

Structure électronique des molécules : ↗

Le modèle VSEPR

I – Le modèle VSEPR

Définition

Nomenclature VSEPR

Figure de répulsion

Géométrie des molécules

Position des paires non liantes

II – Valeurs réelles des angles de liaison

Le modèle VSEPR

Le modèle VSEPR (**Valence Shell Electron Pairs Repulsion** - *Répulsion des paires électroniques de la couche de valence*), initié par Sidgwick et Powell puis développé par Gillespie en 1957, permet de déterminer de façon simple et intuitive la géométrie des molécules.

Basé sur l'inventaire des paires liantes et non liantes des atomes, il permet de prévoir l'orientation relative des liaisons, en faisant l'hypothèse ***que toutes les paires se repoussent mutuellement***. Elles se localisent dans l'espace ***de façon à se placer aussi loin que possible les unes des autres***.

L'arrangement dans l'espace de ces paires est décrit par la ***figure de répulsion***.

La forme de la figure de répulsion permet alors de déterminer l'arrangement des liaisons autour de chaque atome, et donc la géométrie de la molécule.

Nomenclature VSEPR

La forme de la figure de répulsion décrivant un atome dans une molécule dépend du nombre d'atomes auxquels il se lie (*les ligands*) et du nombre de ses paires libres.

Les atomes d'une molécule sont ainsi classés suivant leur type VSEPR, selon la nomenclature générale :



où A représente l'atome, X symbolise les ligands et E les doublets non liants.

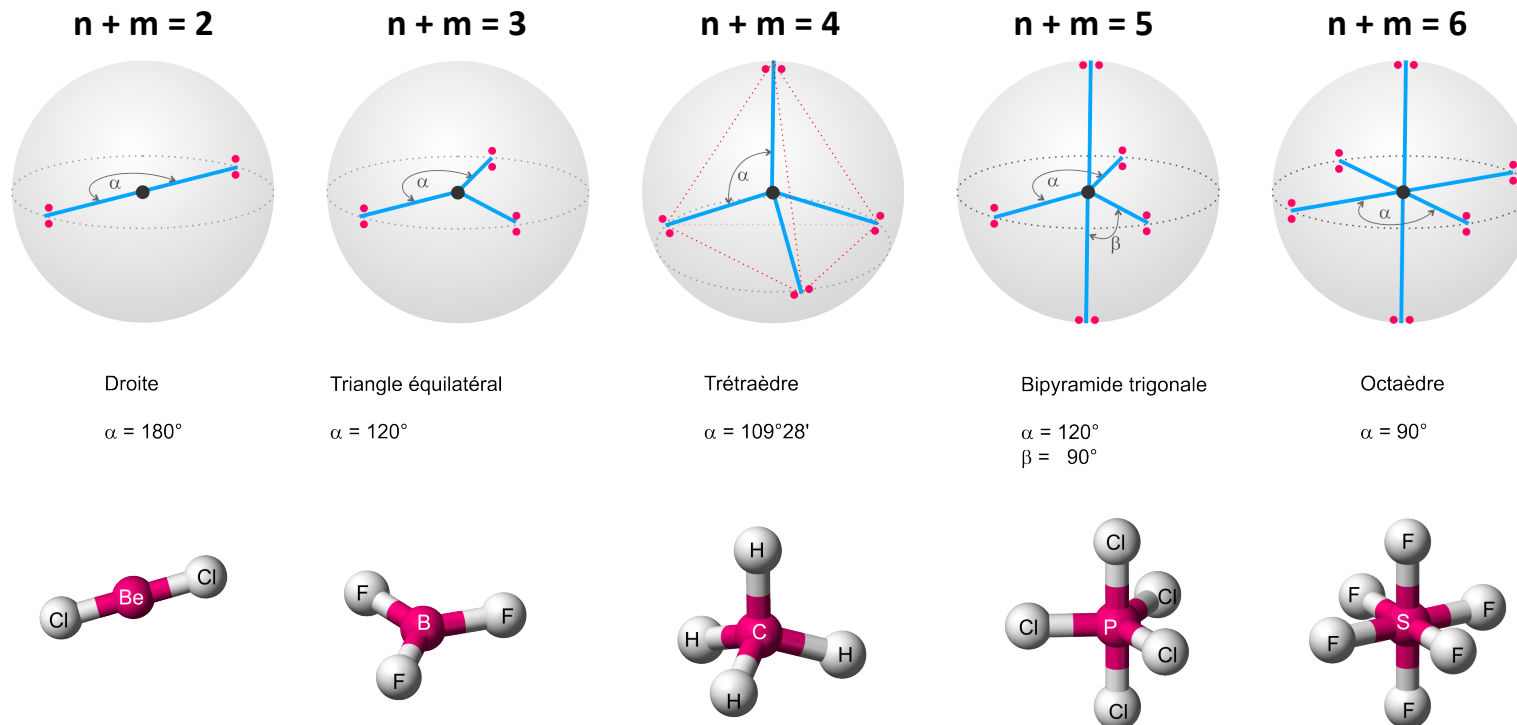
Les ligands peuvent former une liaison simple, double ou triple avec l'atome central. Cela revient à considérer les liaisons doubles ou triples de la même façon que des liaisons simples ; elles sont localisées dans la même région de l'espace.

Nomenclature VSEPR

<i>Molécule</i>	<i>Schéma de Lewis</i>	<i>Type VSEPR</i>
CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	C : AX ₄
HCN	$:\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$	C : AX ₂ N : AXE
H ₂ CO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ : \quad : \end{array}$	C : AX ₃ O : AXE ₂
H ₂ O	$\begin{array}{c} \text{H} \quad : \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	O : AX ₂ E ₂

Figure de répulsion

La forme de la figure de répulsion autour d'un atome s'obtient en considérant que ***liaisons et paires libres se positionnent le plus loin possible les unes des autres*** de manière à minimiser leur répulsion mutuelle. On obtient des arrangements typiques suivant la valeur de $n+m$.

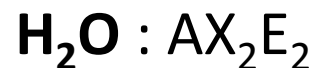


Géométrie des molécules

Attention : ne pas confondre figure de répulsion et géométrie de la molécule.

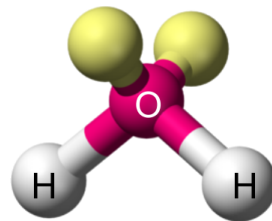
La figure de répulsion associée à un atome dans une molécule est déterminée par le nombre total de paires libres et de liaisons, alors que **la forme de la molécule résulte de l'arrangement des liaisons uniquement.**

Dans le cas où la molécule ne met en jeu que des paires liantes, la géométrie de la molécule est confondue avec la figure de répulsion. Par contre, s'il y a une ou plusieurs paires non liantes, la géométrie de la molécule ne correspond plus à la figure de répulsion.

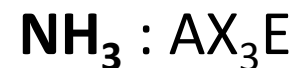


$n + m = 4$

Fig. de Rep. = tétraèdre

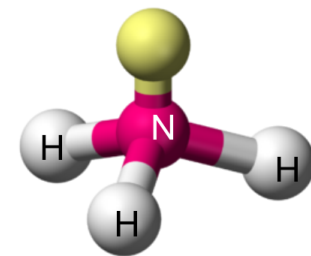


coudée



$n + m = 4$

Fig. de Rep. = tétraèdre



pyramide trigonale

Position des paires non liantes

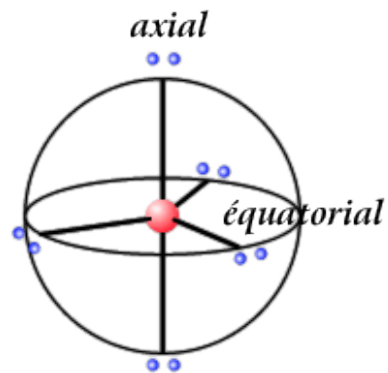
Dans le triangle et le tétraèdre, l'orientation des paires liantes et non liantes suivant les directions données par la figure de répulsion est indifférente. Ce n'est pas le cas dans la bipyramide trigonale et l'octaèdre.

Pour déterminer leur position optimale, il faut considérer que ***les paires non liantes sont plus répulsives que les paires liantes.***

Elles se positionnent alors dans l'espace de manière à former le plus grand angle possible avec les directions adjacentes de la figure de répulsion, et à s'éloigner le plus possible les unes des autres.

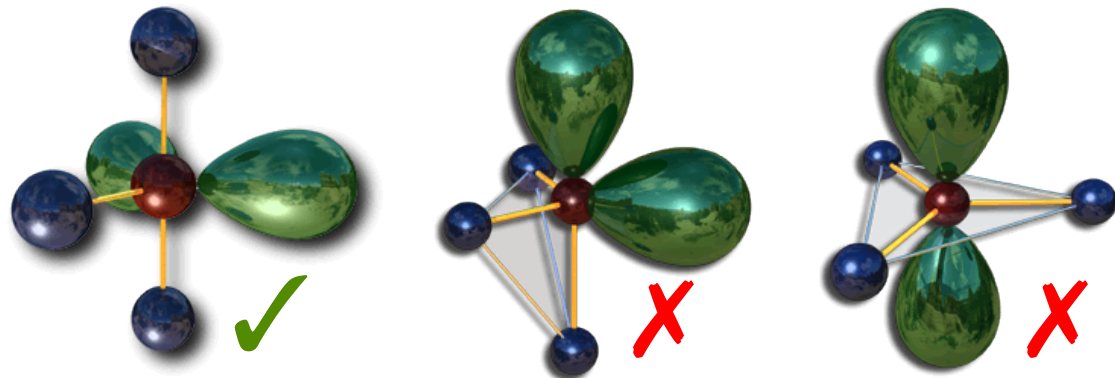
Position des paires non liantes

Cas de la bipyramide trigonale AX_3E_2



Les paires non liantes peuvent occuper une position **axiales** ou **équatoriales**

3 arrangements possibles :



Angles entre un doublet non liant et les autres paires électroniques :

2 angles de 90°
plus stable

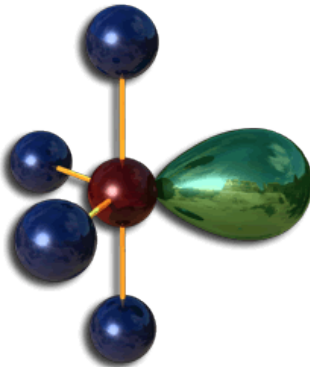
3 angles de 90°
moins stable

3 angles de 90°
moins stable

La molécule prend une **forme en T**

Position des paires non liantes

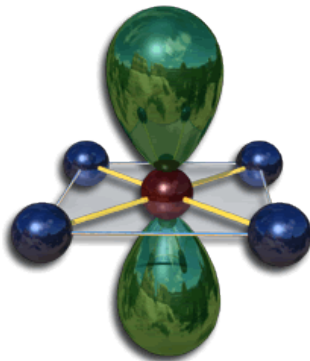
Bipyramide trigonale AX_4E



La position équatoriale est privilégiée. Deux liaisons forment des angles à 90 degrés avec la paire non liante, les deux autres étant à 120 degrés.

La molécule prend la forme d'une bascule

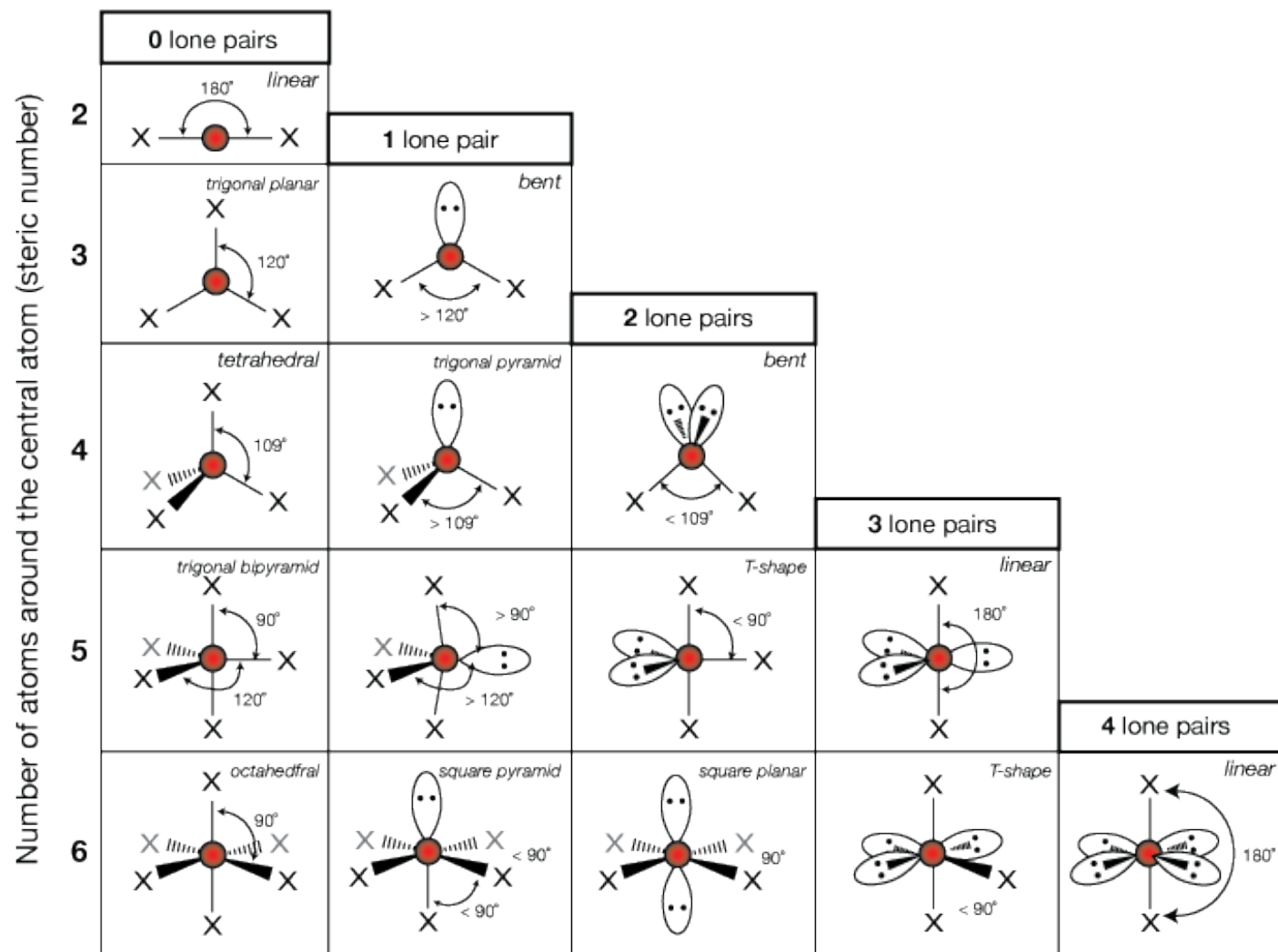
L'octaèdre AX_4E_2



Les deux paires non liantes s'orientent axialement.

La molécule adopte une géométrie de type plan-carré

Récapitulatif

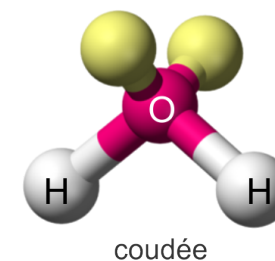
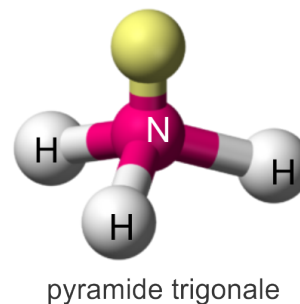
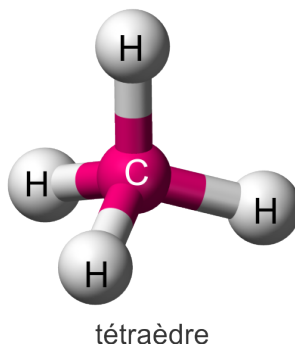


Valeurs réelles des angles de liaison

Influence du nombre de paires non liantes

L'augmentation du nombre de paires libres sur l'atome central contribue à la fermeture de l'angle. Ceci traduit l'*effet répulsif prépondérant des paires libres par rapport aux paires liantes*.

Molécule	CH₄	NH₃	H₂O
Type VSEPR	AX ₄	AX ₃ E	AX ₂ E ₂
Angle de valence	109,5°	107,3°	104,5°

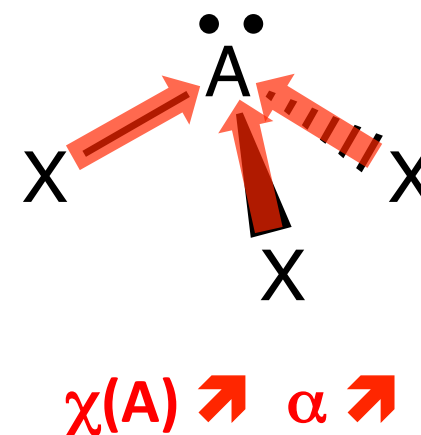


Valeurs réelles des angles de liaison

Influence de l'électronégativité de l'atome central

Si l'électronégativité de l'atome central diminue, les paires liantes sont de moins en moins attirées par l'atome central ; elles deviennent plus distantes les unes des autres et se repoussent alors moins. *L'angle de valence est donc d'autant plus grand que l'électronégativité de l'atome central est grande.*

Molécule	Type VSEPR	$\chi(A)$	Angle H-A-H
NH ₃	AX ₃ E	3,0	107,3°
PH ₃	AX ₃ E	2,1	93,3°
AsH ₃	AX ₃ E	2,0	91,8°
SbH ₃	AX ₃ E	1,9	91,3°



Valeurs réelles des angles de liaison

Influence de l'électronégativité des ligands

Les paires liantes sont plus attirées par les atomes périphériques d'électronégativité croissante. *L'angle de valence est donc d'autant plus faible que l'électronégativité de des ligands est grande.*

Molécule	Type VSEPR	$\chi(X)$	Angle X-P-X
PCl_3	AX_3E	3,0	$100,3^\circ$
PBr_3	AX_3E	2,8	$101,5^\circ$
PI_3	AX_3E	2,5	102°

