

2ème partie : Les liaisons chimiques

- Chap. I : La liaison de covalence
Modèle de Lewis de la covalence
- Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR
- Chap. III : Approche quantique de la liaison de covalence
Théorie de l'hybridation
- Chap. IV : La liaison métallique - les cristaux métalliques
- Chap. V : La liaison ionique - les cristaux ioniques

18

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR

V.S.E.P.R.

« Valence Shell Electron Pair Repulsion »
(répulsion des paires électroniques des couches de valence)
(1957, Gillespie)

→ permet à partir d'un schéma de Lewis de prévoir de façon
simple et rapide la géométrie des molécules

19

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR

II.1. Règle de Gillespie

On prévoit l'**orientation relative des liaisons** issues d'un **atome central** relié à d'autres **atomes périphériques** :

1) On suppose que tous les doublets, liants et non liants (électrons s, p et éventuellement d) de la couche externe de l'atome central évoluent à même distance du noyau (surface d'une sphère dont le centre est le noyau)

2) Ces doublets liants et non liants se repoussent et donc « s'installent » de manière à donner à la molécule le maximum de stabilité



Les doublets se localisent préférentiellement aussi loin que possible les uns des autres

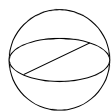
20

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR

Les **doublets liants** et **non liants** se localisent dans l'espace suivant les **figures de répulsion**. Les directions dans lesquelles on les trouve sont, lorsqu'ils sont liants, les directions des liaisons

Nombre de doublets :

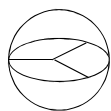
2 doublets



$$\alpha = 180^\circ$$

Linéaire

3 doublets



$$\alpha = 120^\circ$$

Plane triangulaire

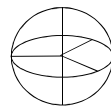
4 doublets



$$\alpha = 109^\circ 28'$$

Tétraédrique

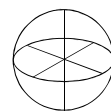
5 doublets



$$\alpha = 120^\circ \text{ et } 90^\circ$$

Bipyramide
trigonale

6 doublets



$$\alpha = 90^\circ$$

Octaédrique

Rem 1 : les doublets forment des angles **égaux** sauf dans le cas de la bipyramide trigonale (2 directions axiales **a** et 3 directions équatoriales **e**)

Rem 2 : S'il est vrai que l'on ne peut localiser les électrons de manière précise, il est cependant réel qu'ils se trouvent préférentiellement au voisinage des axes de ces figures de répulsion 21

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR

II.2. Principe de la méthode

Dans une molécule (ou un ion), chaque atome A est entouré de n atomes voisins X (identiques ou différents) et éventuellement de p doublets non liants et/ou électrons célibataires E situés sur la couche externe de A

On écrit alors la molécule sous la forme AX_nE_p avec :

A: atome considéré comme central

X: les atomes voisins liés à A par des doublets liants et n leur nombre

E: les doublets (ou électrons célibataires) non liants sur la couche externe de A et p leur nombre

Ex : dans H_2O :

O est l'atome central et il y a 2 voisins H et deux doublets non liants
 $n = 2$ et $p = 2$ d'où la formulation AX_2E_2

22

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR

Si la géométrie de la molécule dépend du nombre n de voisins X, elle dépend aussi du nombre p de doublets E et/ou électrons célibataires non liants qui entourent A.

La géométrie autour de A est alors donnée par les figures de répulsion.

Les X voisins et E doublets ou électrons non liants se placent autour de A, de manière à minimiser le plus possible leurs interactions électrostatiques qui sont nécessairement répulsives

Dans le cas des liaisons multiples, un seul doublet est pris en compte :

→ Une liaison double ou triple entre A et X sera donc assimilée à une liaison simple entre les 2 atomes... mais quand même nettement plus volumineuse et donc plus répulsive

Triple > double > simple

23

III.3. Géométries possibles

La somme $n + p$ définit donc les figures de répulsion

$n + p = 2 \Rightarrow$ figure de répulsion **linéaire**

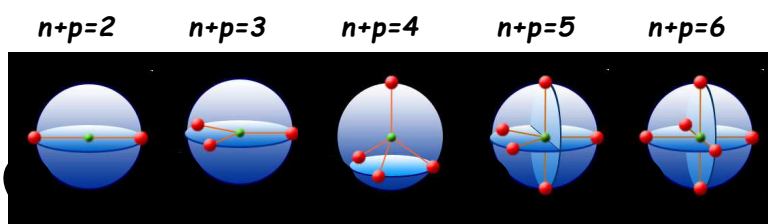
$n + p = 3 \Rightarrow$ figure de répulsion **plane triangulaire**

$n + p = 4 \Rightarrow$ figure de répulsion **tétraédrique**

$n + p = 5 \Rightarrow$ figure de répulsion **bipyramide trigonale**

$n + p = 6 \Rightarrow$ figure de répulsion **octaédrique**

AX_nE_p



24

Figure de répulsion (FR) / Figure géométrique (FG) de la molécule

AX_nE_p

$n+p = 2 \rightarrow$ angle de 180°

(ex : $BeCl_2$)

	formule VSEPR	AX_2	AXE
Figure de répulsion (FR)	représentation de Cram	$X-A-X$	$E-A-X$
	nom	linéaire	
Figure géométrique (FG)	représentation de Cram	$X-A-X$	$IA-X$
	nom	linéaire	linéaire

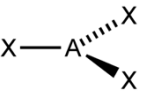
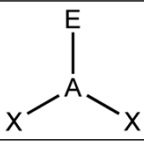
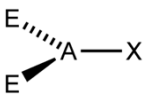
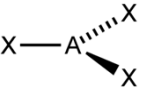
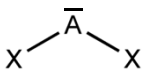
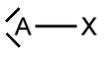
25

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR



$$n+p = 3 \rightarrow \text{angles de } 120^\circ$$

(ex : SO_2)

	formule VSEPR	AX_3	AX_2E	AXE_2
FR	représentation de Cram			
	nom	triangle		
FG	représentation de Cram			
	nom	triangle	coudée	linéaire

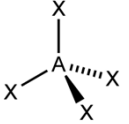

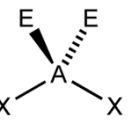

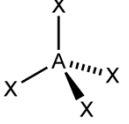
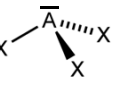
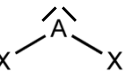

26

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR



$$n+p = 4 \rightarrow \text{angles de } 109^\circ 28'$$

(ex : H_2O)

	formule VSEPR	AX_4	AX_3E	AX_2E_2	AXE_3
FR	représentation de Cram				
	nom	tétraèdre			
FG	représentation de Cram				
	nom	tétraèdre	pyramide à base triangulaire	coudée	linéaire

27

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR

AX_nE_p

$n+p = 5 \rightarrow$ angles de 90° et 120°

(ex : ClF_3)

	formule VSEPR	AX_5	AX_4E	AX_3E_2	AX_2E_3
FR	représentation de Cram				
	nom	bipyramide à base triangulaire			
FG	représentation de Cram				
	nom	bipyramide à base triangulaire	balançoire	en forme de T	linéaire

28

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR

AX_nE_p

$n+p = 6 \rightarrow$ angles de 90°

(ex : ClF_4^-)

	formule VSEPR	AX_6	AX_5E	AX_4E_2
FR	représentation de Cram			
	nom	octaèdre		
FG	représentation de Cram			
	nom	octaèdre	pyramide à base carrée	plan carré

29

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR

II.4. Influences des différents paramètres sur les valeurs réelles des angles de liaisons

II.4.a. Les différentes forces de répulsion

- 1) Les doublets liants (DL) et les doublets non liants (PL = paires libres) exercent des forces de répulsion différentes. On peut les classer dans l'ordre suivant :

répulsion entre 2 doublets non liants > répulsion entre doublet liant et doublet non liant > répulsion entre 2 doublets liants

$$PL - PL > DL - PL > DL - DL$$

- 2) Un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet liant DL
- 3) Les double et triple liaisons, plus volumineuses, sont plus répulsives

30

Chap. II : La géométrie des molécules par la méthode de la VSEPR



Conséquences sur les angles de liaisons !

Présence de doublets non liants (PL: paire libre)

⇒ **variation des angles** par rapport aux valeurs théoriques

Le (ou les) doublets non liant(s) occupe(nt) un volume supérieur aux doublets liants DL

⇒ **ouverture des angles E - A - X et fermeture des angles X - A - X**

Ex : dans NH_3 , les angles entre les doublets liants sont égaux à 107° et non $109^\circ 28'$

31

II.4.b. Influence de l'électronégativité

La forte différence d'électronégativité entre l'atome central **A** et les voisins **X** déplace les doublets liants de l'atome central ce qui modifie leurs interactions mutuelles

II.4.c. Influence du rayon des atomes adjacents

Quand les atomes adjacents **X** ont des rayons différents de l'atome central **A** (Ex. : CH_2Cl_2), les angles entre les liaisons formées avec les atomes les plus gros ont tendance à s'ouvrir, les autres ont tendance à se fermer

Rem : dans le cas d'une molécule possédant plusieurs atomes centraux l'application des règles de Gillespie ne permet pas en général de représenter la géométrie globale de la molécule