

# 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.

# 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 formule générale :***



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

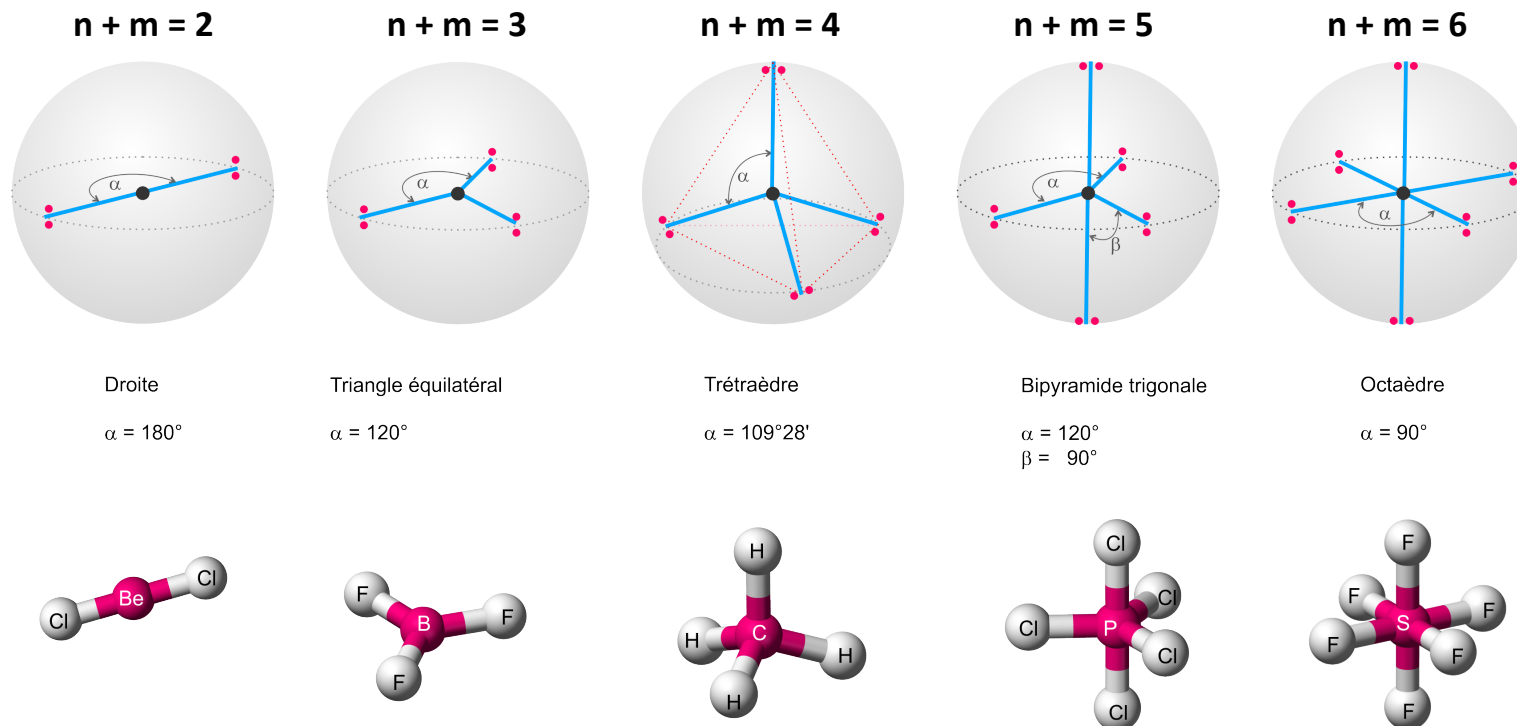
Les ligands peuvent former une liaison simple, double ou triple avec l'atome central. Cela revient à considérer les liaisons doubles ou triples de la même façon que des liaisons simples ; elles sont localisées dans la même région de l'espace.

# Nomenclature VSEPR

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

# 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  $n+m$ .

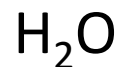


# Géométrie des molécules

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

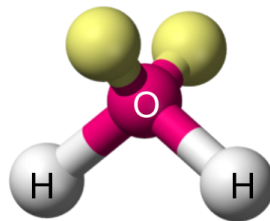
La figure de répulsion associée à un atome dans une molécule est déterminée par le nombre total de paires libres et de liaisons, **alors que la forme de la molécule résulte de l'arrangement des liaisons uniquement.**

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 un 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

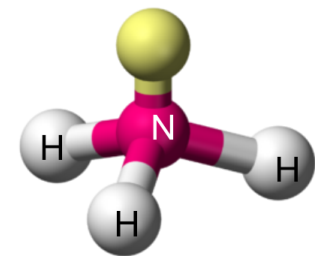


coudée



$$n + m = 4$$

Fig. de Rep. = tétraèdre



pyramide trigonale

# Position des paires non liantes

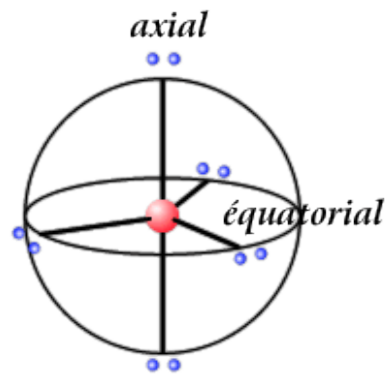
Dans le triangle et le tétraèdre, l'orientation des paires liantes et non liantes suivant les directions données par la figure de répulsion est indifférente. Ce n'est pas le cas dans la bipyramide trigonale et l'octaèdre.

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

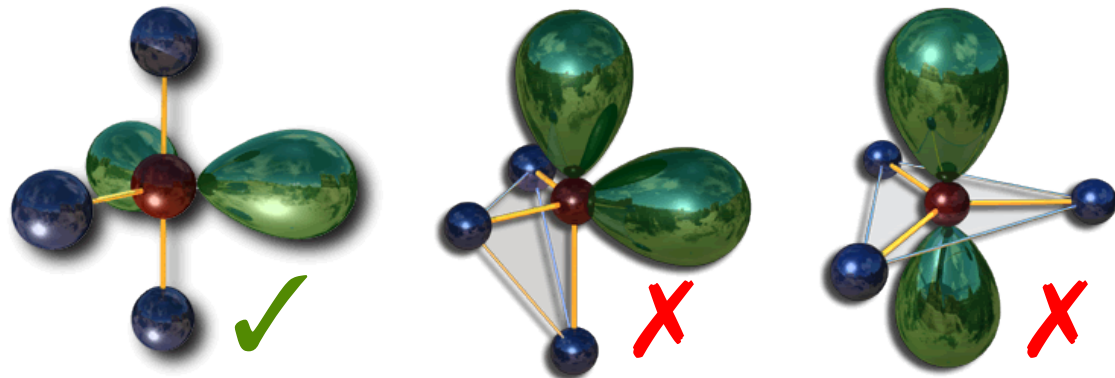
# Position des paires non liantes

## 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  $90^\circ$   
**plus stable**

3 angles de  $90^\circ$   
**moins stable**

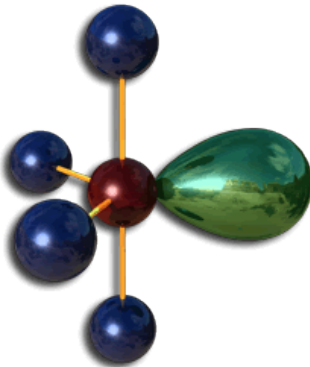
3 angles de  $90^\circ$   
**moins stable**

La molécule prend une **forme en T**



# Position des paires non liantes

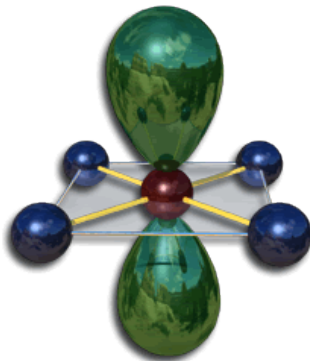
## Bipyramide trigonale $AX_4E$



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**

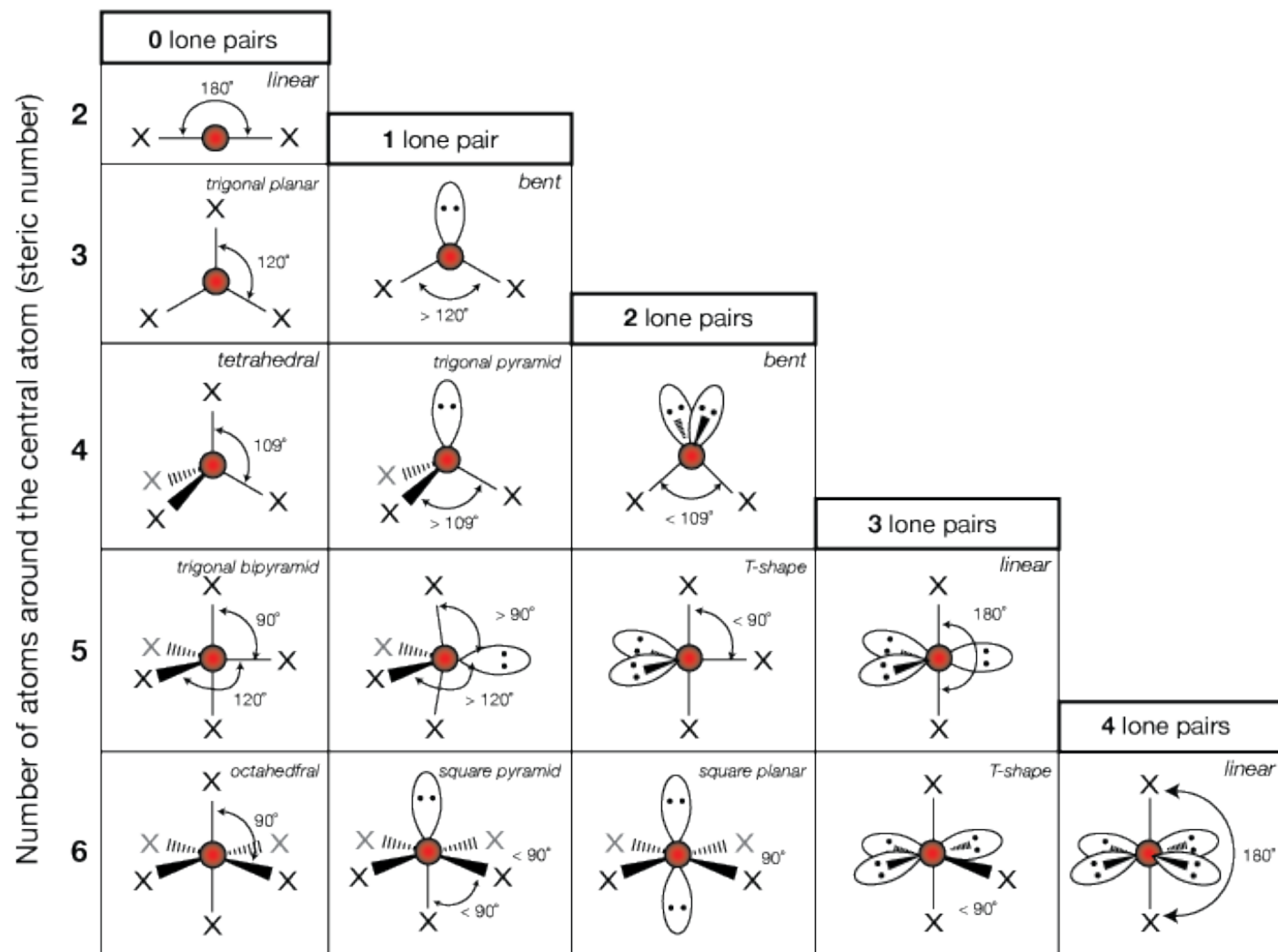
## L'octaèdre $AX_4E_2$



Les deux paires non liantes s'orientent axialement.

**La molécule adopte une géométrie de type plan-carré**

# Récapitulatif

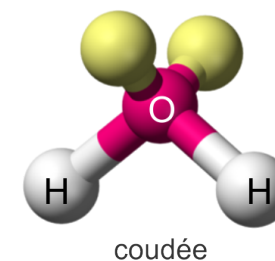
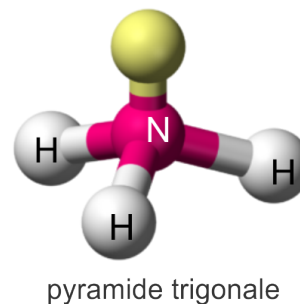
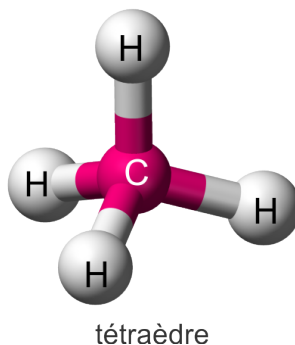


# Valeurs réelles des angles de liaison

## 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**.

<b>Molécule</b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>
Type VSEPR	AX <sub>4</sub>	AX <sub>3</sub>	AX <sub>2</sub> E <sub>2</sub>
Angle de valence	109,5°	107,3°	104,5°

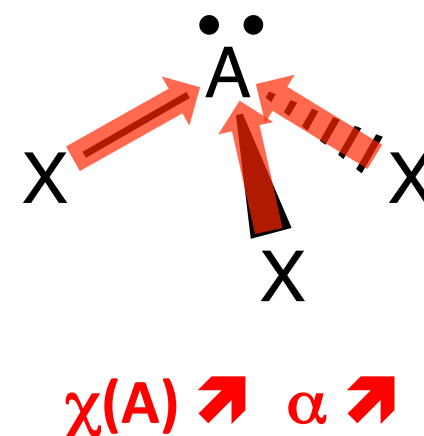


# Valeurs réelles des angles de liaison

## 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 <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> E	3,0	107,3°
PH <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> E	2,1	93,3°
AsH <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> E	2,0	91,8°
SbH <sub>3</sub>	AX <sub>3</sub> 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
$\text{PCl}_3$	$\text{AX}_3\text{E}$	3,0	$100,3^\circ$
$\text{PBr}_3$	$\text{AX}_3\text{E}$	2,8	$101,5^\circ$
$\text{PI}_3$	$\text{AX}_3\text{E}$	2,5	$102^\circ$

