sur l'atome central, les électrons de valence contribuent à l'arrangement électronique autour de l'atome central, et seuls les atomes liés sont pris en compte dans l'identification de la forme. Les paires solitaires déforment la forme d'une molécule de manière à réduire les répulsions doublet libre-doublet libre et doublet libre-double liant.

# Molécules polaires

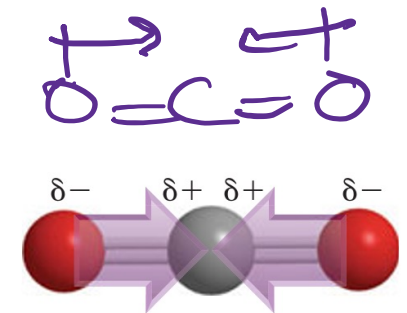
Sujet 2E.3



## 2E.3 Molécules polaires

### Définitions des molécules polaires

- Une molécule diatomique est polaire si sa liaison est polaire.
- Toutes les **molécules diatomiques composées de deux types d'atomes différents** sont au moins **légèrement polaires**.
- Une **molécule diatomique homonucléaire** (e.g.  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ) est non polaire.
- Une molécule polyatomique **peut être non polaire même si ses liaisons sont polaires**. Par exemple :  $CO_2$  (deux moments dipolaires C-O égaux s'annulent)
- Le moment dipolaire moléculaire est la **somme vectorielle** des moments dipolaires des liaisons.



## 2E.3 Molécules polaires

### Une molécule polaire possède un moment dipolaire non nul

- Le HCl est une molécule polaire. Le moment dipolaire est de 1,08 D (typique).

**TABLE 3.1** Dipole Moments of Selected Molecules

Molecule	Dipole moment (D)	Molecule	Dipole moment (D)
HF	1.91	PH <sub>3</sub>	0.58
HCl	1.08	AsH <sub>3</sub>	0.20
HBr	0.80	SbH <sub>3</sub>	0.12
HI	0.42	O <sub>3</sub>	0.53
CO	0.12	CO <sub>2</sub>	0
ClF	0.88	BF <sub>3</sub>	0
NaCl*	9.00	CH <sub>4</sub>	0
CsCl*	10.42	<i>cis</i> -CHCl=CHCl	1.90
H <sub>2</sub> O	1.85	<i>trans</i> -CHCl=CHCl	0
NH <sub>3</sub>	1.47		

\*For pairs of ions in the gas phase, not the bulk ionic solid.

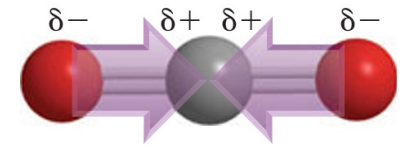
## 2E.3 Molécules polaires

### La surface du potentiel électrostatique (une *surface elpot*)

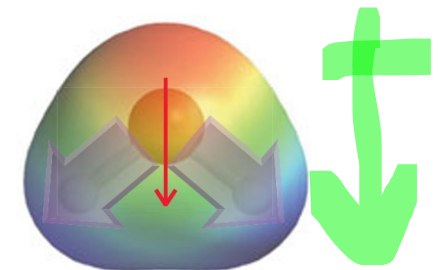
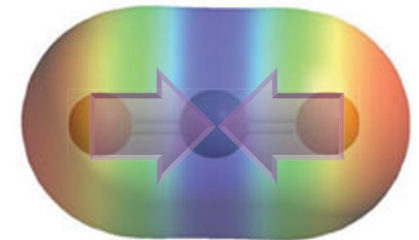
- Une autre façon de visualiser le moment dipolaire
- Le potentiel électrique net est calculé en chaque point de la surface de la molécule et représenté par différentes couleurs.

**Flèche pointant du rouge (négatif) vers le bleu (positif).**

- **Bleu :** potentiel relativement positif
- **Rouge :** potentiel relativement négatif
- CO<sub>2</sub>: molécule non polaire
- H<sub>2</sub>O: molécule polaire



26 Carbon dioxide, CO<sub>2</sub>

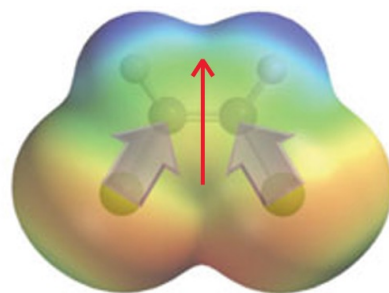


28 Water, H<sub>2</sub>O

## 2E.3 Molécules polaires

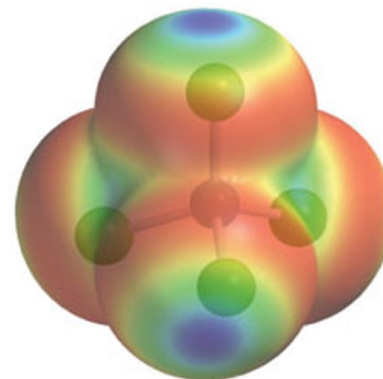
### Quelques exemples supplémentaires

polaire



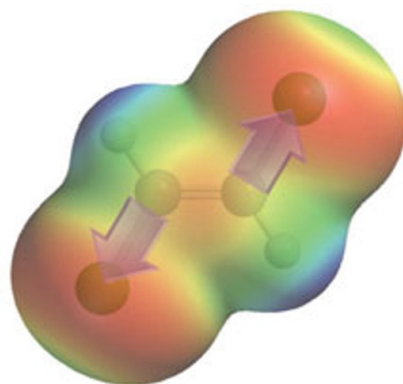
29 *cis*-Dichloroethene,  $C_2H_2Cl_2$

non polaire



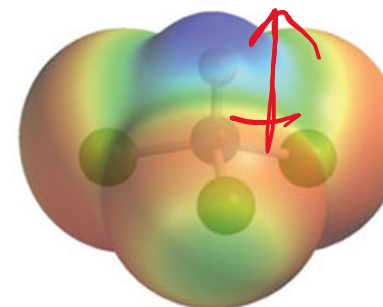
31 Tetrachloromethane,  $CCl_4$

non polaire



30 *trans*-Dichloroethene,  $C_2H_2Cl_2$

polaire



32 Trichloromethane  $CH_3Cl$

## 2E.3 Molécules polaires

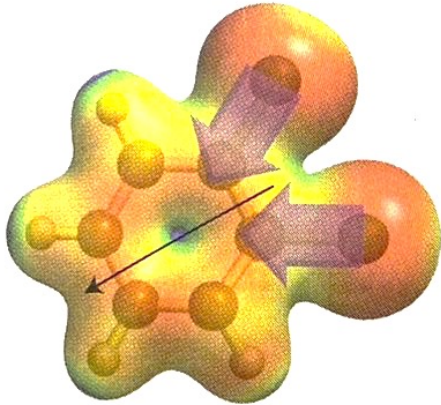
### Quelques exemples supplémentaires

polaire

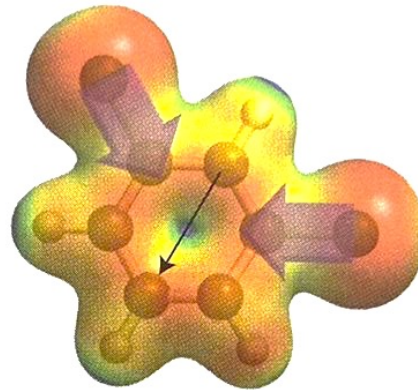


polaire

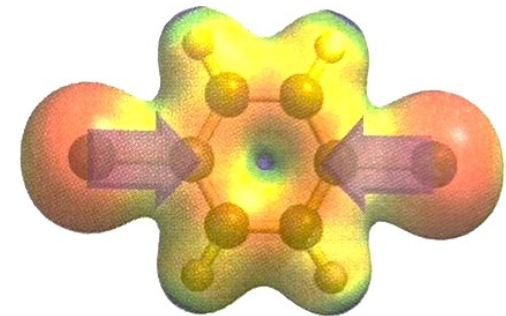
Non polaire



31 *o*-Dichlorobenzene,  $C_6H_4Cl_2$



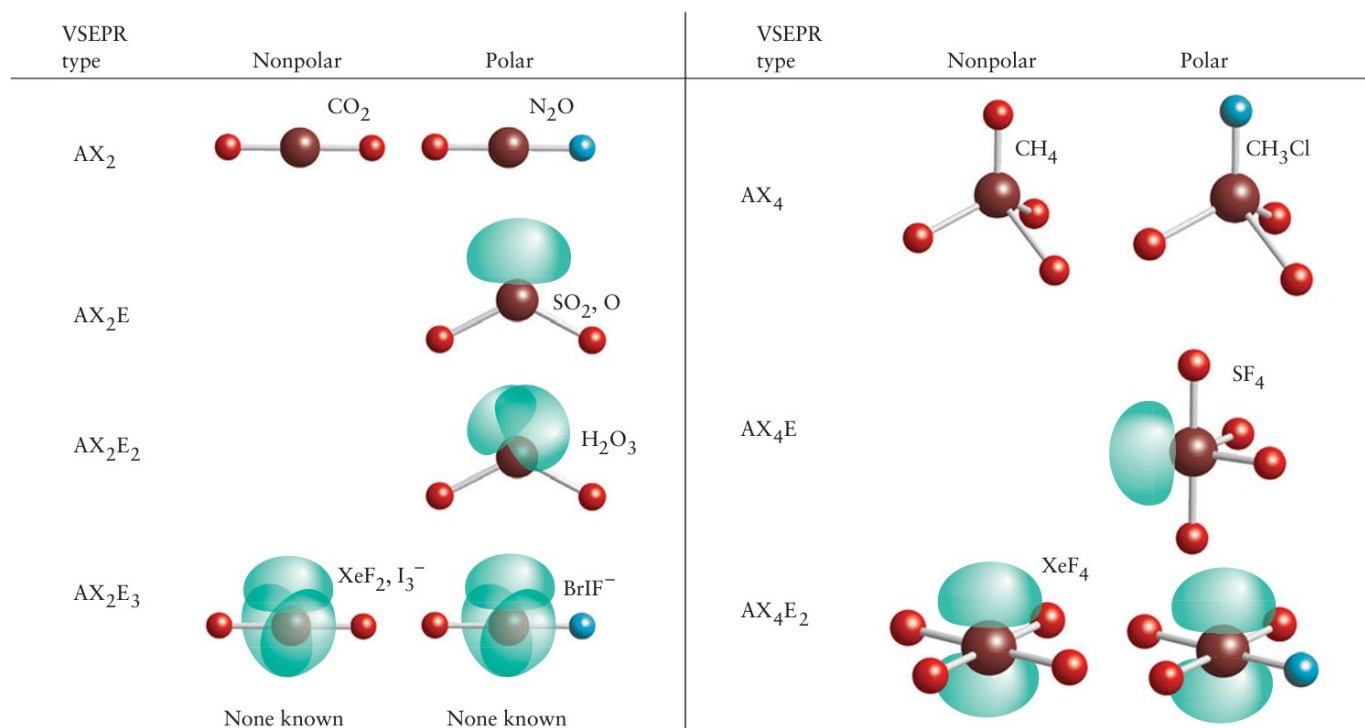
32 *m*-Dichlorobenzene,  $C_6H_4Cl_2$



33 *p*-Dichlorobenzene,  $C_6H_4Cl_2$

## 2E.3 Molécules polaires

### Aperçu des différentes configurations du VSEPR



## 2E.3 Molécules polaires

### Aperçu des différentes configurations du VSEPR

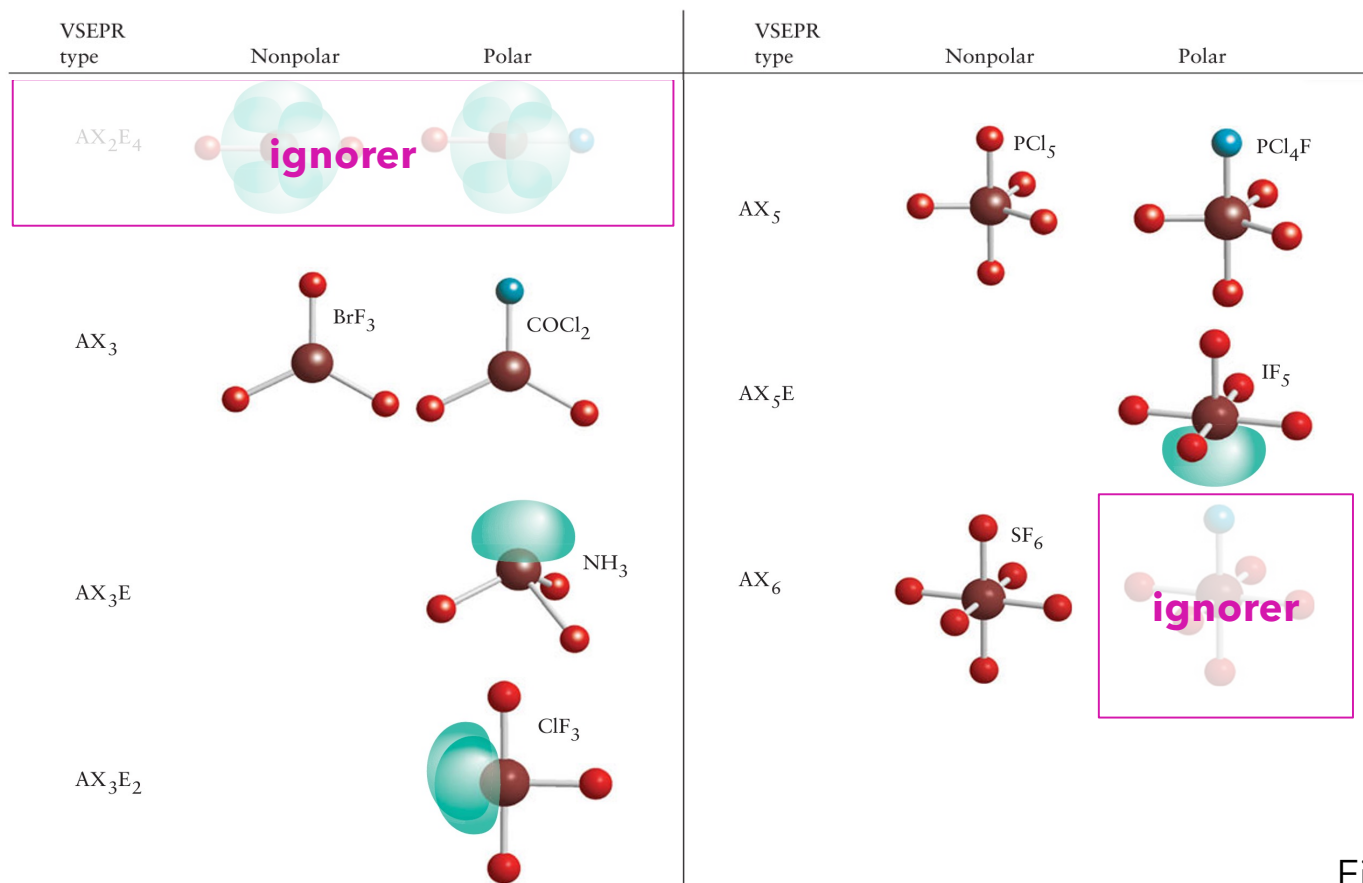


Figure 2E.7 **part 2**